

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

**Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química
(UPV – CSIC)**



**INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA**



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**ESTUDIO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE ÓXIDOS DE MANGANESO DE TIPO
CRIPTOMELANA Y APLICACIONES
CATALÍTICAS**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Ferran Sabaté Fornons

Dirigida por:

Dra. María José Sabater Picot

València, Marzo 2021

Dra. MARÍA JOSÉ SABATER PICOT, Científica Titular del Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV – CSIC)

CERTIFICA: Que la presente tesis titulada: **“ESTUDIO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE MANGANESO DE TIPO CRIPTOMELANA Y APLICACIONES CATALÍTICAS”**, ha sido desarrollada por FERRAN SABATÉ FORNONS, bajo su dirección, en el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV – CSIC) de la Universitat Politècnica de València

Dra. María José Sabater Picot

AGRAÏMENTS

La tesi no són únicament aquestes pàgines, són cinc anys de la meua vida on no només m'he format professionalment, sinó que han estat un conjunt de vivències i experiències que han passat a tota velocitat i que totes elles han deixat empremta. És per això que en aquestes línies intentaré agrair a totes aquelles persones que he conegut i amb qui he passat llargues estones en els darrers anys.

Primer de tot, m'agradaria agrair al Dr. Avelino Corma la confiança que ha dipositat en mi des del primer moment, les reunions i la seva dedicació. I sobretot, gràcies per la seva amabilitat i haver tingut sempre la porta oberta per a qualsevol cosa.

Gràcies, a la Dra. María José Sabater, com a directora d'aquesta tesi, per haver-me donat l'oportunitat de poder realitzar el treball en l'Institut de Tecnologia Química. Gràcies per la teua confiança, accessibilitat i disposició durant tot aquest temps.

Al Dr. Antonio Doménech, per haver-me descobert i ensenyat amb tanta paciència i amabilitat l'interessant i complex món de l'Electroquímica. I al Dr. José Luis Jordà per tots els dubtes de cristal·lografia que m'has ajudat a resoldre.

Als doctors Agustín Martínez, Manuel Moliner i Miguel Palomino per haver-me donat un cop de mà en algun moment d'aquest treball. Igualment, a les persones d'administració, de taller i tècnics per haver-me fet una mica més fàcil el dia a dia durant aquest temps, en especial al José Miguel i a l'Álvaro (Amunt Llevant!).

Als companys de laboratori amb els que he passat tan de temps i amb els quals hem parlat, rigut, cridat, debatit... Gràcies al Javi i a la Carmen per totes les xerrades i rialles; i també a tots aquells amb els que en algun moment hem compartit espai i estones, en especial al Chema (mi *bro*).

A la Sílvia, al Sergio, a la Carmen, al Pablo, al Camilo, al Luis, a l'Andrea i a la Bea que com a bons veïns sempre tenien algun matràs, vas de precipitats o proveta que et podien deixar. També als que en algun moment van ser veïns: a l'Alberto, al Mikel, al Borja i a la Lina. Als dos altres "severos": al Ximo ("se queda") i al Jorge (compañero de Euromed).

Gràcies a tota els de l'altra banda de passadís i de la primera planta: Xisco, Alejandra, Karen, Chelo, Jenny, Carles, Juan Antonio, Adrián, Cristian, Bea, Cristina, Paloma, Rebeca, Gema, Rosa, José Ramon, Judit, Ana, Alex, Aída, Claudia, María..

Al Mauri que igual et pot aconsellar per a comprar-te un PC com et pot passar una bona cançó de flamenco. A Rossella per la buona musica condivisa e le chiacchierate. A Alice, grazie mille per essere la migliore insegnante. Scusa per quel concerto che non fu. Dal massimo rispetto ed educazione, e anche con le mani pulite d'amuchina, un forte abbraccio.

A l'Óscar i en Pau, els xics d'Ontinyent i fidels dels dijous al Terra. Ha estat un autèntic plaer conèixer-vos i haver passat tantes estones agradables amb vosaltres. A en Jordi, el meu compatriota. Gràcies pels teus consells de guitarra i per les tardes de cafè i pizza junts amb l'Alice.

A la gent de reacció (Elena, Jose, Marcos, Eva, Iván, Rocío, Elena, Eli, Irene, Fanny, Ferran, Saad, Eva, Cristina, Aroa...) i del cub (Raúl, José i Mateusz); i a la Pili, a la Núria, al Sergio, a l'Hilario, al Sebas, al Tomás, al Chengeng...

Al Vicent, disculpa per aquells esmorzars que no van ser amb la clàssica excusa de "demà vindré de bon matí segur, t'ho juro"; i gràcies per totes les xerrades, bromes, anècdotes i algunes festes– massa poques – que hem compartit. I òbviament gràcies per tots els teus ensenyaments indispensables, què hagués fet jo per aquestes terres sense conèixer l'*arrancaora*. Una abraçada molt forta xeic!

La llista seria immensa però agrair també a tots aquells que ja no estan a l'ITQ però amb qui vaig passar molt bones estones, en especial a la María (gràcies pels licors d'arròs), al Miguel, a l'Anna, a la Carol i al Pablo. A en Diego. Disculpa per aquella *encerrona* de concert (a tu també, Óscar), i moltes gràcies pels sopars i ressopons al Glop i xerrades en general. I abans que se m'oblidi: visca els Obrint Pas i Força Llevant!

I arribats, a aquest punt no em puc oblidar de vosaltres. Moltes gràcies Yannick per haver-me ajudat i haver-me ensenyat tantes coses durant aquests anys. *Merci beacoup!!*. A Agustín, por los análisis de los partidos y los buenos ratos vividos y gracias por haberme permitido ser un poco okupa; al dúo Jaime (el día a día y los congresos no hubieran sido igual, y gracias por esas gulas) y Zaher (amigo!!!). Gracias a los dos por los momentos divertidos y por los fines de semana de guardia. Y a Dani, por todos eso ratos de química, música...

Voglio inoltre ricordarmi e ringraziare tutta la gente conosciuta a Torino. Inanzitutto, ringrazio il professor Giamello per avermi accolto nel gruppo durante il mio soggiorno torinese e la professoressa Paganini per avermi aiutato e avermi guidato durante tutto il mio periodo in Italia, e anche i professori Livraghi, Chiesa e Enrico per tutti i loro consigli.

Grazie mille a tutta la gente del gruppo e del dipartimento con cui ho passato tanti bei momenti e chi mi hanno fatto sentire uno di loro sin dall'inizio: Jasmine, Alessia, Valeria, Leonora, Silvia, Chiara, Ozge, Ingrid, Arianna, Fran, Mario, Marta e Gabrielle. In particolare, sono lieto di aver conosciuto Erik. Grazie per il tuo benvenuto (credo che non lo dimenticherò mai), per tutte le sere dopo lavoro e le cene assieme. Grazie anche a Edo, guaglione, grazie per essermi sempre vicino, per la tua amicizia e soprattutto per avermi fatto scoprire il Favurí!

Inoltre, vorrei ringraziare tutta la gente con cui ho trascorso tre mesi felicissimi: Ignacio, Noe, Angelo, Marco, Enrico, Paolo (la valle non si arresta!), Pier, Miriam, Alice, Domenico, Ivana, Silvia, Luca, Sara, Emily, Veronica, Giaco e Paolo. Y también, cómo no, al grupo de piazza Saluzzo (María Jesús, Manu, Guille, Veronika y Riccardo).

Aquesta tesi es va escriure en aquells mesos de confinament, en un pis compartit amb dos alcoians, en Borja i en Vicent. Uns dies durs però per sort amenitzats amb arrossos, paelles, bajoques, zarangollo, cursets de cuina i banyats amb cassalla!!! Em deveu una ruta per la terreta de l'Ovidi!, no me n'oblido.

A tots aquells que m'han fet descobrir la València que s'amaga entre aquells versos de cançons que des de ben petit he escoltat. Als companys del Club Waterpolo Llevant, als de la Jove Muixeranga de València i als de Benimaclet.

Encara que alguns sou molt lluny i fa molt de temps que no ens veiem, moltes gràcies per haver estat en el moment precís: Mayol, Rajo, Guillem, Roberts, Diego, Cristina, Empar, Matt, Angelo, Patri i Alba, Ago, Andrés, Jorge, Èric, Fran, la família de London i a un llarg etcètera.

Als de sempre, a la colla de Balaguer, en especial al Marcel, al Canut i al Tugues, per tots els caps de setmana al *sprint*, les anècdotes, sortides, confessions i a tot el que hem viscut des de petits.

Finalment, vull acabar aquesta part agraint al meu pare i a la meva mare tot el seu ajut, per haver-nos cuidat tant i per tot el que m'han ensenyat sense adonar-se'n. Gràcies també a la meva padrina i al meu padrí (potxons!). I finalment a tu, Núria,

la meua hippie. T'estimo moltíssim i no hi ha arròs en tota l'Albufera per agrair-te tot el que has fet per mi. Gràcies per estar sempre al meu costat i amb la teua rialla. *Seguim i seguirem*

Ferran Sabaté Fornons
València, Febrer 2021

*Jo sóc qui sóc. Si vols veure'm, em veus.
El meu treball el demostre com puc.
I tant com puc, em done tot a ell.
Millor, pitjor... El judici ja és vostre.
I amb l'ofici, arribaré a ser vell.*

Ovidi Montllor
Autocrítica i crítica (Bon vent i barca nova, 1979)

ÍNDICE

1.	Introducción	1
1.1	El manganeso: aspectos generales	3
1.2	Producción industrial de manganeso e yacimientos minerales	4
1.3	Importancia biológica	6
1.4	Aplicaciones más importantes y derivados	8
1.5	Elemento pionero de estudios espectroscópicos	9
1.6	Química del manganeso y de sus óxidos:	
1.6.1	Química del manganeso (II) – d^5	10
1.6.2	Química del manganeso (III) – d^4	11
1.6.3	Química del manganeso (IV) – d^3	11
1.6.4	Química del manganeso (V) – d^2	12
1.6.5	Química del manganeso (VI) – d^1	12
1.6.6	Química del manganeso (VII) – d^0	13
1.7	Óxidos de manganeso de origen mineral	14
1.8	Óxidos de manganeso (IV):	
1.8.1	Características generales	15
1.8.2	Métodos de síntesis	16
1.8.3	Estructuras principales	19
1.9	Principales formas alotrópicas de MnO_2 con aplicación en catálisis heterogénea	20

1.10	Óxidos de Mn(III)/Mn(IV): Materiales tipo OMS:	
1.10.1	General	30
1.10.2	Aplicaciones catalíticas	33
1.11	Referencias	37
2.	Objetivos	49
3.	Materiales y métodos	53
3.1	General	55
3.2	Procedimientos experimentales	55
3.3	Técnicas experimentales	62
3.4	Referencias	84
4.	Reacción de carboesterificación de estireno para la obtención de γ - butirolactona catalizada por Cu/K-OMS2	87
4.1	Introducción	87
4.2	Resultados y discusión	
4.2.1	Estudio de catalizadores basados en Mn/Cu para la obtención de γ - lactonas	91
4.2.2	Influencia del Cu^{2+} en los parámetros físico-químicos del óxido K – OMS2	103
4.2.3	Influencia del Cu^{2+} en la reactividad del óxido K – OMS2, Cu(1,66%) / K – OMS2	
4.2.3.1	Estudio de la naturaleza radicalaria del mecanismo de reacción	106

4.2.3.2	Estudio de la influencia de los aditivos	111
4.2.4	Estudio mecanístico	113
4.2.5	Recuperación y reusos del catalizador	117
4.3	Conclusiones	116
4.4	Referencias	118
4.5	Material Suplementario	129

5. Sustitución isomórfica de Ru en tamices moleculares octaédricos de Mn (OMS): estudio de sus propiedades catalíticas en la oxidación de alcoholes

5.1	Introducción	141
5.2	Resultados y discusión	
5.2.1	Síntesis del material	144
5.2.2	Difracción de rayos X, caracterización morfológica, química y análisis textural	145
5.2.3	Microscopia electrónica	150
5.2.4	Estabilidad térmica (estudios termogravimétricos).....	153
5.2.5	Espectroscopia Raman y de FT – IR	155
5.2.6	Espectroscopia UV – visible	158
5.2.7	Espectroscopia XPS	161
5.2.8	Estudio H ₂ – TPR	163
5.2.9	Actividad catalítica	167
5.2.10	Estudio mecanístico	178

5.3	Conclusiones	185
5.4	Referencias	186
5.5	Material Suplementario	199
6.	Estudio electroquímico de los efectos de transferencia de oxígeno (spillover) en un electrodo de Au modificado con el óxido K – OMS2	203
6.1	Introducción	205
6.2	Resultados y discusión	
6.2.1	Perfil voltamperométrico	211
6.2.2	Descripción de los efectos catalíticos y de transferencia de oxígeno interfásica	217
6.2.3	Cálculos termoquímicos	221
6.2.4	Estudio de la cinética de spillover a partir del seguimiento electroquímico	231
6.3	Conclusiones	240
6.4	Referencias	241
7.	EPR studies of transition metal – doped cryptomelane type manganese oxide [M] - K – OMS2	251
7.1	Introduction	253
7.2	Results and discussion	
7.2.1	EPR spectra of undoped cryptomelane, K – OMS2	256

7.2.2	EPR spectra of transition metal doped cryptomelane, [M] – K – OMS ₂	
7.2.2.1	EPR spectra of Cu -doped cryptomelane, [Cu(2%)]-K-OMS ₂	259
7.2.2.2	EPR spectra of Fe -doped cryptomelane [Fe(2%)]-K-OMS ₂	261
7.2.2.3	EPR spectra of Co and Ni –doped cryptomelane: [Ni(2%)]-K-OMS ₂ and [Co(2%)]-K-OMS ₂	262
7.2.2.4	EPR spectra of Ru-doped cryptomelane [Ru(2%)]-K-OMS ₂	266
7.2.3	EPR study on the benzyl alcohol oxidation to benzaldehyde catalyzed by K– OMS ₂ and [Ru(2%)]–K–OMS ₂	275
7.3	Conclusions	282
7.4	References	283
7.5	Supplementary information	290
8.	Overall conclusions	303
	Abreviaturas	307
	Resum	317
	Resumen	321
	Summary	327
	Divulgación de resultados	333

Capítulo 1

Introducción

1.1 El Manganeso: Aspectos generales

El manganeso es un metal de transición con el número atómico veinticinco de la tabla periódica [1,2]. El origen de su nombre es dudoso; puede provenir del latín *magnes*, que significa imán, porque la pirolusita, el mineral más común de este metal, tiene propiedades magnéticas. Otra posibilidad es que el nombre tenga su origen en *magnesia nigri*, refiriéndose al mineral conocido como magnesia negra, que es un óxido de manganeso que se usaba para decolorar el vidrio [1].

El manganeso fue aislado en su forma metálica por primera vez en el año 1774 por el mineralógico sueco Johann Gottlieb Gahn (1745 – 1818) gracias al trabajo experimental realizado conjuntamente con el químico sueco Carl Wilhelm Scheele. A través de sus experimentos se logró aislar finalmente el manganeso en estado puro. Eso se hizo calentando la pirolusita en presencia de carbón, ya que el carbón incorpora el oxígeno del mineral, dejando como residuo el manganeso en estado puro [2].

Aunque su descubrimiento se produce a mediados del siglo XVIII, el manganeso ya se utilizaba anteriormente como pigmento natural [3] (**Figura 1a**) tal y como se demuestra en el análisis de las pinturas rupestres de los yacimientos de la vertiente atlántica del Paleolítico Medio y Superior (150.000 – 10.000 aC) de Lascaux, Grotte de Villars (**Figura 1b**) y Ekain entre otros [4,5]. El manganeso fue usado también en la Edad Antigua por griegos y romanos en la manufactura artesanal del vidrio para eliminar el color verdoso pálido del vidrio natural debido a la presencia de trazas de hierro. En la Edad Media los alquimistas continuaron usándolo para dicho propósito.

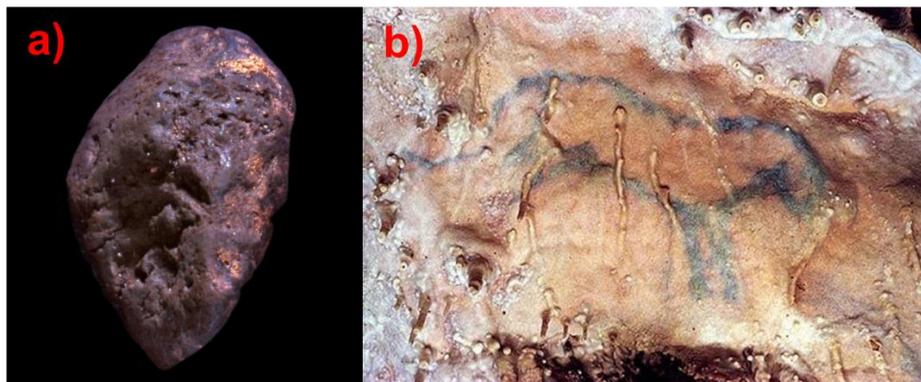


Figura 1: (a) Muestra de mineral de manganeso del yacimiento de Lacaux que fue utilizada para colorear las pinturas del yacimiento (b) pintura rupestre de la Grotte de Villars donde se observa la silueta de un caballo con tonalidad azul debido al uso de pigmentos de manganeso

El manganeso es el duodécimo elemento más abundante en la corteza terrestre con una concentración de alrededor de 774ppm (0,1%) y se encuentra en la Tierra primordialmente como pirolusita (MnO_2) y rodocrosita ($MnCO_3$). También puede encontrarse en forma de otros óxidos (psilomelana, y criptomelana) u oxohidróxidos (manganite, $MnO(OH)$) [2]. Una fuente de manganeso recientemente explotada son los nódulos de manganeso que han sido encontrados en los suelos de los fondos oceánicos [6]. Estos nódulos contienen aproximadamente un 24% de este metal. Es frecuente que en estos nódulos aparezcan combinados juntamente con otros elementos como cobre, zinc, níquel o cobalto [6].

1.2 Producción industrial de manganeso e yacimientos minerales

Desde un punto de vista industrial, los principales productores mundiales de manganeso son la República de Sudáfrica, Australia y Gabón (**Figura 2**). Las reservas minerales más importantes se concentran en la República Sudafricana (también principal productora industrial), Ucrania, Brasil y Australia (**Figura 3**).

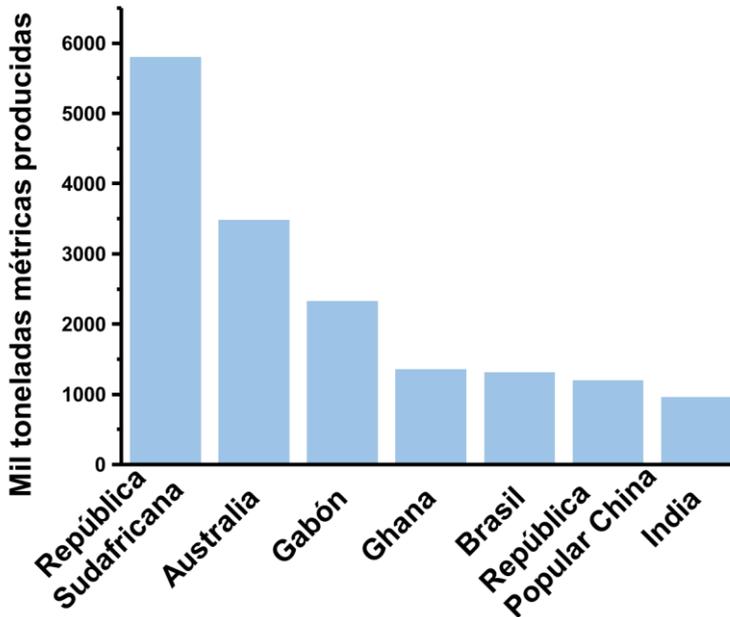


Figura 2: Producción de manganeso (mineral) durante el año 2018. Datos extraídos del United States Geological Survey

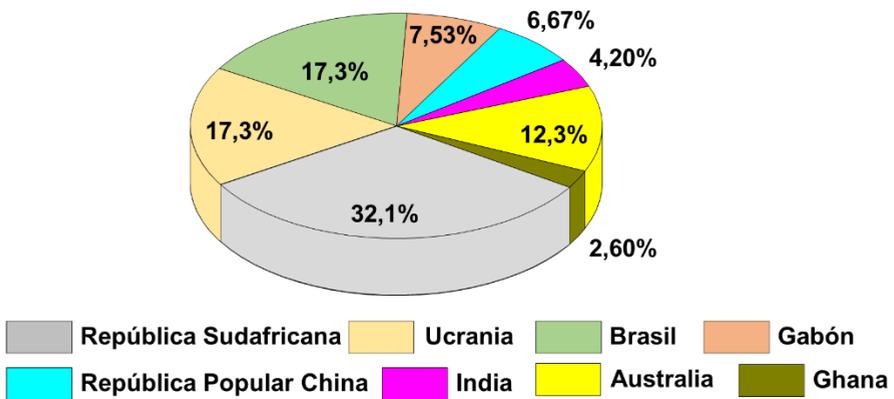


Figura 3: Datos de la distribución de las reservas mundiales de manganeso según los datos provistos por el United States Geological Survey

Industrialmente, el metal se obtiene a través de la reducción del óxido con sodio, magnesio o aluminio; o por electrólisis del sulfato de manganeso (**Figura 4**) [1,2].



Figura 4: Esquema para la obtención de manganeso a través de la pirolusita

1.3 Importancia biológica

El manganeso es un elemento esencial para los seres humanos, si bien su función metabólica no se conoce totalmente. El manganeso presenta varios estados de oxidación (+2, +3, +4, +6, +7) lo que proporciona una gran variedad de formas y por tanto de propiedades. Biológicamente, el ion manganeso(II), Mn^{2+} , es la forma más común de este metal en los seres vivos y no es venenoso, si bien la forma activa es el manganeso(III), Mn^{3+} [1,7].

En cambio, el ion permanganato, MnO_4^- , presenta cierta toxicidad [8]. Muchos tipos de enzimas contienen manganeso. Además, el manganeso tiene un importante papel en la fotosíntesis [7], ya que es el centro generador de oxígeno de las plantas, concretamente un clúster con 4 átomos de manganeso) (**Figura 5**). Este centro acumula secuencialmente

una carga proveniente de la pérdida de cuatro electrones hasta oxidar la molécula de agua (H_2O), mediante la formación del enlace O–O, generando así O_2 [1].

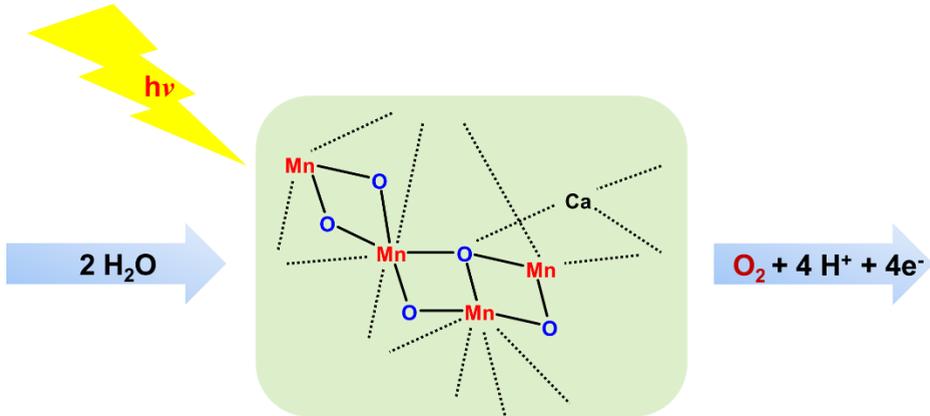


Figura 5: Esquema de la actividad de los clústers de manganeso durante el proceso de fotosíntesis.

El cuerpo humano presenta una cantidad aproximada de 12 mg de este elemento y la aportación diaria recomendada es de aproximadamente 4 mg. El manganeso se encuentra en alimentos como los cereales, las nueces, el té, perejil ... y, además se encuentra en la estructura ósea a la cual le confiere dureza. No obstante, la sobreexposición al Mn puede dar lugar a graves intoxicaciones que ocasionalmente pueden degenerar en daños neurológicos en algunos casos irreversibles.

El manganeso también se utiliza como aditivo alimentario para la comida de animales de pasto en lugares donde los suelos presentan bajos niveles de este elemento en cuestión. Esta es la razón por la que el manganeso suele incorporarse en algunos fertilizantes y/o como suplemento para estos mismos animales de pasto.

1.4 Aplicaciones más importantes y derivados

El manganeso metálico es un metal grisáceo muy frágil y brillante. Al ser tan quebradizo no puede ser utilizado directamente y debe emplearse como componente de una determinada aleación. Por ejemplo, la incorporación de *ca.* 13% de manganeso en el acero mejora notablemente la dureza y resistencia del material. De hecho, estas aleaciones suelen utilizarse en la producción de vías de tren, cajas fuertes, en la manufactura de rifles, cascos...

De forma similar, las aleaciones con aluminio (Al), las cuales se emplean en la elaboración de latas de refresco o líquidos en general, tienen un contenido de manganeso del 1,5% en peso y eso confiere a este tipo de aleaciones una mayor resistencia a la corrosión.

Es interesante remarcar el hecho de que todas estas aleaciones y algunas más como las de antimonio (Sb) y cobre (Cu) presentan un comportamiento altamente magnético. Dentro de este campo, destaca el material conocido como ferromanganeso que consiste en una aleación de magnetita (Fe_3O_4) y dióxido de manganeso (MnO_2), los cuales se mezclan con carbón (mineral o coque) en hornos de arco eléctrico o en un alto horno para que tenga lugar una reacción carbotérmica [9]. Posteriormente, este material se usa como desulfurante y desoxidante.

A parte de las aleaciones, el manganeso puede encontrarse también en otras formas o combinaciones, como el óxido de manganeso (IV), MnO_2 que es utilizado como catalizador en baterías, como gomas de silicona y como colorante. Como dato anecdótico hay que tener en cuenta que una de las aplicaciones pioneras del MnO_2 propició el descubrimiento del gas cloro (Cl_2) ya que cuando el dióxido de manganeso se añade a una solución de ácido clorhídrico, se desprende Cl_2 [10].

Otras formas o compuestos que contienen manganeso en su composición, y que se usan habitualmente [1], son el sulfato de manganeso (MnSO_4) el cual se emplea como fungicida y en la manufactura del propio manganeso metálico; el óxido de manganeso(II), MnO , el cual se emplea como precursor para obtener fertilizantes y cerámicas y el permanganato de

potasio (KMnO_4), el cual es ampliamente utilizado como oxidante y sirve para purificar gases y aguas residuales que contienen materia orgánica.

1.5 Elemento pionero de estudios espectroscópicos

Como prueba de la multitud de formas y aplicaciones nombradas para el manganeso, la variedad de los estados de oxidación y de espín de los compuestos de manganeso hace que este metal tenga una química especialmente rica y compleja; con ciertas analogías a la química del hierro (Fe) y en menor grado a la del cromo (Cr). El estudio espectroscópico más extenso y notorio del manganeso fue desarrollado por el químico español Miguel Ángel Catalán Sañudo (1894 – 1957), el cual resultó ser de especial importancia para el estudio del manganeso, y también para analizar cualitativamente los elementos que constituían una muestra concreta de materia, convirtiéndose en un precursor de la investigación de la estructura del átomo [11,12]. Este científico español fue uno de los primeros en determinar las correlaciones existentes entre el espectro de un elemento y el nivel energético de los electrones que orbitan el núcleo de ese átomo (**Figura 6**) y, como consecuencia, en la determinación de la estructura energética de esos electrones y la configuración del átomo a través de los sistemas de multipletes.



Figura 6: Imagen del sello emitido en 1994 por Correos (España) para conmemorar el centenario del nacimiento del profesor Miguel Ángel Catalán Sañudo. En la imagen puede observarse el esquema del átomo de manganeso y su pertinente espectro.

1.6. Química del manganeso y de sus óxidos

El manganeso es un elemento de transición que se encuentra en el período 4 del grupo VII de la Tabla Periódica y tiene la configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Tiene una masa molar de 54,9380 g/mol y está presente en la naturaleza únicamente como isótopo ^{55}Mn [13–15].

El manganeso posee estados de oxidación comprendidos entre +1 hasta +7, siendo los estados más comunes: +2, +3, +4, +6 y +7 [14,16].

1.6.1 Química del manganeso (II) – d^5

El estado divalente (Mn^{2+}) es el más importante y en líneas generales es el más estable. En solución acuosa, neutra o ácida, existe como ion hexa acuoso $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, de color rosa muy pálido, el cual es bastante resistente a la oxidación como se muestra en el siguiente esquema de potenciales (**Figura 7**).

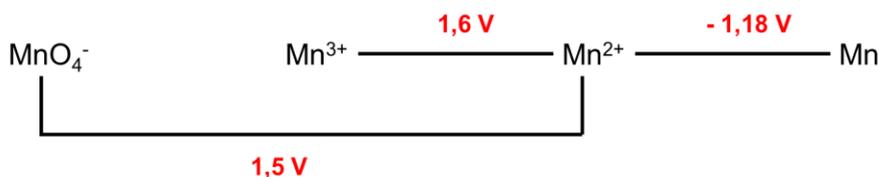


Figura7: Esquema de potenciales para el manganeso

Sin embargo, en medio básico forma el hidróxido ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) el cual se oxida con mucha facilidad en presencia de aire.

Por otra parte, el óxido de manganeso (II), MnO , es un polvo entre verde grisáceo y verde oscuro. Tiene la estructura de la sal de roca y es insoluble en agua. Forma una extensa serie de sales con casi todos los aniones corrientes, la mayoría son solubles en agua y cristalizan en el agua como hidratos. Otro compuesto de $\text{Mn}(\text{II})$ es el acetilacetonato de manganeso (II) el cual es probablemente un oligómero, aunque no existe información estructural definida al respecto. Reacciona rápidamente con el agua y otras moléculas dadoras formando especies octaédricas como por ejemplo el

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [15]. Es utilizado frecuentemente como precursor para la síntesis de catalizadores de manganeso soportados, nanopartículas, materiales híbridos... [17–21]

1.6.2 Química del manganeso (III) – d^4

Los óxidos son el tipo de compuestos más importantes de este grupo. El producto final de la oxidación del Mn o del MnO entre 470 - 600°C es el Mn_2O_3 . Este último se descompone a 1000°C dando el Mn_3O_4 (hausmannita) de color negro que es en realidad es una espinela, $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$.

El manganeso (III) está presente en otros tipos de óxidos mixtos que incluyen los sistemas alcalinos LiMnO_2 , NaMnO_2 y $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$. El ion Mn^{3+} tiene un papel central en reacciones redox complejas de estados de oxidación superiores del manganeso en soluciones acuosas y se oxida lentamente en presencia de agua [15].

1.6.3 Química del manganeso (IV) – d^3

El compuesto representativo más importante es el óxido MnO_2 , el cual es un sólido que varía del gris al negro y está presente en minerales como la pirolusita, nsutita, holandita siendo por lo general no estequiométrico. Cuando se prepara por la acción del oxígeno sobre el manganeso a una temperatura alta, posee la estructura del rutilo que se puede observar también en muchas formas alotrópicas del MnO_2 . El MnO_2 se obtiene en forma hidratada por reducción del KMnO_4 acuoso en solución básica. Es inerte a la mayoría de los ácidos, excepto cuando se calienta, pero no se disuelve para dar Mn^{4+} ; en cambio funciona como agente oxidante. El Mn^{4+} está presente en algunos óxidos mixtos [15].

1.6.4 Química del manganeso (V) – d^2

Existen pocos ejemplos de compuestos aislados en el estado Mn^{5+} , sin embargo, estos suelen postularse frecuentemente como intermedios en los procesos de reducción de los permanganatos.

El único compuesto accesible de Mn^{5+} es el manganato (V) de sodio, es $Na_3MnO_4 \cdot 7H_2O$, de color azul. Se obtiene por reducción del manganato (MnO_4^{2-}) con formiato en un medio fuertemente básico, en soluciones de sulfitos o calentando el MnO_2 en presencia de hidróxido de sodio (NaOH) a temperatura muy alta [22].

Tras la neutralización, se produce la dismutación a manganato MnO_4^{2-} y MnO_2 [22,23]:



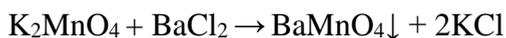
En un exceso de medio ácido se obtiene el permanganato (MnO_4^-) [23]:



1.6.5 Química del manganeso (VI) – d^1

Los únicos compuestos de manganeso (VI) son los manganatos, MnO_4^{2-} , de color verde intenso. Se obtienen por oxidación del dióxido de manganeso en presencia de KOH fundido en nitrato de potasio, al aire o en presencia de algún otro agente oxidante. Sólo se han aislado dos sales en forma pura: K_2MnO_4 y varias formas hidratadas de Na_2MnO_4 , ambos de un color verde oscuro [15].

La sal de bario, $BaMnO_4$, poco soluble, se puede obtener por precipitación de la sal resultante de la reacción de metátesis entre cloruro de bario y el manganato de potasio [24]:

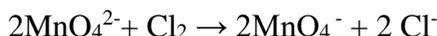


Es un agente a oxidante muy potente utilizado frecuentemente en síntesis orgánica.

De forma general, los manganatos se obtienen también por acción de los álcalis sobre el permanganato [23]



Tal como se ha visto para la reacción de obtención del BaMnO_4 la anterior reacción puede revertirse por acción del cloro o por oxidación electrolítica:



Finalmente, el manganato también puede obtenerse por la oxidación en medio básica del MnO_2 [22].

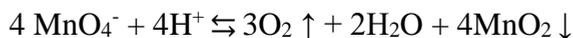
El manganato es inestable y se descompone en presencia de ácidos, incluso débiles, como el ácido carbónico:



El ion manganato solo es estable en soluciones muy básicas.

1.6.6 Química del manganeso (VII) – d^0

Finalmente, cabe destacar el estado +7, caracterizado por ser un agente oxidante muy fuerte. Los compuestos más conocidos son las sales del ion permanganato MnO_4^- . Las soluciones de MnO_4^- son intrínsecamente inestables, descomponiéndose lentamente pero perceptible en condiciones ácidas:



En soluciones neutras o ligeramente alcalinas y en la oscuridad, la descomposición es muy lenta.

El permanganato de potasio tiene un amplio uso como oxidante, son solubles en solventes orgánicos y pueden oxidar hidrocarburos y otros materiales.

El Mn_2O_7 , es un óxido explosivo, se obtiene como líquido verde por acción del ácido sulfúrico concentrado sobre un exceso de permanganato de potasio [15].

1.7 Óxidos de manganeso de origen mineral

La versatilidad electrónica que presenta el manganeso se traduce en la dificultad de clasificar los óxidos de manganeso. En la naturaleza, se encuentran óxidos minerales de manganeso con los estados de oxidación +2, +3 y +4. Los óxidos de manganeso conocidos se componen de uno de estos estados de oxidación o de la combinación de más de uno de ellos, y presentan estructuras muy variadas y además suelen albergar otros cationes metálicos [6]. Por ello resulta extremadamente complicado determinar las proporciones de manganeso (IV), (III) y/o (II) de un óxido en concreto. En algunos casos, y utilizando más de una técnica analítica, han podido obtenerse valores únicos de estados de oxidación para determinados óxidos de manganeso, por ejemplo: pirolusita, $Mn(IV)O_2$; bixbita, $Mn(III)_2O_3$; o manganosita, $Mn(II)O$. En cambio, otros muestran combinaciones de varios como es el caso de la manganita ($MnO(OH)$) que puede describirse como una mezcla 1:1 de cationes de manganeso (II) y (IV), respectivamente.

En la **Tabla 1** se incluyen los óxidos de manganeso de origen mineral más importantes con su fórmula química [6].

Tabla 1: Óxidos de manganeso de origen mineral

Mineral	Fórmula Química
Pirolusita	MnO_2
Ramsdelita	MnO_2
Nsutita	$Mn(O,OH)_2$
Holandita	$Ba_x(Mn^{4+}, Mn^{3+})_8O_{16}$
Criptomelana	$K_x(Mn^{4+}, Mn^{3+})_8O_{16}$
Manjiroíta	$Na_x(Mn^{4+}, Mn^{3+})_8O_{16}$
Coronodita	$Pb_x(Mn^{4+}, Mn^{3+})_8O_{16}$

Romanechita	$\text{Ba}_{0,66}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_5\text{O}_{10} \cdot 1,34 \text{H}_2\text{O}$
Todoroquita	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_6\text{O}_{12} \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$
Litioforita	$\text{LiAl}_2(\text{Mn}^{4+}_2\text{Mn}^{3+})\text{O}_6(\text{OH})_6$
Calcofanita	$\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Birnessita	$(\text{Na}, \text{Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2,8 \text{H}_2\text{O}$
Vernadita	$\text{MnO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
Manganita	MnOOH
Groutita	MnOOH
Feitknequita	MnOOH
Hausmanita	$\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$
Bixbita	Mn_2O_3
Pirocroíta	$\text{Mn}(\text{OH})_2$
Manganosite	MnO

1.8 Óxidos de manganeso(IV)

1.8.1 Características generales

A lo largo de los últimos años los materiales formados por óxidos de manganeso (IV) han ido abriéndose camino en otros campos de la catálisis, y actualmente se pueden vislumbrar dos campos de trabajo principales [25]:

- Química Fina: para la obtención de productos de alto valor añadido o intermedios de éstos.
- Energía sostenible y protección medioambiental: oxidación del agua (OER), producción de biocarburantes y reformado del metano a partir de la captación de gases que producen el efecto invernadero para posteriormente producir hidrógeno (H_2), *syngas* (CO/H_2) ... También se han aplicado en la degradación de agentes contaminantes y el tratamiento de aguas residuales.

Los óxidos de manganeso (IV) han sido ampliamente utilizados en los anteriores campos catalíticos, tanto en formas mesoporosas como microporosas. La abundancia del MnO_2 , su bajo coste, la sostenibilidad

medioambiental y la variedad de las propiedades fisicoquímicas que puede presentar fruto de las distintas estructuras cristalinas y estados de oxidación (entre otras características), hace del MnO_2 un material especialmente versátil (**Tabla 1**).

La gran variedad de estructuras de MnO_2 que pueden obtenerse en el laboratorio, está muy ligada a las distintas rutas sintéticas que conllevan su obtención. Muchos de estos materiales presentan unas características comunes, aunque poseen distintas propiedades dependiendo de la ruta sintética específica empleada en su preparación. Estas diferencias pueden atribuirse a variaciones en el tamaño de partícula y el tipo y cantidad de defectos (*i.e.* vacantes de oxígeno [26]). De hecho, pequeñas modificaciones en las variables sintéticas pueden modificar sustancialmente las propiedades del sólido.

En relación con esto es importante indicar que en cada uno de los ámbitos de aplicación del material (cátodo en baterías recargables de ion litio, fotocatalizadores, tamices moleculares, supercondensadores, pigmentos, catalizadores...) se requieren una morfología y características estructurales concretas. Por eso, es tan importante lograr el control completo de todo el proceso de síntesis. Ello pasa por estudiar las posibles variables que pueden afectar al óxido final: sales precursoras, agentes directores de estructura, condiciones experimentales (presión, temperatura, tiempo de reacción, pH) etc. De hecho, modificando estas variables es posible obtener materiales pertenecientes de la misma familia con características muy peculiares [27–36].

1.8.2 Métodos de síntesis

A continuación, se describen las rutas sintéticas más importantes utilizadas en la bibliografía para su obtención:

- Rutas de precipitación: involucran una reacción *redox* entre el permanganato y/o sales de manganeso(II) para poder formar los cationes de manganeso (IV).

Así se obtienen – de modo general – los óxidos de manganeso(IV) como birnessitas y fases condensadas como la hausmanita (Mn_3O_4)

- Rutas de intercambio iónico: es una de las herramientas más útiles y se usa en muchos componentes inorgánicos, como arcillas y zeolitas tanto naturales como sintéticas entre las más importantes. Para el caso de los óxidos de manganeso, engloba principalmente los procesos de incorporación de cationes entre las capas de las estructuras laminares, como la birnessita. Los cationes intercambiados suelen ser los alcalinos e alcalinotérreos por otros de la misma naturaleza o por metales de transición.
- Rutas sol – gel: son más recientes y permiten sintetizar la mayor parte de los materiales microporosos y laminados de óxidos de manganeso (IV). Lo hacen a través de la reducción del permanganato de potasio ($KMnO_4$) con agentes orgánicos reductores. Estas rutas provocan la formación de un sol o gel.

Entre los agentes reductores más utilizados están los ácidos carboxílicos multifuncionales (ácido maleico, fumárico) y los polialcoholes como la glucosa. Por otra parte, se sabe que el control de las condiciones experimentales (pH, temperatura de calcinación, tiempo, cationes...) influye notablemente en las propiedades de los materiales, por lo que es necesario realizar previamente un *screening* exhaustivo para cada caso concreto. Fruto de estos amplios estudios, pueden llegar a obtenerse patrones de síntesis, como ocurre cuando se utiliza como reactantes la glucosa que actúa como agente reductor (**Figura 8**) y el permanganato de potasio que lo hace como sal precursora. Analizando el mapa conceptual de la **Figura 8**, se ha observado experimentalmente que cuando se trabaja con concentraciones altas de reactantes ($KMnO_4$ y glucosa) se forma un gel monolítico que da lugar a la formación de birnessita. En cambio, a concentraciones bajas se forma un gel floculante que da lugar a criptomelana y/o bixbita (Mn_2O_3). Ocurre

algo parecido cuando la proporción de glucosa/permanganato de potasio es baja; experimentalmente se observa que a medida que la proporción es menor tienden a obtenerse formas amorfas del MnO_x . Esto puede explicarse debido a que como no hay una cantidad suficiente de glucosa no pueden formarse los geles floculantes para formar las estructuras monolíticas que dan lugar finalmente a las formas laminares.



Figura 8: Esquema de síntesis a partir del método sol – gel, adaptado de la referencia [26].

- Ruta de mezcla física de sales a altas temperaturas: Dan origen a sólidos con pequeño tamaño de cristal que pueden resultar muy útiles para la catálisis o intercambio iónico. También, pueden obtenerse estructuras cristalinas entrelazadas de distintas formas. Suelen requerir altas temperaturas de trabajo, eso es, por encima de 800°C. Por ejemplo, la manganita $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ [37] que tiene una estructura túnel entre unidades de holandita (2x2) unidas a pirolusita (1x1) con cationes bario(II) en los túneles se obtiene a partir de la mezcla física de sales precursoras ($BaCO_3$, MnO_2 y Bi_2O_3) a altas temperaturas (900°C – 1300°C).

En el campo de la electrónica, cada vez se utiliza más el método de síntesis de la mezcla de sales, ya que se trata de un método sencillo, rápido y que ofrece una enorme reproducibilidad de síntesis; con lo que es especialmente útil para la preparación de materiales a nivel industrial. El importante papel del dióxido de manganeso(IV) en la nanotecnología se debe a su amplio uso en baterías industriales dada su elevada capacidad (Q) $308 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (que equivale a $F = 1370 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$), y que es comparable al mineral de LiCoO_2 [38] que tiene una capacidad $270 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ y es el material más usado en este campo. Paralelamente, se han desarrollado métodos de síntesis de sólidos más específicos con fines industriales y con aplicaciones en el campo de la electrónica, como por ejemplo la síntesis electroquímica del dióxido de manganeso (EMD) [39], a través de un tratamiento térmico a alta temperatura (HTMD) [40] para así poder lograr materiales con características concretas y deseadas como son el $\gamma - \text{MnO}_2$ y $\varepsilon - \text{MnO}_2$.

1.8.3 Estructuras principales

Una vez repasadas las rutas de síntesis más utilizadas, queda demostrado el elevado grado de alotropía que presentan los óxidos de manganeso(IV), y, por consiguiente, el manganeso. Por ejemplo, en medio acuoso, se puede llegar a sintetizar la fase β (pirolusita, tipo rutilo), la fase α (holandita), la fase R (ramsdelita), la fase δ (birnessita), la fase λ (espinela); y la fase γ que se constituye a partir del co-crecimiento del cristal entre la fase R y β (β/R , 50%/50%) [26,41].

Todas estas estructuras – resumidas en la **Tabla 2** – se diferencian unas de otras en función de cómo se disponen las unidades octaédricas de Mn en la celda unidad; ya sea con un empaquetamiento de tipo hexagonal compacto, *hcp* (fases α , β , R, γ , δ) o cúbico centrado en las caras, *fcc* (fases δ y λ). Las distintas formas de empaquetamiento dan lugar a huecos que durante el reordenamiento de las redes provocan la formación de huecos intersticiales que pueden ser ocupados por cationes y/o moléculas de agua.

Tabla 2: Resumen de las formas más destacadas de óxido de manganeso(IV) con sus principales características estructurales. Adaptado de la referencia [42].

Material	Nombre del mineral	Características estructurales ^a
$\alpha - \text{MnO}_2$	Holandita	(2x2) túnel
$\beta - \text{MnO}_2$	Pirolusita	(1x1) túnel
$\gamma - \text{MnO}_2$	Nsutita	(1x1)/(1x2)
$\varepsilon - \text{MnO}_2$	Akhtenskita	denso
$\delta - \text{MnO}_2$	Birnesita	(1x ∞) capas
R – MnO_2	Ramsdellita o ramsdelita	(1x2) túnel
$\lambda - \text{MnO}_2$	Espinela	(1x1) túnel

^a ($m \times n$) indica las dimensiones del túnel

Como se ha mencionado anteriormente, la gran mayoría de estas fases pueden obtenerse por ruta *redox* a través de vías hidrotermales a partir de sales precursoras de manganeso [43,44].

1.9 Principales formas alotrópicas de MnO_2 con aplicación en catálisis heterogénea

El MnO_2 es utilizado como catalizador heterogéneo en reacciones en fase líquida y fase gas. Su gran versatilidad estructural ofrece la posibilidad de que estos materiales sean utilizados en procesos de separación y en catálisis. En particular, los materiales microporosos permiten controlar la separación y la selectividad química en función de la forma y el tamaño (selectividad de forma) dadas sus pequeñas dimensiones.

La actividad catalítica del material puede modificarse variando su área superficial, la forma del cristal, el estado de oxidación medio (AOS), la morfología y la porosidad. Así pues, a tenor del elevado grado de polimorfismo que presenta, resulta clave definir la estructura del óxido de manganeso(IV) para fijar su actividad catalítica.

Todas las formas alotrópicas del MnO_2 comparten una misma unidad estructural octaédrica, MnO_6 . Los distintos ordenamientos secuenciales entre unidades que comparten esquinas y caras dan como resultado

diferentes conformaciones o estructuras, *i.e.* túneles, capas o espinelas. Las más comúnmente observadas son las que corresponden a las fases α , β , δ y λ (**Figura 9**).

Algunos autores [45] proponen clasificar las formas de MnO_2 en tres categorías según su modo agrupación y a las estructuras resultantes. Las más importantes son:

- Cadenas octaédricas formando túneles: fases α , β (es decir, holandita y pirolusita respectivamente).
- Cadenas octaédricas formando láminas secuenciales: fase δ (birnessita)
- Cadenas octaédricas formando estructuras tridimensionales de mayor complejidad: λ (espinela)

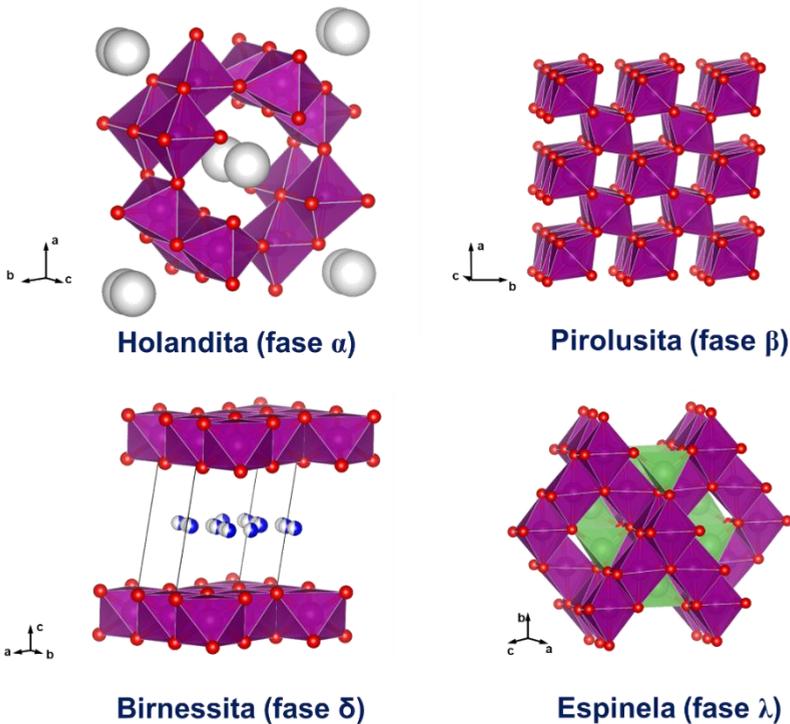
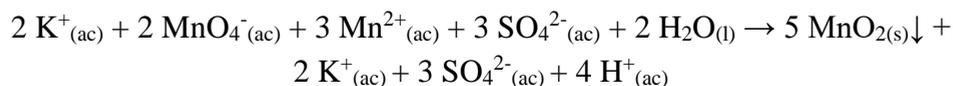


Figura 9: Representación de alguna de las principales estructuras del MnO_2 aplicadas en el campo de la catálisis heterogénea.

Anteriormente la clasificación se había limitado a agrupar las diferentes disposiciones según formaran láminas o túneles [6]. No obstante, los avances en los métodos de síntesis y el descubrimiento de nuevas estructuras han dejado desfasada esta clasificación clásica.

Todas estas formas cristalinas pueden sintetizarse a través de la vía hidrotermal y de reflujo modificando las condiciones experimentales (pH, tiempo de reacción y temperatura) para formar cada fase [46] tal como se resume en la siguiente reacción química:



Es importante indicar que cuando se utiliza permanganato de potasio como precursor, es muy importante controlar la cantidad de K^+ que se incorpora en la estructura en forma de contraión. Esto es debido a los cationes K^+ tienden a situarse en el centro de las cavidades de las estructuras que forman túneles y en el espacio interlaminar de las otras estructuras. De modo que altos contenidos de potasio situados en el interior de los túneles pueden llegar a provocar la ruptura de la configuración del mismo y dar lugar a la fase $\delta - \text{MnO}_2$. De hecho, si las cantidades de potasio fueran muy grandes se podría llegar a formar materiales completamente amorfos. Del mismo modo, contenidos de potasio “intermedios” darán previsiblemente la fase $\alpha - \text{MnO}_2$ mientras que aquellos que tengan bajos contenidos de K^+ darán lugar a estructuras donde los túneles presenten un menor tamaño, *i.e.* $\beta - \text{MnO}_2$. En este contexto, recientemente, se han realizado estudios *ab initio* para predecir las cantidades de cationes y así poder predecir de antemano las propiedades del material resultante [43].

El contenido de moléculas de agua en las cavidades también es una variable que debe tenerse en cuenta y puede influir en la conformación de la estructura. La importancia conformacional de las moléculas de agua se dedujo a partir de las mediciones de potenciales en celdas electroquímicas y baterías [47]; ya que existe una correlación entre los valores de potencial

eléctrico y el pH de las soluciones que a la vez está ligado a la cantidad de protones (H^+) liberada o adquirida por los electrodos constituidos por MnO_2 . Inicialmente, se pensaba que este proceso tenía lugar únicamente a nivel superficial, es decir, a través de la adsorción/desorción de sucesivas capas de óxido hidratadas que pueden indicarse como $MnO_{n-x}(OH)_{2x} \cdot mH_2O$ [47]. Pero posteriores investigaciones sugirieron la complejidad estructural de estos óxidos y por tanto las moléculas de agua podrían no solamente situarse formando capas en la superficie sino también en el interior de las cavidades estructurales, [47] lo que añadía dificultad a la interpretación de las medidas electroquímicas.

Por otro lado, en todos estos materiales es muy difícil poder concretar la distribución de los estados de oxidación presentes en la estructura, es decir, el porcentaje de Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} en todo el conjunto del material. A nivel de caracterización, para tal fin, hay que trabajar con métodos espectroscópicos que permitan analizar el “bulk” no sólo las capas más superficiales como ocurre con la espectroscopia de rayos X (XPS) convencional. Es necesario pues, trabajar con rayos de luz de sincrotrón, ya que estos permiten un análisis a mayor profundidad, por ejemplo, mediante la técnica EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Dichos estudios permiten obtener información por ejemplo de las unidades octaédricas y sus entornos, es decir, de otras unidades octaédricas próximas a ella. Las funciones de distribución radial del Mn – K *edges* dan información sobre la geometría local de los enlaces de manganeso. Haciendo uso de óxidos de manganeso como patrones – la pirolusita ($\beta - MnO_2$), la ramsdelita ($R - MnO_2$) etc. – se pueden identificar y analizar las posibles variaciones de los parámetros de enlace Mn – O, Mn – Mn (para el estudio de la compartición de los planos) y de las interacciones Mn – Mn [5,26]. Todos estos parámetros están sujetos a los cambios de fase y también, en una misma fase, a las modificaciones que puedan producirse en ella fruto de por ejemplo la incorporación de cationes metálicos para mejorar las propiedades catalíticas del sistema. Estas interacciones sufrirán variaciones entre las fases, las cuales servirán a su

vez para evaluar la influencia de los posibles elementos dopantes [33,48–50].

Para estudiar los diferentes óxidos de manganeso es muy importante no centrarse únicamente en la difracción de rayos X dado que muchos de estos materiales presentan estructuras muy parecidas lo cual dificulta seriamente el discernimiento. En este caso, es necesario complementar la caracterización utilizando técnicas espectroscópicas o de microscopia electrónica que permiten focalizar el estudio en las geometrías locales de las unidades octaédricas y en las morfologías, respectivamente [6,51].

Las principales características de las diferentes formas de óxido de manganeso(IV) son:

- *Pirolusita* ($\beta - MnO_2$):

Presenta la estructura más simple de la familia de los óxidos de manganeso (IV) que contienen túneles en su estructura (**Figura 10**). Los átomos de manganeso ocupan la mitad de las posiciones octaédricas con un empaquetamiento *hcp* que da una estructura tipo rutilo. El hecho de compartir las caras y las conexiones de los átomos de oxígeno a través de los vértices derivan en la formación de túneles 1x1 donde sólo pueden situarse cationes pequeños como protones o litio(I). Esta es la forma más estable de todas las que presenta el MnO_2 . Se encuentra extensamente en los depósitos de la naturaleza, por lo que se trata de la forma más estable termodinámicamente y tiene una composición cercana al $Mn^{(4+)}O_2$ por lo que los autores la catalogan como “ MnO_2 auténtica”.

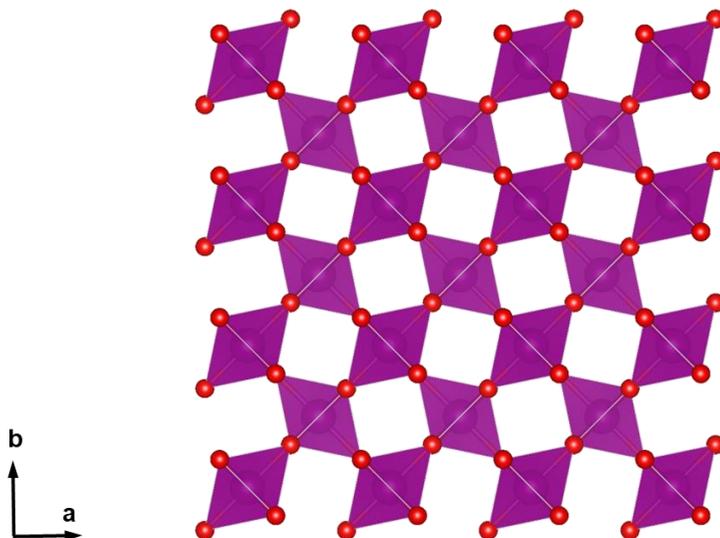


Figura 10: Estructura de la pirolusita con túneles 1x1.

▪ *Ramsdelita o ramsdellita (R–MnO₂)*

Este óxido está formado por cadenas constituidas por hilas secuenciales de octaedros tal como se muestra en la **Figura 11**. De esta forma las cavidades – túneles de dimensión 1x2 – son mayores y el tamaño de celda es casi el doble de la pirolusita.

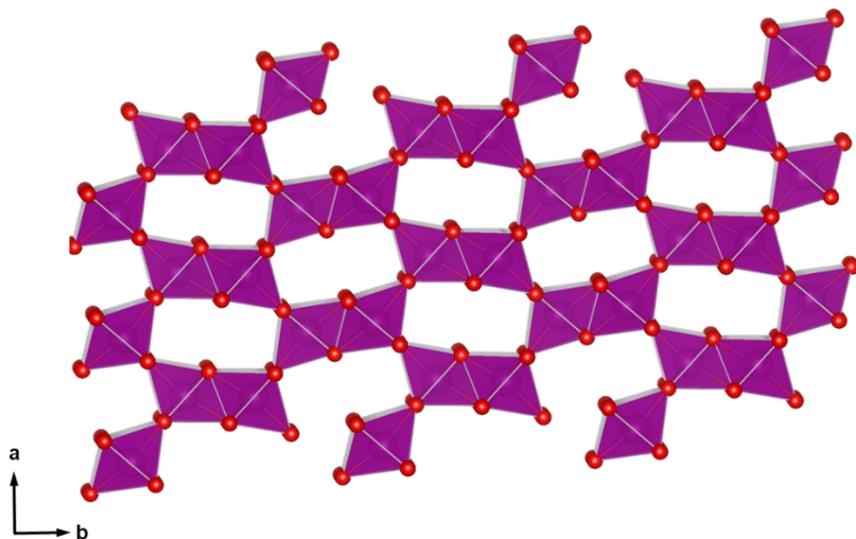


Figura 11: Estructura de la ramsdelita o ramsdellita con túneles 1x2.

La ramsdelita es isoestructural a la goethita (FeOOH) y la gibbsita (AlOOH). Termodinámicamente no es estable y por lo tanto se encuentra raramente en la naturaleza. En el laboratorio su síntesis resulta compleja.

- *Nsutita* ($\gamma - \text{MnO}_2$)

Su nombre proviene del yacimiento mineral cerca de Nsuta (Ghana). Presenta una cristalinidad distinta a las hasta ahora comentadas. Su estructura (**Figura 12**) es entrelazada [52]. Los difractogramas en polvo (XRD) presentan cierta similitud a los de la pirolusita y la ramsdelita [52]. Suele prepararse electroquímicamente y es una de las formas menos empleadas en catálisis. Su uso se restringe principalmente al empleo como material catódico para las pilas secas [53].

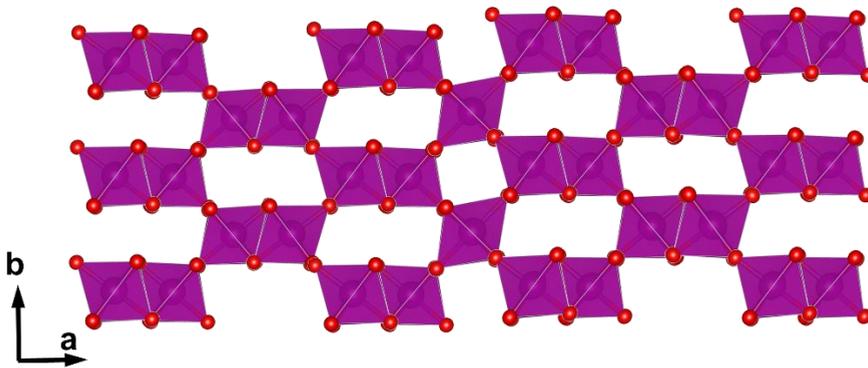


Figura 12: Estructura de la nsutita (1x1)/(1x2).

▪ *Birnessita* ($\delta - MnO_2$)

Es la forma más ampliamente utilizada en catálisis heterogénea junto los tamices moleculares OMS (ver sección 1.10).

En la naturaleza existen óxidos de manganeso constituidos por unidades octaédricas de forma secuencial. Existen los casos de la litioforita $((Al, Li)MnO_2(OH)_2)$ que es un plano de unidades octaédricas seguidas de otro plano alternado de octaedros de $Al(OH)_6$. Otro mineral es la calcofanita $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$ donde los planos de octaedros de MnO_6 están alternados con planos de cationes zinc(II) y de moléculas de agua. En estos materiales existen también vacantes en posiciones octaédricas que pueden ser ocupados por otros cationes [6].

Las disposiciones en capas de las unidades octaédricas de manganeso dan a origen a estructuras similares tipo CdI_2 o $Mg(OH)_2$, brucita. Dependiendo de la cantidad de los cationes y de la especie, y también de los contenidos de agua que se sitúan en el espacio interlamilar pueden presentarse distintas estructuras y disposiciones. Por este motivo, todas ellas se aglutinan en la categoría $\delta - MnO_2$ [54]. De un modo general, a estos materiales se les conocen como birnessita y constituyen el llamado grupo OL, *Laminar Octahedral* (para diferenciarlos de sus homólogos

OMS). El nombre tiene su origen en el mineral de composición $(\text{Na}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{Mn}_7\text{O}_{14}\cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$ proveniente de Birness (Escocia) y que fue hallado por primera vez en 1956. Este grupo engloba un gran número de sólidos y composiciones variadas. Este tipo de material es de grano fino y, relativamente, de baja cristalinidad. Desde un punto de vista sintético presentan cationes interlaminares como: sodio(I), potasio(I) y magnesio(II). La birnessita puede sintetizarse a partir de la reacción redox entre precursores de manganeso(II) y permanganato.

Como se muestra en la **Figura 13** entre las capas de Mn – O se sitúan “pisos alternados” de moléculas de agua e iones hidróxido con una distancia entre capas 713 pm ($\sim 7 \text{ \AA}$). El incremento del número de moléculas de agua, puede hacer aumentar el espaciado entre las “láminas” hasta llegar a 10 \AA . Por otro lado, la deshidratación lo puede reducir hasta 5,5 – 5,6 \AA [55].

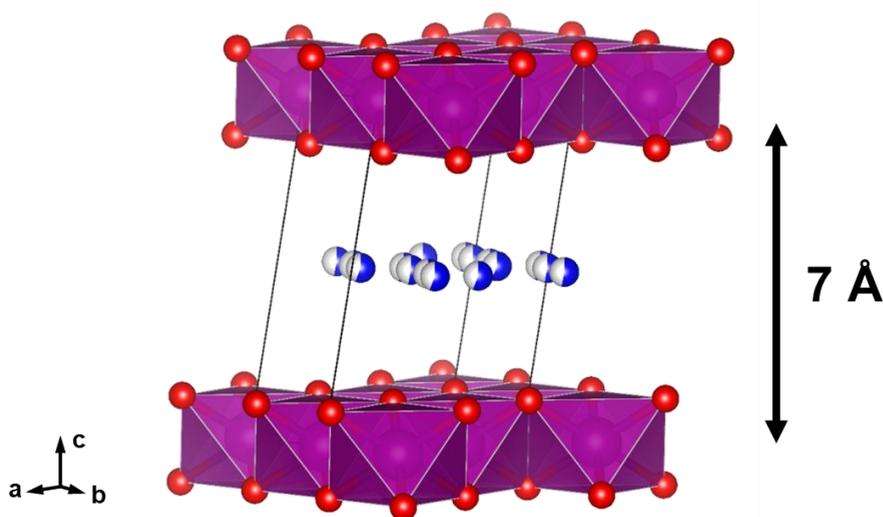


Figura 13: Estructura de la birnessita donde se indica la separación entre los dos planos de unidades octaédricas debido a la presencia de la capa de moléculas de agua.

La posición de los cationes de sodio es más ambigua. Aquí también pueden darse procesos de intercambio iónico mediante ácidos diluidos que pueden mejorar la estabilidad de los sistemas en algunos casos.

Estos materiales se utilizan como catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes y CO, reducción del NO, hidrogenación de alquenos y descomposición de compuestos sulfurados. Su capacidad de absorción puede también ser aprovechada para el intercambio iónico, por ejemplo, en la depuración de aguas residuales de metales pesados [56–58]. Estas distancias pueden modificarse artificialmente añadiendo agentes directores de estructura como el tetrabutilamonio (TBA), tetrametilamonio (TMA) [59]. El modelo es similar al propuesto para la deslaminación de zeolitas [60].

Otro material de tipo OL muy utilizado en catálisis es la buserita (**Figura 14**) que es similar a la birnessita pero presenta mayor grado de hidratación, con lo que la distancia interplanar es mayor y puede facilitar la incorporación de cationes de mayor radio atómico, como el magnesio(II) [56].

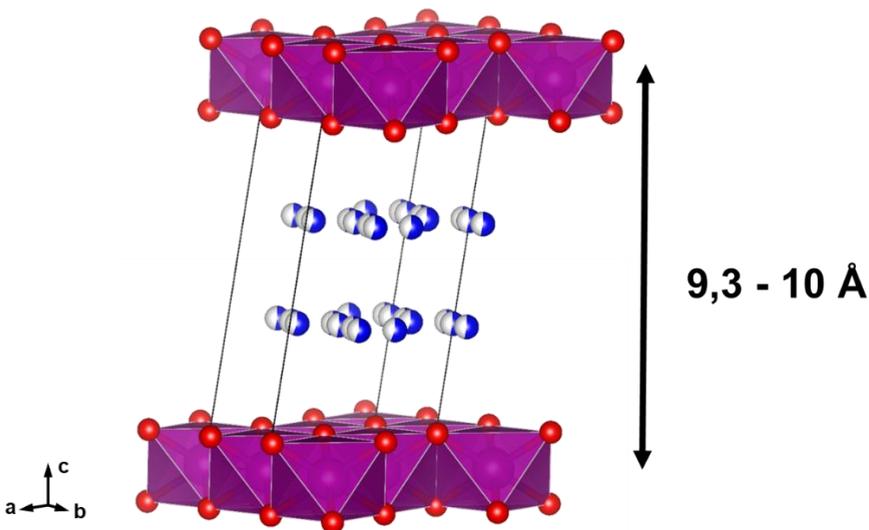


Figura 14: Estructura de la buserita donde se indica la separación entre los dos planos de unidades octaédricas debido a la presencia de las capas de moléculas de agua.

Tanto la birnessita como la buserita pueden utilizarse como precursores de formas OMS, es decir, de estructuras con túneles como las holanditas y todorokitas [55]. Partiendo de la birnessita o la buserita – previo intercambio catiónico con metales de transición si fuera necesario – se puede provocar el colapso de la estructura alrededor de los cationes interlaminares con un tratamiento hidrotermal y así obtener estructuras con túneles donde el catión ocupa una posición central octacoordinada [58].

1.10 Óxidos de Mn(III)/Mn(IV): Materiales tipo OMS

1.10.1 General

Los óxidos de manganeso OMS, *Octahedral Molecular Sieve*, son tamices moleculares microporosos de geometría octaédrica coordinados por átomos de oxígeno [61–63].

Existen varias estructuras de este tipo, lo que permite tener dimensiones de túnel desde (2,3 x 2,3) Å a (4,6 x 11,5) Å y por lo tanto distintos valores de microporo [64]. Esta diversidad de las dimensiones de túnel está en función de cómo se ordenan las unidades octaédricas entre ellas y presentan una dimensión lateral de 2,3 Å [65].

La gran mayoría de estos sistemas han sido sintetizados y estudiados desde la década de los noventa por el grupo del profesor Steven L. Suib [26,36,55,62,66–68] de la University of Connecticut (Estados Unidos de América) y posteriormente han ido despertando el interés de muchos grupos de investigación por sus potenciales aplicaciones, especialmente en el campo de la electroquímica y de la catálisis.

Estos sistemas presentan una mezcla de estados de oxidación de manganeso (principalmente Mn^{4+} y Mn^{3+} , y en algunas ocasiones Mn^{2+}). Presentan unas propiedades únicas como la porosidad y la semiconductividad. Esta combinación no es muy común en tamices moleculares. Por otro lado, sus múltiples estados de oxidación junto con la conductividad del material pueden dificultar su caracterización con

determinadas técnicas, como por ejemplo: resonancia electrónica paramagnética (EPR), espectroscopia de rayos X (XPS) etc.

Estas estructuras con túneles suelen identificarse mediante el código ($m \times n$) donde m y n señalan el número de octaedros que forman el túnel por cada dirección. Así pues, podemos tener: rutilo (1x1), ramsdelita (2x1), holandita (2x2), romanequita (3x2) y todorokita (3x3) (**Figura 15**). Estos túneles podrían permanecer vacíos, pero dado que las formas minerales que encontramos en la naturaleza contienen cationes, ello hace prever que las estructuras sintetizadas en el laboratorio también podrán contener a priori cationes alcalinos y alcalinotérreos en las cavidades.

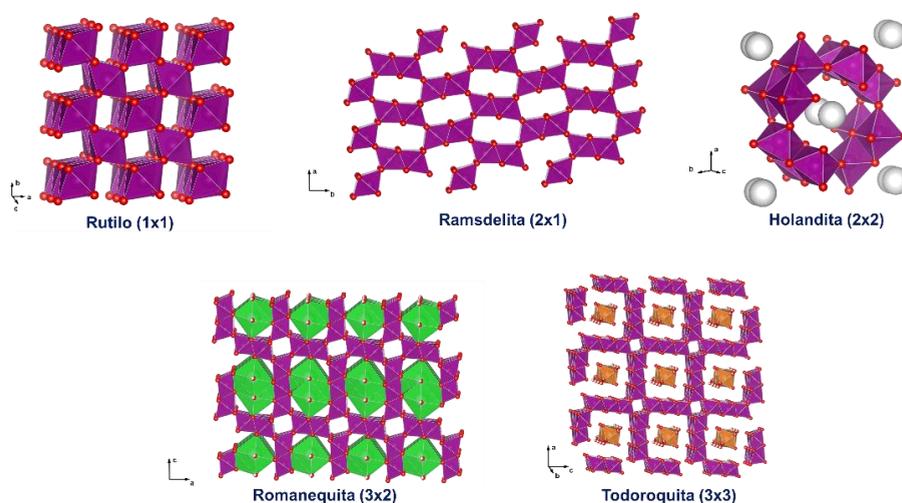


Figura 15: Formas alotrópicas de óxidos de manganeso(IV)

La incorporación de estos cationes provoca la modificación de la valencia IV del manganeso y su transformación en compuestos donde hay una mezcla de estados de oxidación. La proporción entre los cationes de Mn(III) y (IV) es variable y está en función de la proporción de cada uno de ellos, la naturaleza y la carga de los mismos entre otros factores. Claramente, las propiedades catalíticas de estos materiales estarán estrechamente ligadas a la distribución de los estados de oxidación de manganeso como el manganeso(II), manganeso(III) y manganeso(IV).

Desde un punto de vista puramente cristalográfico, y considerando que los túneles de la estructura están vacíos (situación no real) se ha intentado dilucidar las correlaciones entre las distintas estructuras. Como se puede observar en la **Figura 16** existe la posibilidad de pasar de una estructura 1x1 tipo rutilo a la estructura holandita a través de una rotación de 45° de los bloques estructurales [69,70].

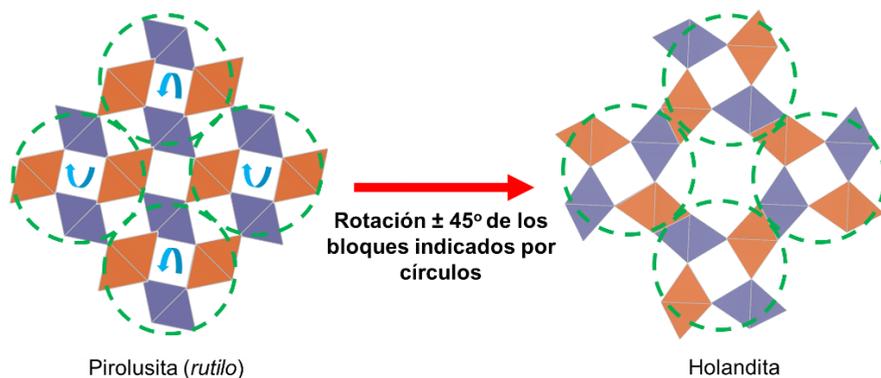


Figura 16: Posibilidad de transformación del rutilo a holandita mediante la rotación de 45° en sentido horario y anti horario (sentidos de las flechas azules) de los bloques señalados por los círculos verde. Los octaedros naranjas están en una altura $1/2$ y los azules a 0 y 1. Adaptado de la referencia [71]

Tal y como se indica en el código de colores de la **Figura 16**, los octaedros de las cuatro columnas que antes compartían vértices, en el caso de la holandita comparten caras, de esta forma se logra conservar la estequiometría. Los huecos que quedan vacíos dentro de los círculos verdes puntuados indican posiciones donde pueden situarse – por coordinación octaédrica – especies catiónicas. Esto explica el origen de las distintas estructuras según el catión que ocupa el hueco, ya que debido a su tamaño puede dar origen a deformaciones en las celdas. Estos cambios difícilmente van a poder darse experimentalmente debido a las limitaciones de movilidad que presentan los átomos, aunque como prueba de concepto demuestra la presencia de un denominador común para todas las estructuras, así como una especie de “efecto memoria” para los materiales [69–71].

En este sentido, se ha podido deducir que pequeñas modificaciones en los desplazamientos o en la estructura original pueden explicar la formación de otras estructuras o fases segregadas como la psilomelana o ramsdelita (**Figura 16**).

1.10.2 Aplicaciones catalíticas

Cronológicamente, el primer material del tipo OMS [44] obtenido fue una estructura de túnel 3x3 obtenida en el año 1993 [62], semejante al mineral todorokita, el cual fue denominado OMS – 1. La todorokita es un mineral cuya fórmula nominal es: $T_2Mn_4^{2+}O_2^{4+} \cdot 9H_2O$ (T=Cu, Ni, Zn Mg, Co).

Este óxido OMS-1 está constituido por cadenas triples de octaedros de MnO_6 que comparten caras generando una estructura de túnel 3x3 (6,9 Å x 6,9 Å), a través de los vértices de estas unidades estructurales. Las posiciones del túnel están ocupadas por cationes de mayor tamaño y moléculas de agua los cuales estabilizan la estructura. Dependiendo de los cationes que encontramos en los túneles encontramos distintas formas de materiales OMS – 1. En general están constituídos por Mn en distintos estados de oxidación (Mn^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+}) para mantener la electroneutralidad del sistema. Estudios posteriores demostraron que el OMS – 1 adquiere una mayor estabilidad térmica cuando se incorporan cationes magnesio(II) en los túneles. Entre sus principales aplicaciones aparece su uso como intercambiadores de iones y como agentes absorbentes para moléculas orgánicas (CCl_4 , ciclohexano). Se pueden llegar a absorber 18 – 20 g de molécula orgánica / 100 g todorokita [61]. La inserción de cationes dopantes (Ni, Co, Cu) aumenta la movilidad de los átomos de oxígeno y entre sus recientes aplicaciones catalíticas se encuentra la metanación del CO_2 [72,73].

Posteriormente, se sintetizó la llamada criptomelana o estructura OMS – 2 que presentaba unas excelentes propiedades de conductividad [74]. Estas propiedades mejoraban considerablemente cuando se les añadía metales

dopantes [66,74–76], primero a nivel superficial y más adelante a nivel interno, es decir dentro de la red mediante sustitución isomórfica [27].

Posteriores investigaciones [44] demostraron la posibilidad de sintetizar el material OMS – 2 obteniendo gran variedad de morfologías. Esto permitió optimizar algunos procesos catalíticos ya que se pudo obtener la morfología más adecuada para maximizar la actividad catalítica fuera mayor. Por ejemplo, para el caso de las oxidaciones de alcoholes [77], se observó que el entrelazado de los microporos y mesoporos del material permitía aumentar el intercambio iónico, de modo que los procesos de transferencia de masa también aumentaban, y esto es la causa de la elevada selectividad (>99%) observada para la mayoría de las reacciones de oxidación de alcoholes [77–79].

Otra de las propiedades de los materiales OMS – 1 y OMS – 2 que puede modificarse es su acidez. Esto puede conseguirse modificando el método de preparación, a través de activaciones específicas o por el dopaje con cationes de elementos de transición ya sea antes o después de la cristalización [63].

Existen varias posibilidades de síntesis para este tipo de materiales. Una de ellas es partiendo de los óxidos de manganeso laminados y por tratamiento hidrotérmal obtener las formas OMS. Como se ha comentado anteriormente, debido a la presencia de varios estados de oxidación del manganeso es necesario que haya una cierta cantidad de cationes para ajustar el balance de cargas, tanto para el caso de los materiales laminados como para los que presentan una estructura tipo túnel. De esta forma, introduciendo cationes en la estructura de la birnessita, mediante intercambio iónico, se pueden obtener precursores donde el catión dopante actuará como agente director para la formación de los túneles a través del tratamiento hidrotérmal. Indirectamente el tamaño de la esfera de coordinación de los cationes en medio acuoso es importante y por lo tanto el pH de la solución resultará determinante para la formación de una u otra estructura. Como ejemplo de la importancia de esta variable, partiendo de una birnessita “original” con cationes sodio en la estructura, y tan solo modificando el pH se pueden obtener hasta tres estructuras distintas tipo

OMS mediante el tratamiento hidrotermal, para pH 13, 7 y 1, se obtiene OMS- 2 (2x4), OMS – 6 (2x3) y OMS – 7 (1x1) [64].

Para el caso de la OMS – 2, el método de síntesis más utilizado en la bibliografía y que también se empleará en esta tesis doctoral es mediante el reflujo en condiciones ácidas entre el permanganato de potasio, KMnO_4 y sales precursoras de manganeso(II). Aunque también se encuentran casos en la bibliografía donde OMS – 2 se ha obtenido por el procedimiento del intercambio iónico de la anteriormente citada Na – birnessita con K(I), Ba(II) o Pb(II), seguido de una deshidratación parcial ($T = 200 - 800^\circ\text{C}$) [63,80].

El aumento de las dimensiones de los túneles permite aumentar el tamaño de los cationes localizados en el interior de la cavidad. La versatilidad de los cationes que pueden incorporarse, puede dar lugar a formas más o menos ideales para el caso de $\alpha - \text{MnO}_2$. Si se incorpora, por ejemplo, el sodio (manjiroíta), potasio (criptomelana), bario (holandita) y plomo (coronadita). La incorporación de estos cationes, puede llegar a provocar ligeras desviaciones de la ortogonalidad de la celda unidad. Generalmente, pueden describirse cristalográficamente como $\text{A}_{2-y}\text{B}_{8-x}\text{O}_{16}$ donde A representan cationes de gran tamaño (potasio, amonio, bario, agua) y B los cationes más pequeños (cationes de manganeso II, III, IV, vanadio(IV), hierro(III), aluminio(III), rutenio(III), wolframio(VI). La inserción a niveles altos de cationes en la estructura puede inducir a cambios estructurales en los materiales en algunos casos irreversibles [27,81,82].

Evidentemente, la introducción de cationes por medio de procesos de dopaje tanto a nivel interno como superficial provocan cambios en las propiedades electrónicas y en los parámetros estructurales lo que hace que puedan ser convenientemente utilizados como catalizadores heterogéneos en un gran abanico de reacciones químicas. La OMS – 2 se utiliza como catalizador en reacciones para la síntesis de fármacos [83], reacciones WGSR (*water gas shift reaction*) [84], en biomasa [85,86], reacciones de oxidación [87–89], eliminación de sustancias tóxicas [90–93], reacciones de aminación [94] y reacción Wittig [95] entre otras. Dada las nuevas

propiedades fruto del dopaje con cationes de metales de transición (Cu, Ni, Ag, Co, Mo, Er, Pt, Au, Ru...) estos materiales ven ampliado su ámbito de actuación como catalizadores heterogéneos [29,92,96–103].

1.11 Referencias

- [1] M. Costas, $Z=25$, manganeso, Mn. El metal del centro generador de O_2 en la fotosíntesis, *An. Químico*. 115 (2019) 87.
- [2] Royal Society of Chemistry. Periodic Table. Manganese, (2020). www.rsc.org/periodic-table/element/25/manganese [Consultada: 5.05.2020]
- [3] P.J. Heyes, K. Anastasakis, W. de Jong, A. van Hoesel, W. Roebroeks, M. Soressi, Selection and Use of Manganese Dioxide by Neanderthals, *Sci. Rep.* 6 (2016) 22159.
- [4] J. Vouvé, J. Brunet, F. Vouvé, De l'usage des minéraux de manganese par les artistes de la grotte préhistorique de Lascaux, sud-ouest de la France, *Stud. Conserv.* 37 (1992) 185–192.
- [5] E. Chalmin, C. Vignaud, H. Salomon, F. Farges, J. Susini, M. Menu, Minerals discovered in paleolithic black pigments by transmission electron microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure, *Appl. Phys. A*. 83 (2006) 213–218.
- [6] J.E. Post, Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96 (1999) 3447–3454.
- [7] I. Bertini, H. Gray, E. Stiefel, J. Valentine, *Biological inorganic chemistry*, University Science Books, California, 2007.
- [8] Fichas de seguridad de la European Chemicals Agency (Potassium Permanganate), 2009.
- [9] I. Mc Dougall, Chapter 4 - Ferroalloys Processing Equipment, in: M. Gasik (Ed.), *Handb. Ferroalloys*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2013: pp. 83–138.
- [10] S. Watts, *Chlorine (Elements)*. Tarrytown: Benchmark books, 2002.

- [11] J.M. Sánchez Ron, Miguel Catalán, su obra y su mundo, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1994.
- [12] G. Barceló, En recuerdo de Miguel A. Catalán Sañudo, *An. Química*. 109 (2013) 295–300.
- [13] R. Burns, V. Burns, Manganese oxides, in *Marine Minerals* (ed. R.G. Burns), Chelsea, MI: Mineralogical Society of America, 1979.
- [14] P.W. Atkins, Shriver & Atkins' inorganic chemistry, Oxford University Press, Oxford; New York, 2010.
- [15] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley Sons, 1999.
- [16] Z. Wang, D. Yang, T.-K. Sham, Effect of oxidation state of manganese in manganese oxide thin films on their capacitance performances, *Surf. Sci.* 676 (2018) 71–76.
- [17] C. Martinez de la Torre, M.F. AU - Bennewitz, Manganese Oxide Nanoparticle Synthesis by Thermal Decomposition of Manganese(II) Acetylacetonate, *J.Vis Exp.* 2020 Jun18; (160)
- [18] H. Han, J.C. Carozza, Z. Zhou, Y. Zhang, Z. Wei, A.M. Abakumov, A.S. Filatov, Y.-S. Chen, D.J. SantaLucia, J.F. Berry, E. V Dikarev, Heterotrimetallic Precursor with 2:2:1 Metal Ratio Requiring at Least a Pentanuclear Molecular Assembly, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 12767–12776.
- [19] A. Corma, M.E. Domine, Gold supported on a mesoporous CeO₂ matrix as an efficient catalyst in the selective aerobic oxidation of aldehydes in the liquid phase, *Chem. Commun.* (2005) 4042–4044.
- [20] I. Djerdj, D. Arçon, Z. Jagličić, M. Niederberger, Nonaqueous Synthesis of Manganese Oxide Nanoparticles, Structural Characterization, and Magnetic Properties, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 3614–3623.

- [21] M. Park, N. Lee, S.H. Choi, K. An, S.-H. Yu, J.H. Kim, S.-H. Kwon, D. Kim, H. Kim, S.-I. Baek, T.-Y. Ahn, O.K. Park, J.S. Son, Y.-E. Sung, Y.-W. Kim, Z. Wang, N. Pinna, T. Hyeon, Large-Scale Synthesis of Ultrathin Manganese Oxide Nanoplates and Their Applications to T1 MRI Contrast Agents, *Chem. Mater.* 23 (2011) 3318–3324.
- [22] J.Y. Welsh, D.F. De Craene, Manganese, in: *Van Nostrand's Sci. Encycl.*, American Cancer Society, 2006..
- [23] C. Housecroft, A.. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 4th ed., Prentice-Hall, 2000.
- [24] A. Carrington, M.C.R. Symons, 655. Structure and reactivity of the oxy-anions of transition metals. Part I. The manganese oxy-anions, *J. Chem. Soc.* (1956) 3373–3380.
- [25] C. Freire, C. Pereira, A.F. Peixoto, D.M. Fernandes, Chapter 11 Sustainable Catalysis by Manganese Compounds: From Heterogeneous Molecular Complexes to Manganese-based (Nano)Materials, in: *Sustain. Catal. With Non-Endangered Met. Part 1*, The Royal Society of Chemistry, 2016: pp. 278–343.
- [26] S.L. Brock, N. Duan, Z.R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, S.L. Suib, A Review of Porous Manganese Oxide Materials, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2619–2628.
- [27] C.K. King'ondeu, N. Opembe, C. Chen, K. Ngala, H. Huang, A. Iyer, H.F. Garcés, S.L. Suib, Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Multiple Framework Substitutions: A New Route to OMS-2 Particle Size and Morphology Control, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 312–323.
- [28] C.K. King'ondeu, H.F. Garcés, S.L. Suib, End-to-end and side-by-side alignment of short octahedral molecular sieve (OMS-2) nanorods into long microyarn superarchitectures and highly flexible membranes, *Nano-Structures & Nano-Objects.* 14 (2018) 49–56.

- [29] B.A. Cymes, C.B. Almquist, M.P.S. Krekeler, Europium-doped cryptomelane: Multi-pathway synthesis, characterization, and evaluation for the gas phase catalytic oxidation of ethanol, *Appl. Catal. A Gen.* 589 (2020) 117310.
- [30] J. Luo, H.T. Zhu, J.K. Liang, G.H. Rao, J.B. Li, Z.M. Du, Tuning Magnetic Properties of α -MnO₂ Nanotubes by K⁺ Doping, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 8782–8786.
- [31] M. Wang, Y. Wei, Q. Zou, W. Zhang, A. Xu, X. Li, Tuning manganese (III) species in manganese oxide octahedral molecular sieve by interaction with carbon nanofibers for enhanced pollutant degradation in the presence of peroxydisulfate, *J. Colloid Interface Sci.* 536 (2019) 271–280.
- [32] L.R. Pahalagedara, S. Dharmarathna, C.K. King'ondou, M.N. Pahalagedara, Y.T. Meng, C.H. Kuo, S.L. Suib, Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of α -MnO₂: Lattice Expansion via Rapid Temperature Ramping and Framework Substitution, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 20363–20373.
- [33] A.S. Poyraz, J. Huang, C.J. Pelliccione, X. Tong, S. Cheng, L. Wu, Y. Zhu, A.C. Marschilok, K.J. Takeuchi, E.S. Takeuchi, Synthesis of cryptomelane type α -MnO₂ (K_xMn₈O₁₆) cathode materials with tunable K⁺ content: the role of tunnel cation concentration on electrochemistry, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 16914–16928.
- [34] E.K. Nyutu, C.-H. Chen, S. Sithambaram, V.M.B. Crisostomo, S.L. Suib, Systematic Control of Particle Size in Rapid Open-Vessel Microwave Synthesis of K-OMS-2 Nanofibers, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 6786–6793.
- [35] Y. Ding, X. Shen, S. Sithambaram, S. Gomez, R. Kumar, V.M.B. Crisostomo, S.L. Suib, M. Aindow, Synthesis and Catalytic Activity of Cryptomelane-Type Manganese Dioxide Nanomaterials Produced by a Novel Solvent-Free Method, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5382–5389.

- [36] S.L. Suib, Microporous manganese oxides, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 3 (1998) 63–70.
- [37] P. Boullay, M. Hervieu, B. Raveau, A New Manganite with an Original Composite Tunnel Structure: Ba₆Mn₂₄O₄₈, *J. Solid State Chem.* 132 (1997) 239–248.
- [38] W. Tang, L.L. Liu, S. Tian, L. Li, Y.B. Yue, Y.P. Wu, S.Y. Guan, K. Zhu, Nano-LiCoO₂ as cathode material of large capacity and high rate capability for aqueous rechargeable lithium batteries, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1524–1526.
- [39] A. Biswal, B. Chandra Tripathy, K. Sanjay, T. Subbaiah, M. Minakshi, Electrolytic manganese dioxide (EMD): a perspective on worldwide production, reserves and its role in electrochemistry, *RSC Adv.* 5 (2015) 58255–58283.
- [40] W.M. Dose, S.W. Donne, Heat treated electrolytic manganese dioxide for primary Li/MnO₂ batteries: Effect of manganese dioxide properties on electrochemical performance, *Electrochim. Acta.* 105 (2013) 305–313.
- [41] Y. Chen, Y. Hong, Y. Ma, J. Li, Synthesis and formation mechanism of urchin-like nano/micro-hybrid α -MnO₂, *J. Alloys Compd.* 490 (2010) 331–335.
- [42] C.M. Julien, A. Mauger, Nanostructured MnO₂ as Electrode Materials for Energy Storage, *Nanomater. (Basel, Switzerland)*. 7 (2017) 396.
- [43] D.A. Kitchaev, S.T. Dacek, W. Sun, G. Ceder, Thermodynamics of Phase Selection in MnO₂ Framework Structures through Alkali Intercalation and Hydration, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 2672–2681.
- [44] S.L. Suib, Porous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves and Octahedral Layered Materials, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 479–487.

- [45] X. Liu, C. Chen, Y. Zhao, B. Jia, A Review on the Synthesis of Manganese Oxide Nanomaterials and Their Applications on Lithium-Ion Batteries, *J. Nanomater.* 2013 (2013) 736375.
- [46] S. Birgisson, D. Saha, B.B. Iversen, Formation Mechanisms of Nanocrystalline MnO₂ Polymorphs under Hydrothermal Conditions, *Cryst. Growth Des.* 18 (2018) 827–838.
- [47] A. Clearfield, Role of ion exchange in solid-state chemistry, *Chem. Rev.* 88 (1988) 125–148.
- [48] S.R. Randall, D.M. Sherman, K.V. Ragnarsdottir, An extended X-ray absorption fine structure spectroscopy investigation of cadmium sorption on cryptomelane (KMn₈O₁₆), *Chem. Geol.* 151 (1998) 95–106.
- [49] H.C. Genuino, Y. Meng, D.T. Horvath, C-H. Kuo, M.S. Seraji, A.M. Morey, R.L. Joesten, S.L. Suib, Enhancement of Catalytic Activities of Octahedral Molecular Sieve Manganese Oxide for Total and Preferential CO Oxidation through Vanadium Ion Framework Substitution, *ChemCatChem.* 5 (2013) 2306–2317.
- [50] X. Shen, A.M. Morey, J. Liu, Y. Ding, J. Cai, J. Durand, Q. Wang, W. Wen, W.A. Hines, J.C. Hanson, J. Bai, A.I. Frenkel, W. Reiff, M. Aindow, S.L. Suib, Characterization of the Fe-Doped Mixed-Valent Tunnel Structure Manganese Oxide KOMS-2, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 21610–21619.
- [51] J.E. Post, R.B. Von Dreele, P.R. Buseck, Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite, *Acta Crystallogr. Sect. B.* 38 (1982) 1056–1065.
- [52] Y. Luo, W. Tan, S.L. Suib, G. Qiu, F. Liu, Dissolution and phase transformation processes of hausmannite in acidic aqueous systems under anoxic conditions, *Chem. Geol.* 487 (2018) 54–62.
- [53] S. Turner, P.R. Buseck, Defects in nsutite (γ -MnO₂) and dry-cell battery efficiency, *Nature.* 304 (1983) 143–146.

- [54] Structural Chemistry of Manganese Dioxide and Related Compounds, in: *Handb. Batter. Mater.*, n.d.: pp. 87–123.
- [55] S. Ching, D.J. Petrovay, M.L. Jorgensen, S.L. Suib, Sol–Gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 883–890.
- [56] J. Luo, Q. Zhang, A. Huang, O. Giraldo, S.L. Suib, Double-Aging Method for Preparation of Stabilized Na–Buserite and Transformations to Todorokites Incorporated with Various Metals, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 6106–6113.
- [57] J. Luo, Q. Zhang, S.L. Suib, Mechanistic and Kinetic Studies of Crystallization of Birnessite, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 741–747.
- [58] S. Ching, K.S. Krukowska, S.L. Suib, A new synthetic route to todorokite-type manganese oxides, *Inorganica Chim. Acta.* 294 (1999) 123–132.
- [59] Q. Gao, O. Giraldo, W. Tong, S.L. Suib, Preparation of Nanometer-Sized Manganese Oxides by Intercalation of Organic Ammonium Ions in Synthetic Birnessite OL-1, *Chem. Mater.* 13 (2001) 778–786.
- [60] A. Corma, V. Fornes, S.B. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass, Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts, *Nature.* 396 (1998) 353–356.
- [61] Y.-G. Yin, W.-Q. Xu, Y.-F. Shen, S.L. Suib, C.L. O’Young, Studies of Oxygen Species in Synthetic Todorokite-like Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1803–1808.
- [62] Y.F. Shen, R.P. Zerger, R.N. DeGuzman, S.L. Suib, L. McCurdy, D.I. Potter, C.L. O’Young, Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves: Preparation, Characterization, and Applications, *Science* (80). 260 (1993) 511–515.

- [63] R.N. DeGuzman, Y.-F. Shen, E.J. Neth, S.L. Suib, C.-L. O'Young, S. Levine, J.M. Newsam, Synthesis and Characterization of Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Having the Hollandite Structure, *Chem. Mater.* 6 (1994) 815–821.
- [64] X.-F. Shen, Y.-S. Ding, J. Liu, J. Cai, K. Laubernds, R.P. Zerger, A. Vasiliev, M. Aindow, S.L. Suib, Control of Nanometer-Scale Tunnel Sizes of Porous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Nanomaterials, *Adv. Mater.* 17 (2005) 805–809.
- [65] F.A. Al-Sagheer, M.I. Zaki, Synthesis and surface characterization of todorokite-type microporous manganese oxides: implications for shape-selective oxidation catalysts, *Microporous Mesoporous Mater.* 67 (2004) 43–52.
- [66] S.R. Wasserman, K.A. Carrado, S.E. Yuchs, Y.F. Shen, H. Cao, S.L. Suib, The structure of new synthetic manganese oxide octahedral molecular sieves, *Phys. B Condens. Matter.* 208–209 (1995) 674–676.
- [67] S. Suib, Sorption, catalysis and separation by design, *Chemical Innovation*, 30(3) (2001) 27–33.
- [68] S.L. Suib, ed., *New and Future Developments in Catalysis*, in: *New Futur. Dev. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, 2013:.
- [69] C.M. Plug, On the relationship between the structure of CaFe_2O_4 and hollandite, *J. Solid State Chem.* 41 (1982) 23–26.
- [70] L.A. Bursill, Structural relationships between β -gallia, rutile, hollandite, psilomelane, ramsdellite and gallium titanate type structures, *Acta Crystallogr. Sect. B.* 35 (1979) 530.
- [71] G. Férey, *Crystal Chemistry. From basic to tools for materials creation*, World Scientific, 2017.
- [72] C. Cerdá-Moreno, A. Chica, S. Keller, C. Rautenberg, U. Bentrup, Ni-sepiolite and Ni-todorokite as efficient CO_2 methanation catalysts: Mechanistic insight by operando DRIFTS, *Appl. Catal. B Environ.* 264 (2020) 118546.

- [73] A. Onda, S. Hara, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa, Synthesis of manganese oxide octahedral molecular sieves containing cobalt, nickel, or magnesium, and the catalytic properties for hydration of acrylonitrile, *Appl. Catal. A Gen.* 321 (2007) 71–78.
- [74] R.N. De Guzman, Y.F. Shen, B.R. Shaw, S.L. Suib, C.L. O’Young, Role of cyclic voltammetry in characterizing solids: natural and synthetic manganese oxide octahedral molecular sieves, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1395–1400.
- [75] E. Nicolas-Tolentino, Z.-R. Tian, H. Zhou, G. Xia, S.L. Suib, Effects of Cu²⁺ Ions on the Structure and Reactivity of Todorokite- and Cryptomelane-Type Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1733–1741.
- [76] Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, Alkali Metal Ions Insertion/Extraction Reactions with Hollandite-Type Manganese Oxide in the Aqueous Phase, *Chem. Mater.* 7 (1995) 148–153.
- [77] V.D. Makwana, Y.-C. Son, A.R. Howell, S.L. Suib, The Role of Lattice Oxygen in Selective Benzyl Alcohol Oxidation Using OMS-2 Catalyst: A Kinetic and Isotope-Labeling Study, *J. Catal.* 210 (2002) 46–52.
- [78] V.D. Makwana, L.J. Garces, J. Liu, J. Cai, Y.-C. Son, S.L. Suib, Selective oxidation of alcohols using octahedral molecular sieves: influence of synthesis method and property–activity relations, *Catal. Today.* 85 (2003) 225–233.
- [79] O. Giraldo, S.L. Brock, W.S. Willis, M. Marquez, S.L. Suib, S. Ching, Manganese Oxide Thin Films with Fast Ion-Exchange Properties, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 9330–9331.
- [80] J. Luo, Q. Zhang, J. Garcia-Martinez, S.L. Suib, Adsorptive and Acidic Properties, Reversible Lattice Oxygen Evolution, and Catalytic Mechanism of Cryptomelane-Type Manganese Oxides as Oxidation Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3198–3207.

- [81] J. Cai, J. Liu, W.S. Willis, S.L. Suib, Framework Doping of Iron in Tunnel Structure Cryptomelane, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2413–2422.
- [82] X. Chen, Y.-F. Shen, S.L. Suib, C.L. O’Young, Characterization of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (M–OMS-2) Materials with Different Metal Cation Dopants, *Chem. Mater.* 14 (2002) 940–948.
- [83] F. Ferlin, A. Marini, N. Ascani, L. Ackermann, D. Lanari, L. Vaccaro, Heterogeneous Manganese-Catalyzed Oxidase C–H/C–O Cyclization to Access Pharmaceutically Active Compounds, *ChemCatChem.* 12 (2020) 449–454.
- [84] S. Sithambaram, W. Wen, E. Njagi, X.-F. Shen, J.C. Hanson, S.L. Suib, H₂ production through the water-gas shift reaction: An in situ time-resolved X-ray diffraction investigation of manganese OMS-2 catalyst, *Catal. Today.* 156 (2010) 2–7.
- [85] X. Li, J. Ma, X. Jia, F. Xia, Y. Huang, Y. Xu, J. Xu, Al-Doping Promoted Aerobic Amidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxamide over Cryptomelane, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 8048–8054.
- [86] B. Sarmah, R. Srivastava, P. Manjunathan, G. V Shanbhag, Green and Sustainable Tandem Catalytic Approach for Fine-Chemicals Synthesis Using Octahedral MnO₂ Molecular Sieve: Catalytic Activity versus Method of Catalyst Synthesis, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 2933–2943.
- [87] Y-C Son, V.D. Makwana, A.R. Howell, S.L. Suib, Efficient, Catalytic, Aerobic Oxidation of Alcohols with Octahedral Molecular Sieves, *Angew. Chemie Int. Ed.* 40 (2001) 4280–4283.
- [88] X. Zhang, Z. Ma, Z. Song, H. Zhao, W. Liu, M. Zhao, J. Zhao, Role of Cryptomelane in Surface-Adsorbed Oxygen and Mn Chemical Valence in MnO_x during the Catalytic Oxidation of Toluene, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 17255–17264.
- [89] R. Ghosh, X. Shen, J.C. Villegas, Y. Ding, K. Malinger, S.L. Suib,

Role of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves in Styrene Epoxidation, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 7592–7599.

[90] M.T. Nguyen Dinh, J.M. Giraudon, A.M. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter, J.F. Lamonier, Manganese oxide octahedral molecular sieve K-OMS-2 as catalyst in post plasma-catalysis for trichloroethylene degradation in humid air, *J. Hazard. Mater.* 314 (2016) 88–94.

[91] Y. Wu, R. Feng, C. Song, S. Xing, Y. Gao, Z. Ma, Effect of reducing agent on the structure and activity of manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS-2) in catalytic combustion of o-xylene, *Catal. Today.* 281 (2017) 500–506.

[92] I.J. McManus, H. Daly, H.G. Manyar, S.F.R. Taylor, J.M. Thompson, C. Hardacre, Selective hydrogenation of halogenated arenes using porous manganese oxide (OMS-2) and platinum supported OMS-2 catalysts, *Faraday Discuss.* 188 (2016) 451–466.

[93] L. Espinal, S.L. Suib, J.F. Rusling, Electrochemical Catalysis of Styrene Epoxidation with Films of MnO₂ Nanoparticles and H₂O₂, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 7676–7682.

[94] K. Yamaguchi, H. Kobayashi, T. Oishi, N. Mizuno, Heterogeneously Catalyzed Synthesis of Primary Amides Directly from Primary Alcohols and Aqueous Ammonia, *Angew. Chemie Int. Ed.* 51 (2012) 544–547.

[95] J.R. Kona, C.K. King'onde, A.R. Howell S.L. Suib, OMS-2 for Aerobic, Catalytic, One-pot Alcohol Oxidation-Wittig Reactions: Efficient Access to α,β -Unsaturated Esters, *ChemCatChem.* 6 (2014) 749–752.

[96] A. Davó-Quñonero, I. Such-Basáñez, J. Juan-Juan, D. Lozano-Castelló, P. Stelmachowski, G. Grzybek, A. Kotarba, A. Bueno-López, New insights into the role of active copper species in CuO/Cryptomelane catalysts for the CO-PROX reaction, *Appl. Catal. B Environ.* (2019) 118372.

- [97] A. Davó-Quñonero, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, Unexpected stability of CuO/Cryptomelane catalyst under Preferential Oxidation of CO reaction conditions in the presence of CO₂ and H₂O, *Appl. Catal. B Environ.* 217 (2017) 459–465.
- [98] A. Davó-Quñonero, M. Navlani-García, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, CuO/cryptomelane catalyst for preferential oxidation of CO in the presence of H₂: deactivation and regeneration, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 5684–5692.
- [99] Y. Zhu, M. Shen, Y. Xia, M. Lu, Au/MnO₂ nanostructured catalysts and their catalytic performance for the oxidation of 5-(hydroxymethyl)furfural, *Catal. Commun.* 64 (2015) 37–43.
- [100] T. Uematsu, Y. Miyamoto, Y. Ogasawara, K. Suzuki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, Molybdenum-doped α -MnO₂ as an efficient reusable heterogeneous catalyst for aerobic sulfide oxygenation, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 222–233.
- [101] S. Sultana, Z. Ye, S.K.P. Veerapandian, A. Löfberg, N. De Geyter, R. Morent, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, Synthesis and catalytic performances of K-OMS-2, Fe/K-OMS-2 and Fe-K-OMS-2 in post plasma-catalysis for dilute TCE abatement, *Catal. Today.* 307 (2018) 20–28.
- [102] P. Stelmachowski, P. Legutko, T. Jakubek, A. Kotarba, Phase evolution and electronic properties of cryptomelane nanorods, *J. Alloys Compd.* 767 (2018) 592–599.
- [103] S. Yang, H. Zhao, F. Dong, Z. Tang, F. Zha, Three-dimensional flower-like OMS-2 supported Ru catalysts for application in the combustion reaction of o-dichlorobenzene, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 6503–6516.

Capítulo 2

Objetivos

El objetivo de general esta tesis es demostrar la aplicabilidad de los óxidos de manganeso (IV) en su forma de tamiz molecular criptomelana (K-OMS2) para distintas reacciones químicas en el marco de la catálisis heterogénea. Para ello, la tesis doctoral se divide en dos partes.

La primera parte consiste en el estudio del óxido K-OMS2 y derivados como catalizadores en distintas reacciones químicas. En todos los casos se llevará a cabo la optimización de las propiedades del catalizador y de las condiciones de reacción. Además, se dilucidará el mecanismo de reacción y se estudiará la estabilidad y reusabilidad del catalizador. Los objetivos de esta primera parte se resumen en los siguientes apartados:

a) En primer lugar, se estudiará la aplicación del óxido K-OMS2 como catalizador en la reacción de carboesterificación de alquenos con anhídrido acético para sintetizar productos de alto valor añadido como son las γ -lactonas. El objetivo específico de este capítulo es demostrar la posibilidad de realizar dicha reacción empleando un catalizador heterogéneo basado en óxido de cobre soportado sobre K-OMS2.

A partir de los resultados catalíticos obtenidos se dilucidará el mecanismo de reacción y se determinará la influencia del cobre en la red de K-OMS2.

b) En segundo lugar, se estudiará la modificación de la estructura original del óxido K-OMS2 mediante la incorporación de cationes Ru^{3+} en la estructura de la criptomelana mediante un proceso de sustitución isomórfica. En este caso se confirmará la incorporación satisfactoria del catión en la estructura y se estudiará la influencia del dopaje con Ru^{3+} en las propiedades físico químicas del catalizador empleando diferentes técnicas de caracterización convencionales (*i.e.* difracción de rayos X, microscopía electrónica, espectroscopia Raman, IR, UV – visible...) Paralelamente se estudiará su actividad catalítica en la reacción oxidación de alcoholes a aldehídos con objeto de estudiar la influencia del dopaje en su actividad. Igual que en el caso anterior también se dilucidará el

mecanismo de reacción y se estudiará la estabilidad y reusabilidad del catalizador.

En una segunda parte de la tesis doctoral se llevará a cabo un estudio electroquímico y otro segundo estudio de EPR de los materiales K-OMS2 y derivados obtenidos.

c) En primer lugar, se estudiarán los procesos de *spillover* de los átomos de oxígeno de la red del óxido K-OMS2 que sirven para describir el comportamiento de este material en una gran variedad de reacciones, pero especialmente en aquellas que involucran una etapa de oxidación. Para demostrar la existencia de tal efecto se recurrirá al uso de técnicas electroquímicas, en concreto de la voltametría cíclica de partículas inmovilizadas (VIMP) lo que va a permitir describir el fenómeno de *spillover* en términos termodinámicos.

d) Por otra parte, se llevará a cabo un estudio del óxido K-OMS2 y su dopaje con distintos cationes activos magnéticamente (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} y Ru^{3+}) mediante la técnica de resonancia paramagnética electrónica (EPR). Indirectamente, a partir de las medidas de EPR, se estudiará el comportamiento magnético de los materiales y la influencia que tiene la localización del dopaje (a nivel estructural o a nivel superficial) en su comportamiento magnético.

Capítulo 3

Materiales y métodos

3.1 General

Los reactivos químicos que se han empleado en esta tesis doctoral han sido obtenidos generalmente de casas comerciales (reactivos de partida, disolventes y catalizadores) y han sido utilizados sin llevar a cabo previamente ningún proceso de purificación adicional a menos que se indique lo contrario.

3.2 Procedimientos experimentales

3.2.1 Síntesis de catalizadores

Síntesis de catalizadores de óxido de manganeso (IV) puros: K – OMS2 y OL – Na

Para la síntesis del material K – OMS – 2 (criptomelana) se ha seguido el proceso descrito en la bibliografía [1] que consiste en la disolución de 4,4 g (26 mmoles) de sulfato de manganeso(II) hidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en 15 mL de agua Milli Q y la acidificación de la solución con 1,2 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3 , 68 – 70%). Posteriormente, se le añade gota a gota a esta disolución otra de 2,47g (16 mmoles) de permanganato de potasio (KMnO_4) disueltos en 40mL de agua MilliQ. La solución resultante se somete a reflujo a 100°C durante 24 horas. Posteriormente, se filtra y se lava con agua Milli Q varias veces hasta que las aguas de filtrado tengan un pH 6 – 7. El sólido se seca a 100°C en la estufa durante 12 horas. Se obtiene un sólido negro y blando.

Para la síntesis de la birnessita (OL – Na) se ha modificado ligeramente el procedimiento descrito en la bibliografía [2]. 1,69g (10 mmoles) de sulfato de manganeso (II) se disuelven en 20mL de agua Milli Q. Se le añade a esta disolución – gota a gota y bajo una agitación vigorosa – 30mL de NaOH 6M, para así formar el hidróxido de manganeso (II), $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Después de estar 15 minutos agitando vigorosamente, se le añaden durante 30 minutos 1,89g (7 mmoles) de persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Una vez finalizada la adición se mantiene la agitación durante 30 minutos más. El sólido resultante se filtra y se lava varias veces con agua MilliQ hasta que

las aguas de filtrado tengan un pH 6 – 7. El sólido se seca a 100°C en la estufa durante 12 horas. Se obtiene un sólido marrón oscuro y blando.

Síntesis de catalizadores de K – OMS2 y OL – Na dopados con cobre superficialmente

Para el dopaje superficial de los materiales K – OMS2 y OL – Na con cobre(II) se ha seguido el procedimiento descrito en la bibliografía [3] con alguna modificación. Se disuelve la pertinente cantidad de nitrato de cobre(II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en 10mL de agua Milli Q. Posteriormente se le añade la cantidad de óxido de manganeso(IV) requerida. El sólido resultante se sumerge en un baño de ultrasonidos durante 3h de forma continuada y se somete a una agitación vigorosa durante 20 hora. Finalmente, se rotavapora el sistema hasta sequedad durante 2h a presión reducida y a 80°C. El sólido negro se seca en la estufa a 100°C durante 5 horas. Para obtener la forma de óxido de cobre (CuO_x) el sólido se calcina a 350°C durante 2 horas en flujo de aire con una rampa de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. El sólido obtenido es blando y de color marrón.

El dopaje del sistema de OL – Na con cobre, se realiza también mediante el proceso de intercambio iónico que consiste en tratar el OL – Na con una solución concentrada de nitrato de cobre(II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Se ha comprobado experimentalmente que para una solución concentrada 1M se logra intercambiar todos los cationes de sodio por los de Cu(II), lográndose carga de metal de entre 2 – 5% en peso.

Síntesis de [Ru] – K – OMS – 2 y $\text{RuO}_x/\text{K-OMS2}$

Para sintetizar el catalizador de [Ru]-K-OMS-2 se disuelven 3,52g (14 mmoles) de sulfato de manganeso(II) monohidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en 12 mL de agua Mili Q acidificado con 1,2mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3 , 68 – 70%). A esta disolución se le añade una disolución de 2,29 g (15 mmoles) de permanganato de potasio (KMnO_4) en 40mL de agua Mili Q y otra disolución con la cantidad deseada de rutenio, a partir de la

sal precursora de cloruro de rutenio(III) hidratado, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La mezcla resultante se deja a reflujo durante 24h, se filtra y se lava varias veces hasta pH 7. A continuación el sólido resultante se seca en una estufa a 100°C durante 12 horas. El sólido obtenido es negro y blando.

El catalizador RuO_x (1% en peso de rutenio) / K-OMS-2 se sintetiza por impregnación a partir de una sal precursora de rutenio. Se incorporan 350 mg de K – OMS2 a una disolución de 25mL de agua Milli Q que contiene 8,76mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La suspensión resultante se agita vigorosamente durante 12 horas. Se filtra la suspensión, se lava varias veces con agua hasta pH 7 y el sólido resultante se seca en una estufa a 100°C durante 12 horas. A continuación, el sólido obtenido se calcina en aire a 500°C con una rampa de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ durante 6 horas. El sólido obtenido es negro y blando.

Síntesis de materiales K – OMS2 sustituidos isomórficamente con otros metales, [M] – K – OMS2 (M= Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} y Ni^{2+})

Para los otros materiales isomórficos, el procedimiento experimental que se ha seguido para su síntesis es el descrito en la bibliografía [4]. Las sales precursoras utilizadas para los materiales de cobalto, níquel y hierro han sido, el nitrato de cobalto(II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), el nitrato de níquel(II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y el nitrato de hierro(III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$); respectivamente.

Para obtener los materiales con un 2% en peso de metal se añadieron 240mg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 191mg de $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 219mg de $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 243mg of $\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, a la solución acuosa de las sales de manganeso precursoras. La mezcla resultante se deja a reflujo durante 24h, se filtra y se lava varias veces hasta pH 7. A continuación el sólido resultante se seca en una estufa a 100°C durante 12 horas. Los sólidos obtenidos presentan una tonalidad oscura.

Síntesis de K – OMS2 dopados superficialmente con otros metales, MO_x/ K – OMS2 (M= Cu²⁺, Co²⁺, Fe³⁺ y Ni²⁺)

Para los materiales dopados superficialmente el método de síntesis utilizado es la impregnación. El soporte K – OMS2 se añade a soluciones acuosas de nitrato de cobalto(II) hexahidratado (Co(NO₃)₂·6H₂O), de nitrato de níquel(II) hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) y de nitrato de hierro(III) nonahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O), respectivamente. La suspensión se agita durante 1 hora, y posteriormente se filtra y se lava con agua hasta que las aguas del filtrado tienen pH neutro. Los sólidos se secan a 100°C durante 12 horas. Previo a su uso, los sólidos se calcinan en aire a 400°C – 500°C, dependiendo del material, durante 6 horas con una rampa de calentamiento de 2°C·min⁻¹.

Síntesis óxidos de platino (PtO_x) soportados en K – OMS2

El procedimiento de síntesis consiste en una impregnación con una sal precursora de platino. Se ha preparado una solución de 25mL de agua Milli Q con 6,6mg (0,02 mmoles) de ácido cloroplatínico hidratado (H₂PtCl₆·6H₂O). Bajo agitación vigorosa se ha añadido el soporte de K – OMS – 2 (249mg). La suspensión se deja en agitación constante durante 1 hora. Posteriormente, la suspensión se filtra y el sólido es lavado con agua MilliQ hasta pH neutro. El sólido se seca a 100°C durante 8 horas. Previo a su uso, el material se calcina en aire a 400°C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 2°C·min⁻¹. El sólido obtenido presenta un color marrón.

Síntesis óxidos de rutenio (RuO_x) soportados en Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂

Estos catalizadores fueron sintetizados por el método de impregnación [5]. Se prepara una disolución acuosa en agua Milli Q de cloruro de rutenio(III) hidratado (RuCl₃·xH₂O) en la que posteriormente se añade la cantidad requerida de soporte (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂). La suspensión se agita vigorosamente durante 1 hora. Posteriormente, la suspensión se filtra y el

sólido es lavado con agua Milli Q hasta pH neutro. Los sólidos son secados a 100°C durante 8 horas. Previo a su uso, los materiales se calcinan en aire a 500°C durante 6 horas con una rampa de calentamiento de 2°C·min⁻¹. Los sólidos obtenidos con los distintos soportes son negros.

Síntesis de catalizadores de Mn₂O₃ y Mn₂O₃ (0,5%, 1,0% y 3,0% en peso de Cu)

La síntesis de Mn₂O₃ se llevó a cabo disolviendo 6,41g (25 mmoles) de nitrato de manganeso hidratado (Mn(NO₃)₂·xH₂O) en 50mL de agua Milli Q. A continuación, se ajustó el pH a 8 mediante una disolución 0,5M de Na₂CO₃, formándose un precipitado. La mezcla resultante se envejeció por tratamiento a 25°C durante 1 hora. El precipitado resultante fue filtrado, lavado varias veces con agua destilada y secado a 120°C durante toda la noche. El sólido obtenido fue calcinado en aire a 600°C (rampa de calcinación de 5°C·min⁻¹) durante 4 horas.

El proceso es el mismo para los materiales dopados con cobre. En este caso, según la cantidad deseada de cobre que quiere incorporarse, se le añade a la solución inicial de nitrato de manganeso la cantidad correspondiente de nitrato de cobre(II) hidratado (Cu(NO₃)₂·2,5 H₂O).

Síntesis de catalizadores de MnO_x y MnO_x (0,5%, 1,0% y 3,0% en peso de Cu)

La síntesis de MnO_x se llevó a cabo disolviendo 6,41g (25 mmoles) de nitrato de manganeso hexahidratado (Mn(NO₃)₂·6H₂O) en 50mL de agua MilliQ. A continuación, se ajustó el pH a 8 mediante una disolución 0,5M de Na₂CO₃, formándose un precipitado. La mezcla resultante se envejeció por tratamiento a 298K durante 1 hora. El precipitado resultante fue filtrado, lavado varias veces con agua destilada y secado a 120°C durante toda la noche. El sólido obtenido fue calcinado en aire a 350°C (rampa de calcinación de 5°C·min⁻¹) durante 4 horas.

El proceso es el mismo para los materiales dopados con cobre. En este caso, según la cantidad deseada de cobre que quiere incorporarse, se le añade a la solución inicial de nitrato de manganeso la cantidad correspondiente de nitrato de cobre(II) hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$).

Síntesis de catalizadores de CuO_x (1,7%)/ Al_2O_3 , CuO_x (1,8%)/ ZrO_2 y CuO_x (1,8%)/ MgO

68mg de nitrato de cobre(II) trihidratada ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) fue disuelta en 20mL de agua MilliQ. Después 1g de soporte (Al_2O_3 , ZrO_2 o MgO), previamente calcinado a 450°C bajo atmosfera de nitrógeno durante 5,5 horas con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, es añadido a la solución de la sal precursora y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. Se elimina el disolvente a presión reducida y el sólido resultante se seca a 120°C durante 12 horas. Antes de cada uso, el sólido se calcina a 450°C en un flujo de aire durante 6 horas (rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$) para formar el óxido, CuO_x .

Síntesis de catalizadores de CuO_x (1,7%), Mg, Al.

18,24g (71 mmoles) de nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$); 9,29g (25 mmoles) de nitrato de aluminio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) y 0,25g (1 mmoles) de nitrato de cobre nonahidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) fueron disueltos en 100 mL en agua MilliQ. Después, 100mL de solución acuosa que contiene 5,95g (149 mmoles) de NaOH y 7,07g (67 mmoles) de Na_2CO_3 son añadidos lentamente ($1\text{mL}/\text{min}$) bajo agitación vigorosa. Se forma un precipitado que se deja envejecer durante 18 horas a 60°C . El sólido es seguidamente filtrado y lavado varias veces hasta que las aguas de filtrado tengan un pH neutro. El sólido resultante se seca a 60°C durante 12 horas. Previo a su uso, el sólido es calcinado a 600°C en aire durante 8 horas con una rampa de calentamiento $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

3.2.2 Estudios catalíticos

Estudios catalíticos y de reuso para la carboesterificación de estireno para la obtención de γ - butirolactona catalizada por Cu/K-OMS2:

Para llevar a cabo la reacción catalítica se añadieron 0,25mmoles de estireno, 0,05mmoles de bromuro de litio (LiBr), 0,25mmoles de acetato de sodio (NaOAc), el catalizador (15 – 30mg) y 1mL de anhídrido acético (Ac_2O) en un reactor provisto de agitación magnética y utilizando *n* – dodecano como patrón externo. La reacción se llevó a cabo a 120°C y con aire a presión atmosférica. La reacción se siguió a intervalos regulares de tiempo por cromatografía de gases (CG) empleando una columna capilar HP – 5 (5% fenilmetilsiloxano, 30 m x 320 μm x 0,25 μm). Los productos fueron identificados mediante espectrometría de masas acoplado al CG (CG-EM). Para llevar a cabo el reuso, el catalizador se separó por filtración y se lavó con 2-propanol (6x2mL). Luego, el sólido se secó durante 5 horas a vacío, calcinándose posteriormente a 400°C durante tres horas y media en presencia de aire.

Para el estudio de lixiviado, el catalizador es retirado en el momento de máxima actividad por filtración y se sigue la actividad del líquido remanente por cromatografía de gases.

Estudios catalíticos y de reuso para la oxidación de alcoholes a aldehídos con catalizadores de Ru – Mn:

La reacción se lleva a cabo en un reactor equipado con un manómetro y dotado de un sistema de extracción de muestras que permite realizar una monitorización a tiempos regulares. Se añaden en el reactor 0,3 mmoles de alcohol, 1mL de tolueno y la cantidad deseada de catalizador. El sistema se purga varias veces con oxígeno. La reacción se lleva a cabo a 110°C y a 5 bares O_2 . La reacción se monitoriza por cromatografía de gases (GC, HP-5 capillary column). Los productos se identifican por GC – MS.

Los estudios de recuperación y reuso se realizaron dejando enfriar el sistema, retirando el catalizador por filtración y calcinándolo en aire estático a 310°C durante 2 horas. Posteriormente el catalizador se utilizó en una nueva reacción.

Para el estudio de lixiviado, el catalizador es retirado en el momento de máxima actividad por filtración y se sigue la actividad del líquido remanente por cromatografía de gases.

3.3 Técnicas experimentales

Análisis químico por Plasma de Acoplamiento Inductivo acoplado a Espectroscopia de Emisión (ICP-OES)

Permite analizar simultáneamente varios elementos químicos con un nivel de sensibilidad 1 – 10 ppm o ppb. La muestra es inyectada en un plasma de acoplamiento inductivo donde se ioniza. Los iones generados emiten radiación a distintas longitudes de onda que son características de cada elemento, y con una intensidad directamente proporcional a la concentración de dicho elemento.

La composición metálica de los catalizadores se determinó por ICP - OES en un equipo Varian 715-ES. Las muestras sólidas en polvo (aproximadamente 15 – 30 mg) se disgregaron generalmente en una mezcla de HNO₃/HF/HCl de proporciones volumétricas 1:1:3.

Para muestras sólidas con materia orgánica adsorbida en la superficie, la mezcla usada para la disgregación fue HNO₃/HCl (con una proporción volumétrica 1:3) donde se le añade progresivamente hasta la disgregación completa de la muestra una solución acuosa H₂O₂/H₂SO₄ con una proporción volumétrica 3:1

En todos los casos, la recta de calibrado se adecuó a la concentración aproximada prevista de analito y se determinó utilizando disoluciones estándar (de la casa comercial *Aldrich*).

Difracción de rayos X en polvo (XRPD)

Los análisis de difracción de rayos X (XRPD) en polvo tienen como finalidad identificar las fases cristalinas del sólido. Dado que en este trabajo la mayor parte de los materiales utilizados presenta un patrón de difracción característico, esta técnica permite contrastar las estructuras cristalinas sintetizadas. También se utiliza para obtener información morfológica y calcular, de forma aproximada, los tamaños de cristal.

En general, las medidas fueron realizadas en geometría de Bragg-Brentano empleando un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se usó radiación de rayos X de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0,5$), y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro fue de 200 mm, y se utilizó una rendija de divergencia variable con un área de muestra irradiada de 2,5 mm. El rango de medida fue de $2,0^\circ$ a $90,0^\circ$ (2θ), con un paso de $0,040^\circ$ (2θ) y un tiempo de medida de 35 segundos por paso. La medida se realizó a 25°C , rotando la muestra durante la misma a 0,5 revoluciones por segundo.

Para el caso de medidas tipo Rietveld del **capítulo 5**, las medidas se realizaron en geometría de Bragg-Brentano empleando un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se usó radiación de rayos X de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0,5$), y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro fue de 200 mm, y se utilizó una rendija de divergencia fija con una apertura de $1/8^\circ$. El rango de medida fue de $3,5^\circ$ a $100,0^\circ$ (2θ), con un paso de $0,020^\circ$ (2θ) y un tiempo de medida de 200 segundos por paso. La medida se realizó a 25°C , rotando la muestra durante la misma a 0,5 revoluciones por segundo.

El análisis de difracción de rayos X es un método no destructivo que se basa en la dispersión elástica de los rayos X (intensos y de corta longitud de onda) provocada por los átomos dispuestos en los planos cristalográficos. Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de

un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie.

En 1912, el físico británico William Lawrence Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como muestra la **Figura 1**. Un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en los puntos **P** y **Q**. Para el caso en que $AQ + QB = n\lambda$, donde n es un número entero, la radiación dispersada puede decirse que está en fase PB y el cristal puede reflejar la radiación. Como $AQ = QB = d \sin \theta$ (donde d es la distancia interplanar del cristal), esto implica que cuando los rayos inciden formando un ángulo θ con el plano cristalográfico, se producirá una interferencia constructiva de la radiación incidente que podrá expresarse como:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{ec.1})$$

Esta expresión se conoce como ley de Bragg.

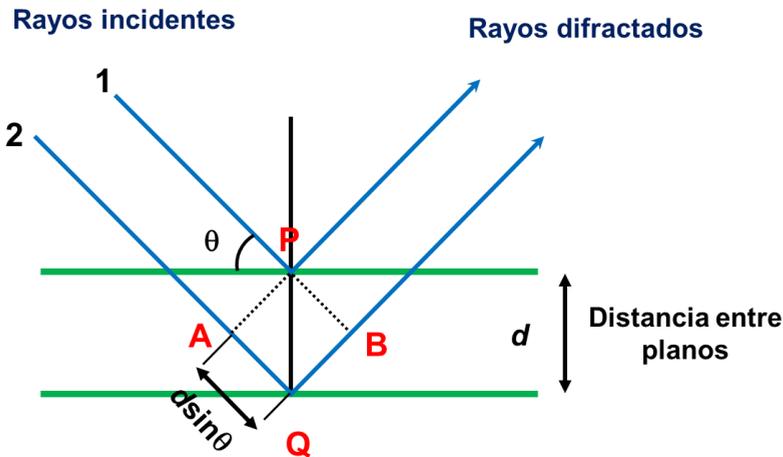


Figura 1: Difracción de rayos X producida por un cristal.

Desde un punto de vista microestructural, puede predecirse el tamaño medio de cristal a partir de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{ec. 2})$$

donde D es el tamaño medio de cristal, λ la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de difracción del pico asociado al plano cristalográfico correspondiente y β es el ancho medio de banda en la mitad de la intensidad del pico una vez eliminado el fondo asociado a la contribución del instrumento.

Análisis termogravimétrico (ATG – DSC)

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma. El análisis termogravimétrico se ha utilizado para estudiar las reacciones de descomposición y de oxidación. También se ha utilizado para estudiar los sólidos de después de reacción, para así poder cuantificar la cantidad de materia orgánica depositada sobre la superficie del catalizador [6].

El análisis se ha realizado en un equipo Netzsch STA 449 F3 Jupiter, empleando aproximadamente 10 mg que se depositan en un crisol de óxido de aluminio. Éste se calienta desde 25°C hasta 700°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en la atmósfera de análisis deseada (aire o nitrógeno).

Técnicas de temperatura programada:

En este apartado se incluyen todos aquellos procesos de reducción y desorción que se estudian mediante técnicas de temperatura programada. Para ello, la muestra se somete a una rampa térmica bajo una determinada atmosfera. Durante el calentamiento controlado se monitoriza la formación de aquellas especies que se forman o que son emitidas debido a los procesos que tienen lugar en la muestra. En esta tesis se ha utilizado la reducción (TPR) y la desorción (TPD) a temperatura programada.

- *Reducción a temperatura programa (H_2 – TPR)*

El comportamiento de reducción de determinados materiales se determinó por H_2 -TPR.

Para realizar estas medidas se ha utilizado un equipo Micromeritics Autochem 2910 acoplado a un detector de conductividad térmica (TCD) que registra el consumo de hidrógeno y que previamente es calibrado utilizando la reducción del CuO como referencia.

Entre 20 – 40 mg de muestra (en la granulometría 0,4 – 0,6 mm) se depositaron en un tubo de cuarzo y se expusieron a una corriente de hidrógeno / argón al 10% de hidrógeno (10% H_2 /Ar) a un flujo constante de 50 mL/min. Las medidas se llevaron a cabo en un rango de temperaturas de hasta 600°C con una rampa de 5°C·min⁻¹. Todas las muestras son previamente tratadas durante 30 minutos bajo una atmosfera de argón a 105°C con el propósito de limpiar la capa superficial.

Esta técnica se ha utilizado para identificar a partir de las bandas, las temperaturas de reducción de las especies catiónicas presentes en el material y, del mismo modo, para comparar la reductibilidad de cada uno de los materiales.

3.5.2 Desorción a temperatura programada (TPD)

La técnica se ha utilizado para identificar y monitorizar las especies que se desorben por efecto térmico.

Para realizar estas medidas se ha utilizado un equipo Micromeritics Autochem II 2920. Entre 40 - 50mg de sólido (en la granulometría 0,4 – 0,6mm) se depositaron en un tubo de cuarzo, y fueron pretratadas durante 30 minutos bajo una atmosfera de argón a 105°C para eliminar el aire adsorbido.

Seguidamente, empieza el proceso de desorción a temperatura controlada hasta 800°C y con una rampa de temperatura 10°C·min⁻¹ bajo una atmosfera inerte de helio (He). La desorción se monitoriza mediante un detector de conductividad térmica (TCD) y un espectrómetro de masas (MS, OmniStar Bazers Instruments) simultáneamente.

Esta técnica se ha utilizado en este trabajo para identificar los rangos de temperatura de desorción de las moléculas de agua (H₂O) y de oxígeno (O₂) en los materiales tipo K – OMS2. De esta forma, se ha podido estudiar su la estabilidad, así como la influencia que ejercen en ella los elementos dopantes.

Espectroscopia UV – visible:

La radiación ultravioleta – visible (UV-visible) comprende la región del espectro electromagnético entre 180 – 780nm. La espectroscopia UV – visible de sólidos permite obtener información acerca del estado de oxidación y de la coordinación de los centros metálicas que lo constituyen. En esta tesis se han utilizado:

- *Espectroscopia de reflectancia difusa*

Los espectros UV-vis de reflectancia difusa se obtuvieron en un equipo Cary 5 de Varian equipado con una célula “Praying Mantis” de Harrick, empleando BaSO₄ como referencia para la reflectancia.

- *Espectroscopia en disolución*

Los espectros de absorbancia de UV – visible fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro Cary 50 Bio. Para realizar las medidas se utilizaron celdas de cuarzo de 1cm de camino óptico. Las muestras se prepararon

siguiente el procedimiento establecido en la bibliografía [7]. Se prepara una suspensión acuosa (agua MilliQ) del sólido mediante dispersión ultrasónica. Se toma una alícuota de dicha suspensión y se diluye en agua MilliQ para obtener concentraciones en el rango 0,19 – 0,06 g/L. Se comprueba la reproducibilidad de los resultados a lo largo del tiempo para de esta forma descartar posibles dinámicas de sedimentación.

La energía de *band gap* (E_g) se calcula mediante la ecuación de Kubelka – Munk [8].

Espectroscopia láser – Raman

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada – inelásticamente – en un cierto ángulo. El descubrimiento del fundamento físico de la técnica, le valió al físico hindú Chandrasekhara Venkata Raman el Premio Nobel de Física en 1931. Descubrió que la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de la del haz incidente. Estos desplazamientos están estrechamente relacionados con la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión. La información obtenida se refiere a los estados vibracionales y rotacionales de los sólidos analizados, así como de los modos de vibración normales [6] de la muestra. Una de las grandes ventajas que ofrece la espectroscopia Raman respecto a la infrarroja es, por ejemplo, el hecho que el agua no produce interferencias y, por tanto, es posible obtener los espectros Raman de disoluciones acuosas.

En esta tesis doctoral las medidas se llevaron a cabo mediante un equipo Renishaw Raman equipado con un detector CCD, a temperatura ambiente y con una radiación láser monocromática de 785 nm. El espectrómetro se calibra con una lámina delgada de silicio.

Espectroscopia FT – IR:

La técnica de espectroscopia de infra-rojo de transformada de Fourier (FTIR) permite obtener información estructural sobre los materiales analizados. Este método permite acumular muchos espectros en un rango de tiempo muy corto. Esta se obtiene a través de la absorción de radiación IR ($\lambda=105 - 750\text{nm}$) que da lugar a transiciones energéticas en ciertos niveles vibracionales entre los enlaces químicos.

Para que haya una absorción de energía y un cambio en el estado vibracional. La vibración debe provocar un momento dipolar oscilante en la molécula. Las distintas formas de vibrar de una molécula pueden representar los llamados modos normales de vibración: deformación de enlace (*bending*) y de tensión (*stretching*). El número de átomos de una molécula N es la que determina el número máximo de modos normales de vibración: $3N - 6$ por moléculas no lineales y $3N - 5$ por moléculas lineales. La simetría de modo normal de vibración la determina la actividad.

Para registrar un espectro, una pequeña cantidad de sólido se diluye en bromuro de potasio (KBr) para posteriormente formar una pastilla. Los experimentos de espectroscopia infrarroja (FTIR) se llevaron a cabo en un espectrómetro Thermo Nicolet iS10.

Microscopia electrónica

Es una técnica versátil que permite en que un rayo primario de electrones interacciona con la muestra, dando a lugar a una gran multitud de señales que pueden ser analizadas y extraer distintos tipos de información (**Figura 2**).

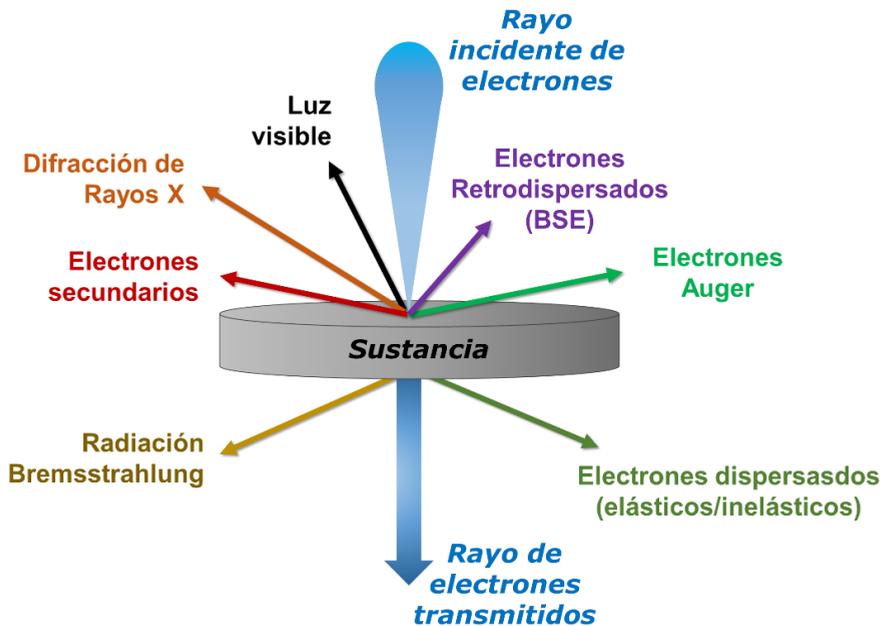


Figura 2: Esquema de las distintas señales que se originan cuando un rayo de electrones incide sobre una muestra.

Cuando un rayo de electrones acelerados incide sobre la superficie de un material, los electrones pueden ser generalmente en gran parte transmitidos y dispersados por el material. En el modo de trabajo TEM (Transmission Electron Microscopy) los electrones utilizados para crear la imagen sobre una pantalla fluorescente o de un dispositivo de carga acoplada (CCD) son los difractados y los transmitidos.

El barrido en modo de transmisión (STEM) permite el análisis de largas áreas de muestra lo que combinado con el análisis de los electrones dispersados permite conocer la composición de extensas zonas del material

(mapas composicionales). La información obtenida a partir del análisis XEDS se extrae de aquellos electrones que interaccionan inelásticamente con la materia y por lo tanto donde existe un intercambio de energía entre las partes. Esto permite tener información sobre la naturaleza de los núcleos. A este fenómeno también pueden acompañarle tanto la emisión de rayos X como de electrones Auger (**Figura 2**)

- *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

Esta técnica se basa en la detección de los electrones secundarios y retrodispersados (**Figura 2**) generados después de que un rayo de electrones de alta potencia y guiado por un campo eléctrico incida sobre la muestra a analizar.

La microscopía electrónica de barrido se emplea para determinar la distribución de forma y la morfología de los materiales. Se puede utilizar para determinar impurezas o distintas fases. La señal de los electrones secundarios y retrodispersados permite visualizar una imagen directa de la zona enfocada, con una resolución de unos 5-15 nm.

Las micrografías se realizaron en un microscopio JEOL JSM6300 provisto de un sistema de microanálisis por energía dispersiva OXFORD INSTRUMENTS LINK – ISIS. El método de preparación consiste en dispersar la muestra sobre cinta adhesiva de doble cara adherida al portamuestras, para asegurar un fino recubrimiento, y posteriormente metalizar la superficie con una fina capa de oro para el examen morfológico.

- *Microscopía electrónica de transmisión (TEM y HRTEM)*

La técnica de TEM (Transmission Electron Microscopy) genera una imagen de contraste, de resolución a escala nanométrica, a partir de los electrones transmitidos a través de la muestra que se sitúa como una delgada capa fina que es atravesada por un haz de electrones acelerados (**Figura 2**). En este trabajo se ha utilizado para comprobar la morfología y el tamaño de los materiales de óxido de manganeso(IV). En algunos casos,

esta técnica se complementa con espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) para así poder obtener mapas composicionales de las regiones seleccionadas del material, previo registro de la imagen de la zona interesada.

La variedad de alta resolución (HR – TEM) se activa para estudiar los planos cristalinos de los materiales de óxido de manganeso(IV).

Las muestras se prepararon por suspensión de una punta de espátula de sólido en 2mL de 1,1 – dicloroetileno (CH_2Cl_2) y su tratamiento en ultrasonidos durante un minuto y medio. Posteriormente, se extrajo una gota de la misma que se deposita cuidadosamente sobre una rejilla de cobre o níquel (300 mesh) recubierta por una capa agujereada de carbono (holey carbon film). El dispositivo utilizado para este tipo de medidas fue un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo JEOL JEM 2100F que opera a 200 kV y está equipado con un detector de electrones a alto ángulo en campo oscuro (HAADF, de sus siglas en inglés High Angle Annular Dark Field). El HAADF-STEM permite obtener imágenes del material sensibles a la composición. Micrografías STEM tanto en campo claro como oscuro han sido tomadas durante las investigaciones.

Un detector X – Max 80 (Oxford Instrument) acoplado al equipo ha sido utilizado para los análisis XEDS.

Espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectrometría fotoelectrónica de rayos X se utiliza para estudiar la naturaleza química de la superficie, tanto a nivel cualitativo como cuantitativo. Es una técnica no destructiva y que tienen una capacidad de penetración de hasta 6nm.

Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico que le valió el premio Nobel de Física en 1921 al físico alemán Albert Einstein: “cuando una sustancia es irradiada con rayos – X emite fotoelectrones”. Posteriormente, el físico sueco Kai Manne Börje Siegbahn fue galardonado con el Premio Nobel de Física (1981) por el uso de la fotoemisión como herramienta de análisis

composicional (**Figura 3**), es decir, el análisis de la naturaleza de los fotoelectrones emitidos permitía dilucidar la composición de las capas más externas del material.

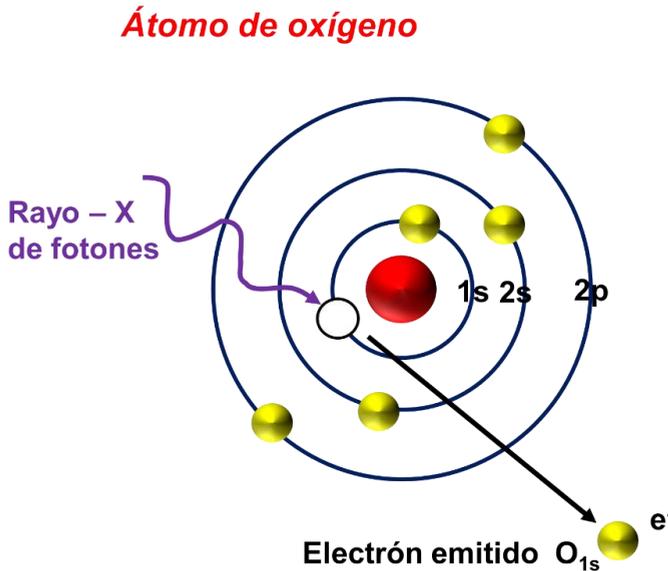


Figura 3: Esquema del efecto fotoeléctrico sobre un átomo de oxígeno

La irradiación de la muestra se hace mediante una fuente de rayos X. Cuando esta radiación incide sobre la muestra, provoca la excitación de los electrones de los niveles interno de la muestra hacia un nivel energético superior al nivel de Fermi (E_F). La energía necesaria para promocionar un electrón de un nivel interno a E_F se define como energía de enlace (E_b) y que es característica de cada elemento de la tabla periódica. Este valor puede obtenerse a partir de la medida de la energía cinética (E_k) de los fotoelectrones emitidos a partir de la ecuación:

$$E_b = h\nu - E_k - \phi \tag{ec.3}$$

donde E_b es la energía de enlace de los electrones emitidos, $h\nu$ es la energía de los fotones de rayos X, E_k es la energía cinética de los fotoelectrones

emitidos y ϕ es la función de trabajo del espectroscopio, la cual es función, entre otras variables, del nivel de vacío en la cámara de análisis.

En los espectros de XPS se registra la señal recogida en un analizador en función de la energía de enlace (E_k) para los electrones emitidos. Por un lado, los espectros de XPS permiten obtener información cuantitativa de la composición superficial de la muestra y, por otro lado, la energía de enlace (E_b) es una función del estado de oxidación del átomo del que son emitidos los electrones.

Los espectros de XPS se obtuvieron en un equipo SPECS equipado con un detector 9 Phoibos 150 MCD (Magnetic Circular Dichroism), empleando radiación monocromática de la línea $K\alpha$ -Mg (1253,6 eV) o $K\alpha$ -Al (1486,6 eV), manteniendo una energía de paso constante en el analizador de 30 eV, una potencia de rayos X de 100 W y una presión de trabajo de 10^{-9} mbar. Durante el procesado de los datos, los valores de energías de enlace (BE) se referenciaron al pico C1s (284,5 eV) SPECS. El tratamiento de datos se ha hecho con el software CASAXPS.

Adsorción de nitrógeno y de dióxido de carbono

La adsorción es el proceso en que las moléculas de un gas son retenidas en la superficie de un sólido. El sistema está constituido por el adsorbente – el sólido – y el gas retenido es el adsorbato.

Para la interpretación de las isoterma de adsorción – desorción se tienen en cuenta las propiedades geométricas del adsorbato y la modelización matemática de los fenómenos superficiales que determinan la termodinámica de los procesos de adsorción y desorción [9]. A partir de ahí, se puede obtener información acerca de la superficie específica, el diámetro de los poros y el volumen de poro del sólido [9].

El modelo más ampliamente utilizado – aún con sus limitaciones – para obtener valores de área es el método Brunauer – Emmett – Teller. Los resultados experimentales se ajustan a la ecuación lineal:

$$\frac{p/p_o}{n(1 - p/p_o)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p/p_o) \quad (\text{ec.4})$$

Donde n es la cantidad específica de gas adsorbida en un valor concreto de p/p_o y n_m es la capacidad específica de la monocapa.

C es un parámetro que dependen exponencialmente de la energía de la monocapa de adsorción.

Posteriormente, mediante una regresión lineal se obtiene la capacidad de monocapa n_m (moles de adsorbato en la monocapa) en el rango $p/p_o = 0,05 - 0,25$. Finalmente, el área superficial se calcula por:

$$S_{\text{BET}} = n_m N_A \sigma \quad (\text{ec.5})$$

Donde n_m son los moles de nitrógeno en la monocapa, N_A es la constante de Avogadro y σ es la sección transversal del área que depende del gas.

El volumen de microporo se obtuvo a partir del gráfico t -plot (curva t plot) empleando el espesor estadístico de adsorbato de Harkins-Jura. La distribución de diámetro de poro, así como el diámetro medio de poro se obtuvieron mediante el modelo Barret-Joyner-Halenda (B.J.H.) aplicado sobre la rama de adsorción de la isoterma, salvo que se indique lo contrario.

En esta tesis doctoral, este modelo matemático se emplea para la medición de isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno (N_2) a su temperatura de ebullición, -196°C (77 K).

Estas medidas fueron realizadas en un equipo Micromeritics ASAP 2000. Entre 100 – 150 mg de muestra son desgasificadas durante 12 horas a temperatura ambiente y a presión reducida. Los experimentos se registraron entre los valores de presión relativo (p/p_o) de 0 a 1, a 77 K.

Por otra parte, alguna de las medidas de área de los óxidos de manganeso (IV) se ha realizado con dióxido de carbono (CO_2) a 273 K. Esto se debe a que, debido al tamaño de los microporos, es decir, de los túneles; es

mejor utilizar moléculas de CO₂ que presentan una mejor difusión y también apilamiento para medir los valores de área [10]. La obtención de los valores de área y la distribución de poro se ha hecho mediante el modelo Dubinin–Radushkevich [11].

En esta tesis doctoral, este modelo matemático se emplea para la medición de isothermas de adsorción/desorción de dióxido de carbono (CO₂) a su temperatura de ebullición, 0°C.

Estas medidas fueron realizadas en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Entre 80 - 100mg de muestra son desgasificadas durante 12 horas a temperatura ambiente y a presión reducida.

Voltamperometría cíclica de partículas inmovilizada (VIMP):

La voltamperometría de micropartículas inmovilizadas (VIMP) se basa en el registro de una respuesta voltamperométrica tras la transferencia mecánica de un depósito sólido microparticulado sobre la superficie de un electrodo inerte en contacto con un electrolito y da información de la composición química y mineralógica del material sólido inmovilizado [12–15].

El electrodo de trabajo suele modificarse mediante el recubrimiento parcial de su superficie con una serie de partículas del material a estudiar. Esto origina un sistema de tres fases en contacto entre sí “three phase junction”. Este sistema está constituido por la superficie del electrodo de trabajo directamente expuesta, las partículas que modifican dicho electrodo y el electrolito utilizado. De esta forma puede considerarse que el proceso que se origina en este punto repercute en toda la partícula sólida [14,16].

En este sistema trifásico tienen lugar dos tipos de transferencia de naturaleza diversa que se dan a la vez:

a) Transferencia electrónica: se da entre el depósito de micropartículas y el electrodo de trabajo

b) Transferencia iónica: entre micropartículas y la disolución para así mantener la electroneutralidad de la fase de micropartículas.

El proceso de reducción electroquímica requiere la entrada de cationes procedentes del electrolito en la red cristalina del sólido depositado sobre el electrodo mientras que el proceso de oxidación electroquímica conlleva la entrada de aniones [14,16,17]. El transporte de carga eléctrica se produce mediante saltos electrónicos entre los centros redox del sólido inmovilizado mientras que la migración de iones tiene lugar en los huecos y canales del sólido [12,13,15,18].

En la **Figura 4** se esquematiza una celda voltamperométrica.

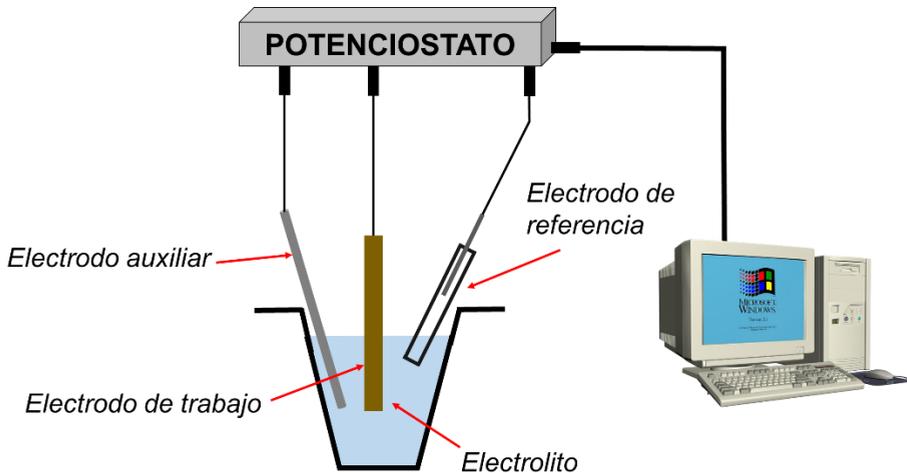


Figura 4: Esquema de una celda voltamperométrica. Adaptado de la referencia[18]

La mayor parte de la corriente pasa a través del electrodo de trabajo y el auxiliar; mientras que la que pasa por el de referencia es casi despreciable. El potencióstato mantiene el potencial del electrodo de trabajo constante con respecto al de referencia, mediante el ajuste de la corriente del electrodo auxiliar. Los electrodos de referencia típicos son de Ag/AgCl y calomelanos. La elección del electrolito depende de la naturaleza del compuesto estudiado y de los procesos que se llevan a cabo. En la mayoría

de los casos se trata de disoluciones acuosas. El principal requisito es que el compuesto estudiado sea insoluble en ese electrolito [13].

Los electrodos modificados suelen ser de grafito ya que son baratos, inertes y permiten la adherencia mecánica de las partículas de polvo sobre su superficie y fácil de limpiar, consistente en la eliminación de la capa superior del grafito mediante abrasión o corte [13,19].

La forma más sencilla de inmovilizar micropartículas sólidas sobre una mina de grafito consiste en depositar el microparticulado sobre un mortero de ágata o vidrio y frotar sobre él la superficie de un extremo de la barra del electrodo. La mayoría de partículas se quedan impregnadas en la superficie del electrodo mientras que otras se unen por adhesión. Los electrodos son reutilizables siempre que se lleve a cabo un proceso de limpieza adecuado después de cada medida que consiste en pulir el electrodo sobre papel de filtro.

La técnica voltamperométrica aplicada en la voltamperometría de micropartículas inmovilizadas es la voltamperometría cíclica. Esta es una variante de la de barrido lineal que opera con una señal de excitación triangular entre dos potenciales fijos (**Figura 5**).

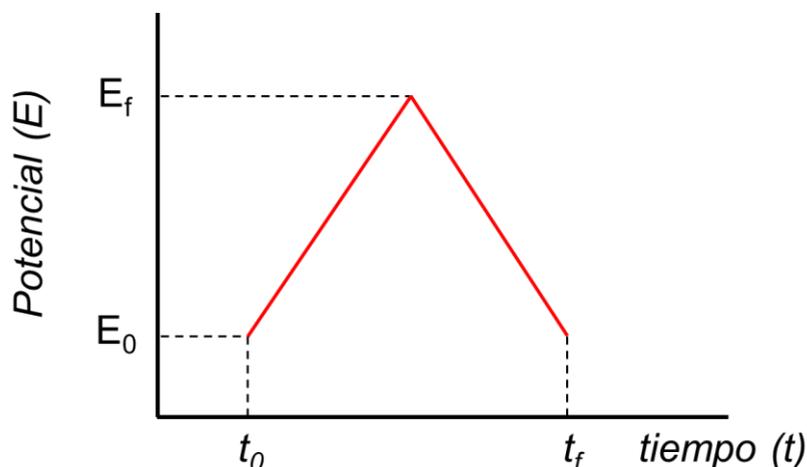


Figura 5: Perfil de potencial con el tiempo para una voltamperometría cíclica

La curva $I-V$ resultante recibe el nombre de voltamperograma cíclico. La medida puede hacer en un ciclo o varios. Permite obtener información sobre la influencia del electrolito en el proceso *redox* y de la localización de los potenciales anódicos y catódicos de las especies activas y así pueden ser identificadas. Estos picos característicos se originan por la formación de una capa de difusión cercana al electrodo. La posición de los picos anódicos (A) y catódicos (C); y su intensidad son los parámetros analíticos principales de la técnica.

Los experimentos electroquímicos de esta tesis doctoral se realizaron en un sistema donde el óxido de manganeso (IV) se depositó en forma de micropartículas sobre la superficie del electrodo de (Au) en contacto con una disolución acuosa 1,0 mol/L de hidróxido de sodio (NaOH). Esta disolución fue borboteada durante 10 minutos con argón (Ar).

La formación del depósito sobre la superficie del electrodo de oro se hizo mediante el goteo (drop – casting) y posterior evaporación a condiciones ambientales de 50 μ L de una suspensión del sólido a estudiar en etanol (1mg/mL). El electrodo fue previamente pulido con papel de polvo de vidrio y posteriormente enjuagado con agua y etanol, y finalmente sonicado en agua durante 10 minutos.

Las medidas voltamperométricas se realizaron en una celda electroquímica convencional utilizando electrodos de Au como como electrodos de trabajo (BAS MF 2012, A = 0,018 cm²), una malla de platino (Pt) como electrodo auxiliar, y un alambre de Pt como electrodo de pseudoreferencia y utilizando un potenciostato (CH Instrument, modelo CH I660). Los potenciales están referenciados a Ag/AgCl *via* la calibración de electrodos de pseudoreferencia por una solución 1,0mM de K₄Fe(CN)₆ en 0,10M KCl

Resonancia paramagnética electrónica (EPR)

Los principios básicos técnica se describe en el material suplementario del **Capítulo 7**.

En esta parte se describen exclusivamente los procesos que se llevaron a cabo para poder medir las muestras. Las medidas se realizaron en laboratorio de EPR del grupo de Resonancia Magnética del Dipartimento di Chimica – Università degli Studio di Torino (Italia).

Se utilizó un espectrómetro CW – EPR Bruker ESP 300E de banda X (9,5GHz). Los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente y a 77K empleando un baño de nitrógeno líquido. Los parámetros de medida fueron modificados dependiendo de las necesidades del análisis en concreto. El tratamiento de datos se hizo mediante el software especializado WINEPR.

Para poder realizar las medidas, las muestras se introducían en unas celdas especiales de cuarzo ultra puro, sin defectos y que podían acoplarse – mediante un sistema de bolas – a una línea de gases para poder trabajar en condiciones de alto vacío dinámico (10^{-5} mbar) o para el tratamiento con gases (**Figura 6**). Las juntas se sellaban con grasa especial para alto vacío (*Apiezon H*).

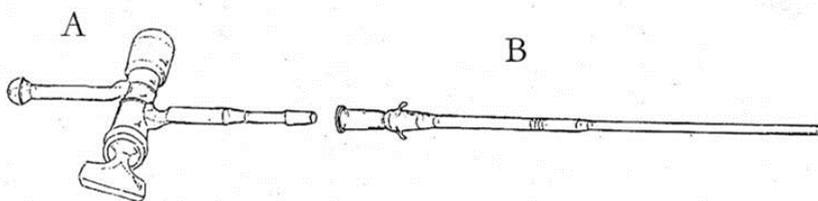


Figure 6: Celda de EPR donde la pieza A permite el acople con la línea de gases y B es la parte donde se introduce la muestra.

Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (CG – FID)

Esta técnica es la que se emplea para analizar los datos catalíticos de las reacciones químicas.

En cromatografía de gases (GC) la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte a través de una fase estacionaria que generalmente es un polímero soportado en el interior de la columna. Dependiendo de la naturaleza de la sustancia volatilizada ésta interacciona de forma distinta con la fase estacionaria de la columna. Este hecho provoca que cada componente “eluya” a un determinado tiempo, conocido como tiempo de retención. La comparación de dichos tiempos de retención con los presentados por patrones comerciales aislados permite la identificación de los compuestos.

Desde la perspectiva del análisis cuantitativo, la cromatografía de gases es importante para poder obtener información sobre la actividad catalítica. Esto permite estudiar la evolución en la formación y desaparición de las sustancias durante la reacción. Para ello es necesario el cálculo de un factor de respuesta, que permite relacionar el área de cada pico del cromatograma con la cantidad del compuesto en cuestión por comparación con la que presenta un patrón interno presente en la reacción que permanece inalterado durante el transcurso de la misma:

$$FR_{analito} = \frac{A_{analito} \cdot m_{patrón} \cdot FR_{patrón}}{m_{analito} \cdot A_{patrón}} \quad (\text{ec.6})$$

Donde el $FR_{analito}$ es el factor de respuesta del compuesto i ; $A_{analito}$ y $A_{patrón}$ es el área del analito y patrón, respectivamente. $m_{analito}$ y $m_{patrón}$ es la cantidad de analito y patrón, respectivamente. El factor de respuesta del patrón ($FR_{patrón}$) se asigna arbitrariamente el valor 1.

A partir de los datos obtenidos con esta técnica pueden calcularse los parámetros catalíticos como:

Conversión (C):

$$C (\%) = \frac{n_0 - n_t}{n_0} \cdot 100 \quad (\text{ec.7})$$

donde n_0 y n_t son los moles iniciales de reactivo y de reactivo a tiempo t de reacción, respectivamente.

Rendimiento (R):

$$R (\%) = \frac{n_{p,t}}{n_0} \cdot 100 \quad (\text{ec.8})$$

donde n_0 y $n_{p,t}$ son los moles iniciales de reactivo y de producto a tiempo t de reacción, respectivamente.

Selectividad (S):

$$S (\%) = \frac{n_{p,t}}{n_0 - n_t} \cdot 100 \quad (\text{ec.9})$$

donde n_0 y n_t son los moles iniciales de reactivo y de reactivo a tiempo t de reacción. La diferencia entre ambos son los moles convertidos. $n_{p,t}$ son los moles de producto a tiempo t de reacción.

Velocidad de reacción (r_0):

$$r_0 = \frac{\text{moles de producto}}{\text{unidad de tiempo}} \quad (\text{ec.10})$$

Otros parámetros que han sido utilizados para comparar la actividad de los catalizadores son el TON (*Turnover number*) y el TOF (*Turnover frequency*). El primero indica el número de moléculas de reactivo convertidos por centro catalítico y es adimensional; mientras que el TOF (tiene unidades de tiempo⁻¹) indica el número de ciclos catalíticos por centro catalítico y unidad de tiempo.

TON y TOF:

$$TON = \frac{\text{moles de sustrato convertidos}}{\text{moles de especie catalítica}}$$

$$TOF = \frac{TON}{\text{tiempo}} \quad (\text{ec.11})$$

(ec.12)

3.4. Referencias

- [1] R.N. De Guzman, Y.F. Shen, B.R. Shaw, S.L. Suib, C.L. O'Young, Role of cyclic voltammetry in characterizing solids: natural and synthetic manganese oxide octahedral molecular sieves, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1395–1400.
- [2] S. Ching, K.S. Krukowska, S.L. Suib, A new synthetic route to todorokite-type manganese oxides, *Inorganica Chim. Acta.* 294 (1999) 123–132.
- [3] J. Zhang, X. Meng, C. Yu, G. Chen, P. Zhao, Heterogeneous Cu/OMS-2 as an efficient catalyst for the synthesis of tetrasubstituted 1,4-enediones and 4H-pyrido[1,2-a]-pyrimidin-4-ones, *RSC Adv.* 5 (2015) 87221–87227.
- [4] C.K. King'ondeu, N. Opembe, C. Chen, K. Ngala, H. Huang, A. Iyer, H.F. Garcés, S.L. Suib, Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Multiple Framework Substitutions: A New Route to OMS-2 Particle Size and Morphology Control, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 312–323.
- [5] P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut, C.E. Scott, J. Goldwasser, A study of the ruthenium–alumina system, *Appl. Catal. A Gen.* 170 (1998) 307–314.
- [6] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, Ed. McGrawHill, 5a Edición, (2008).
- [7] T. Gao, M. Glerup, F. Krumeich, R. Nesper, H. Fjellvåg, P. Norby, Microstructures and Spectroscopic Properties of Cryptomelane-type Manganese Dioxide Nanofibers, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 13134–13140.
- [8] P.. M. Kubelka F., Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Zeitschrift Für Tech. Phys.* 12 (1931) 593–601.
- [9] M. Palomino Roca, Tesis doctoral: Estudio de procesos de separación de hidrocarburos ligeros mediante el empleo de tamices

moleculares, Universitat Politècnica de València, 2016.

[10] J. Luo, Q. Zhang, J. Garcia-Martinez, S.L. Suib, Adsorptive and Acidic Properties, Reversible Lattice Oxygen Evolution, and Catalytic Mechanism of Cryptomelane-Type Manganese Oxides as Oxidation Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3198–3207.

[11] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, Applicability of Dubinin–Astakhov equation to CO₂ adsorption on single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 425 (2006) 306–310.

[12] A. Doménech-Carbó, J. Labuda, F. Scholz, Electroanalytical chemistry for the analysis of solids: Characterization and classification (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 85 (2012) 609.

[13] F. Scholz Schröder, U., Gulaboski, R., Doménech-Carbó, A, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, Springer International Publishing, 2015.

[14] F.. M. Scholz B., *Voltammetry of Solid Microparticles Immobilized on Electrode Surfaces*, in: M. Dekker (Ed.), *Electroanal. Chem. A Ser. Adv.*, New York, 1998: pp. 1–86.

[15] A. Doménech-Carbó, F. Scholz, Electrochemical Age Determinations of Metallic Specimens—Utilization of the Corrosion Clock, *Acc. Chem. Res.* 52 (2019) 400–406.

[16] M. Lovrić, F. Scholz, A model for the propagation of a redox reaction through microcrystals, *J. Solid State Electrochem.* 1 (1997) 108–113.

[17] M. Lovrić, F. Scholz, A model for the coupled transport of ions and electrons in redox conductive microcrystals, *J. Solid State Electrochem.* 3 (1999) 172–175.

[18] J. Redondo Marugán, Tesis Doctoral: Estudio electroquímico de bronce escultórico. Diagnóstico conservativo y autentificación y datación de muestras arqueológica, Universitat de València, 2017.

[19] A. Doménech-Carbó, F. Scholz, N. Montoya, Solvent-Independent Electrode Potentials of Solids Undergoing Insertion Electrochemical Reactions: Part III. Experimental Data for Prussian Blue Undergoing Electron Exchange Coupled to Cation Exchange, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 25993–25999.

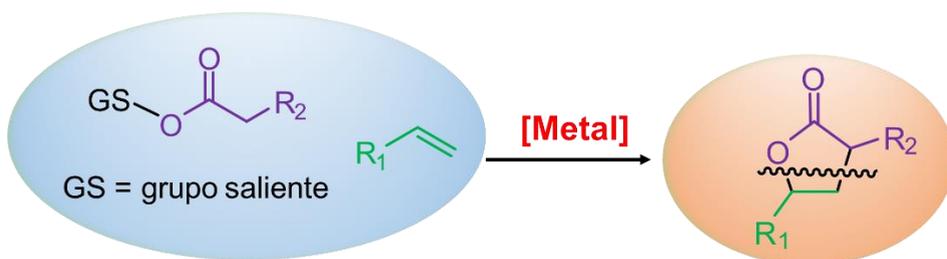
Capítulo 4

Reacción de carboesterificación de estireno para la obtención de γ -butirolactona catalizada por Cu/K-OMS2

4.1 Introducción

Las γ -lactonas son unidades estructurales muy importantes en Química Orgánica dado que se emplean en la síntesis de fármacos y productos biológicamente activos tales como antibióticos o inhibidores de la proteasa HIV – 1 (enzima perteneciente al virus de la inmunodeficiencia humana) entre otros [1–6]. Además de forma más general, las lactonas pueden funcionalizarse y actuar como intermedios en la síntesis de moléculas biológicamente activas como ciertos antibióticos, compuestos antifúngicos, aromatizantes, feromonas etc. [7–13]. Por todo ello la preparación directa de γ -lactonas a partir de sustratos lineales (*i.e.* ácidos carboxílicos, cetoésteres, etc.) ha captado la atención de la comunidad científica en los últimos años a pesar de la inconveniencia que supone su obtención a través de una secuencia sintética en varios pasos [14,15].

Por esta razón en los últimos años se han diseñado otras rutas sintéticas alternativas que involucran menos etapas de reacción y que además emplean sustratos económicos y fácilmente accesibles [16–21]. Una de las principales estrategias sintéticas presentadas como alternativa ha sido la reacción de carboesterificación de alquenos, debido a su elevado potencial de aplicación en la síntesis de productos naturales y fármacos (**Esquema 1**) [19–29].



Esquema 1. Esquema general de síntesis de γ -lactonas a través de la reacción de carboesterificación de alquenos.

Entre los elementos más utilizados para llevar a cabo esta transformación se encuentran los compuestos de Cu y Mn. De hecho, en los primeros trabajos sobre esta reacción se utilizaron sales de manganeso (*i.e.* $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ y $\text{Mn}(\text{OAc})_3$) en cantidades estequiométricas, y no propiamente como catalizadores, con la finalidad de completar la reacción [33,34]. Por otra parte, compuestos de cobre, *i.e.* $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, resultaron también ser activos aunque presentaron problemas de recuperación una vez finalizada la reacción para posteriores reusarlos [35].

En este contexto, nuestro trabajo se ha centrado en llevar a cabo un estudio mecanístico completo de esta reacción empleando diferentes óxidos de Mn para comprender mejor las principales propiedades-físico químicas de estos sólidos a la hora de maximizar los valores de actividad y selectividad durante la reacción de carboesterificación de alquenos.

Para llevar a cabo este estudio se prepararon una serie de óxidos de Mn y algunos de ellos fueron dopados con Cu [36] para analizar si ambos elementos podrían actuar independientemente o bien de forma conjunta a través de un posible mecanismo sinérgico. De hecho, trabajos previos con Cu(II), ya habían mostrado el papel clave que había tenido este elemento como co-oxidante [37] en la transformación de radicales a carbocationes, así como en la mejora de la capacidad del Mn para intercambiar eventualmente electrones en diferentes procesos redox [38].

De esta forma se ha podido lograr una mejor comprensión de cómo transcurre la reacción, lo cual ha permitido mejorar el diseño del catalizador para así poder maximizar la actividad y selectividad [39–41] hacia la formación de γ – lactonas.

4.2 Resultados y discusión

4.2.1 Estudio de catalizadores basados en Mn/Cu para la obtención de γ -lactonas

Los primeros estudios sobre la síntesis de γ -lactonas a partir de olefinas en presencia de sales de Mn(III) [33,34], (*i.e.* $\text{Mn}(\text{OAc})_3$), ya habían mostrado la existencia de dos posibles mecanismos de reacción que explicaban la formación de estos ésteres cíclicos:

- Mecanismo radicalario
- Mecanismo de transferencia electrónica (*single electron transfer*)

Más recientemente se había propuesto que la reacción de carboesterificación de alquenos catalizada por MnO_2 transcurría a través de un mecanismo de reacción radicalario, en presencia de aditivos como NaOAc y LiBr [42]. El empleo de aditivos en esta reacción no es nuevo ya que el mismo grupo había publicado anteriormente un trabajo [35] utilizando sales de Cu(II) como catalizadores junto con LiBr (20% mmol) y distintas bases como aditivos. El mecanismo propuesto con este catalizador de Cu(II) se basaba en la enolización del anhídrido acético y la intervención de intermedios iónicos (**Figura 1**).

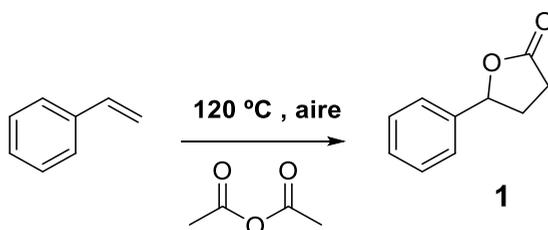


Figura 1: Esquema de reacción para la obtención de γ -butirolactona (**1**) a través de la cicloadición [3+2] de estireno con anhídrido acético.

A priori ambas rutas de reacción (con Cu o bien con Mn), tienen en común el empleo de aditivos como LiBr y NaOAc; sin embargo en la ruta con

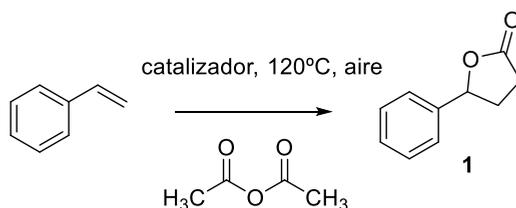
Cu(II) se constata la participación de intermedios de carácter iónico a diferencia de la ruta con Mn donde se describe la participación de intermedios radicalarios [35,42].

Teniendo en cuenta todos estos precedentes, se prepararon una serie de óxidos de Mn: amorfos (MnO_x) y cristalinos (Mn_2O_3 ; criptomelana, K-OMS2, y birnessita, OL-Na) a través de distintos tipos de métodos preparativos (ver sección 3.2 del **Capítulo 3**). Los materiales obtenidos fueron convenientemente caracterizados [36,43,44] y empleados como catalizadores en la reacción de carboesterificación de estireno con anhídrido acético para dar γ -butirolactona **1** como reacción modelo (**Figura 1**).

Paralelamente algunos de estos materiales fueron también dopados con Cu(II). Es importante indicar que el Cu(II) ya había sido incorporado previamente como co-oxidante en la superficie de estos óxidos con el propósito de asistir en la transformación de radicales que se pudieran haber formado hipotéticamente [37] durante el proceso y mejorar de esta forma la capacidad de estos materiales en eventuales procesos redox [38]. En este sentido se preveía que el cobre Cu(II) influiría positivamente sobre la adición inter o intramolecular a dobles enlaces C-C a través de algunos de los mecanismos ya descritos [8,19,21,35,42].

Así pues, en un principio, las reacciones se llevaron a cabo en presencia de los mencionados óxidos de Mn como catalizadores, LiBr (20% mol) y 1 equivalente molar de NaOAc, en presencia de aire y a 120°C (**Tabla 1**) En estas condiciones se obtuvieron rendimientos relativamente bajos del correspondiente éster cíclico (**1**) (entradas 1-6, **Tabla 1**).

Tabla 1: Reacción para la formación de γ -lactona a partir de estireno y anhídrido acético utilizando distintos tipos de catalizadores.



# ^a	Catalizador	Mn (equiv.)	Cu (mmol%)	Conversión (%) ^b	Rendimiento (%) ^c	B.M (%) ^d
1	K – OMS2	0,60	-	71	14	44
2^e	K – OMS2	0,60	-	50	17	69
3	K – OMS2	1,2	-	90	32	44
4	OL-Na	0,60	-	33	15	81
5	Mn ₂ O ₃	0,60	-	45	19	74
6	MnO ₂	0,60	-	47	23	79
7	Cu(1,66%)/ K-OMS2	0,60	1,4	65	32	79
8	Cu(0,35%)/ K-OMS2	1,2	0,60	94	70	78
9	Cu(0,8%)/ K-OMS2	1,2	1,5	94	54	68
10	Cu(1%)/ K-OMS2	0,60	1,0	59	35	78
11	Cu(1,66%)/ K-OMS2	1,2	2,8	80	80	100
12	Cu(1,66%)/ K-OMS2	2,0	5,0	100	73	73
13	Cu(0,5%)/ Mn ₂ O ₃	0,60	0,40	30	24	95
14	Cu(1%)/ Mn ₂ O ₃	0,60	0,70	45	8	45
15	Cu(0,5%)/ MnO _x	0,60	0,40	49	27	79
16	Cu(1%)/ MnO _x	0,60	0,70	42	18	79
17	Cu(1,6%)/ Al ₂ O ₃	-	5,0	50	-	80

18	Cu(1,8%)/ ZrO ₂	-	5,0	40	-	44
19	Cu(1,8%)/ MgO	-	5,0	92	-	50
20	CuOx(1,6%), Mg,Al	-	5,0	90	9	41
21	CuO	-	5,0	13	6	94

^a Condiciones experimentales: estireno (0,25 mmoles), LiBr (20% mmol, 0,05 mmoles), NaOAc (0,25 mmoles), Ac₂O (1mL), patrón externo: *n* – dodecano. T= 120°C, aire a presión atmosférica, t= 2h, ^bconversión (%) obtenido por CG en base a la cantidad de estireno convertido ^c rendimiento (%) obtenido mediante CG en base a la cantidad de estireno convertido y γ -lactona formada^d B.M.: balance de masas; ^e reacción llevada a cabo bajo atmosfera de N₂ (*p*= 2,5 – 3 bar)

Por otra parte, es necesario indicar que en el caso de los óxidos de valencia mixta, que contienen Mn³⁺ y Mn⁴⁺, y que corresponden a los materiales criptomelana (K – OMS2) y birnessita (OL – Na), todos los centros de Mn fueron considerados como lugares potencialmente activos a la hora de llevar a cabo los cálculos pertinentes [36,45].

En principio el hecho de que se obtuvieran resultados similares de la lactona (**1**) con K-OMS2 en presencia y ausencia de oxígeno (entrada 1-2, **Tabla 1**) evidenciaba la dificultad del proceso de regeneración promovido por el oxígeno molecular en estos óxidos, reforzando la participación de K-OMS2 como oxidante estequiométrico tal como se demostrará más adelante.

Efectivamente se pudo concluir que el Mn no se comportaba propiamente como un catalizador durante la reacción de carboesterificación de estireno porque incluso cantidades estequiométricas de este óxido fueron todavía insuficientes para completar la conversión del alqueno a γ -butirolactona (**1**) (entradas 1,3 en **Tabla 1**). Más aun, se observó que un incremento en la cantidad de Mn aumentaba significativamente la conversión del estireno, así como la selectividad y el rendimiento hacia el compuesto **1**,

pero curiosamente los balances de masas eran todavía muy bajos en ambos casos (entradas 1,3 en **Tabla 1**).

En este sentido, se detectó la formación de subproductos que hacían disminuir la selectividad global en la reacción, tales como: 1,2 – dibromoetilbenceno (**a**), 1,2 – diacetoxo – 1- feniletano (**b**) y 2 – oxo – 2 – feniletil acetato (**c**) (**Figura 2**).

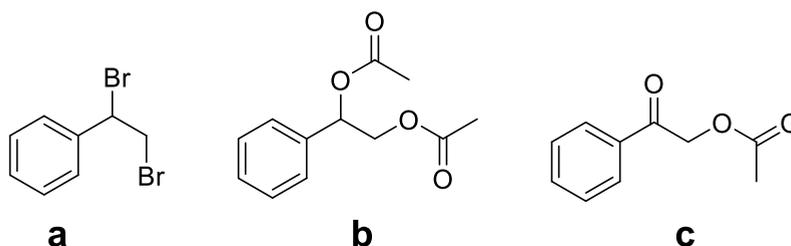


Figura 2: Productos secundarios obtenidos durante la reacción de carboesterificación de estireno con anhídrido acético en presencia de óxidos de Mn.

La formación. del compuesto **a**, podría tener lugar a través de una reacción de halogenación de alquenos tal como se muestra en la **Figura 3**.

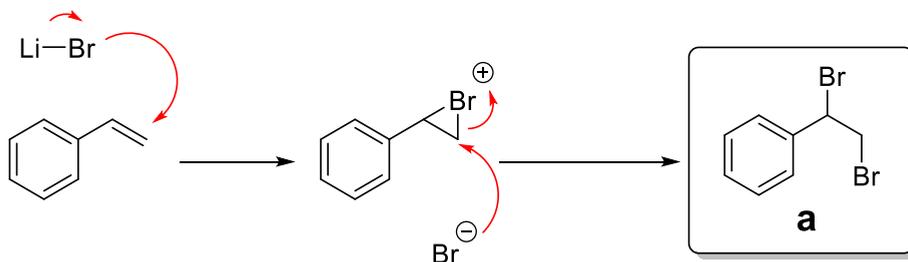


Figura 3: Mecanismo de reacción para la formación de 1,2–dibromoetilbenceno (**a**)

Mientras que la formación del compuesto **b** se explicaría a partir de la reacción entre anhídrido acético y benzaldehído, proveniente de la oxidación del estireno[46], tal como se detalla en la **Figura 4**.

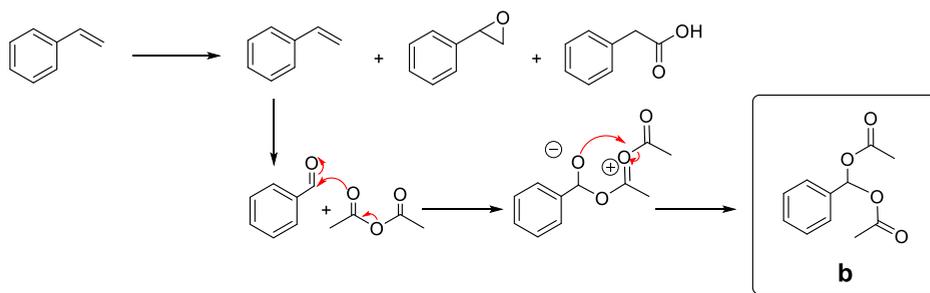


Figura 4: Formación 2 – diacetoxo – 1- feniletano (**b**) a partir de estireno y anhídrido acético según la referencia [46]

Finalmente, para la formación del subproducto **c** sería necesario la intervención de cationes metálicos que actuaran como catalizadores (*i.e.* Mn^{3+} , Co^{3+} y Pb^{4+}) [47]. En este caso la intervención de cationes metálicos permitiría un ataque Markovnikov del grupo acetato a la olefina, seguido de un posterior ataque nucleofílico por una segunda molécula de acetato (**Figura 5**).

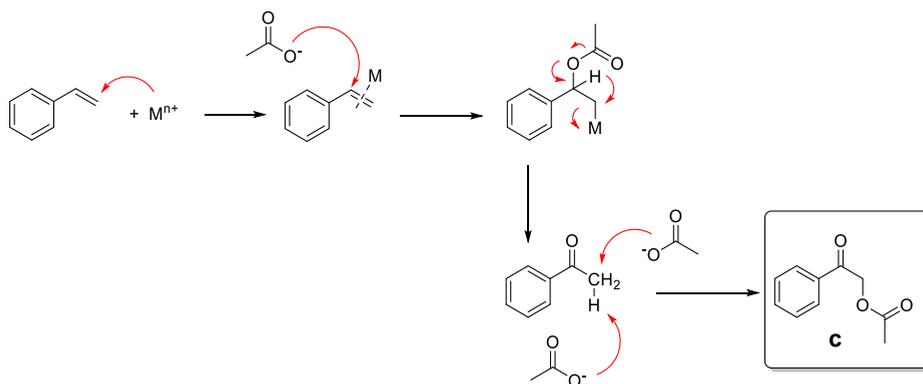


Figura 5: Mecanismo de reacción para la formación de 2-oxo-2-feniletil acetato (**c**)

Tal como avanzamos anteriormente, con objeto de mejorar la actividad catalítica de la criptomelana K-OMS2 y reducir al mismo tiempo la cantidad de centros de Mn empleados en la reacción se procedió al dopaje de este material con Cu(II).

La síntesis y caracterización detallada de este óxido dopado con Cu puede ser consultada en el material suplementario del presente capítulo (sección 4.5.1).

En este caso dado que el óxido de Mn que actúa como soporte había mostrado actividad en la reacción de lactonización, se fijó la cantidad de Mn para llevar a cabo los estudios de actividad catalítica en 0,6 equivalentes, y siempre considerando que todos los centros de Mn son centros potencialmente activos tal y como ya se había indicado previamente [43,45,48].

En principio la incorporación de Cu(II) sobre la superficie del sólido K – OMS2 condujo a un ligero incremento de los valores de conversión y selectividad hacia la obtención de γ -lactona, al tiempo que los balances de masas mejoraron notablemente (entradas 1 y 7, **Tabla 1**). A pesar de ello los resultados catalíticos quedaron todavía lejos del óptimo.

De forma similar, otras proporciones Mn/Cu en la serie de catalizadores de Cu soportados sobre K-OMS2, dieron valores entre bajos y moderados de actividad catalítica en la reacción de lactonización con estireno (entradas 8 – 12, **Tabla 1**). Es importante indicar que el análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de estas muestras mostró una distribución heterogénea de partículas de CuO_x sobre la superficie de K-OMS2 (ver sección 4.5.1) independientemente de la carga de Cu, evidenciando la falta de una óptima dispersión, lo cual en principio podría explicar los pobres resultados catalíticos.

A partir de los resultados pudo concluirse que cantidades estequiométricas (referidas al contenido en Mn) del catalizador Cu(1,66%)/K-OMS2 daban lugar a los mejores resultados de actividad y selectividad hacia la obtención de γ -lactona obtenidos hasta el momento (entrada 11, **Tabla 1**), mientras que otras combinaciones con relaciones Mn/Cu (más bajas o más altas) conducían a resultados catalíticos más pobres (entradas 8-12, **Tabla 1**).

Llegados a este punto se pudo confirmar que la reacción de lactonización tenía lugar en la superficie del óxido Cu(1,66%)/K-OMS2 dado que el líquido filtrado una vez retirado el catalizador de la mezcla de reacción (mediante filtración en caliente) fue completamente inactivo a la hora de formar la lactona (**Figura 6**). De este modo, se pudo descartar una contribución catalítica de posibles especies lixiviadas y por ello de naturaleza homogénea.

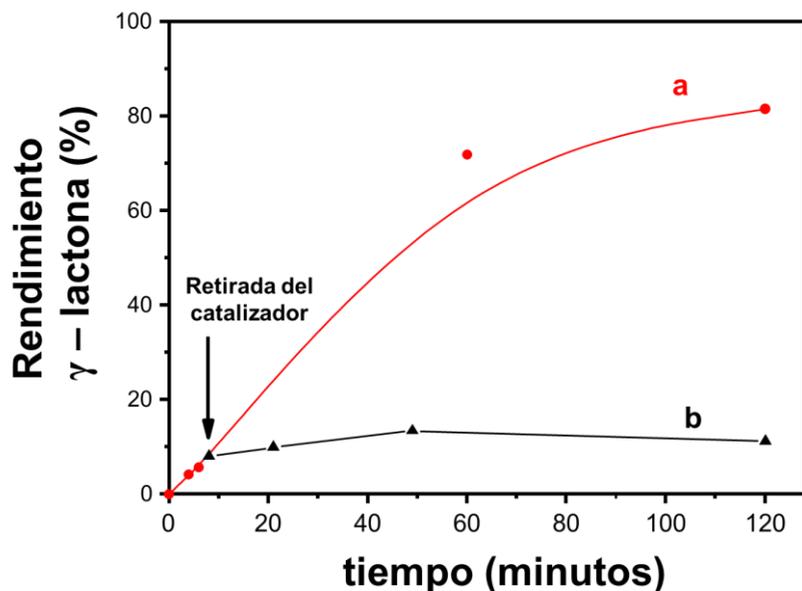


Figura 6: (a) Evolución del rendimiento de γ -butirolactona con el tiempo con el catalizador (1,66%)Cu/K-OMS2 y (b) Evolución de la reacción cuando el sólido es separado por filtración en caliente. La flecha señala el momento en que el catalizador es retirado de la mezcla de reacción.

De forma similar, otros óxidos y materiales conteniendo Mn y/o Cu fueron completamente ineficientes a la hora de formar el éster cíclico **1**, independientemente de su contenido en Cu(II) (entradas 13-21, **Tabla 1**). En este caso se pudo detectar nuevamente la formación de productos secundarios **a** y **b** (**Figura 2**) en presencia de Cu(1,66%)/K-OMS2, aunque

su formación se asoció a la presencia de Mn dado que estos subproductos no fueron detectados en presencia de CuO_x actuando como único y exclusivo catalizador (entrada 21, **Tabla 1**).

Por otra parte, es necesario indicar que el espectro de reflectancia difusa de la muestra $\text{Cu}(1,66\%)/\text{K-OMS2}$ sugirió que el Cu estaba presente como CuO sobre la superficie de K-OMS2 [49]. Efectivamente en la **Figura 7** una banda intensa a 244nm fue asociada a una banda de transferencia de carga entre los cationes Cu(II) aislados y los átomos de oxígeno.

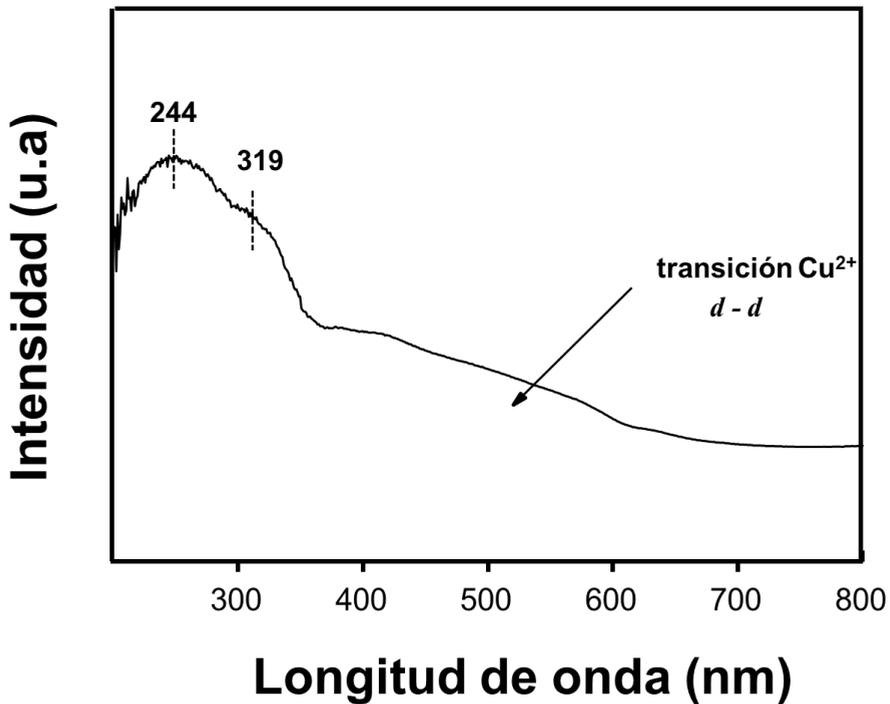


Figura 7: Reflectancia UV-visible del catalizador $\text{CuO}(1,66\%) / \text{K-OMS2}$

Este valor es ligeramente superior al valor descrito en la bibliografía [50] para zeolitas u otros materiales que presentan una distribución de átomos más aislada a lo largo de la estructura. Esta pequeña variación en el valor de la longitud de onda podría deberse al hecho que los centros de Cu(II) no se encuentran totalmente aislados en la estructura sino formando agregados de CuO (tal como se ha observado por microscopia electrónica) llegando por otra parte a interactuar más estrechamente con los oxígenos de la estructura de la criptomelana. Este hipótesis pudo confirmarse gracias a la presencia de una banda comprendida entre 290 – 367 nm que pudo asignarse a una banda de tipo transferencia de carga entre clústeres de CuO y los átomos de oxígeno superficiales, $[\text{Cu-O-Cu}]_n$, tal como sucede en materiales mesoporosos de tipo MCM-41 [49,51]. Así pues, estos datos confirmarían la presencia de especies de Cu extrared preferentemente en forma de clústeres de CuO. Por último, la amplia banda entre 400–600 nm en el espectro de reflectancia UV-Vis fue atribuída a la transición $d - d$ para los cationes de cobre(II) en ambientes *pseudo* octaédricos con ligantes oxígeno [52].

La **Figura 8** muestra los datos catalíticos comparativos entre el material dopado con Cu (Cu(1%)/ K-OMS2), y el no dopado (K-OMS2), en base a los datos de conversión y de rendimiento a γ -lactona (**1**). Estos resultados mostraron que los valores de rendimiento de γ -lactona fueron mayores para la muestra dopada con Cu que para el óxido K-OMS2.

No obstante, los resultados más interesantes fueron los relativos a los datos cinéticos de velocidad inicial (r_0); dado que la velocidad inicial para formar **1** con Cu(1%)/KOMS2 ($r_0 = 0,16$ mmol/h) fue mucho mayor que las velocidades iniciales obtenidas separadamente con K-OMS2 ($r_0 = 0,04$ mmol/h) y CuO ($r_0 = 0,008$ mmol/h); un hecho que podría estar apuntando a la existencia de un efecto cooperativo o sinérgico entre ambos elementos Mn y Cu (**Figura 9**).

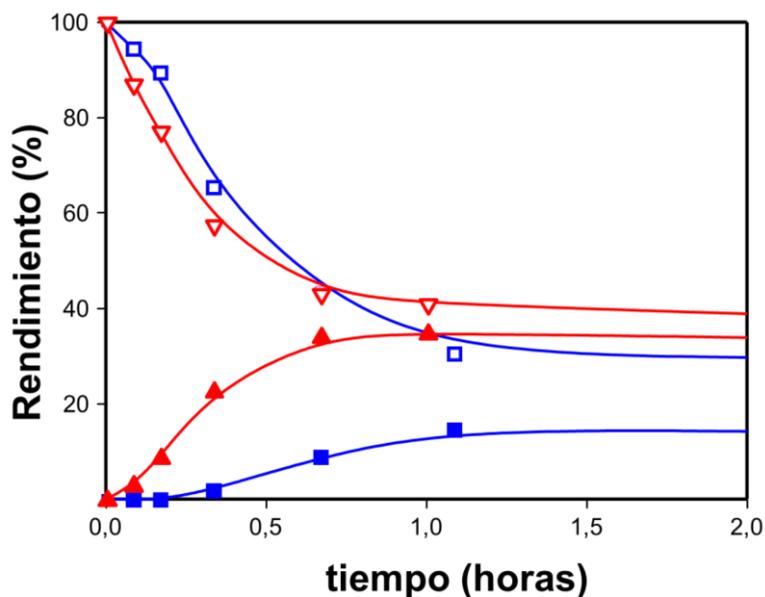


Figura 8: Evolución de la conversión (%) de estireno y rendimiento (%) de γ -butirolactona en presencia de Cu(1%)/KOMS2 (rojo) y K-OMS 2 (azul)

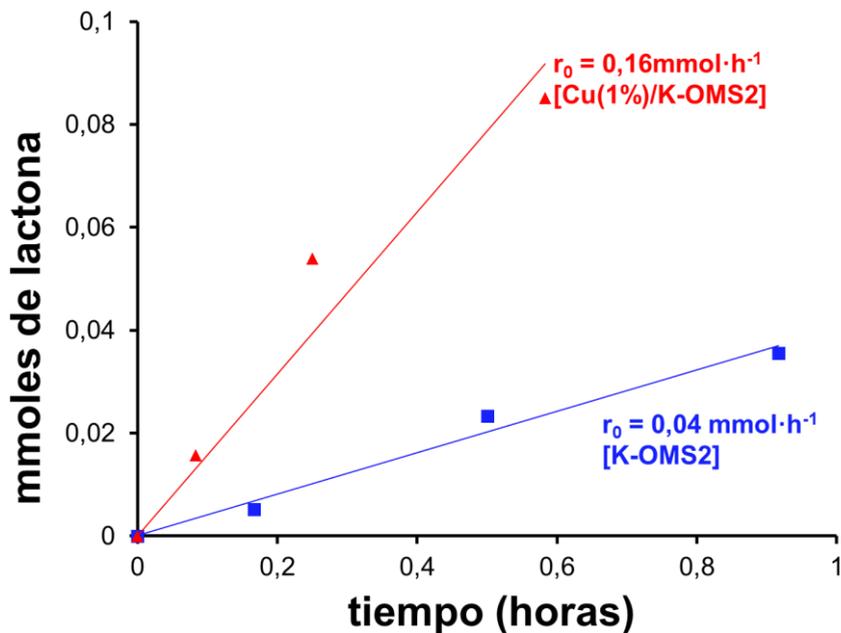


Figura 9: Cálculo de las velocidades iniciales r_0 para el catalizador no dopado (■) y dopado (▲)

La contribución de Cu^{2+} a esta mejora de la actividad catalítica es lineal, dado que el rendimiento de γ -lactona **1** aumenta a medida que aumenta la cantidad de Cu incorporada en la reacción hasta alcanzar un máximo alrededor de 1% mmoles de Cu, a partir del cual no existe una mejoría en el rendimiento de **1** con el aumento en la cantidad de Cu (**Figura 10**).

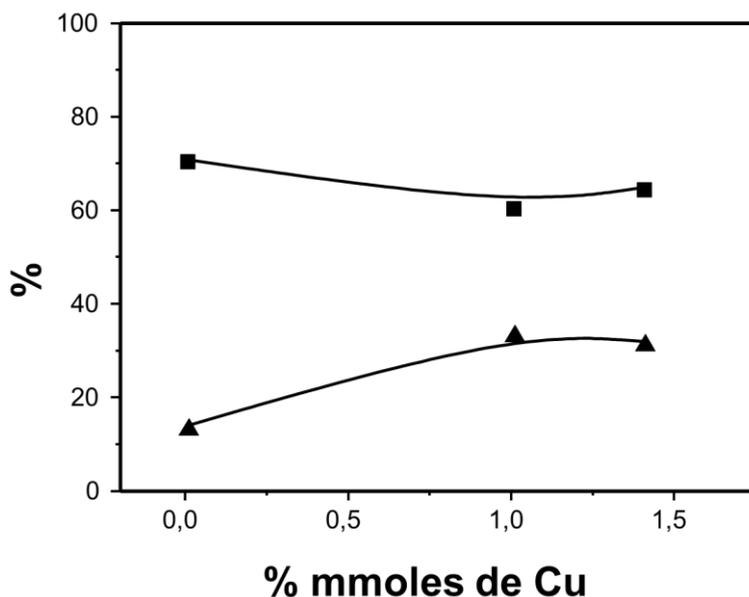


Figura 10: Conversión (%) (■) y rendimiento (%) (▲) de γ -lactona (**1**) en función de la cantidad de Cu (% mmoles) en catalizadores conteniendo una cantidad constante de Mn (0,6 equivalentes).

La existencia de esta sinergia entre Mn/Cu junto con el acortamiento de un periodo de inducción de aproximadamente 20 minutos observado en el caso de K-OMS2, por efecto de la incorporación de Cu en el óxido Cu(1%)/K-OMS2 (**Figura 8**) ilustra el efecto beneficioso que tiene el Cu para acelerar y mejorar la selectividad y el rendimiento para la obtención de **1**.

4.2.2 Influencia del Cu^{2+} en los parámetros físico-químicos del óxido K-OMS2

Para analizar el movimiento de las especies de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ a nivel estructural en función de la temperatura, se llevó a cabo un análisis de desorción programada con la temperatura TPD (Temperature Programmed Desorption) acoplado a un espectrómetro de masas tanto para la muestra dopada como para la muestra sin dopar, $\text{Cu}(1\%)/\text{K-OMS2}$ y K-OMS2 respectivamente; dando dos perfiles de desorción muy similares (**Figura 11**).

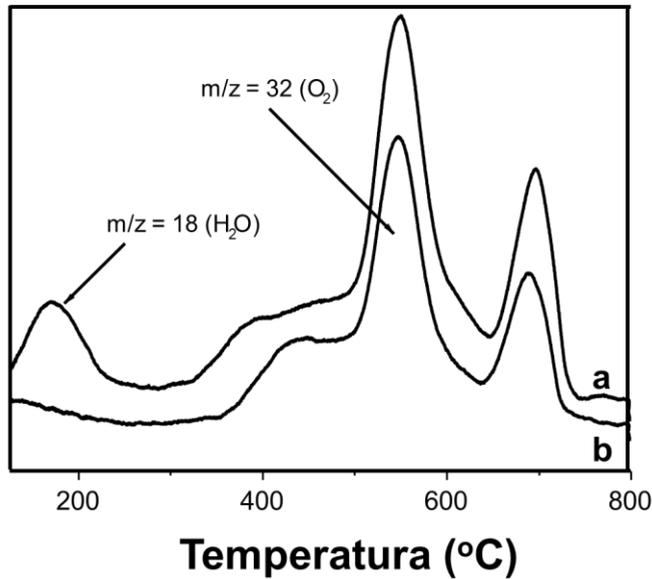


Figura 11: Gráficos de TPD para el material dopado $\text{Cu}(1\%)/\text{K-OMS2}$ (a) y el no dopado K-OMS2 (b)

De acuerdo con este análisis ambos materiales exhibieron una desorción continua de agua (*ca.* 200 $^{\circ}\text{C}$) así como abundante pérdida de O_2 en un rango de temperaturas comprendido entre 300–500 $^{\circ}\text{C}$ y 500–700 $^{\circ}\text{C}$ (**Figura 11**).

En principio cabe destacar un pico muy intenso a 550°C que fue atribuido a la liberación de especies de oxígeno lábiles integrantes de las capas más superficiales de la red del óxido, tales como especies β -O₂ unidas a Mn³⁺, las cuales son liberadas en un rango de temperaturas intermedio durante el registro del TPD. El hombro más cercano a esta banda intensa (*ca.* 380 – 420 °C) se asoció a la desorción de especies de oxígeno superficiales (*i.e.* O₂, O₂⁻,...) y/o a la presencia de oxígenos lábiles, con distinta fortaleza de enlace Mn–O [53]. En resumen, en base a estas medidas de TPD, se pudieron identificar dos tipos de oxígenos: unos oxígenos integrantes de las capas más superficiales de la red Mn–O (β -O₂) y otros oxígenos localizados más internamente simbolizados como γ -O₂. En este sentido, es previsible que los primeros tendieran a estar más influenciados por la deposición de especies dopantes superficiales, como es el caso de Cu, que los localizados a nivel más interno, dado que tal como se observa en la **Figura 11**, las diferencias más apreciables (aunque muy pequeñas) se encuentran en el tramo de temperaturas inferior a 550°C. Por tanto, se pudo concluir que el dopaje influía sobre todo a nivel de especies localizadas a nivel superficial pero no a nivel interno/estructural en el sólido Cu(1%)/K-OMS-2. Esta observación se pudo corroborar por otras técnicas tal como se verá más adelante. Por otra parte, los picos alrededor de 600°C y 700°C fueron atribuidos a transformaciones relativas a cambios de fase (*i.e.* Mn₂O₃, Mn₃O₄) [53–55].

Por último, dado que tanto la evolución reversible de oxígeno como la reducibilidad de K-OMS2 son indicadores de las buenas características de un catalizador en procesos redox; se llevó a cabo en paralelo un estudio de reducción programada de H₂ (Temperature Programmed Reduction – H₂) de K-OMS2 y Cu(1,66%)/K-OMS2. En este caso se tuvo en cuenta que el proceso de reducción de los óxidos de Mn transcurre a través de tres procesos de reducción sucesiva [56–61]



De esta forma, el perfil de TPR – H₂ de K-OMS2 mostró un único pico alrededor de 275°C el cual pudo descomponerse en varias componentes

junto con un hombro alrededor de 245°C tal como se muestra en la **Figura 12**.

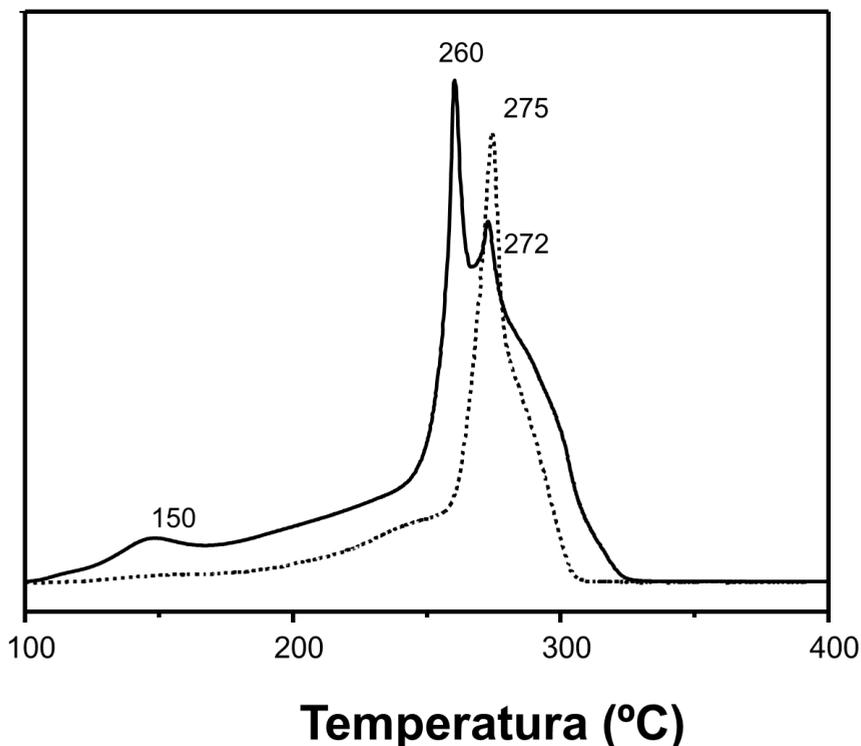


Figura 12: TPR – H₂ para el material dopado Cu(1,66%)/K-OMS₂ (línea continua) y no dopado K-OMS-2 (línea discontinua)

En principio, estas componentes fueron asignadas a la reducción de cationes Mn³⁺ y Mn⁴⁺ involucrados en los sucesivos cambios de fase que se dan y que conllevan la formación y reducción de especies como MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ (hausmanita, compuesto de Mn²⁺ y Mn³⁺) y MnO [62].

Por otra parte, es importante indicar que la incorporación de Cu en el material Cu(1,66%)/OMS₂ tuvo una fuerte influencia en el perfil del gráfico de TPR (**Figura 12**), ya que se observó un desplazamiento de las bandas a temperaturas inferiores y apareció un pico nuevo a 150°C. Este

nuevo pico fue asociado a especies de CuO dispersas sobre la superficie del óxido K-OMS2 que actúa como soporte, algo que evidenciaría un aumento de la movilidad del oxígeno y/o reducibilidad del sólido inducido por el Cu.

En relación con esto, se ha sugerido que la presencia de Cu influye en la reactividad de los átomos de oxígeno debido a la formación de puentes tipo Cu–O–Mn, los cuales son mucho fáciles de reducir, y por ende muestran una mayor reactividad que la estructura original [61,62]. Además, la formación de estas especies de óxidos mixtos contribuiría a la deslocalización de los átomos de oxígeno, facilitando de esta forma la reducción del Mn, algo que explicaría la aceleración de la reacción promovida por Cu tal como se ha comentado con anterioridad.

En definitiva, se pudo concluir que la principal aportación del CuO a la estructura de óxido de manganeso de tipo criptomelana K-OMS2 es el aumento de la reducibilidad de este último.

4.2.3. *Influencia del Cu^{2+} en la reactividad del óxido K-OMS2, Cu(1,66%)/K-OMS2*

4.2.3.1. Estudio de la naturaleza radicalaria del mecanismo de reacción

En principio, los bajos valores de selectividad y rendimiento en γ -butirolactona **1**, en la mayoría de las reacciones incluidas en la **Tabla 1**, fueron atribuidos a la reacción de polimerización de estireno, como primera hipótesis de trabajo, dado que ello también explicaría que los balances de masas fueran en la mayoría de los casos incompletos.

Esta hipótesis fue avalada por el hecho de que se detectaron oligómeros derivados de estireno de elevada masa molecular mediante cromatografía de gases en la mayoría de experimentos incluidos en la **Tabla 1**.

Por otra parte, se llevó a cabo una reacción control con el mismo sistema de reacción (estireno y anhídrido acético) pero en ausencia de catalizador y aditivos. En estas condiciones se observó conversión de estireno, aunque no se detectó la formación de lactona (**1**); lo cual apoyaría la hipótesis

inicial acerca de la polimerización. Previamente, en la **Figura 14** se muestra la evolución de la conversión de estireno y la disminución del balance de masas con el tiempo. Este consumo de estireno estaría supuestamente asociado a la polimerización

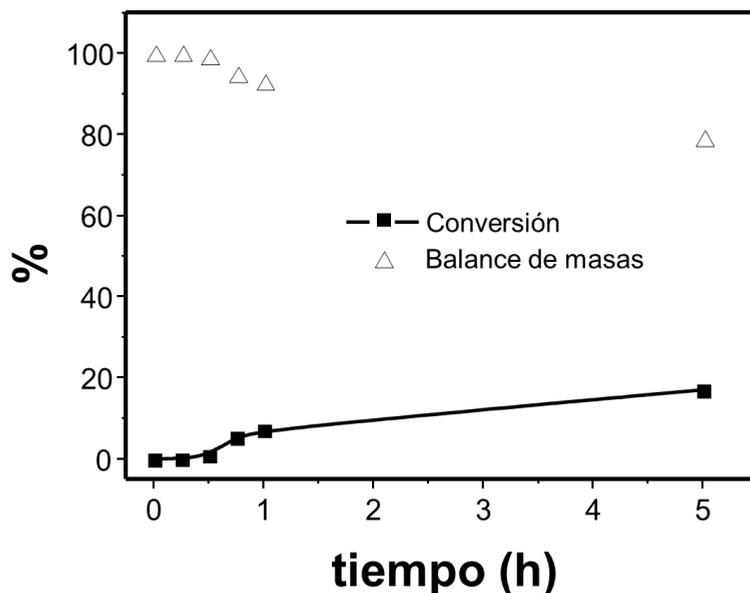


Figura 14: Evolución de la cantidad de estireno y del balance de masas con el tiempo para el sistema de reacción estireno – anhídrido acético en ausencia de catalizador

La imposibilidad de completar los balances de masas, también se podía atribuir (al menos, en parte) al importante fenómeno de adsorción de materia orgánica detectado mediante estudios de termogravimetría sobre la superficie del catalizador una vez completada la reacción (ver sección 4.5.4). No obstante, a pesar de la incorporación de este dato en los cálculos el balance de masas seguía sin poder completarse (habiendo una desviación de entre 10 – 15% de la masa total), apuntando de nuevo a la reacción de polimerización.

Así pues, dado que las condiciones de reacción nos llevaban a descartar una polimerización de tipo catiónico [63] y teniendo en cuenta que la reacción de polimerización de estireno no precisaba de la intervención de catalizador, se pensó en la posibilidad de que esta polimerización fuera iniciada por un proceso redox surgido espontáneamente entre ambos reactivos (estireno – anhídrido acético). Teniendo en cuenta los semipotenciales de reducción descritos para ambos compuestos en la bibliografía [63,64].

En principio, este proceso transcurriría a través de la formación del catión radical estirilo, el cual no pudo ser detectado ni espectroscópicamente (*i.e.* UV-Vis y EPR) ni mediante experimentos con atrapadores de radicales [65,66] (**Figura 15**).

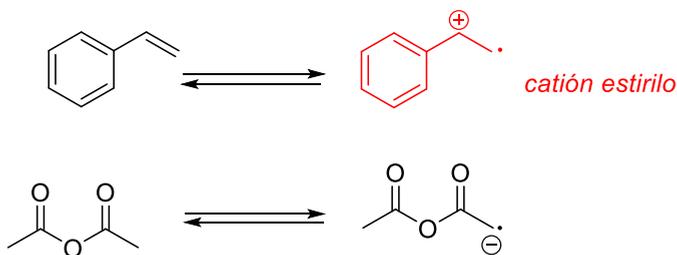
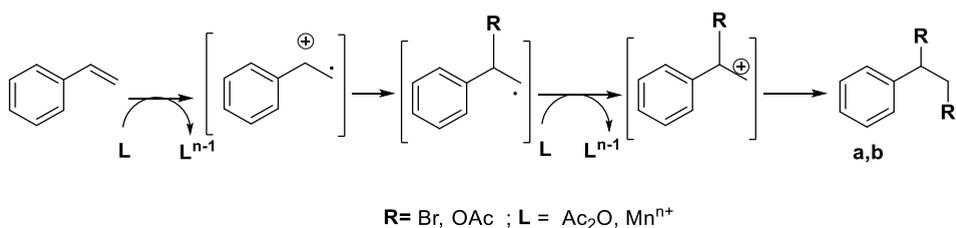


Figura 15: Proceso redox que explica la formación del catión radical estirilo (en rojo). Referencias [64,67]

No obstante, la formación de este importante intermedio de tipo catión radical sí pudo ser confirmada indirectamente a través de la formación de los productos secundarios anteriormente mencionados **a** y **b**, dado que su formación se explicaría a través de este catión radical tal como se describe en el **Esquema 2**.



Esquema 2: Formación tentativa de subproductos **a** y **b** a partir del catión radical estirilo

Por otra parte, dado que la formación de **a** y **b** no tenía lugar cuando se utilizaba CuO como catalizador (entrada 21, **Tabla 1**), la formación de estos subproductos fue asociada inequívocamente a la intervención del Mn (**Esquema 2**).

Llegados a este punto y con la finalidad de minimizar la polimerización del estireno, se añadió este compuesto poco a poco (en porciones) a la mezcla de reacción para mantener la concentración del areno (**Esquema 2**) como reactivo limitante y reducir así la formación de poliestireno. En estas condiciones, los valores de conversión fueron altos (70%) pero los valores de rendimiento hacia la γ -lactona (**1**) fueron nuevamente muy bajos (< 30%) e igualmente el balance de masas no pudo completarse. Esto llevó a concluir que la velocidad de polimerización de estireno debía ser mucho mayor que la propia reacción de lactonización.

Teniendo en cuenta que el proceso de lactonización puede darse por mediación de radicales libres en presencia de elementos como el Cu o Mn [35,42], se incorporó el atrapador de radicales TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo) en el reactor de reacción. En estas condiciones se consiguió inhibir por completo la formación de lactona (**1**) y de los subproductos **a**, **b** y **c** confirmando que la formación del producto principal (lactona, **1**) y de los productos secundarios **a** – **c** transcurre por medio de rutas radicalarias.

Una vez confirmada la presencia de la ruta radicalaria para la formación de la lactona y teniendo en cuenta que la incorporación de grupos acetato en los anillos aromáticos y/o dobles enlaces, por *via* radicalaria, tiene lugar

a través de la formación de intermedios carboximetilo ($\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$), se trató de reproducir el mismo radical sinton [68]. Para ello, se utilizó el éster acetilacetato en lugar del anhídrido acético para llevar a cabo la reacción de carboesterificación [33,34]. Sin embargo, el grupo acetato no se incorporó en la estructura del anillo, lo cual nos permitió deducir que el anhídrido acético era indispensable tanto en el proceso de obtención de γ -lactona (**1**), como durante el proceso de polimerización del estireno tal como se había apuntado previamente, *i.e.* formación de catión radical estirilo (**Figuras 14 – 15 y Esquema 2**).

Para minimizar los efectos de polimerización surgidos a raíz de la utilización de estireno, se utilizó un alqueno alifático de cadena larga y con menos tendencia a polimerizar como es el 1-dodeceno. Esto dio lugar a la correspondiente γ -lactona con un balance de masas más elevado que para el caso del estireno (entrada 1 de la **Tabla 2**). Es interesante indicar que en este caso no se detectó la formación de productos secundarios análogos a los obtenidos con estireno (**a–c**) sugiriendo que ambas reacciones de carboesterificación (con estireno y 1-dodeceno) podrían transcurrir a través de caminos de reacción diferentes.

Tabla 2: Reacción de carboesterificación de 1-dodeceno empleando CuO(1%)/K-OMS-2

Entrada	Aditivo	Conversión (%)	Rendimiento (%)	Balance de masas (%)
1	sin TEMPO	29	18	91
2	con TEMPO (1mmol)	15	<5	89

Condiciones de reacción: 1-dodeceno (0,25 mmoles), LiBr (20%mmol, 0,05 mmoles), NaOAc (0,25 mmoles), Ac₂O (1mL). Catalizador: 0,6 equivalentes de Mn y 0,8 mmoles % de Cu. Patrón externo: *n*-dodecano. T= 120°C, aire a presión atmosférica, t= 2 horas de reacción.

Para ratificar esta hipótesis, se añadió nuevamente el atrapador de radicales TEMPO durante la reacción de lactonización de 1-dodeceno (entrada 2 de la **Tabla 2**), y a diferencia del caso del estireno (donde la actividad catalítica se inhibe por completo) aquí la actividad (conversión y selectividad) disminuyeron aproximadamente hasta un 50%, lo cual demuestra que para el caso de los alquenos alifáticos la reacción de lactonización transcurre previsiblemente a través de dos mecanismos que coexisten, radicalario y no radicalario

Paralelamente se incorporó el mismo atrapador de radicales TEMPO en la reacción de carboesterificación de estireno catalizada por CuO (catálisis homogénea) pero no tuvo ninguna influencia sobre la reacción de lactonización, lo cual vino a confirmar que la obtención de γ -lactona en presencia de Cu(II) no transcurre por vía radicalaria [35].

4.2.3.2 Estudio de la influencia de los aditivos

A continuación, se llevaron a cabo experimentos control para estudiar la influencia de la incorporación de aditivos, tales como LiBr y NaOAc en la reacción. Los resultados se resumen en la **Tabla 3**.

Tabla 3: Diagrama de resultados obtenidos en función de los aditivos.

	con LiBr	con NaOAc	con TEMPO
con LiBr			
con NaOAc			
con TEMPO			

	Disminuye el rendimiento de γ - lactona
	No se forma la γ - lactona

En este caso se obtuvo que en ausencia de LiBr y/o NaOAc había una clara reducción de la formación de γ – lactona en presencia de Cu(1%)/K-OMS2 como catalizador. Por otra parte, la incorporación del TEMPO (en ausencia de LiBr), inhibía por completo la formación de γ -lactona (**1**) confirmando de esta forma que en ausencia de LiBr, existe una reacción via radicalaria que coexiste con una no radicalaria para formar la lactona.

Todos estos hechos experimentales prueban que existen dos mecanismos que presumiblemente coexisten durante la reacción de carboesterificación del estireno y que podrían indicarse de la siguiente forma (**Figura 16**):

- (1) Ruta de enolización que involucra intermedios iónicos que operan en presencia de LiBr.
- (2) Proceso de transferencia electrónica que transcurre en paralelo para formar γ – lactona, junto con la reacción de polimerización no deseada, y que puede tener lugar incluso en ausencia de LiBr

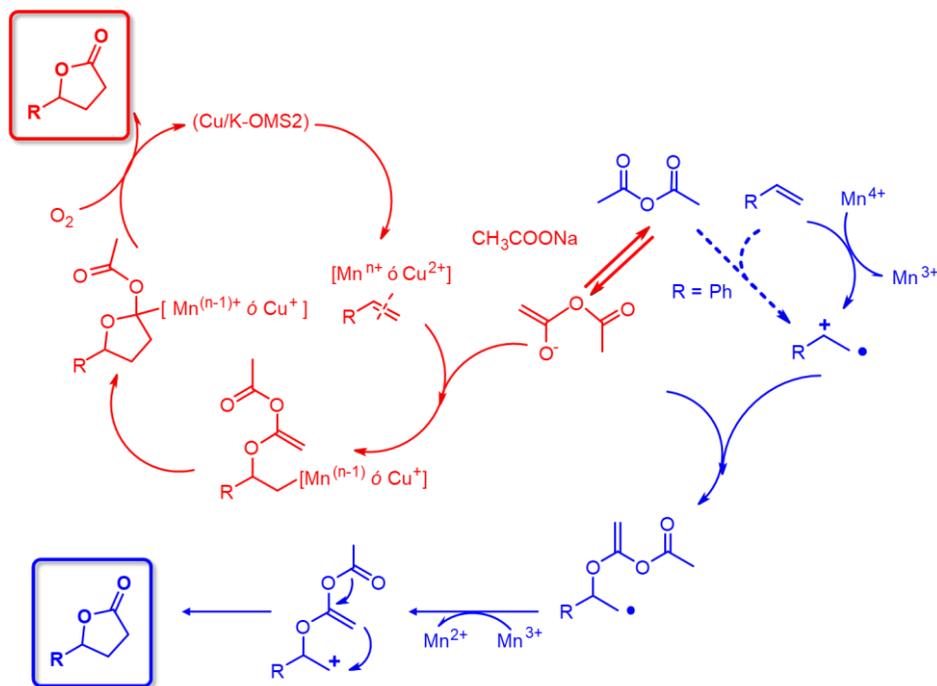


Figura 16: Hipotéticas rutas de reacción durante la carboesterificación de alquenos con anhídrido acético: vía enolización (en rojo) y vía catión radical (en azul).

4.2.4 Estudio mecanístico

Para apoyar esta propuesta de mecanismo, se monitorizó la reacción entre estireno y anhídrido acético en presencia de Cu(1,66%)/K-OMS2 a diferentes tiempos de reacción mediante espectroscopia de resonancia paramagnética (EPR). Para ello la reacción se paró a diferentes tiempos de reacción (0, 20, 45 y 240 minutos), y el sólido se separó por centrifugación. El sólido recuperado se congeló a 77K en N₂ líquido en el interior de un tubo de cuarzo registrándose el espectro de EPR correspondiente para cada tiempo de reacción.

En principio, desde un punto de vista magnético, los iones Mn⁴⁺ presentan un número de spin en el estado basal de $S = 3/2$ y son especialmente adecuados para el estudio por resonancia magnética en una frecuencia de microondas convencional, como, por ejemplo: banda – X (frecuencia de 9,5 GHz). Sin embargo, los iones Mn³⁺ presentan un número de spin en el estado basal de $S = 2$ y no dan señal en EPR porque el desdoblamiento a campo cero es mayor que el campo que puede generarse por microondas y al fuerte *spin lattice* del oxígeno [69,70]. Por otra parte, el Mn²⁺ presenta un número de spin de $S = 1/2$, que se acopla con el momento magnético nuclear de los núcleos de manganeso ($I = 5/2$) para dar un patrón típico de seis líneas (“six – line pattern”) como señal de resonancia magnética.

Tal como se observa en la **Figura 17**, el espectro inicial correspondiente al catalizador fresco Cu(1,66%)/K-OMS2 no presentó ninguna señal de EPR, confirmando que el contenido de Mn²⁺ en el sólido recién preparado era despreciable. Sin embargo, a medida que avanzaba la reacción, aparecía una señal de resonancia que presentaba un patrón de seis líneas equidistantes, con un valor de $g = 2,008$ y un campo magnético central de 3340G a los 20 minutos de reacción. Estos parámetros fueron asignados inequívocamente a la presencia de Mn²⁺ en la estructura. La presencia de Mn²⁺ también pudo ser detectada y analizada cuantitativamente por XPS (**Figura 18c**) confirmando la continua y progresiva reducción de las especies de Mn³⁺ y Mn⁴⁺ de partida en el catalizador Cu(1,66%)/K-OMS2 a medida que avanzaba la reacción. En principio, las señales de EPR

atribuidas al Mn^{2+} presentan un acoplamiento hiperfínico. Los valores de las constantes de acoplamiento hiperfínico son 9,5; 9,2; 9,5; 9,8 y 10 mT. Estos valores indican que el catión $Mn(II)$ se sitúa mayoritariamente en entornos octaédricos [71]. Por otra parte, se observaron unas señales adicionales entre el patrón de seis líneas citado previamente. Este fenómeno también se había observado previamente para otros materiales de manganeso como $Mn-ALPO$ [72,73] asignado a transiciones prohibidas $\Delta m_l = \pm 1$.

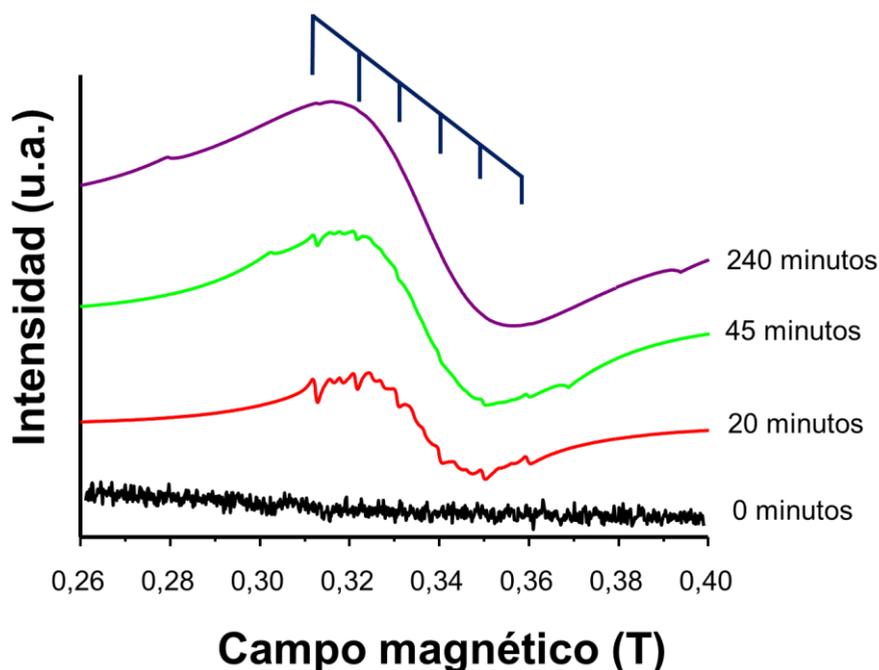


Figura 17: Espectros de EPR de las especies de Mn detectadas para el $Cu(1,66\%)/K-OMS2$ durante la reacción de lactonización a distintos tiempos de reacción

Es interesante comentar el hecho de que este patrón de seis líneas se desvanece a tiempos largos de reacción (entre 45 – 240 minutos) debido al aumento en la cantidad de especies Mn^{2+} , lo cual puede bloquear la señal debido a la alta densidad magnética. Otra alternativa podría ser la presencia de agua o especies orgánicas (anhídrido acético, γ – lactona...).

También es importante indicar que, sorprendentemente, no se detectaron señales relacionadas con el Cu(II). Los cationes Cu^{2+} tienen una configuración electrónica d^9 y un número de spin, $S = 1/2$ con momento nuclear de spin, $I = 3/2$, el cual originaría un patrón de cuatro líneas como señal de resonancia. No tenemos una explicación clara para ello, pero se sugiere que los centros de Mn de la red podrían bloquear la señal de Cu debido a la alta concentración magnética, tal como se describirá más adelante (**Capítulo 7**).

Paralelamente, tal como se ha comentado previamente, se llevaron a cabo medidas de XPS de ambos materiales K-OMS2 y Cu(1,66%)/KOMS2 antes y después de reacción. En principio las medidas de ambos materiales frescos recién preparados confirmaron que la mayor parte de los centros de manganeso en ambos casos presentaban un estado de oxidación +3 y +4, y que el estado de oxidación +2 no estaba presente en ninguna de estas muestras corroborando así los resultados obtenidos por EPR (**Figura 17**).

Efectivamente, en ambos sólidos se detectan cationes Mn^{3+} (BE = 641,9 eV) y Mn^{4+} (BE = 642,8 eV), tal como se demuestra en la deconvolución para los picos Mn $2p_{3/2}$ con una distribución del 52,6% y 47,4% para el Mn^{4+} y Mn^{3+} respectivamente.

La incorporación de Cu no cambió sustancialmente la relación $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, aunque el contenido de Mn^{4+} aumentó ligeramente (55,4%) al tiempo que el del Mn^{3+} decrecía hasta un valor de 44,6%. Es importante indicar que la señal atribuible al Cu fue muy débil debido a la baja concentración de este elemento en la muestra y no permitió hacer la deconvolución correspondiente.

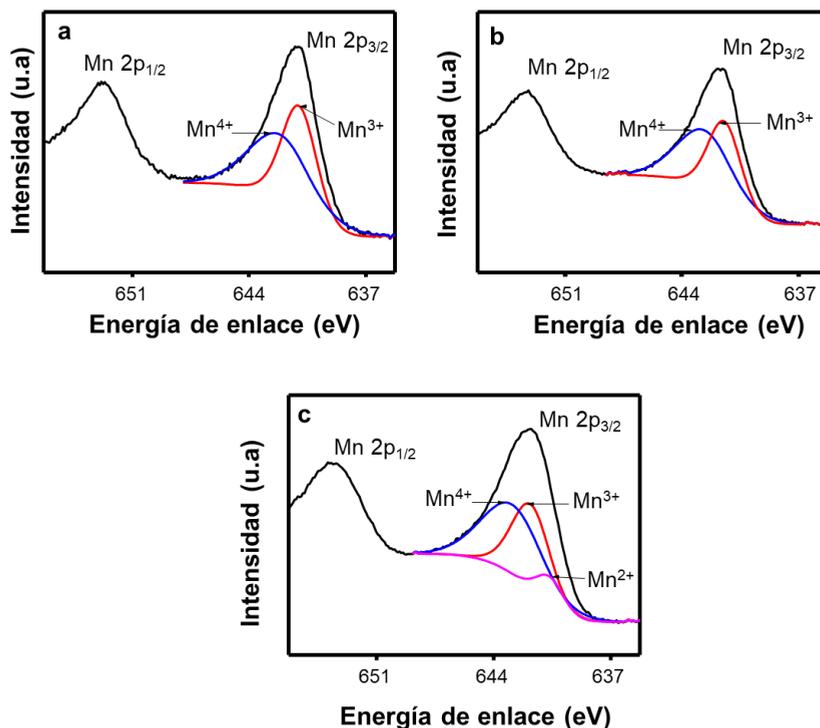


Figura 18: Distribución de los estados de oxidación del manganeso en base a datos de XPS: a) K-OMS2, b) Cu(1,66%)/K-OMS2 y c) Cu(1,66%)/K-OMS2 después de reacción

Una vez completada la reacción, se analizó de nuevo por XPS el sólido dopado Cu(1,66%)/K-OMS2. En esta ocasión se observó que la señal de Cu había desaparecido, mientras que el pico correspondiente al orbital Mn 2p_{3/2} podía ser deconvolucionado en tres componentes, correspondientes a los estados de oxidación: +2, +3 y +4. La abundancia de cada uno de ellos fue de 10,7%, 38,7% y 50,6%, respectivamente. Estos resultados mostraron claramente que en el material Cu(1,66%)/K-OMS2 tiene lugar una reducción de los estados de oxidación más altos del manganeso (Mn⁴⁺ y Mn³⁺) a estados de oxidación más bajos (*i.e.* Mn²⁺) y sugiere una posible incapacidad de estos últimos para reoxidarse y restaurar la composición de la superficie original, a tenor de los resultados de XPS comparativos al inicio y al final de la reacción.

Con respecto a la desaparición de la señal relativa al Cu se postuló que pudiera deberse a una limitación técnica a la hora de realizar la medida debido a la fuerte adsorción de compuestos orgánicos o bien a un cierto lixiviado del cobre superficial.

4.2.5 Recuperación y reusos del catalizador

Por otra parte, el catalizador también pudo reutilizarse sin una pérdida significativa de la actividad catalítica tal como se refleja en la **Figura 19**.

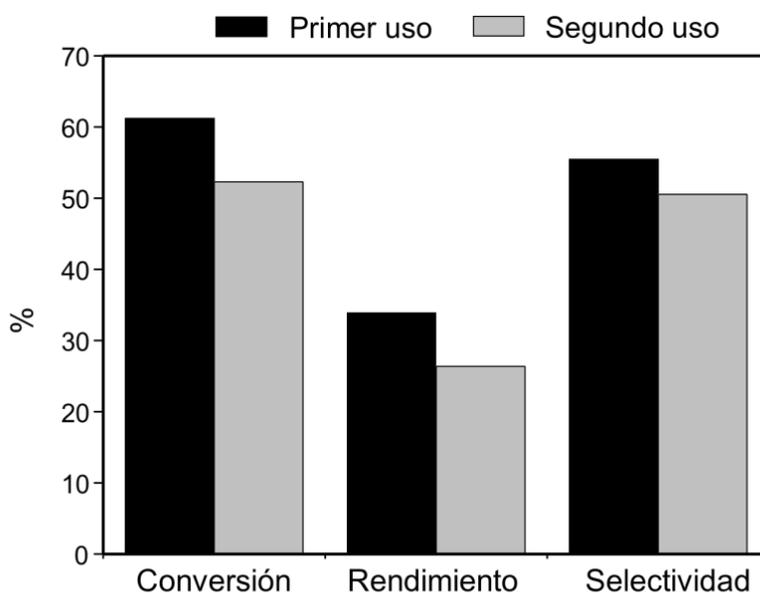


Figura 19: Parámetros catalíticos (conversión, rendimiento y selectividad) después del primer y segundo uso

Para poder reusar el catalizador, este fue calcinado a 400°C en aire durante 195 minutos (ver Sección 4.5.4).

4.3 Conclusiones

El acoplamiento intermolecular entre el grupo acetato y un alqueno utilizando un óxido de Mn de tipo criptomelana dopado con Cu (Cu/K-OMS2) tiende a proporcionar rendimientos variables de la γ -lactona. Esto se explica a través de dos posibles mecanismos:

- Vía enolización: involucrando intermedios de carácter iónico que operan en presencia de LiBr.
- Vía transferencia electrónica: la cual daría lugar tanto a la formación de γ -lactona como a una indeseada reacción de polimerización (que ocurriría incluso sin LiBr).

En cualquier caso, se observa un efecto sinérgico entre el Cu y el Mn a nivel superficial dado que el Cu no está integrado en la estructura del óxido. Este Cu^{2+} disperso en la superficie del óxido modifica el entorno electrónico del Mn favoreciendo claramente la movilidad de oxígeno, así como la reducibilidad del material.

En particular el Cu^{2+} soportado sobre la superficie del óxido Cu(1,66%)/K-OMS2 modifica el entorno de los átomos de Mn aumentando su reactividad. A la vez, esto induce una mejora del movimiento de los oxígenos lo cual resulta clave en el proceso de carboesterificación estudiado.

Por último, se ha demostrado que los catalizadores utilizados pueden reusarse después de ser sometidos a un tratamiento térmico a 400°C para ser regenerados sin que haya una pérdida apreciable de la actividad.

4.4 Referencias

- [1] C.A. Leverett, V.C. Purohit, A.G. Johnson, R.L. Davis, D.J. Tantillo, D. Romo, Dyotropic Rearrangements of Fused Tricyclic β -Lactones: Application to the Synthesis of (-)-Curcumanolide A and (-)-Curcumalactone, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 13348–13356.
- [2] R.S. Vardanyan, V.J. Hruby, 21 - Diuretics, in: R.S. Vardanyan, V.J. Hruby (Eds.), *Synth. Essent. Drugs*, Elsevier, Amsterdam, 2006: pp. 277–293.
- [3] Y. Tsuda, T. Sano, Chapter 4 - Erythrina and Related Alkaloids, in: G.A. Cordell (Ed.), *Alkaloids Chem. Pharmacol.*, Academic Press, 1996: pp. 249–337.
- [4] G.A. Ricaurte, U.D. McCann, Recognition and management of complications of new recreational drug use, *Lancet.* 365 (2005) 2137–2145.
- [5] Mission Nationale de Contrôle des Précurseurs Chimiques (MNCPC), *Rapport d'activité* (2006).
- [6] P.A. Wender, C.T. Hardman, S. Ho, M.S. Jeffreys, J.K. Maclaren, R. V Quiroz, S.M. Ryckbosch, A.J. Shimizu, J.L. Sloane, M.C. Stevens, Scalable synthesis of bryostatin 1 and analogs, adjuvant leads against latent HIV, *Science.* 358 (2017) 218–223.
- [7] D. Romano, M. Contente, T. Granato, W. Remelli, P. Zambelli, F. Molinari, Biocatalytic oxidation of 1,4-diols and γ -lactols into γ -lactones: application to chemoenzymatic synthesis of drospirenone, *Monatshefte Für Chemie - Chem. Mon.* 144 (2013) 735–737.
- [8] K. Spielmann, R.M. de Figueiredo, J.-M. Campagne, Stereospecific Hydrogenolysis of Lactones: Application to the Total Syntheses of (R)-ar-Himachalene and (R)-Curcumene, *J. Org. Chem.* 82 (2017) 4737–4743.

- [9] O.R. Pagán, A.L. Rowlands, M. Azam, K.R. Urban, A.H. Bidja, D.M. Roy, R.B. Feeney, L.K. Afshari, Reversal of cocaine-induced planarian behavior by parthenolide and related sesquiterpene lactones, *Pharmacol. Biochem. Behav.* 89 (2008) 160–170.
- [10] W.T. Watson, T.D. Minogue, D.L. Val, S.B. von Bodman, M.E.A. Churchill, Structural basis and specificity of acyl-homoserine lactone signal production in bacterial quorum sensing., *Mol. Cell.* 9 (2002) 685–694.
- [11] J. Marsillach, G. Aragonès, R. Beltrán, J. Caballeria, J. Pedro-Botet, C. Morcillo-Suárez, A. Navarro, J. Joven, J. Camps, The measurement of the lactonase activity of paraoxonase-1 in the clinical evaluation of patients with chronic liver impairment, *Clin. Biochem.* 42 (2009) 91–98.
- [12] J. Canton, A.R. Fehr, R. Fernandez-Delgado, F.J. Gutierrez-Alvarez, M.T. Sanchez-Aparicio, A. García-Sastre, S. Perlman, L. Enjuanes, I. Sola, MERS-CoV 4b protein interferes with the NF- κ B-dependent innate immune response during infection., *PLoS Pathog.* 14 (2018)
- [13] H. Luesch, V.O. Paavilainen, Natural products as modulators of eukaryotic protein secretion, *Nat. Prod. Rep.* 37 (2020) 717–736.
- [14] J.J. Bozell, L. Moens, D.C. Elliott, Y. Wang, G.G. Neuenschwander, S.W. Fitzpatrick, R.J. Bilski, J.L. Jarnefeld, Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products, *Resour. Conserv. Recycl.* 28 (2000) 227–239.
- [15] L. Bui, H. Luo, W.R. Gunther, Y. Román-Leshkov, Domino Reaction Catalyzed by Zeolites with Brønsted and Lewis Acid Sites for the Production of γ -Valerolactone from Furfural, *Angew. Chemie Int. Ed.* 52 (2013) 8022–8025.
- [16] J.K. Kochi, Oxidation with Lead(IV). I. Mechanism of the Decarboxylation of Pentanoic Acids, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3609–3619.

- [17] S.S. Lande, J.K. Kochi, Formation and oxidation of alkyl radicals by cobalt(III) complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5196–5207.
- [18] J.K. Kochi, T.W. Bethea, Photochemical decarboxylation of acids with thallium(III), *J. Org. Chem.* 33 (1968) 75–82.
- [19] B. Wei, K.-W. Li, Y.-C. Wu, S.-Q. Tong, R.-J. Song, Radical Strategy for the Transition - Metal - Catalyzed Synthesis of gamma-lactones: A Review, *Synthesis (Stuttg.)* 52(24) (2020) 3855–3865.
- [20] S. Maejima, E. Yamaguchi, A. Itoh, trans-Diastereoselective Syntheses of γ -Lactones by Visible Light-Iodine-Mediated Carboesterification of Alkenes, *ACS Omega*. 4 (2019) 4856–4870.
- [21] G.-H. Pan, R.-J. Song, J.-H. Li, Radical-mediated synthesis of γ -lactones by copper-catalyzed intermolecular carboesterification of alkenes with α -carbonyl alkyl bromides and H₂O, *Org. Chem. Front.* 5 (2018) 179–183.
- [22] K. Akashi, R.E. Palermo, K.B. Sharpless, A major improvement in the osmium catalyzed vicinal hydroxylation of olefins by tert-butyl hydroperoxide, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2063–2066.
- [23] E.N. Jacobsen, I. Marko, W.S. Mungall, G. Schroeder, K.B. Sharpless, Asymmetric dihydroxylation via ligand-accelerated catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1968–1970.
- [24] H.C. Kolb, M.S. VanNieuwenhze, K.B. Sharpless, Catalytic Asymmetric Dihydroxylation, *Chem. Rev.* 94 (1994) 2483–2547.
- [25] K. Chen, M. Costas, J. Kim, A.K. Tipton, L. Que, Olefin Cis-Dihydroxylation versus Epoxidation by Non-Heme Iron Catalysts: Two Faces of an Fe^{III}-OOH Coin, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 3026–3035.
- [26] J. Bautz, P. Comba, C. Lopez de Laorden, M. Menzel, G. Rajaraman, Biomimetic High-Valent Non-Heme Iron Oxidants for the cis-Dihydroxylation and Epoxidation of Olefins, *Angew. Chemie Int. Ed.* 46 (2007) 8067–8070.

- [27] N.M. Neisius, B. Plietker, Diastereoselective Ru-Catalyzed Cross-Metathesis–Dihydroxylation Sequence. An Efficient Approach toward Enantiomerically Enriched syn-Diols, *J. Org. Chem.* 73 (2008) 3218–3227.
- [28] K.H. Jensen, M.S. Sigman, Mechanistic approaches to palladium-catalyzed alkene difunctionalization reactions, *Org. Biomol. Chem.* 6 (2008) 4083–4088.
- [29] A. Wang, H. Jiang, Palladium-Catalyzed Direct Oxidation of Alkenes with Molecular Oxygen: General and Practical Methods for the Preparation of 1,2-Diols, Aldehydes, and Ketones, *J. Org. Chem.* 75 (2010) 2321–2326.
- [30] M.C. Dobish, J.N. Johnston, Achiral Counterion Control of Enantioselectivity in a Brønsted Acid-Catalyzed Iodolactonization, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 6068–6071.
- [31] B.A. Vara, T.J. Struble, W. Wang, M.C. Dobish, J.N. Johnston, Enantioselective Small Molecule Synthesis by Carbon Dioxide Fixation using a Dual Brønsted Acid/Base Organocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 7302–7305.
- [32] M.R. Kuszpit, M.B. Giletto, C.L. Jones, T.K. Bethel, J.J. Tepe, Hydroxyamination of Olefins Using Br-N-(CO₂Me)₂, *J. Org. Chem.* 80 (2015) 1440–1445.
- [33] J.B. Bush, H. Finkbeiner, Oxidation reactions of manganese(III) acetate. II. Formation of γ -lactones from olefins and acetic acid, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5903–5905.
- [34] E.-A.I. Heiba, R.M. Dessau, W.J. Koehl, Oxidation by metal salts. III. Reaction of manganic acetate with aromatic hydrocarbons and the reactivity of the carboxymethyl radical, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 138–145.

- [35] L. Huang, H. Jiang, C. Qi, X. Liu, Copper-Catalyzed Intermolecular Oxidative [3 + 2] Cycloaddition between Alkenes and Anhydrides: A New Synthetic Approach to γ -Lactones, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 17652–17654.
- [36] S.L. Brock, N. Duan, Z.R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, S.L. Suib, A Review of Porous Manganese Oxide Materials, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2619–2628.
- [37] J.K. Kochi, A. Bemis, C.L. Jenkins, Mechanism of electron transfer oxidation of alkyl radicals by copper(II) complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4616–4625.
- [38] R. Poonguzhali, R. Gobi, N. Shanmugam, A. Senthil Kumar, G. Viruthagiri, N. Kannadasan, Enhancement in electrochemical behavior of copper doped MnO₂ electrode, *Mater. Lett.* 157 (2015) 116–122.
- [39] A.L. Smith, Addition to CC Multiple Bonds (Except for CC Bond Formation), in: *Handb. Comb. Chem.*, 2002: pp. 305–321.
- [40] J.M. M.B. Smith, Addition to Carbon–Carbon Multiple Bonds, in: *March's Adv. Org. Chem.*, 2006: pp. 999–1250.
- [41] Y. Shimizu, M. Kanai, Recent progress in copper-catalyzed difunctionalization of unactivated carboncarbon multiple bonds, *Tetrahedron Lett.* 55 (2014) 3727–3737.
- [42] L. Wu, Z. Zhang, J. Liao, J. Li, W. Wu, H. Jiang, MnO₂-promoted carboesterification of alkenes with anhydrides: a facile approach to γ -lactones, *Chem. Commun.* 52 (2016) 2628–2631.
- [43] Y-C. Son, V.D. Makwana, A.R. Howell, S.L. Suib, Efficient, Catalytic, Aerobic Oxidation of Alcohols with Octahedral Molecular Sieves, *Angew. Chemie Int. Ed.* 40 (2001) 4280–4283.
- [44] S. Ching, K.S. Krukowska, S.L. Suib, A new synthetic route to todorokite-type manganese oxides, *Inorganica Chim. Acta.* 294 (1999) 123–132.

- [45] V.D. Makwana, Y.-C. Son, A.R. Howell, S.L. Suib, The Role of Lattice Oxygen in Selective Benzyl Alcohol Oxidation Using OMS-2 Catalyst: A Kinetic and Isotope-Labeling Study, *J. Catal.* 210 (2002) 46–52.
- [46] L. Nie, K.K. Xin, W.S. Li, X.P. Zhou, Benzaldehyde synthesis via styrene oxidation by O₂ over TiO₂ and TiO₂/SiO₂, *Catal. Commun.* 8 (2007) 488–492.
- [47] J.A. Norman, C.B. Thomas, M.J. Burrow, Radical-cations as intermediates in the oxidation of alkenes by metal ions, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* (1985) 1087–1093.
- [48] V.D. Makwana, L.J. Garces, J. Liu, J. Cai, Y.-C. Son, S.L. Suib, Selective oxidation of alcohols using octahedral molecular sieves: influence of synthesis method and property–activity relations, *Catal. Today.* 85 (2003) 225–233.
- [49] G. Zhang, J. Long, X. Wang, Z. Zhang, W. Dai, P. Liu, Z. Li, L. Wu, X. Fu, Catalytic Role of Cu Sites of Cu/MCM-41 in Phenol Hydroxylation, *Langmuir.* 26 (2010) 1362–1371.
- [50] T. Komatsu, M. Nunokawa, I.S. Moon, T. Takahara, S. Namba, T. Yashima, Kinetic Studies of Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on Cu²⁺-Exchanged Zeolites, *J. Catal.* 148 (1994) 427–437.
- [51] M. Ramakrishna Prasad, G. Kamalakar, S.J. Kulkarni, K. V Raghavan, Synthesis of binaphthols over mesoporous molecular sieves, *J. Mol. Catal. A Chem.* 180 (2002) 109–123.
- [52] M.C. Marion, E. Garbowski, M. Primet, Physicochemical properties of copper oxide loaded alumina in methane combustion, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 3027–3032.

- [53] V.P. Santos, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 353–363.
- [54] J. Luo, Q. Zhang, J. Garcia-Martinez, S.L. Suib, Adsorptive and Acidic Properties, Reversible Lattice Oxygen Evolution, and Catalytic Mechanism of Cryptomelane-Type Manganese Oxides as Oxidation Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3198–3207.
- [55] X. Chen, Y.-F. Shen, S.L. Suib, C.L. O’Young, Characterization of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (M–OMS-2) Materials with Different Metal Cation Dopants, *Chem. Mater.* 14 (2002) 940–948.
- [56] A. Davó-Quiñonero, M. Navlani-García, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, CuO/cryptomelane catalyst for preferential oxidation of CO in the presence of H₂: deactivation and regeneration, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 5684–5692.
- [57] A. Davó-Quiñonero, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, Unexpected stability of CuO/Cryptomelane catalyst under Preferential Oxidation of CO reaction conditions in the presence of CO₂ and H₂O, *Appl. Catal. B Environ.* 217 (2017) 459–465.
- [58] F. Kapteijn, L. Singoredjo, A. Andreini, J.A. Moulijn, Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia, *Appl. Catal. B Environ.* 3 (1994) 173–189.
- [59] X. Zhang, Z. Ma, Z. Song, H. Zhao, W. Liu, M. Zhao, J. Zhao, Role of Cryptomelane in Surface-Adsorbed Oxygen and Mn Chemical Valence in MnO_x during the Catalytic Oxidation of Toluene, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 17255–17264.
- [60] J. Zhang, Y. Li, L. Wang, C. Zhang, H. He, Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 2305–2313.

- [61] A. Davó-Quiñonero, I. Such-Basáñez, J. Juan-Juan, D. Lozano-Castelló, P. Stelmachowski, G. Grzybek, A. Kotarba, A. Bueno-López, New insights into the role of active copper species in CuO/Cryptomelane catalysts for the CO-PROX reaction, *Appl. Catal. B Environ.* (2019) 118372.
- [62] W.Y. Hernández, M.A. Centeno, S. Ivanova, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, J.A. Odriozola, Cu-modified cryptomelane oxide as active catalyst for CO oxidation reactions, *Appl. Catal. B Environ.* 123–124 (2012) 27–35.
- [63] A.J. Fry, *Synthetic Organic Electrochemistry*, Wiley, New York, 1989.
- [64] D.D. Occhialini Kim; Lund, Henning, Estimation of Reduction and Standard Potentials of Acyl Radicals., *Acta Chem. Scand.* 47 (1993) 1100–1106.
- [65] K.U. Ingold, D.A. Pratt, *Advances in Radical-Trapping Antioxidant Chemistry in the 21st Century: A Kinetics and Mechanisms Perspective*, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9022–9046.
- [66] B. Brocklehurst, Free Radical Trapping, *Nature.* 190 (1961) 478.
- [67] K. Matyjaszewski, *Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis & Applications*, 1996.
- [68] J. Koca Kratochvil, M., Kvasnicka, V., Matyska, L., Pospichal, J., *Synthon Model of Organic Chemistry and Synthesis Design*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1989.
- [69] T. Barudžija, N. Cvjetičanin, D. Bajuk-Bogdanović, M. Mojović, M. Mitrić, Vibrational and electron paramagnetic resonance spectroscopic studies of β -MnO₂ and α -K_xMnO₂ nanorods, *J. Alloys Compd.* 728 (2017) 259–270.

- [70] J. Krzystek, J.-H. Park, M.W. Meisel, M.A. Hitchman, H. Stratemeier, L.-C. Brunel, J. Telsler, EPR Spectra from “EPR-Silent” Species: High-Frequency and High-Field EPR Spectroscopy of Pseudotetrahedral Complexes of Nickel(II), *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4478–4487.
- [71] R.N. De Guzman, Y.F. Shen, B.R. Shaw, S.L. Suib, C.L. O’Young, Role of cyclic voltammetry in characterizing solids: natural and synthetic manganese oxide octahedral molecular sieves, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1395–1400.
- [72] G. Brouet, X. Chen, C.W. Lee, L. Kevan, Evaluation of manganese(II) framework substitution in MnAPO-11 and Mn-impregnated AlPO₄-11 molecular sieves by electron spin resonance and electron spin-echo modulation spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 3720–3726.
- [73] B.B. A. Abragam, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, 1970.
- [74] C.K. King’ondou, N. Opembe, C. Chen, K. Ngala, H. Huang, A. Iyer, H.F. Garcés, S.L. Suib, Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Multiple Framework Substitutions: A New Route to OMS-2 Particle Size and Morphology Control, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 312–323.
- [75] M. Özacar, A.S. Poyraz, H.C. Genuino, C.-H. Kuo, Y. Meng, S.L. Suib, Influence of silver on the catalytic properties of the cryptomelane and Ag-hollandite types manganese oxides OMS-2 in the low-temperature CO oxidation, *Appl. Catal. A Gen.* 462–463 (2013) 64–74.
- [76] L. Yun, Y. Li, C. Zhou, L. Lan, M. Zeng, M. Mao, H. Liu, X. Zhao, The formation of CuO/OMS-2 nanocomposite leads to a significant improvement in catalytic performance for NO reduction by CO, *Appl. Catal. A Gen.* 530 (2017) 1–11.

- [77] E.C. Njagi, C.-H. Chen, H. Genuino, H. Galindo, H. Huang, S.L. Suib, Total oxidation of CO at ambient temperature using copper manganese oxide catalysts prepared by a redox method, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 103–110.
- [78] X.-S. Liu, Z.-N. Jin, J.-Q. Lu, X.-X. Wang, M.-F. Luo, Highly active CuO/OMS-2 catalysts for low-temperature CO oxidation, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 151–157.

4.5 Material Suplementario

4.5.1. Caracterización del catalizador de Cu – Mn

En este apartado se amplía la caracterización descrita en el **Capítulo 3** de los materiales de criptomelana K–OMS2, dopados con cobre (CuO_x) superficialmente:

Síntesis del catalizador $\text{CuO}_x/\text{K-OMS2}$

Se disuelve la pertinente cantidad (7,98 mg; 18,25 mg; 22,81 mg y 37,87 mg, respectivamente) de nitrato de cobre(II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en 10mL de agua Milli Q. Posteriormente se añaden, 600mg de K-OMS2 en cada caso. El sólido resultante se sumerge en un baño de ultrasonidos durante 3h a continuación se somete a una agitación vigorosa durante 20 hora. Finalmente, las mezclas se rotavaporan hasta sequedad tratándolas durante 2h a presión reducida y a 80°C. Los sólidos (de color negro) se secaron en la estufa a 100°C durante 5 horas. Para obtener la forma de óxido de cobre (CuO_x) los sólidos fueron calcinados a 350°C durante 2 horas en flujo de aire con una rampa de 2°C·min⁻¹ obteniéndose sólidos de color marrón.

El contenido de cobre medido por ICP – AES es: 0,35; 0,80; 1,00 y 1,66% en peso, respectivamente.

Morfología y difracción de rayos X en polvo (XRPD) el catalizador $\text{CuO}_x(1,66\%)/\text{K-OMS2}$

El estudio de la morfología de los catalizadores se realizó mediante HR – TEM (High Resolution – Transmission Electron Microscopy) y demuestra una morfología homogénea de tipo aguja [74], **Figura S1**, a-c.

El rango de longitud de estas fibras osciló entre 80 – 120 nm, tanto para el catalizador dopado como para el óxido original. No se observaron cambios de morfología debido al incorporación de cobre en la superficie. Las imágenes de alta resolución obtenidas por la técnica de HAADF-HRTEM

(Figura S1, d – e) muestran la dispersión del CuO sobre la superficie de la criptomelana.

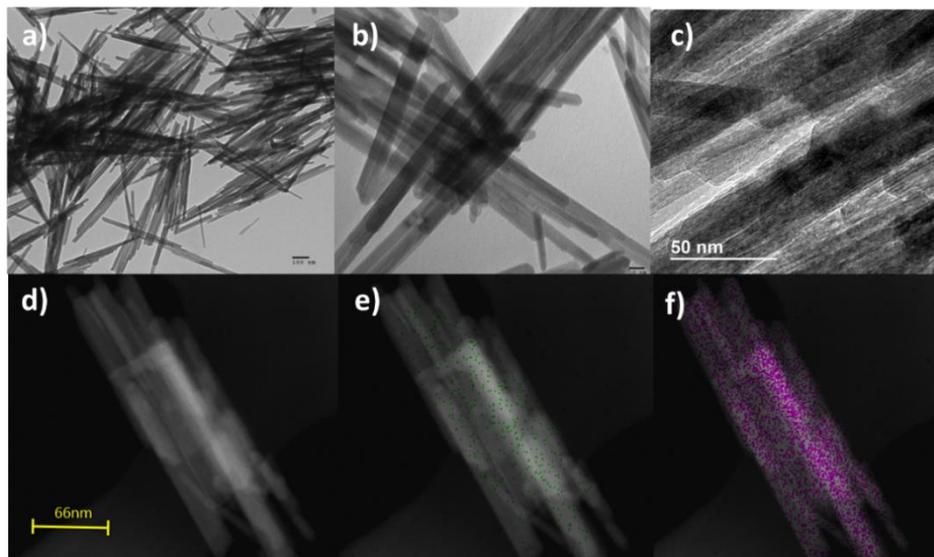


Figura S1: Imágenes de HR-TEM (a - c) y de HRTEM-HAADF (d - f) de la muestra de Cu(1,66%)/K-OMS -2. Los puntos violetas corresponden al manganeso y los verdes al cobre.

Por otra parte, el catalizador Cu(1,66%)/K-OMS2 estudiado por difracción de rayos X mostró que los picos de la criptomelana (*JCPD* #00-029-1020) se mantienen invariables después de la incorporación del Cu con lo que puede concluirse que no se produce ningún cambio importante a nivel estructural fruto del dopaje (**Figura S2**). Según la bibliografía [75,76], los picos relacionados con el CuO (*JCPD* #01-080-1268) se localizarían en 35,5°, 38,7° y 47,7°.

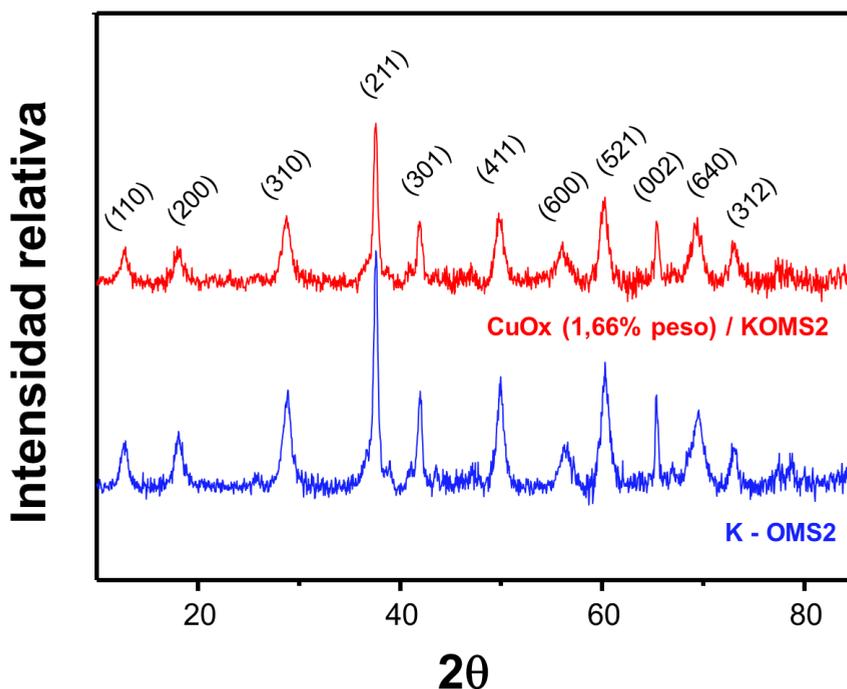


Figura S2: XRPD para la criptomelana (azul) y para la criptomelana dopada con CuO_x (rojo)

Comparando el material estudiado con otros materiales similares, se observa que la ratio molar Cu/Mn para el catalizador es de 0,0233. Este valor queda muy lejos del valor de 0,326 a partir del cual se empiezan a observar en el difractograma de rayos X los picos relacionados con CuO [56,57,76–78]. Por otra parte, al no observarse tampoco ningún pico adicional, se pudo descartar en principio la formación de otras fases.

Se ha estudiado, también, la influencia de la calcinación en aire ya que para obtener CuO_x a partir de la sal precursora $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ el material debe someterse a calcinación en presencia de aire. En la **Figura S3** se observa como no hay ningún cambio en el difractograma para dos de las temperaturas de calcinación escogida en lo que se refiere a las posiciones de los picos, y a sus intensidades relativas.

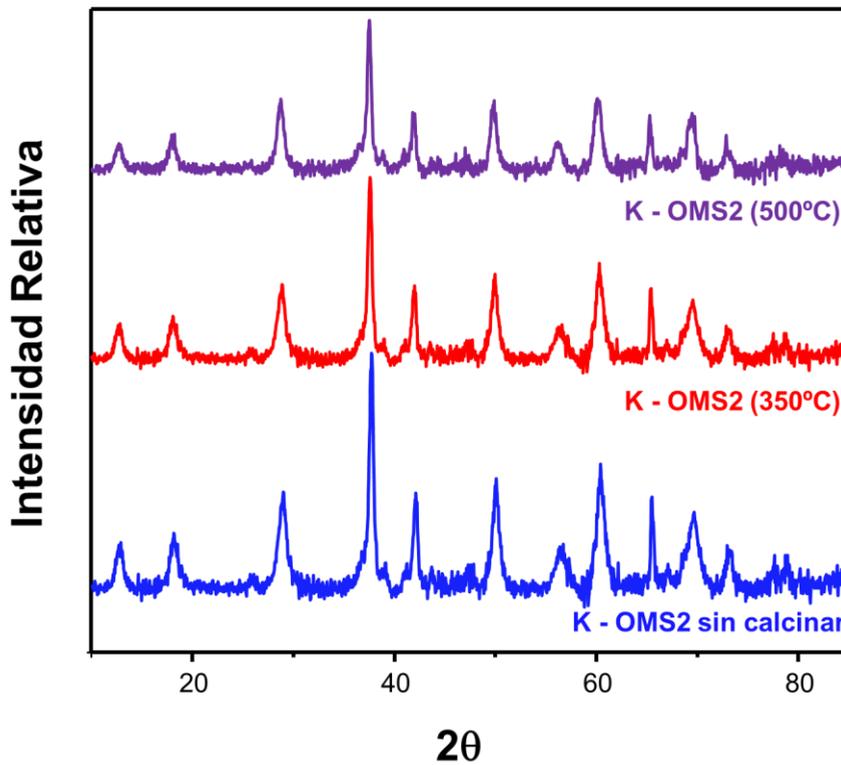


Figura S3: XRPD de los materiales calcinados a distintas temperaturas de calcinación

En la **Tabla S1**, se observa que no existe una importante variación en los tamaños de cristal.

Tabla S1: Cálculos del tamaño de cristal de distintos catalizadores

Material y tipo de tratamiento^a	Tamaño medio de cristal (nm)^b
K-OMS2 sin calcinar	9,70
K-OMS2 (350°C, calcinación dinámica)	11,6
K-OMS2 (350°C, calcinación estática)	11,5
K-OMS2 (500°C, calcinación dinámica)	11,7
Cu/K-OMS2 (350°C, calcinación dinámica)	10,6

^a Para la calcinación dinámica se utiliza un horno de reacción con una corriente dinámica de aire sintético ($100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Para el caso de la calcinación estática se utiliza una mufla. ^b Se usa la ecuación de Scherrer para el pico monoplanar a 28.8°

En la **Tabla S1**, puede apreciarse un ligero aumento del tamaño de cristal al aumentar la temperatura de calcinación. Esto puede explicarse por la existencia de procesos de sinterización. En todo caso, estos cambios no resultan muy importantes, no son apreciables por microscopía electrónica (HR – TEM) ni tampoco afectan a la actividad catalítica, tal como se ha comprobado (entradas 1 – 12, **Tabla 1**). En vista de estos resultados, se optó por la calcinación dinámica a 350°C ya que esta nos permitió obtener un tamaño de cristal menor y nos aseguraba una mejor evaporación/extracción de las especies contaminantes, cosa que nos garantizaba una superficie del catalizador libre de impurezas.

Área textural y volumen de poro

Se ha llevado a cabo el estudio del área superficial para analizar los posibles cambios debido al dopaje. El estudio se hizo a 77K en nitrógeno (N₂) para el material no dopado (K-OMS2), **Figura S4a**; y para el material dopado, Cu(1,66%)/K-OMS2 (**Figura S4b**). En ambos casos, se observó una isoterma sin ciclo de histéresis de tipo III lo cual indica una débil interacción entre la superficie y el adsorbente. Los resultados de área (m²/g) y volumen de microporo (cm³/g) para los dos materiales se resumen en la **Tabla S2**.

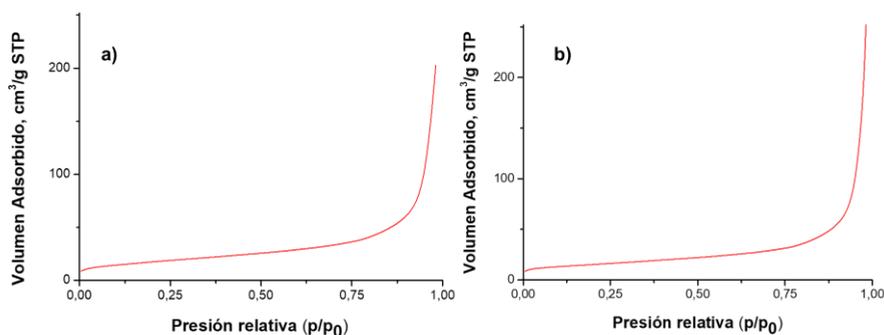


Figura S4: Isotherma de adsorción con nitrógeno (77K) del material no dopado, K – OMS – 2, (a) y del material dopado, Cu(1,66%)/K-OMS – 2 (b).

Los resultados son similares a los de la bibliografía [53,76]. Se observa como el proceso de dopaje superficial provoca tanto la disminución del área superficial como del volumen de microporo, mermando así la capacidad de adsorción del material. La tendencia se mantiene, pero los valores son distintos cuando el gas adsorbido en la superficie es CO₂, esto demuestra la importancia de la naturaleza del gas en la formación de las monocapas de adsorbato en el material [54] (ver sección 3.3 del **Capítulo 3**).

Tabla S2: Valores de área y de volumen de microporo (V_p) para los óxidos K – OMS2 y Cu(1,66%)/K – OMS2 obtenidos con N_2 a 77K y CO_2 a 273 K

	N_2 (77K)		CO_2 (273K) ^a
	Área ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Área ($m^2 \cdot g^{-1}$)
K - OMS - 2	63,68	0,0040	96,80
Cu(1,66%)/ K - OMS - 2	54,23	0,0038	96,70

^aDubinin–Radushkevich

4.5.2 Influencia del soporte en la actividad catalítica de los óxidos de cobre(II)

Se optó por sintetizar varios catalizadores con distintos tipos de soporte (ver **Capítulo 3**) para poder analizar el alcance del efecto del cobre en el sistema catalítico. Los soportes fueron: básicos (MgO, ZrO_2), ácidos (óxidos de Mn) y anfóteros (Al_2O_3 , hidrotalcita). Estos catalizadores (entrada 17 – 21, **Tabla 1**) no mostraron actividad para la formación de la lactona (**1**), por lo que se deduce que la naturaleza de la interacción CuO_x – soporte resulta determinante en esta reacción.

En la **Figura S5** se presenta una relación entre la conversión y el balance de masas. En él se observa como los soportes de carácter ácido – anfotérico presentan unos mejores balances que los básicos.

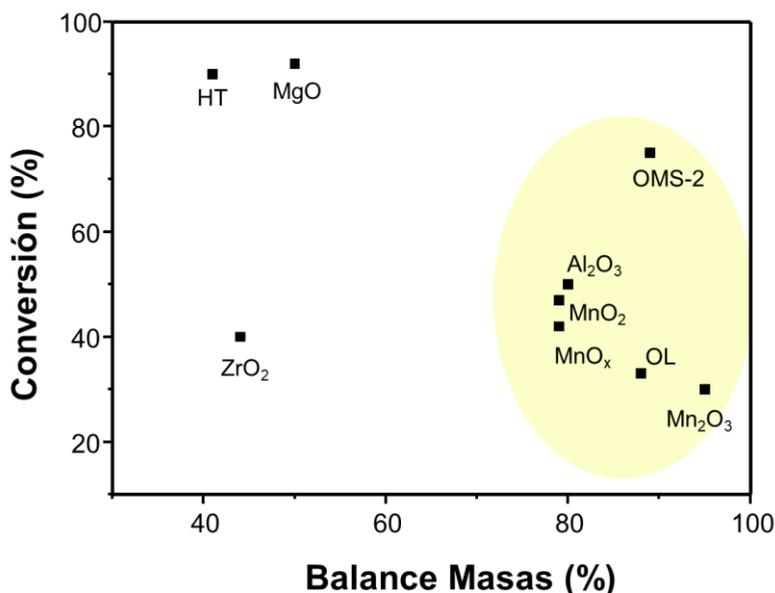


Figura S5: Influencia del soporte en la actividad catalítica y el balance de masas

En la misma línea, se han utilizado otros óxidos de manganeso, a los cuales también se ha incorporado CuO_x . Los resultados (entradas 13 – 16, **Tabla 1**) muestran como la naturaleza del óxido de manganeso – estado de oxidación y grado de cristalinidad – influye en la actividad catalítica.

Esta tendencia ya se había observado previamente para los óxidos sin dopar (entradas 1 – 6, **Tabla 1**). Ninguno de los catalizadores mejoró los resultados obtenidos con el sistema de Finalmente, llevó a cabo la reacción de lactonización con una cantidad equivalente de CuO (entrada 21, **Tabla 1**) en catálisis homogénea. La actividad catalítica obtenida fue menor que para los catalizadores soportados, pero cabe destacar que en este caso sí pudo cerrarse completamente el balance de materia.

4.5.4 Análisis termogravimétrico (TG)

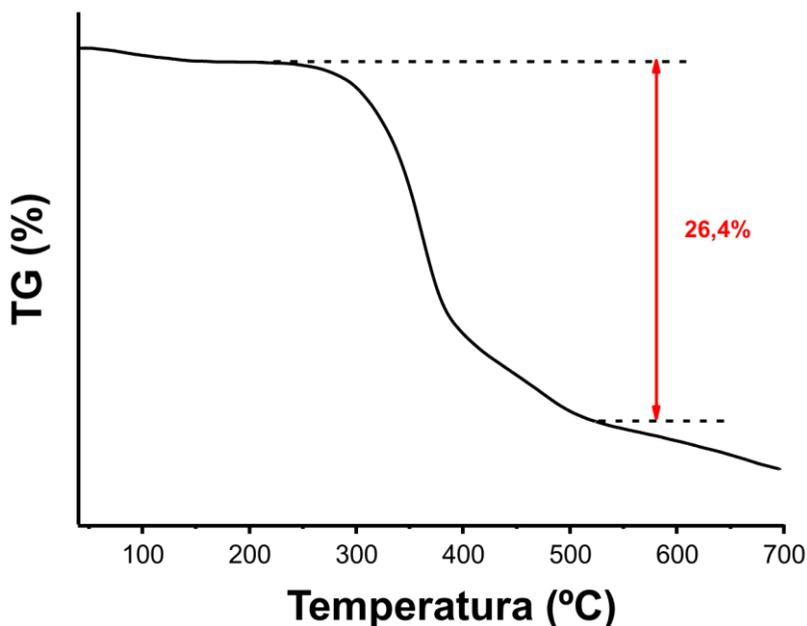


Figura S6: Representación del TG para la muestra Cu(1,66%)/K-OMS-2 después de la reacción en atmosfera de nitrógeno

La **Figura S6** muestra una pérdida de masa en el rango de temperatura entre 200 – 500 °C asociada a la materia orgánica adsorbida en la superficie del catalizador una vez realizada la reacción y sin ningún tratamiento de limpieza. El amplio rango de temperatura de desorción y la continuidad de la misma indica la existencia de varios tipos de productos adsorbidos en la superficie.

La recuperación de la cantidad adsorbida por medio de Soxhlet utilizando distintos tipos de disolventes (THF, decano, tolueno e isopropanol) no ha permitido identificar los productos que quedan adsorbidos

4.5.4 Procedimiento de reuso del catalizador $\text{CuO}_x(1,66\% \text{ en peso}) / \text{K} - \text{OMS2}$

En la **Figura S7** se muestra la evolución del catalizador en el proceso de reuso. Antes del primer uso el sólido es de color negro – marrón. Al finalizar la reacción, se separa por centrifugación del crudo de reacción y se seca a 100°C . En este caso, el catalizador presenta un color blanco debido a la materia orgánica adsorbida (**Figura S6**). Esto imposibilita su reuso directo, así que con el objetivo de eliminar esta materia orgánica se calcina en las condiciones descritas. Después de la calcinación, el sólido recupera su color inicial y puede reutilizarse sin una pérdida significativa de su actividad catalítica (**Figura 19**). Al completarse la reacción, se repite el proceso de separación descrito anteriormente y se observa que el sólido vuelve a presentar un color blanco debido a la materia orgánica adsorbida en este segundo uso.



Tratamiento térmico: 400°C , 3h 15minutos, rampa de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, aire

Figura S7: Evolución del catalizador: a) antes de la reacción, b) después de la reacción, c) catalizador usado después de la calcinación y d) después del reuso

Capítulo 5

**Sustitución Isomórfica de Ru en Tamices
Moleculares Octaédricos de Mn (OMS):
Estudio de sus Propiedades Catalíticas en la
Oxidación de Alcoholes**

5.1 Introducción

Los óxidos de Mn son materiales químicamente muy versátiles y bien valorados para multitud de aplicaciones, por ejemplo: tecnológicas (fabricación de componentes de baterías, electrodos...), fabricación de sensores químicos y también en multitud de aplicaciones industriales relacionadas con la separación de especies químicas y el diseño y preparación de catalizadores. Ello se debe principalmente a sus propiedades *redox*, a su inocuidad a nivel medioambiental y también a su bajo precio [1–9].

En principio los óxidos de manganeso forman una gran variedad de óxidos estables tales como el MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂... Todos ellos presentan su propia estructura cristalina, morfología, porosidad y textura lo cual les confiere una serie de propiedades que les permiten poder ser empleados en aplicaciones muy concretas. Por ejemplo, en el campo de la catálisis su importancia radica en que la modificación de los parámetros estructurales y/o químicos puede ser clave para de esta forma modular su actividad catalítica [10,11]. Por ejemplo, el óxido de manganeso (IV), MnO₂, presenta un elevado grado de polimorfismo; de hecho se conocen distintas fases de este óxido las cuales se han utilizado en una gran variedad de ámbitos de aplicación [12–16].

En este contexto el tamiz molecular α -MnO₂ (una de las formas polimórficas del MnO₂), conocido por sus siglas en inglés como OMS (*Octahedral Molecular Sieve*) ha sido muy estudiado a lo largo de los últimos años [6,17–19] dado que este material puede obtenerse a través de un procedimiento de síntesis relativamente sencillo y rápido, tiene una gran estabilidad térmica y posee además una elevada actividad catalítica [18,20–22].

De entre estas estructuras de tipo OMS, cabe destacar la OMS – 2 (en adelante K-OMS2) conocida como criptomelana en base a la similitud estructural y química de estos materiales con el mineral del mismo nombre [12]. La criptomelana es un cristal microporoso con un elevado volumen vacío a nivel de cavidades internas (4,6 Å x 4,6 Å x 4,6 Å), y una

composición química expresada como $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ que consiste en unidades octaédricas $[\text{MnO}_6]$ [22], que se conectan entre ellas mediante centros donde convergen cuatro unidades Mn_2O_6 laminadas formando entre ellas un ángulo de 90° (**Figura 1**)

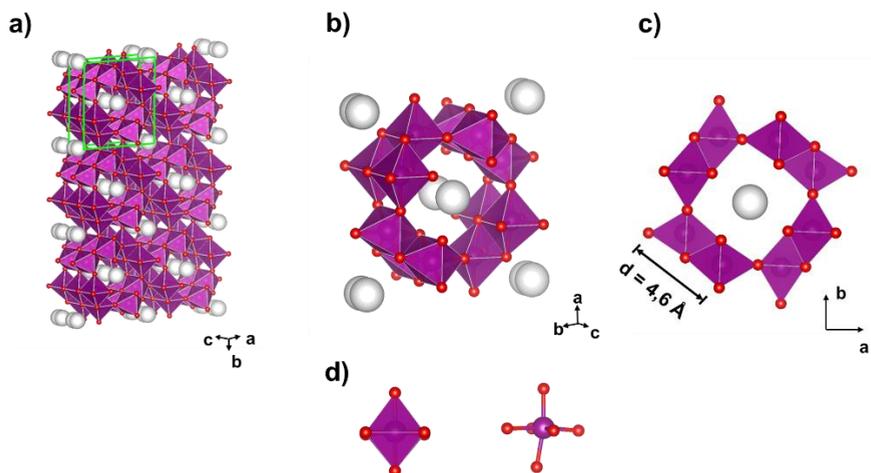


Figura 1: Estructura tridimensional de la criptomelana donde la celda unidad está marcada en color verde (a), en la celda unidad se muestran las unidades octaédricas en perfil tridimensional (b) donde los átomos de Mn, O, y K se indican en violeta, rojo y blanco respectivamente. La disposición de los octaedros de Mn y O (d) muestra la formación de cavidades 2 x 2 de 4,6 Å de longitud (c).

El material K-OMS2 tiene una valencia mixta fruto de la coexistencia de cationes $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$; y en algunos casos y en menor medida también Mn^{2+} . Esta agrupación de cationes Mn con distintas cargas y enlazados a átomos de oxígeno, hace que para mantener la electroneutralidad del sistema sea necesario la presencia de cationes suplementarios como el potasio (*i.e.* K^+) localizados en el centro de las cavidades tipo túnel (**Figura 1: a-c**) y/o a la formación de huecos o vacantes estructurales en la red cristalográfica del sistema. Debido a la presencia de estos contraiones con frecuencia se suele referir a estos óxidos como K-OMS2. Además, el túnel puede estar ocupado por otros cationes formando así una serie isomorfa [23]: Ba^{2+} (holandita), Pb^{2+} (coronadita), Na^+ (manjiroita) y K^+ (criptomelana). En

estos casos el material se citaría como Ba – OMS₂, Pb – OMS₂, Na – OMS₂ y K – OMS₂, respectivamente.

Debido a esta particularidad en su composición química y a la estabilidad de su estructura tridimensional, el interés sobre estos materiales se ha focalizado en estudiar el tamaño y la morfología de las partículas con objeto de modificar sus propiedades fisicoquímicas originales y mejorar también su papel como catalizadores [10]. Una de estas posibles modificaciones ha consistido en la sustitución de una fracción de cationes Mn por otros como por ejemplo Co, Fe, Zn ... [10].

En relación con este tema, en este capítulo se describirá la sustitución de una fracción de Mn por Ru en la estructura tridimensional de K – OMS₂ para obtener el compuesto análogo, [Ru] – K – OMS₂, basado en la combinación de los dos elementos, *i.e.* Mn y Ru. A partir de ahora, nos referiremos al nuevo material como [Ru] – K – OMS₂ donde el elemento incorporado es el rutenio, el cual se expresa entre corchetes para indicar que la sustitución es isomórfica, o sea, que tiene lugar dentro de la estructura de la criptomelana.

Tal como se verá más adelante, el efecto más notable del dopaje con Ru es el debilitamiento del enlace Mn – O de forma que los átomos de oxígeno pueden moverse/eliminarse más fácilmente desde la capa más externa del sólido. Este hecho teóricamente facilitaría la generación de vacantes de oxígeno (OVD, *oxygen vacancy defects*) que son muy importantes para determinadas aplicaciones catalíticas [24].

Dado que las vacantes de oxígeno son en principio buenos indicadores de la capacidad de un óxido para participar en reacciones de oxidación, y dado que las síntesis de aldehídos y cetonas a partir de alcoholes son reacciones de gran interés a nivel industrial [25–27] hemos tomado la reacción de oxidación de alcoholes a aldehídos como modelo para estudiar los cambios en las propiedades estructurales y fisicoquímicas del material provocadas por el dopaje con Ru y su influencia en las propiedades catalíticas.

5.2 Resultados y discusión

5.2.1 Síntesis del material

La síntesis de este nuevo material se llevó a cabo siguiendo los procedimientos experimentales descritos previamente (**Capítulo 3**) para la síntesis de criptomelana y otros materiales isomórficamente sustituidos con otros cationes metálicos [10,28]. El proceso de síntesis se realizó en ausencia de un agente director de estructura, *i.e.* surfactante / “template”, partiendo de soluciones acuosas de KMnO_4 y $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en medio ácido, para dar un proceso de comproporción $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$, tal como se deduce a partir del diagrama de Frost del Mn en medio acuoso y en condiciones ácidas (**Figura 2**).

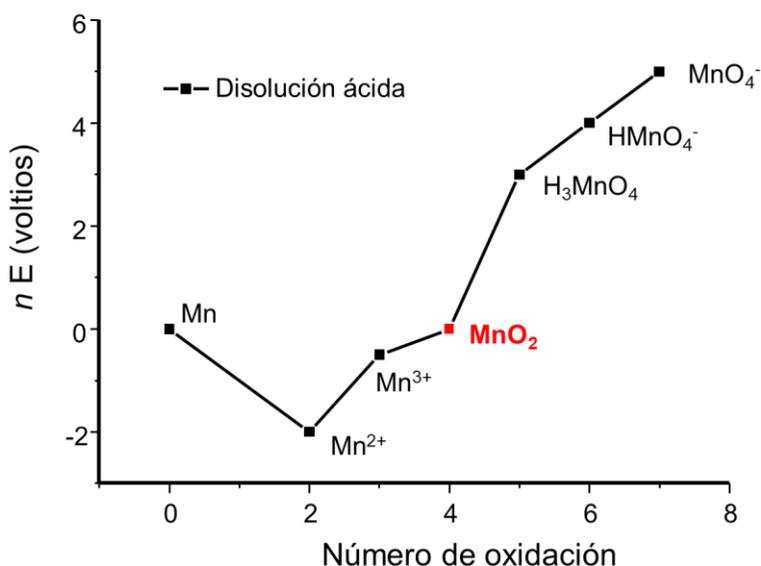


Figura 2: Diagrama de Frost para sistemas acuosos en condiciones ácidas

A continuación, se añadió una solución acuosa de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (39,96% en peso de Ru) gota a gota al sistema $\text{KMnO}_4/\text{MnSO}_4$ anteriormente descrito (ver **Capítulo 3**).

Finalmente, el sólido resultante [Ru(2%)]-K-OMS2 (2% en peso de Ru) fue caracterizado mediante diferentes técnicas de análisis y caracterización de superficies, buscando similitudes y diferencias con el material original no dopado K-OMS2, tal como se expone en los siguientes apartados.

5.2.2 Difracción de rayos X, caracterización morfológica, química y análisis textural

La técnica de difracción de rayos X en polvo (XRPD) fue utilizada para confirmar la identidad del nuevo material sintetizado. De hecho, tal como se muestra en la **Figura 3**, los patrones de difracción del nuevo óxido dopado con Ru [Ru(2%)] – K – OMS2 coincidían con los picos reportados para el material de tipo criptomelana, K – OMS2 (*JCPD* #00-029-1020) confirmando que esta era la fase cristalizada. Además la ausencia de picos adicionales en el difractograma de [Ru(2%)] – K – OMS2 confirmó la ausencia de fases segregadas relacionadas tanto con el Mn como para el Ru [29]; indicando que el cristal estaba constituido única y exclusivamente por una fase pura (**Figura 3**).

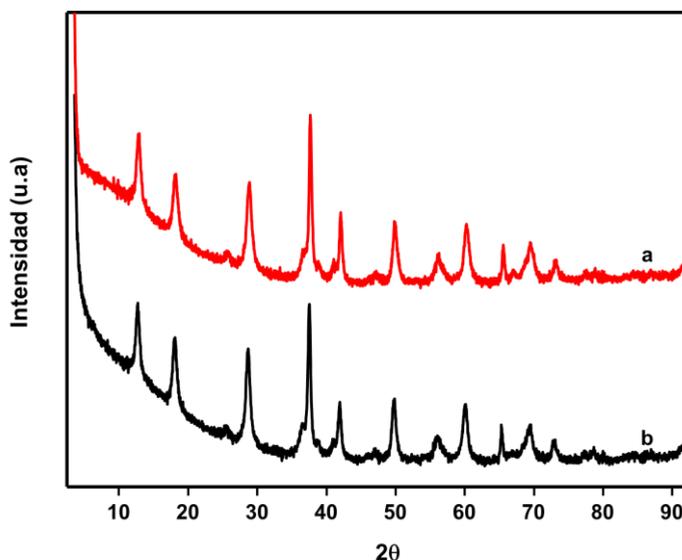


Figura 3: Difractogramas del material puro K – OMS2 (a) y del material dopado al 2% en peso de Ru ([Ru](2%)-K-OMS2) (b)

A continuación, se calculó el tamaño de cristal mediante la ecuación de Debye – Scherrer a partir del pico aislado $2\theta = 28,6^\circ$ correspondiente al plano cristalográfico (310) tanto para el óxido original K-OMS2 como para el material dopado ([Ru(2%)]-K-OMS2). El tamaño de cristal obtenido para K-OMS2 fue de 9,1 nm; y para el material dopado [Ru(2%)]-K-OMS2 fue de 12,5 nm, lo cual suponía un incremento del tamaño de cristal del 37%. A priori, este resultado indicaría que la incorporación de Ru en la estructura conduce a una expansión de la celda unidad de la criptomelana original, tal y como se ha descrito previamente en la bibliografía para sustituciones con otros cationes metálicos [10].

Para confirmar este punto se estudiaron los parámetros de celda de ambos materiales. Para ello, los perfiles de XRPD fueron refinados mediante el programa de ordenador FullProf [30], tomando como referencia el grupo espacial $I4/m$. Los valores calculados para el material no dopado K-OMS2 fueron $a = b = 9,8345 \text{ \AA}$ y $c = 2,8523 \text{ \AA}$, mientras que los parámetros de celda para el material dopado con Ru [Ru(2%)]-K-OMS2 fueron $a = b = 9,8401 \text{ \AA}$ y $c = 2,8552 \text{ \AA}$.

A partir de estos datos, pudo confirmarse una ligera expansión de la celda unidad en el caso del material dopado con Ru (**Figura 4**) que fue atribuida en principio a la sustitución de átomos Mn por átomos de Ru^{3+} los cuales poseen un radio iónico mayor [31] (**Tabla 1**).

Tabla 1: Radios iónicos de los cationes Mn y Ru

Catión	Radio iónico ^a
Mn ³⁺ (LS ^b)	0,58
Mn ³⁺ (HS ^b)	0,64
Mn ⁴⁺	0,53
Ru ³⁺	0,68

^a L. H. Ahrens; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1952**, 2, 155 – 169

^bHigh spin (HS), Low spin (LS)

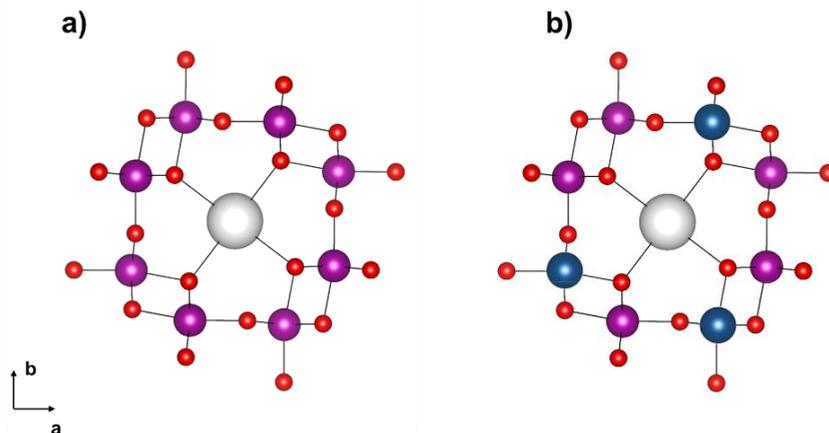


Figura 4: Representación de la celda unidad de los óxidos K – OMS2 (a) y [Ru(2%)] – K – OMS2 donde el Ru incorporado en posiciones octahédricas de la estructura se encuentra representado en color azul (b)

Esto hecho concuerda con los datos de análisis químico obtenidos a través del análisis de plasma inducido (ICP) de ambos óxidos, a partir de los cuales se pudo deducir que la cantidad de K^+ permanecía invariable; mientras que la cantidad de Mn^{n+} (donde $n = +2, +3, +4$) se reducía para el caso de la muestra dopada con Ru ([Ru(2%)]-K-OMS2) (Tabla 2).

Tabla 2: Composición química de K-OMS-2 y [Ru(2%)]-K-OMS2 obtenida por ICP-OES.

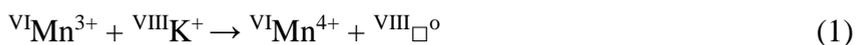
Muestra	Elemento (% en peso)				K/Mn (ratio molar)	Ru/Mn (ratio molar)	AOS ^a	
	Mn	K	Ru	K / Mn				
1	K-OMS2	61,4	4,9	-	0,08	0,112	-	3,89
2	[Ru]-K OMS2	55,6	4,8	2,1	0,09	0,122	0,02	3,91

^a Average oxidation state

Estos resultados indicaban claramente que la sustitución de Mn tenía lugar preferentemente en posiciones internas de la estructura. Es decir, el Ru tiene mayor preferencia para ocupar posiciones octaédricas del interior de la red que las posiciones más externas del interior de los canales [10,32,33], ya que esta última tendencia implicaría un desplazamiento de los cationes K^+ octacoordinados situados en los túneles, y tal como se deduce a partir de la **Tabla 2** no tiene lugar una disminución del contenido en K^+ que indique que esta sustitución a nivel de túneles esté teniendo lugar como consecuencia del dopaje.

Otro hecho que reforzaría esta hipótesis es que cuando el Ru se incorpora en la red, un catión con coordinación octaédrica $^{VI}Ru^{3+}$ podría desplazar teóricamente a un catión $^{VI}Mn^{3+}$ situado en posiciones octaédricas sin generar una vacante y de esta forma se mantendría en todo momento la electroneutralidad del sistema, algo que conferiría gran estabilidad a la estructura. Este proceso donde el Ru se incorpora gradualmente en la red sustituyendo al Mn para formar el nuevo material de [Ru(2%)]-K-OMS2 se enmarca en lo que se conoce como síntesis *via* isomórfica y es lo que aparentemente está ocurriendo en este caso tal como indican los análisis llevados a cabo hasta el momento sobre el material. Además, como puede deducirse a partir de los datos de la **Tabla 1**, dada la similitud entre los radios iónicos del Ru^{3+} y del Mn^{3+} la sustitución isomórfica (**Figura 4**), de ocurrir, tendría muchas más probabilidades de darse en las posiciones octaédricas que estuvieran ocupadas por Mn^{3+} en lugar de Mn^{4+} .

Así pues, de acuerdo con la composición química del material obtenida experimentalmente mediante análisis de ICP (**Tabla 2**), la fórmula química que se obtiene para K – OMS2 sería $K_{0,112}MnO_2$. Esta fórmula puede ajustarse al modelo de intercambio *redox* propuesto por Feng y colaboradores [34] el cual propone una fórmula general para estos materiales igual a $K_xMn^{4+}_{1-x}Mn^{3+}_xO_2$ por medio de la siguiente ecuación:



En la ecuación anterior, $^{VIII}\square^{\circ}$ indica un puesto vacante y el superíndice, *i.e.* VI y VIII, indica las posiciones ubicadas en la red y en los túneles respectivamente; de forma que la fórmula empírica de K – OMS2 siguiendo el modelo de ecuación (1) puede expresarse como $K_{0.112}Mn_{0.888}^{4+}Mn_{0.112}^{3+}O_2$ donde el estado de oxidación promedio, conocido como *average oxidation state* (AOS) [35], es 3,89.

Aplicando este mismo modelo y con los datos experimentales de ICP obtenidos para el material [Ru(2%)]–K–OMS2 (**Tabla 2**), la fórmula general en este caso se expresaría teóricamente como $K_xMn^{4+}_{1-x}Mn^{3+}_{x-y}Ru^{3+}_yO_2$. Para la obtención de esta fórmula empírica se parte de la hipótesis de que los cationes Ru^{3+} sustituyen preferentemente a los cationes Mn^{3+} debido a la similitud entre ambos radios iónicos (**Tabla 1**).

Así pues, cuando los datos experimentales obtenidos por ICP (**Tabla 2**) son introducidos en la fórmula empírica anteriormente mencionada, se obtiene la fórmula $K_{0.09}Mn^{4+}_{0.91}Mn^{3+}_{0.07}Ru^{3+}_{0.02}O_2$. Estos valores se ajustan perfectamente al rango de los límites estructurales para un sólido de tipo criptomelana, tal como queda descrito en la bibliografía [35]. En este caso el estado de oxidación promedio (AOS) calculado para el material [Ru(2%)] – K – OMS2 fue de 3,91; un 0,5% superior respecto del AOS del óxido original.

Si se tiene en cuenta únicamente el contenido en iones Mn, a partir de los mismos datos de la **Tabla 2**, se observa un descenso del AOS de 3,89 a 3,85 atribuible a la disminución de la cantidad de Mn^{3+} cuando ocurre el proceso de sustitución isomórfica [31,33].

Paralelamente, también se estudió la influencia de los procesos de dopaje en los valores de área superficial del catalizador. Para ello se realizaron medidas de adsorción de CO_2 para ambos materiales K–OMS2 y [Ru(2%)] –K–OMS2 [10,36,37]. Las áreas calculadas dieron un mayor valor de área para el caso del material dopado [Ru(2%)] – K – OMS2 respecto a K – OMS2 (**Tabla 3**).

Tabla 3: Valores de área y volumen de monocapa (V_0) para los materiales K–OMS2 y [Ru(2%)]–K–OMS2 obtenidos mediante adsorción de CO_2 a 273 K ^a

	Área ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_0 (STP, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
K - OMS2	52,20	10,39
[Ru(2%)] - K - OMS2	131,1	26,09

^aLos valores experimentales han sido ajustados mediante el modelo de Dubinin–Radushkevich

Así pues, los resultados mostraron que la inserción de Ru en la estructura de la criptomelana incrementa la capacidad de adsorción de CO_2 del material [10,36] y produce a su vez un aumento del tamaño de partícula, tal como se ha podido deducir a través de la ecuación de Debye – Scherrer.

También resulta interesante resaltar que la inserción del Ru provoca el aumento del volumen de monocapa (V_0) de la criptomelana debido seguramente a la disposición de este elemento dentro de los microporos del óxido [37–39].

5.2.3 Microscopia electrónica:

La morfología global de ambos materiales fue examinada y comparada mediante microscopia electrónica de barrido y de transmisión (SEM y HR – TEM). La **Figura 5** incluye micrografías de SEM de la criptomelana y del nuevo material sintetizado. En ellas se observa claramente que ambos materiales presentan una morfología similar, en forma de agujas [18]. De hecho, a partir de las imágenes de HR–TEM (**Figura 5**), pudo confirmarse la forma de *nanorod* característica de este tipo de materiales, al tiempo que se pudo determinar su longitud, comprendida entre 130 – 500 nm. En principio no hubo diferencias apreciables entre las longitudes de ambos materiales de manera que las medidas se ajustaron en todo momento a las descritas en la bibliografía para los materiales de esta naturaleza [10,31].

En las micrografías tampoco se observó ninguna forma segregada lo cual reforzaba la hipótesis anterior sobre la integridad estructural del óxido [Ru(2%)]–K–OMS2.

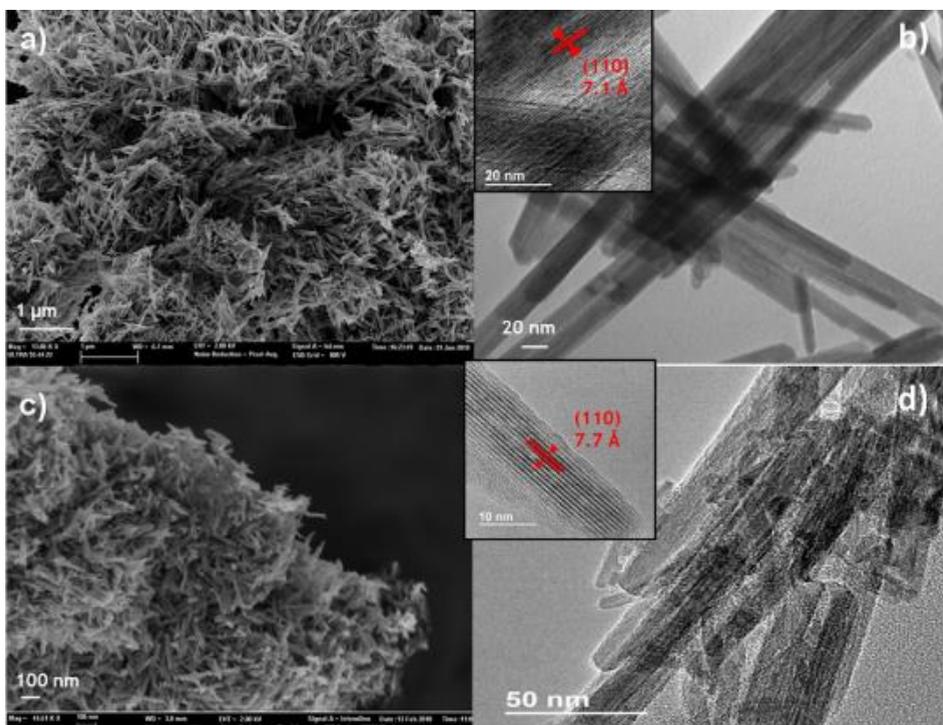


Figura 5: Micrografías de SEM y HR–TEM de los materiales K–OMS2 y [Ru(2%)]–K–OMS2. Micrografía SEM de los materiales K–OMS2 (a) y [Ru(2%)]–K–OMS2 (c); micrografía HR–TEM de K–OMS2 (b) y [Ru(2%)] – K – OMS2 (d). Las imágenes ampliadas en los recuadros de las micrografías b) y d) muestran con detalle la distancia interplanar (110) para ambos materiales K–OMS2 y [Ru(2%)]–K–OMS2.

Es importante indicar que a partir de las micrografías de HR–TEM (**Figura 5b** y **d**), también se observó la expansión del espacio interplanar (110) en estos materiales, dado que éste se incrementó desde 7,1 Å y 7,7 Å como consecuencia del dopaje con Ru (detalle de las **Figura 5b** y **d**) algo que ya había sido descrito también en la bibliografía para otras sustituciones isomórficas con otros cationes metálicos [10,31]. El aumento del espacio interplanar concuerda además con la expansión de celda unidad descrita

en la sección 5.2.2 a partir de los datos de difracción de rayos X del material dopado.

La **Figura 6** muestra las imágenes de alta resolución obtenidas mediante la técnica de HAADF-HRTEM de una muestra de [Ru(2%)]-K-OMS2 donde se aprecia que el Ru se encuentra distribuido de forma homogénea a lo largo del cristal, debido seguramente a la incorporación regular e isomórfica del Ru en la estructura cristalina. La ausencia de zonas de concentración más alta de Ru especialmente en los extremos del nanorod refuerza dicha hipótesis.

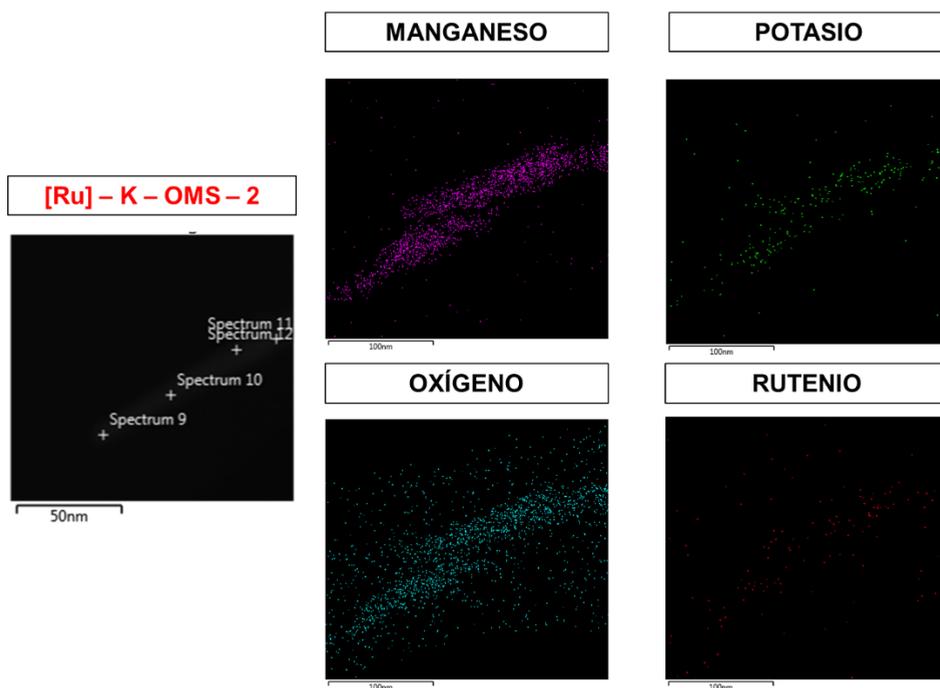


Figura 6: Imágenes HRTEM-HAADF de [Ru(2%)]-K-OMS2 con el mapeo correspondiente a Mn (violeta), K (verde), O (azul) y Ru (rojo).

De forma similar, la espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva (XEDS, **Tabla 4**) confirmó la incorporación cuantitativa de Ru en el material, con valores similares a los obtenidos previamente por ICP.

Tabla 4: Comparación del contenido en Ru, K y Mn utilizando la técnica de ICP y XEDS para el material [Ru(2%)]-K-OMS2

% en peso	[Ru(2%)]-K-OMS2	
	ICP	XEDS
Ru	2,1	2,4
K	4,8	3,8
Mn	55,6	57,8

5.2.4 Estabilidad térmica (estudios termogravimétricos):

Los análisis termogravimétricos (TG) y de termogravimetría diferencial (DTG) permitieron estudiar la estabilidad térmica del nuevo material [Ru(2%)]-K-OMS2 y comparar su perfil de descomposición térmica con el del material original sin dopar, K-OMS2, bajo condiciones de atmosfera de nitrógeno (N₂).

Como se observa en la **Figura 7** y la **Figura S1** (Material Suplementario) los perfiles de pérdida de masa para las dos muestras fueron muy similares. Ambos presentaron dos pérdidas de peso muy significativas [10,37,40,41]: la primera, a temperaturas por debajo de 250°C ligada a un pico endotérmico que fue asignado a la desorción de las moléculas de H₂O y O₂ fisisorbidas sobre la superficie de los materiales [10,42]. La segunda, más significativa, que ocurre entre 550–600°C y está asociada a las transferencias de fases cristalinas del óxido las cuales corresponden a procesos endotérmicos. Por ejemplo, la evolución de los átomos de oxígeno en la red transcurre por medio de transiciones que implican cambios de fase, por ejemplo, para formar Mn₂O₃ y Mn₃O₄, según aparecen en la bibliografía [33,41,43].

Junto con estos dos saltos más pronunciados de pérdida de masa, entre 200–550°C se observó una pérdida de peso más suave, continuada y progresiva de naturaleza endotérmica que fue asociada a la desorción de moléculas de agua quimisorbida (en el interior de los túneles 2x2 de la estructura), así como a la evolución de átomos de oxígeno estructural localizados en un nivel más superficial [7].

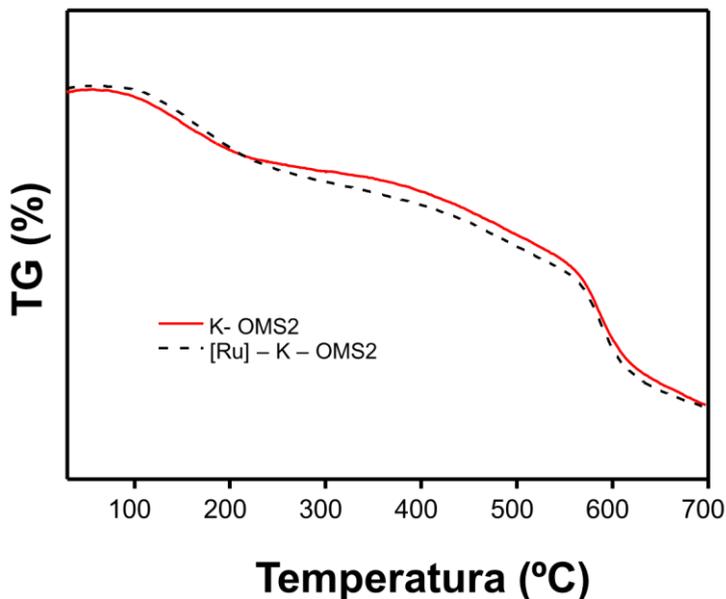


Figura 7: Resultados de TG para el K-OMS2 (línea roja) y [Ru(2%)]-K-OMS2 (línea negra punteada)

A temperaturas superiores a 600°C se observaron procesos de cambios de fase que tendrían lugar por encima de esta temperatura (**Figura 7**) [37,44]. Por ejemplo, a Mn_3O_4 , MnO o Mn_2O_3 [44,45].

A partir de estos datos experimentales se pudo concluir que la incorporación de Ru en la estructura de K-OMS2 no tiene efectos significativos en la descomposición térmica de este material, al menos a los niveles relativamente bajos de Ru presentados en este capítulo.

5.2.5 Espectroscopia Raman y de FT – IR:

Con objeto de verificar la incorporación de Ru en la red [42] se llevaron a cabo estudios de espectroscopia vibracional (Raman y FT–IR) de ambos materiales, K–OMS2 y [Ru (2%)]–K–OMS2.

Los espectros Raman de ambos materiales K–OMS2 y [Ru(2%)]–K–OMS2 fueron muy similares (**Figura 8**). Además, mostraron bandas muy bien definidas lo cual es indicativo de poseer un buen grado de cristalinidad. No obstante las señales del material dopado [Ru(2%)]–K–OMS2 (**Figura 8b**) fueron menos intensas que las del óxido original, K–OMS–2 (**Figura 8a**).

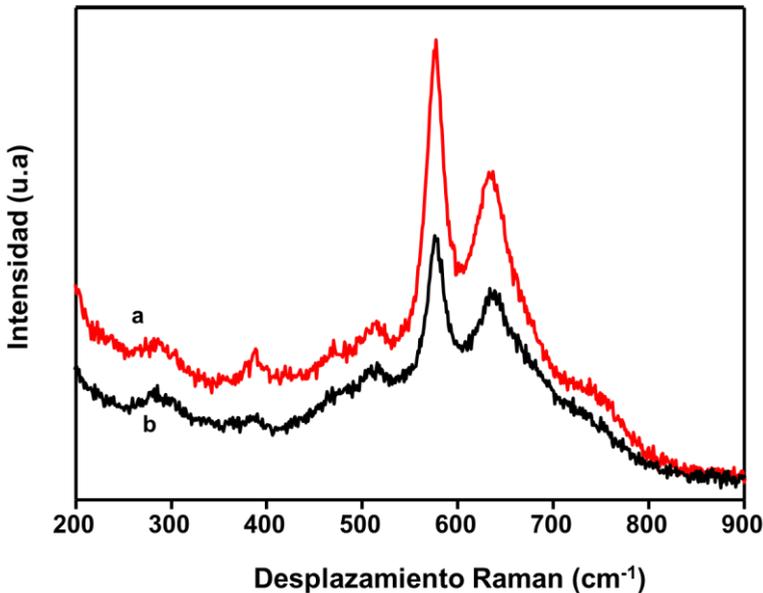


Figura 8: Espectros Raman de los óxidos [Ru(2%)]–K–OMS – 2 (b) y K-OMS2 (a)

En principio es necesario tener en cuenta que K–OMS2 presenta una simetría espacial $I4/m$, de forma que tomando la representación irreducible para el enlace Mn–O de la unidad tetraédrica y considerando una simetría C_{4v} (omitiendo así las especies de los túneles), se obtienen los

modos normales de vibración A_g , B_g , E_g (doblemente degenerados y activos en espectroscopia Raman), A_u y E_u (doblemente degenerados y activos en espectroscopia IR), y finalmente B_u que es un modo *silente* [10,42].

Así pues, al analizar los espectros Raman de ambos materiales se observó que ambos presentaban dos señales intensas centradas en los números de onda 633 y 577 cm^{-1} que son indicativas de una estructura tetragonal bien definida con un espacio intersticial (túneles 2×2) [42] y que pueden asignarse a los modos de vibración A_{1g} ; junto a un *hombro* a 753 cm^{-1} . Por otra parte, otros picos menos intensos a 530 , 480 y 386 cm^{-1} , característicos de la criptomelana original K-OMS2 también fueron detectados en el material dopado con Ru [Ru(2%)]-K-OMS2 (**Figura 9**).

Los dos picos más intensos fueron asociados a dos modos de vibración del enlace Mn-O:

- a) Por un lado, la banda a 636 cm^{-1} fue atribuida a las vibraciones del enlace Mn-O que tienen lugar perpendicularmente a las cadenas octaédricas;
- b) mientras que la banda a 577 cm^{-1} fue asignada a la vibración Mn-O a lo largo de la estructura octaédrica.

Finalmente, la banda menos intensa de 386 cm^{-1} y el hombro a 753 cm^{-1} fueron asociados a vibraciones de flexión y torsión asimétrica del enlace Mn-O respectivamente [42].

Es importante remarcar la ausencia de nuevas bandas asociadas a otras fases distintas de óxido de Mn y/o Ru que pudieran indicar la existencia de fases segregadas. La ausencia de estas bandas se tomó como una prueba más de la pureza del material dopado con Ru [46].

Por otra parte, se pudo llevar a cabo una aproximación “indirecta” para evaluar la posible influencia que la incorporación de Ru tiene en la fuerza del enlace Mn-O. A partir de los espectros de Raman, se calculó la constante de fuerza del enlace Mn-O ($k_{\text{Mn-O}}$) para ambos materiales de

forma *semiempírica* aplicando la ley de Hook [47], de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow k = \mu(2\pi c \tilde{\nu})^2$$

(ec.1)

donde $\tilde{\nu}$ corresponde al desplazamiento Raman (cm^{-1}), c es la velocidad de la luz y μ la masa reducida.

Así pues, aplicando la ecuación (1) se obtuvo que la constante de fuerza para el enlace Mn-O en el óxido K-OMS2 era de $k_1 (\text{Mn-O}) = 308,564 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$; mientras que para el material dopado Ru(2%)-K-OMS2 esta constante tenía un valor inferior; igual a $k_2 (\text{Mn-O}) = 299,143 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$. Este resultado tiene importantes implicaciones catalíticas porque sugiere que el enlace Mn-O se ha debilitado debido a la incorporación de Ru, un hecho que *a priori* puede tener impacto en aplicaciones catalíticas tal como se mostrará más adelante en la sección 5.2.9.

En línea con los resultados obtenidos por espectroscopia Raman, tampoco los espectros FT-IR (**Figura 9**) mostraron la presencia de fases segregadas de Mn o Ru. Por otra parte, ambos materiales mostraron las vibraciones del enlace Mn-O características de la unidad octaédrica estructural $[\text{MnO}_6]$ [48] aunque ligeramente desplazadas a 705, 587, 521 y 463 cm^{-1} , para el caso del material $[\text{Ru}(2\%)]\text{-K-OMS2}$, evidenciando claramente que el Ru modifica el entorno electrónico del Mn. Este desplazamiento también había sido descrito previamente por otros materiales dopados con cationes metálicos que han sido sintetizados por sustitución isomórfica [10].

Por último, las bandas de FT-IR a *ca.* 3400 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} atribuibles a vibraciones de torsión y flexión de moléculas de H_2O (o H_3O^+) también fueron observadas en ambos materiales. Estas bandas están asociadas a moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie o localizadas dentro de la estructura del túnel [42].

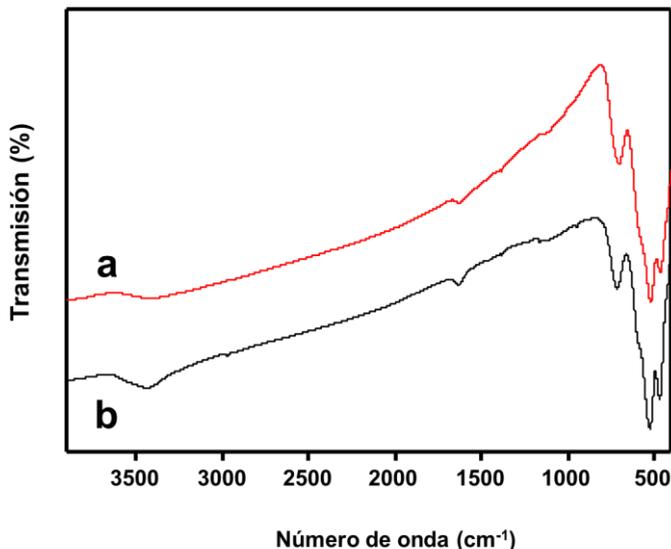


Figura 9: Espectro FT – IR de los materiales K – OMS2 (a) y [Ru(2%)]–K–OMS2 (b)

5.2.6 Espectroscopia UV- visible:

Los dos materiales mostraron una banda común de absorción UV–visible en la región 300–600 nm que fue asignada a transiciones $d-d$ de los iones Mn (**Figura 10**) [42,49].

El ligero desplazamiento al azul de esta banda, desde $\lambda=463$ nm, para el material K – OMS2, hasta $\lambda=445$ nm para el caso del material, [Ru(2%)] –K–OMS2; junto con el incremento en la absorción; sugiere que el Ru podría mejorar los procesos de transferencia de carga en estos óxidos de Mn. Por otra parte, es necesario indicar que las transiciones $d-d$ de los iones manganeso que aparecen en la zona visible del espectro tienen una intensidad moderada y por esta razón pueden ser consideradas transiciones prohibidas [50].

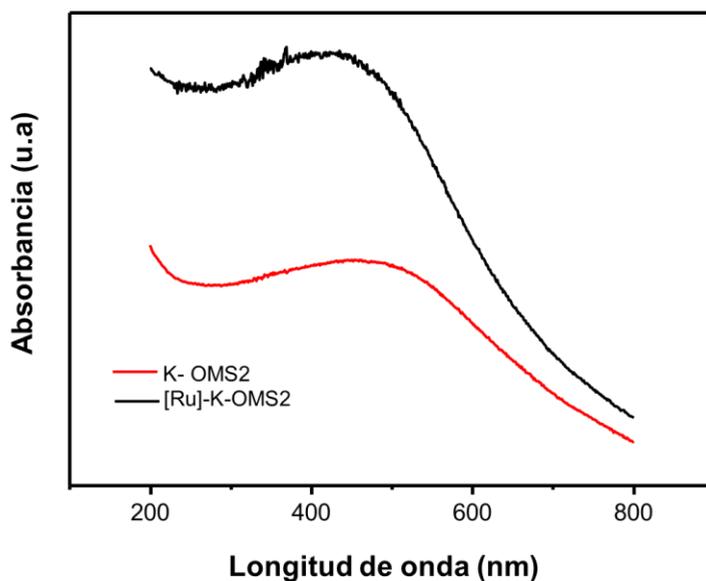


Figura 10: Espectros de UV – visible para K–OMS– 2 (línea negra) y [Ru(2%)]–K–OMS – 2 (línea roja)

Por otro lado, dado que la incorporación de diferentes elementos en red puede modificar el *band gap* óptico (E_g), el cual mide la diferencia energética entre las transiciones que tienen lugar en los orbitales t_{2g} y e_g de la disposición octaédrica $[\text{MnO}_6]$ [42,49]; se trató de estimar el valor de *band gap* (E_g) al incorporar Ru en la estructura usando la ecuación de Kubelka – Munk [51]. Para ello, se representó el producto de la raíz cuadrada del coeficiente de absorción y de la energía fotónica $(\alpha h\nu)^{0.5}$ en el eje de ordenadas y la energía de fotón incidente ($h\nu$) en el eje de abscisas. Una vez representadas las curvas, se trazó una línea tangente a las mismas que cortara al eje de las abscisas, de forma que el valor donde se produce dicha intersección es el valor de E_g para ese material (**Figura 11**).

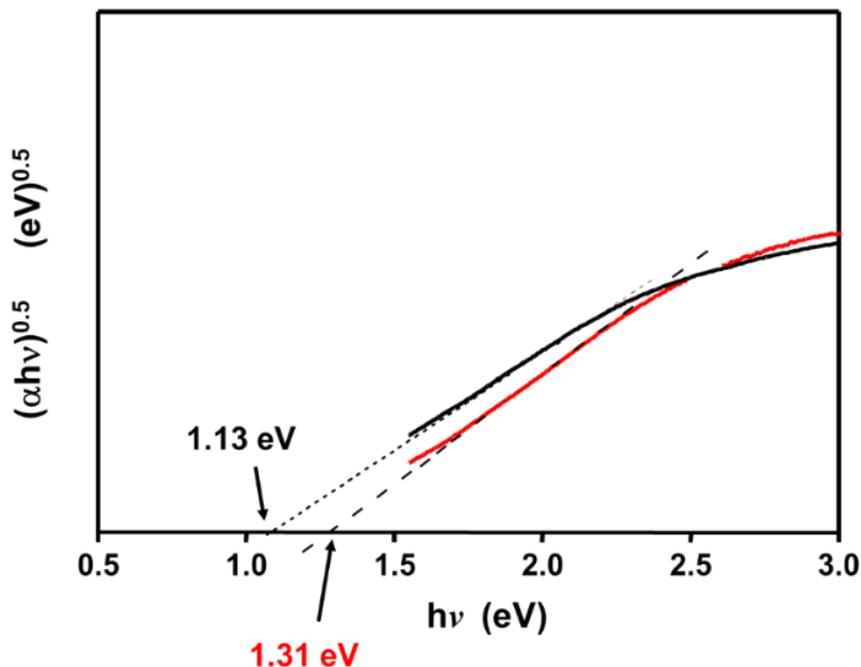


Figura 11: Representación de la $(\alpha h\nu)^{0.5}$ vs. $h\nu$ para K-OMS2 (rojo) y [Ru(2%)]-K-OMS2 (negro).

De esta forma se obtuvo que el valor de E_g para el material dopado (1,13 eV) era menor que el valor de E_g para el material original (1,31 eV). Este hecho fue atribuido a la introducción de nuevos niveles energéticos en el espacio *intrabandas* por parte de los iones Ru [52].

Es necesario indicar que los valores de *band gap* (E_g) están estrechamente relacionados no sólo con la naturaleza de los elementos sino también a los métodos sintéticos, ya que ligeras variaciones en los procedimientos de síntesis pueden dar lugar a distintas morfologías y por consiguiente a distintos valores de *band gap* entre una misma serie de óxidos de manganeso, tal y como puede comprobarse en la bibliografía [49,53,54]. Este hecho se encuentra profusamente descrito en aplicaciones tecnológicas relacionadas con el diseño de dispositivos conductores [49].

Llegados a este punto, puede concluirse que la sustitución de una fracción de cationes Mn por Ru en la estructura del óxido dopado [Ru(2%)]-K-OMS2 implica no sólo cambios sustanciales a nivel estructural (como se ha visto en las secciones 5.2.2 y 5.2.3), sino también cambios a nivel electrónico debido al desplazamiento de los orbitales frontera inducidos por la nueva estructura electrónica del óxido dopado. Todo ello afectará a la fortaleza del enlace Mn – O, tal como se discute en la sección 5.2.7, al tiempo que también contribuye a mejorar sus propiedades como semiconductor de acuerdo con los nuevos valores de *band gap*.

5.2.7 Espectroscopia XPS

El análisis cuantitativo de los estados de oxidación del Mn y Ru a nivel superficial en los óxidos K-OMS2 y [Ru(2%)]-K-OMS2 se llevó a cabo por medio de la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) (**Figura 12**).

Estas medidas confirmaron la coexistencia de diversos estados de oxidación para el manganeso en ambos materiales, aunque se detectaron diferencias significativas tanto a nivel cualitativo como cuantitativo en ambos casos.

Por una parte, en la muestra de K – OMS2 (**Figura 12a**), la banda asociada a $Mn2p_{3/2}$ pudo descomponerse en dos contribuciones a 641,3 y 642,6 eV, las cuales indicaban la presencia de Mn^{3+} y Mn^{4+} , respectivamente [55]. La abundancia relativa de cada uno de los estados de oxidación fue de 52,6 y 47,4 % para el Mn^{4+} y Mn^{3+} , respectivamente; no apreciándose la existencia de otros estados de oxidación para el Mn en este óxido. Posteriormente, se realizó el mismo análisis, sobre la muestra dopada [Ru(2%)]-K-OMS2 (**Figura 12b**), mostrando un importante descenso en la abundancia del cation Mn^{4+} (26,7 %) y un notable incremento en la abundancia de especies de Mn^{3+} (69,1%).

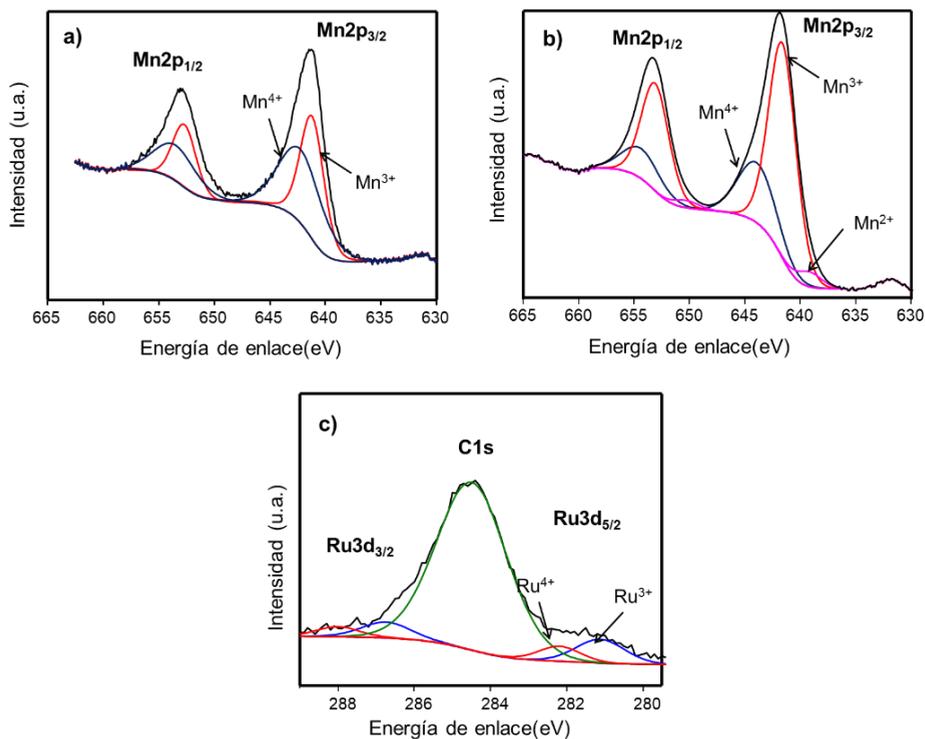


Figura 12: Espectros de XPS de los orbitales 2p de Mn para la muestra K-OMS2 (a), [Ru(2%)]-K-OMS2 (b) y orbitales 3d de Ru en la muestra [Ru(2%)]-K-OMS2 (c)

Por otra parte, se observó una tercera contribución (**Figura 12b**) asociada a especies de Mn²⁺, con una energía de ligadura de 639,2 eV [55] y una abundancia aproximada del 4,3%.

Esta distribución de estados de oxidación no se ajusta idealmente al modelo presentado en la sección 5.2.3. Esta divergencia composicional podría justificarse dado que la información que obtenemos por XPS corresponde a la composición del material obtenida a nivel superficial, dado que la capacidad de penetración de esta técnica es de hasta aproximadamente 6 nm, y puede diferir de la obtenida a nivel global o *bulk*.

Continuando con este estudio, se analizó la componente del Ru a partir de la banda asociada al orbital de rutenio 3d de este elemento (**Figura 13c**). Hay que tener en la cuenta que la superposición de la banda del C1s dificulta el análisis. Así pues la banda Ru 3d_{5/2} puede dividirse en dos contribuciones con energías de ligadura a 281,12 y 282,19 eV; que pueden asignarse a las especies de Ru³⁺ y Ru⁴⁺, respectivamente (**Figura 13c**) [56–59].

En este caso, se obtuvo que la relación Ru³⁺/Ru⁴⁺ era de aproximadamente 1,86. La coexistencia de estos dos estados de oxidación en el caso del rutenio puede justificarse por su combinación con los átomos de oxígeno de la superficie y de la red de acuerdo con los experimentos de H₂ – TPR que se mostraran en la sección 5.2.8.

Estos resultados de XPS también apoyan la hipótesis sostenida hasta el momento acerca que no existen fases segregadas de este elemento (*i.e.* Ru⁰) en el material ya que éstas podrían ser perfectamente detectadas a través de esta técnica. Por otra parte, se infiere que las especies de Ru³⁺ tendrían que localizarse preferentemente en la parte más interna de la red del óxido de manganeso, dado que el tamaño y la simetría octaédrica del Ru³⁺ es similar a la de los cationes Mn³⁺ tal como se ha discutido previamente en la presente sección y en anteriores (secciones 5.2.2 y 5.2.3).

5.2.8 Estudio de H₂–TPR

Al constatar a través de la ley de Hook, que el enlace Mn – O quedaba debilitado debido a la incorporación de Ru en la estructura (sección 5.2.5); y dado que *a priori* esto podría traducirse en una mayor facilidad para que tuvieran lugar ciertos procesos redox, se estudió la reducibilidad de ambos óxidos, K – OMS2 y [Ru(2%)] – K – OMS2, mediante H₂ – TPR. Además, con la finalidad de estudiar la influencia de la localización del Ru en el óxido, se sintetizó un óxido de Ru (RuO_x) sobre la superficie de la criptomelana mediante el método de impregnación (RuO_x/K-OMS2),

poniendo en contacto el material K-OMS2 con una solución acuosa de la sal precursora $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mediante agitación vigorosa, seguido de filtración, secado y calcinación en aire (ver sección 3.2 del **Capítulo 3**).

La cantidad de Ru depositada en la superficie fue la equivalente a la observada para el material $[\text{Ru}(2\%)] - \text{K} - \text{OMS2}$ mediante XPS (sección 5.2.6), lo cual supone aproximadamente un 1% en peso. Este material fue denominado $\text{RuO}_x(1\%)/\text{K-OMS2}$ con objeto de ser comparado con el material isomórficamente sustituido $[\text{Ru}(2\%)] - \text{K} - \text{OMS2}$ a la hora de analizar la influencia de la localización del Ru.

Los correspondientes perfiles de reducción de ambos óxidos, incluidos en la **Figura 13** muestran diferencias muy significativas con respecto a su reducibilidad. Para el óxido puro, K-OMS2 (**Figura 13**, línea azul) se observó un único pico a 271°C que podría ser descompuesto en varias componentes y un hombro alrededor de 245°C .

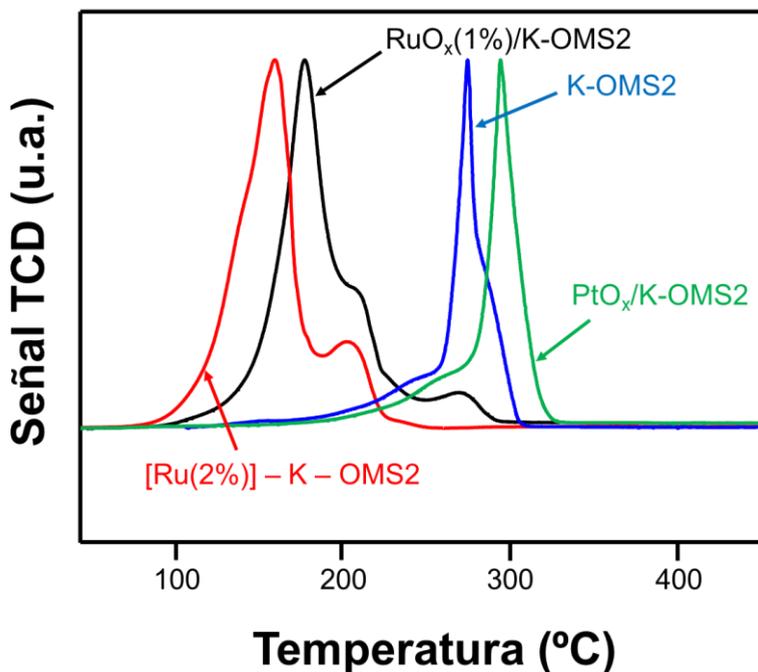


Figura 13: Perfiles de H_2 - TPR para los materiales: $[\text{Ru}(2\%)] - \text{K} - \text{OMS2}$ (línea roja), $\text{RuO}_x/\text{K-OMS2}$ (línea negra), $\text{K} - \text{OMS2}$ (línea azul) y $\text{PtO}_x/\text{K-OMS2}$ (línea verde).

Estas componentes fueron asignadas a la reducción de cationes Mn^{4+} , Mn^{3+} estructurales (sección 5.2.7) que involucran cambios de fase: MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 y finalmente MnO ; tal y como se muestra a continuación [2,47–49]:



En principio cuando se dopa el material K-OMS2 con algún catión metálico bien sea a nivel superficial, o a nivel interno, suele observarse un importante desplazamiento de los picos a temperaturas inferiores [43]. De forma similar el perfil de reducción de [Ru(2%)] – K – OMS2 mostró dos picos de reducción, uno a 160°C y otro de menor intensidad a 204°C (**Figura 13**, línea roja). El pico a 160°C fue asignado de forma tentativa a la reducción de cationes Mn de la estructura, pero bajo la influencia del Ru de forma similar a lo que ocurre con la incorporación de otros elementos en la estructura de la criptomelana [43,60,61]. Es importante indicar que no se observó ningún pico asociado a la reducción de RuO_2 ya que este proceso tendría lugar, según la bibliografía, a 275°C [62,63].

En vista de estos resultados se preveía que la deposición de RuO_x a nivel superficial sobre K-OMS2 tendría una influencia menos acusada en la reducibilidad del material resultante $\text{RuO}_x(1\%)/\text{K-OMS2}$ que cuando el Ru era incorporado a nivel interno en [Ru(2%)] – K – OMS – 2, como de hecho pudo deducirse a partir de la **Figura 13** (línea negra).

Es importante remarcar el hecho de que la banda a 275°C que fue indetectable en el caso del óxido dopado [Ru(2%)] – K – OMS2, sí pudo ser detectada en el caso de $\text{RuO}_x(1\%)/\text{K-OMS2}$. Esto resulta bastante razonable si se tiene en cuenta que el RuO_2 formado por calcinación de las especies de Ru precursoras en $\text{RuO}_x(1\%)/\text{K-OMS2}$ se localizan exclusivamente sobre la superficie externa del material (y no a nivel interno).

Por último, para poder comparar las pautas de reducción de estos óxidos, con otros agentes reductores clásicos, se sintetizó un óxido de platino soportado sobre la criptomelana $\text{PtO}_x/\text{K-OMS2}$ mediante impregnación de

una sal precursora ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y posterior calcinación para dar $\text{PtO}_x/\text{K-OMS2}$. Para poder comparar así con los otros materiales, la carga de Pt fue también del 1% en peso, *i.e.* $\text{PtO}_x(1\%)/\text{K-OMS2}$.

Curiosamente el perfil de reducción de $\text{PtO}_x(1\%)/\text{K-OMS2}$ mostró un pico ancho e intenso de consumo de hidrógeno a mucha mayor temperatura que la mostrada por $[\text{Ru}(2\%)] - \text{K} - \text{OMS} - 2$, *ca.* 300°C [64,65] (**Figura 13**, línea verde). Este hecho sugiere que el material $\text{PtO}_x(1\%)/\text{K-OMS2}$ tiene una menor tendencia a la reducción o al intercambio de átomos de oxígeno en superficie que la que presenta $[\text{Ru}(2\%)] - \text{K} - \text{OMS2}$ debido probablemente, a que $\text{PtO}_x(1\%)/\text{K-OMS2}$ presenta especies de óxido de manganeso menos reactivas, o con menor potencial oxidativo que $[\text{Ru}(2\%)] - \text{K} - \text{OMS2}$.

A partir de estos resultados pudo concluirse que el efecto más importante del catión Ru cuando actúa como agente dopante en óxidos de Mn de tipo criptomelana es debilitar el enlace Mn – O y así, de esta forma incrementar la reducibilidad del óxido. Este efecto es más pronunciado cuando el Ru se encuentra en red y además coincide con el debilitamiento del enlace Mn – O descrito previamente en experimentos Raman (sección 5.2.5) lo cual, tal como se verá a continuación, será decisivo en catálisis.

5.2.9 Actividad catalítica

Considerando que la reducibilidad es una característica esencial de aquellos catalizadores que intervienen en reacciones de oxidación a través de un mecanismo de Mars – van Krevelen (MVK) [66–71], y dado que el material [Ru(2%)] – K – OMS2 posee una elevada capacidad para eliminar el oxígeno con relativa facilidad, se estudió la aplicabilidad de dicho material como catalizador en la reacción de oxidación de alcoholes a aldehídos utilizando oxígeno molecular (O_2) como agente oxidante [68–70] (Figura 14).

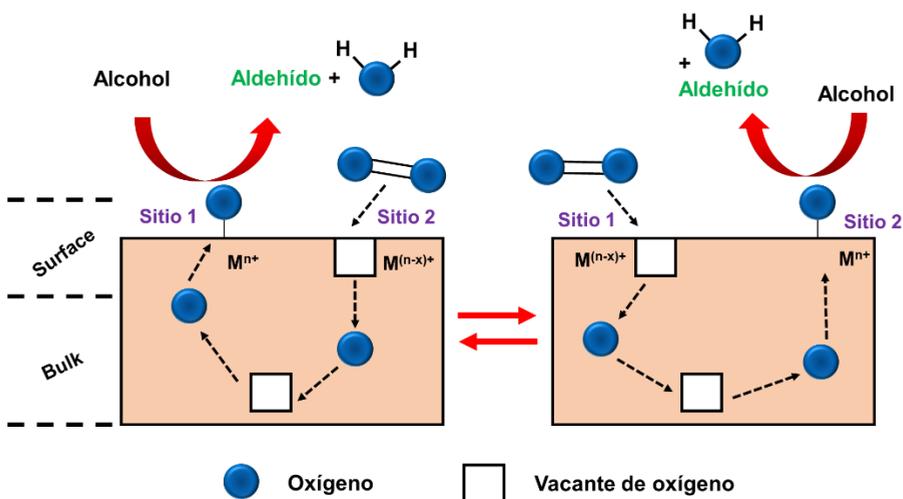


Figura 14: Esquema de la reacción de oxidación de alcoholes a aldehídos a través del mecanismo Mars van – Krevelen (MVK). Adaptado de la referencia [72]

La reacción de oxidación alcoholes a aldehídos en presencia de óxidos de manganeso de tipo OMS [69,70,73,74] así como en presencia catalizadores de Ru [75–77], ha sido ampliamente estudiada en la bibliografía científica, aunque de forma separada.

Para este tipo de sistemas de reacción se han venido utilizando oxidantes metálicos de valencia elevada en cantidades estequiométricas, los cuales en muchas ocasiones han resultado ser altamente tóxicos, irritantes y corrosivos además de tener implicaciones económicas negativas a la hora

de ser aplicados a nivel industrial [78]. Un ejemplo claro de ello, son los catalizadores de Cr.

Sin embargo, el dióxido de manganeso (MnO_2) al ser mucho más respetuoso con el medioambiente ha sido extensamente utilizado durante años como catalizador eficiente y selectivo en la oxidación de alcoholes a aldehídos, oxidación de aminas a iminas, oxidación de monóxido de carbono, descomposición de peróxido de hidrógeno a agua y oxígeno, reducción de oxígeno, oligomerización de metano, etc. [60,69,79–83]

En la **Tabla 5** se incluyen los resultados más destacables obtenidos en la reacción de oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído en atmósfera de oxígeno y en presencia de K-OMS2, [Ru(2%)] – K – OMS2 y otros óxidos de manganeso relacionados dopados y no dopados que son utilizados como catalizadores.

Según estos resultados, tanto la criptomelana no dopada (K-OMS2), como la dopada isórficamente ([Ru(2%)]-K-OMS2) y a nivel superficial, RuO_x/K-OMS2 (1 y 2% en peso), mostraron cierta actividad en la oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído en unas condiciones suaves de reacción (entradas 1, 2, 4, 6 y 7 de la **Tabla 5**). Todos ellos fueron muy selectivos hacia la obtención de benzaldehído, dado que en ningún caso se observó la formación de productos secundarios por cromatografía de gases. Además, todos ellos presentaron balances de masa completos con un porcentaje de desviación máximo de $\pm 6,8\%$.

Tabla 5: Síntesis de benzaldehído a partir de alcohol bencílico utilizando catalizadores basados en Mn y Ru.



Entrada ^a	Catalizador ^b	Ru (%mmol)	Conv. (%) ^c	Rend. (%) ^d	TON/ TOF (h ⁻¹) ^e
1	[Ru(2%)]-K-OMS2	0,5	82	82	145/115
2	[Ru(2%)]-K-OMS2	1,7	100	100	59/50
3^f	[Ru(2%)]-K-OMS2	0,5	19	19	35/34
4	RuO _x (1%)/K-OMS2	0,5	61	61	133/82
5^f	RuO _x (1%)/K-OMS2	0,5	7	7	16/11
6	RuO _x (2%)/K-OMS2	0,8	68	68	88/11
7	K-OMS2	-	54	54	-
8^f	K-OMS2	-	14	14	-
9	MnO _x	-	39	39	-
10^g	Cu(3%)/MnO _x	-	26	26	54/10
11	Mn ₂ O ₃	-	< 2	-	-
12^g	Cu(3%)/Mn ₂ O ₃	-	14	5	11/4
13	Mn ₃ O ₄	-	0	0	-
14^h	Ag ₂ O(1%)/MnO ₂	-	67	67	-
15^h	Ag ₂ O(1%)/Mn ₂ O ₃	-	40	40	-
16^h	ZrO _x (1%)/Mn ₂ O ₃	-	17	17	-
17	Blanco	-	0	0	-
18	RuO _x /TiO ₂	0,5	15	8	32/22

19	RuO _x /Al ₂ O ₃	0,5	9	6	22/5
20	RuO _x /ZrO ₂	0,4	17	12	41/30

^a 0,25 mmoles de alcohol bencílico, 8 – 10 mg de catalizador (~ 25% en peso respecto al reactante), 1mL de tolueno, *n* – dodecano (~ 20 – 30 % en peso respecto al reactante), 110°C, $p_{O_2} = 5,0$ bar, 7 horas de reacción ^b Los valores entre paréntesis corresponden a la cantidad en peso del elemento metálico en el catalizador. ^c La conversión (%) se obtiene a partir de cromatografía de gases (GC) en base de la cantidad de alcohol bencílico transformado. ^d El rendimiento (%) a benzaldehído se calculó a partir de los datos de cromatografía de gases (CG) y según la cantidad de benzaldehído y de alcohol bencílico. ^e El valor de TON se calculó a partir de: mmoles de alcohol convertido / mmoles de Ru; y TOF = TON/tiempo de reacción(h) ^f Reacción en atmosfera inerte ($p_{N_2} = 3,5 - 4,0$ bar) ^g Equivale a 1,8 mmol% de Cu ^h Condiciones de reacción según las referencias [84,85]: 2mmoles de alcohol bencílico, 300 mg de catalizador, $q_{O_2} = 20$ mL·min⁻¹, T = 100°C, 10mL de tolueno

Analizando estos resultados pudo deducirse que [Ru(2%)] – K – OMS – 2 daba mejores resultados de actividad que K-OMS2 e incluso que los dos materiales dopados con Ru en superficie RuO_x/K-OMS2 (1 y 2% en peso de Ru), los cuales fueron preparados mezclando K-OMS2 con soluciones acuosas conteniendo RuCl₃, seguido de filtración y calcinación en aire. De hecho tanto la conversión de alcohol como el rendimiento a benzaldehído fueron mayores con [Ru(2%)]–K–OMS2 de acuerdo con los resultados mostrados en la **Tabla 5** (entradas 1,4, 6, 7 de la **Tabla 5**).

Por otra parte, incrementando la cantidad de [Ru(2%)] – K – OMS2 en reacción (1,7% mmol de Ru) se pudo lograr una conversión completa, manteniendo una excelente selectividad y unos moderados valores de *turnover* (TOF) (entrada 2, **Tabla 5**). Además la diferencia remarcable a nivel de valores TOF y TON obtenidos para el [Ru(2%)]-K-OMS2 (entrada 1, **Tabla 5**) frente a el RuO_x(1%)/K-OMS2 (entrada 4, **Tabla 5**) y el RuO_x(2%)/K-OMS2 (entrada 6, **Tabla 5**) prueba que los centros activos producidos cuando Ru se dispone a nivel estructural son más reactivos que cuando este mismo elemento se deposita a nivel superficial, incluso cuando la cantidad de Ru concentrada en superficie es igual o

superior a la introducida globalmente en la criptomelana (entradas 1 y 6, **Tabla 5**).

Además, se demuestra que es necesaria la presencia de catalizador para que la reacción tenga lugar (entrada 17 de la **Tabla 5**)

Al mismo tiempo se llevó a cabo una reacción control en ausencia de O_2 , *i.e.* $p_{N_2} = 3,5 - 4,0$ bar, con estos mismos materiales (K – OMS – 2, [Ru(2%)] – K – OMS2 y $RuO_x(1\%)/K-OMS2$). En ellas se observa una actividad de oxidación residual (entradas 3,5 y 8 de la **Tabla 5**), lo cual sugiere la posible intervención de un mecanismo Mars van-Krevelen (MVK), de acuerdo con el cual los átomos de oxígeno de la propia red del óxido participarían en la reacción, siendo a continuación restituidos por el oxígeno molecular gaseoso cuando éste estuviera presente tal y como consta en los casos descritos en la bibliografía [68–71].

Por otra parte, se llevó a cabo un estudio de actividad catalítica de otros óxidos de Mn relacionados (MnO_x , Mn_2O_3 , Mn_3O_4) tanto puros como dopados con Cu, Zr y Ag empleando la misma reacción modelo. Todos ellos mostraron resultados catalíticos inferiores (entradas 9 – 16, **Tabla 5**) aunque cabe destacar los resultados moderadamente buenos de los catalizadores de Zr y Ag en condiciones de flujo (entradas 14 – 16, **Tabla 5**).

Paralelamente también se quiso analizar y comparar el efecto del Ru en distintos soportes. Para ello, se prepararon varios catalizadores de Ru (1% en peso) usando distintos óxidos como *m* – ZrO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 . Todos ellos se sintetizaron por impregnación empleando una sal precursora de rutenio $RuCl_3 \cdot xH_2O$, con posterior calcinación para formar el óxido de rutenio. RuO_x (ver sección 3.2.1 del **Capítulo 3**). Los resultados para estos catalizadores (entradas 18 – 20, **Tabla 5**) mostraron una actividad claramente inferior a los catalizadores descritos previamente por lo que puede confirmarse la importancia del par Ru–Mn a nivel estructural.

Ahondando en el aspecto catalítico de la reacción para los catalizadores K-OMS2, [Ru(2%)]-K-OMS2 y RuO_x(1%)/K-OMS2 se analizó la evolución del rendimiento de benzaldehído con el tiempo para cada uno de ellos y se calcularon las velocidades iniciales (r_o) en presencia de oxígeno (**Figura 15** y **Figura S2**). De acuerdo con los resultados incluidos en la **Figura 15**, la velocidad inicial, r_o , para formar benzaldehído fue mucho mayor para el catalizador [Ru(2%)]-K-OMS2 ($r_o = 0,358 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$) que para el RuO_x(1%) /K-OMS2 ($r_o = 0,118 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$) y K-OMS2 ($r_o = 0,096 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$).

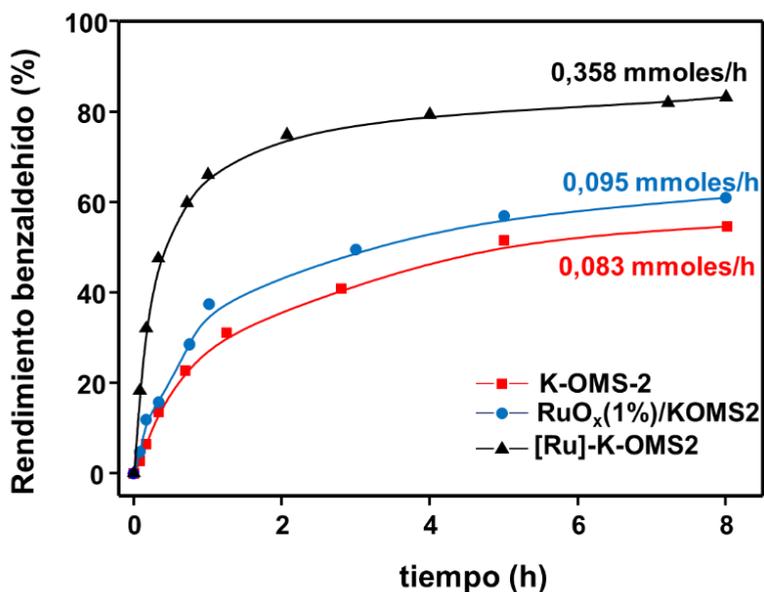


Figura 15: Evolución del rendimiento de benzaldehído con el tiempo en los catalizadores de K-OMS2, [Ru(2%)]-K-OMS-2 y RuO_x(1%)/K-OMS2 en presencia de O₂ (entradas 1, 4, 7, **Tabla 6**)

De hecho el material isomórfico [Ru(2%)]-K-OMS2 llega a multiplicar por cuatro la velocidad inicial del material no dopado K-OMS2. Este hecho indica claramente la existencia de un efecto colaborativo (o sinérgico) entre el Mn y Ru cuando ambos se encuentran a nivel reticular,

dato que en aquellos materiales donde ambos se encuentran localizados en ámbitos o dominios diferentes la actividad catalítica es menor (entradas 10 – 16 y 18 – 20 de la **Tabla 5**). Esta fuerte interrelación entre Mn y Ru puede explicarse a raíz del debilitamiento del enlace Mn–O bajo la influencia de Ru incorporado en la red del óxido K-OMS2, tal como ya se había apuntado previamente en la sección 5.2.7.

Este aumento en la velocidad de reacción producido por la incorporación de Ru en el óxido [Ru(2%)]–K–OMS2 es incluso más acusado cuando la reacción de transformación de alcohol bencílico a benzaldehído se lleva a cabo en atmosfera inerte (**Figura 16**).

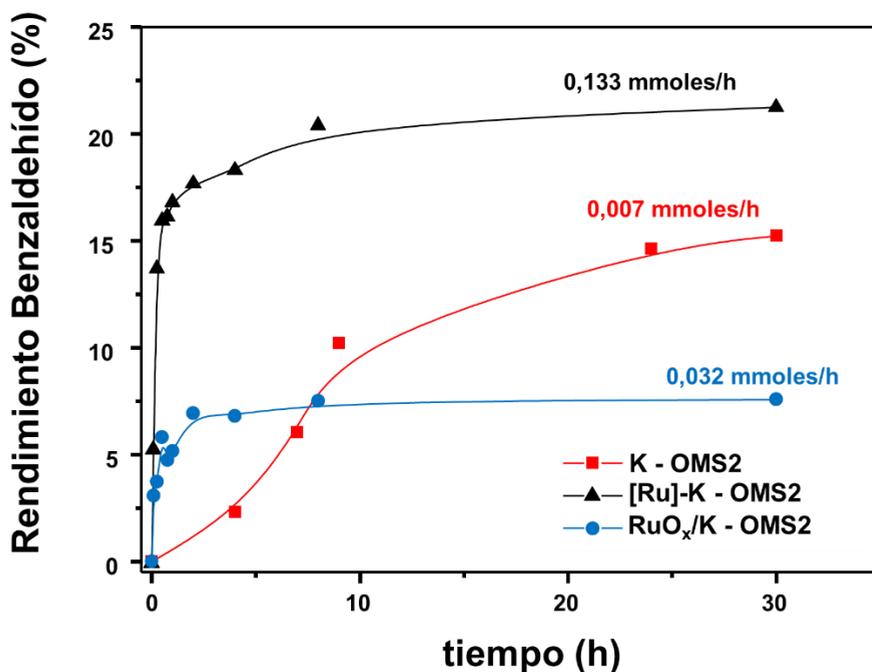


Figura 16: Evolución de la formación de benzaldehído con el tiempo en atmosfera inerte para los catalizadores: K-OMS2, RuO_x (1%)/K-OMS2 y [Ru(2%)] – K – OMS2

De hecho K-OMS2 tiene una velocidad inicial, r_0 , igual a $0,007 \text{ mmoles}\cdot\text{h}^{-1}$, mientras que los materiales dopados presentan unas velocidades iniciales de $0,133$ y $0,032 \text{ mmoles}\cdot\text{h}^{-1}$ para el óxido dopado isomórficamente [Ru(2%)]-K-OMS2 y para el dopado superficialmente $\text{RuO}_x/\text{K-OMS2}$, respectivamente. Es decir, los átomos de Ru están mejorando claramente la movilidad del oxígeno reticular en la estructura de la criptomelana original K-OMS2, algo que se hace evidente tanto en presencia como en ausencia de oxígeno. La formación de grupos O – Mn – O – Ru – O en la superficie del óxido podría contribuir a aumentar la reactividad de los átomos de oxígeno que están bajo la influencia de los átomos de Mn y Ru respecto del óxido original, aumentando así su movilidad, tal como se demuestra en los resultados de las cinéticas de reacción (**Figura 15** y **Figura 16**)

Continuando con este estudio, se pudo confirmar que la reacción de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído ocurría por catálisis heterogénea para el catalizador [Ru(2%)] – K – OMS2 y que las posibles especies disueltas no presentaban actividad catalítica; dado que la eliminación del catalizador por filtración en caliente a bajas conversiones en condiciones de máxima actividad catalítica hizo que la reacción se parara completamente, confirmando la falta de actividad en ausencia de catalizador sólido y la ausencia de lixiviado activo (**Figura 17**).

En paralelo, los análisis de ICP del sólido después de tres usos sucesivos confirmaron que las cantidades de Mn y Ru se mantenían en unos niveles constantes en el catalizador recuperado, no existiendo variaciones importantes al respecto (**Figura 18**).

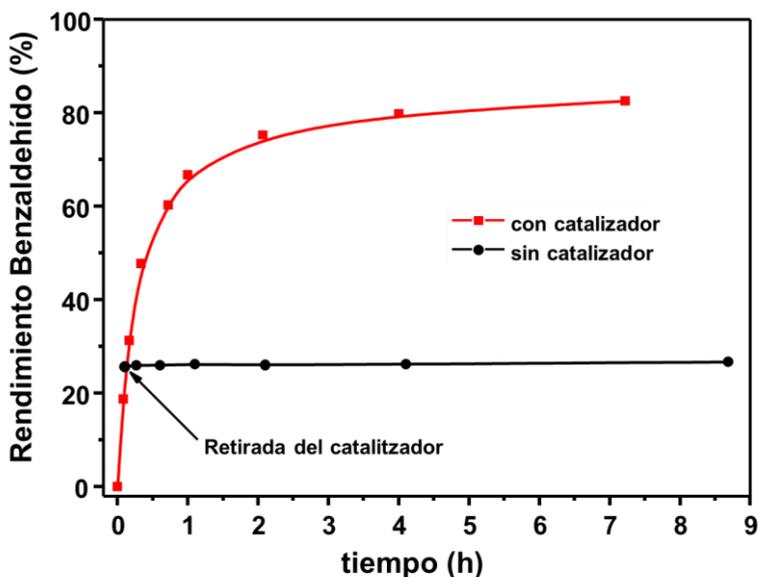


Figura 17: Evolución de la formación del benzaldehído a lo largo del tiempo para el catalizador [Ru(2%)]-K-OMS2. Se indica el punto de retirada del catalizador y la evolución de la solución filtrada a lo largo del tiempo (línea negra)

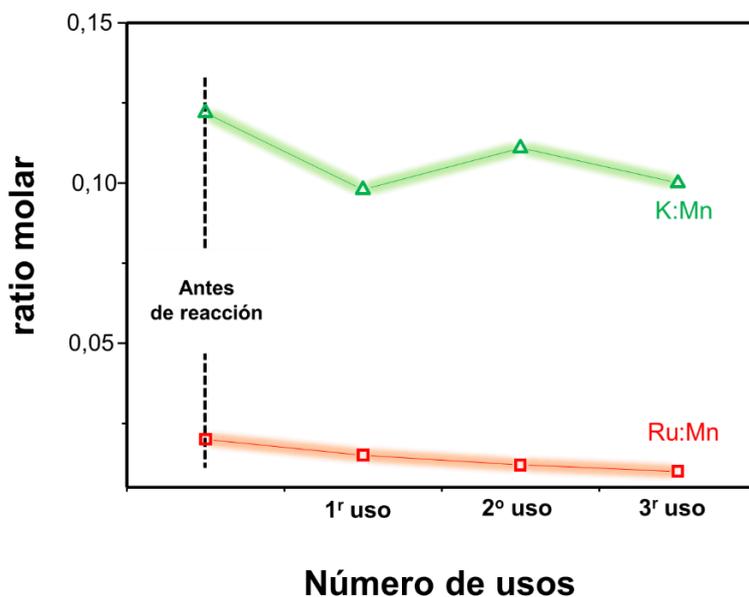
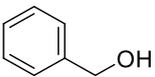
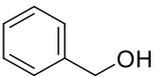
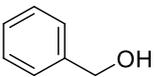
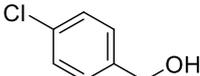
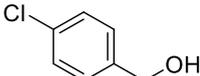
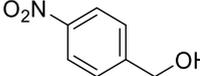
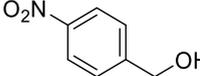
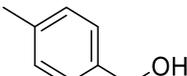
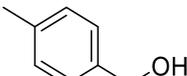
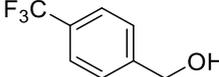
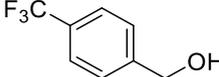
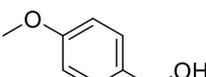
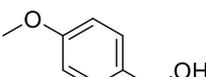
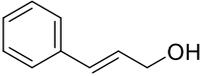
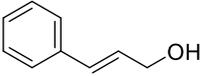
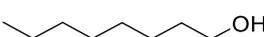
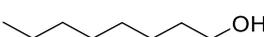
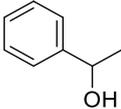


Figura 18: Representación de la variación de la fracción molar de K/Mn y Ru/Mn a partir de los datos de ICP-OES antes de la reacción y después de 3 usos sucesivos.

Por último, en la **Tabla 6** se muestra la generalidad de la reacción en presencia de los catalizadores [Ru(2%)]-K-OMS2 y K-OMS2 con distintos tipos de alcoholes.

Tabla 6: Resultado de las oxidaciones de alcoholes a aldehídos en presencia de [Ru(2%)]-K-OMS2 y K-OMS2 como catalizadores

$\text{R-CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{110}^\circ\text{C, tolueno, O}_2]{\text{catalizador}} \text{R-CHO}$				
Entrada ^[a]	Sustrato	Catalizador	Conv.(%) ^[b]	Rend.(%) ^[c]
1 ^[d]		[Ru]-K-OMS2	100	100
2		[Ru]-K-OMS2	82	82
3		K-OMS2	54	54
4		[Ru]-K-OMS2	69	69
5		K-OMS2	36	36
6		[Ru]-K-OMS2	59	59
7		K-OMS2	56	56
8		[Ru]-K-OMS2	68	68
9		K-OMS2	47	47
10		[Ru]-K-OMS2	61	61
11		K-OMS2	36	36
12		[Ru]-K-OMS2	62	62
13		K-OMS2	43	43
14		[Ru]-K-OMS2	55	55
15		K-OMS2	24	24
16		[Ru]-K-OMS2	19	19
17		K-OMS2	6	<5

18		[Ru]-K-OMS2	38	38
19		K-OMS2	31	31

^a 0,25 mmoles de alcohol bencílico, 8 – 10 mg de catalizador (~ 25% en peso respecto al reactante), 0,5 mol% Ru para el [Ru(2%)-K-OMS2], 1 mL de tolueno, *n* – dodecano (~ 20 – 30 % en peso respecto al reactante), 110°C, $p_{O_2} = 5,0$ bar, 7 horas de reacción. Balances de masa completos con un error del $\pm 6\%$. ^b La conversión (%) se obtiene a partir de cromatografía de gases (GC) en base de la cantidad de alcohol bencílico. ^c El rendimiento (%) a benzaldehído se calcula a partir de los datos de cromatografía de gases (CG) y según la cantidad de benzaldehído y alcohol bencílico. ^d 1,7 mol% de Ru

De entre todas estas reacciones se deduce que, salvo para el derivado bencílico con el grupo nitro (-NO₂) en posición *para* del anillo aromático (entradas 6 y 7, **Tabla 6**), la incorporación de Ru en la estructura de [Ru(2%)]-K-OMS2 tiene un efecto positivo en la actividad catalítica de este óxido durante la transformación de alcoholes bencílicos a los correspondientes aldehídos, independientemente de la naturaleza de los grupos sustituyentes del anillo aromático (ya sean electrodonadores o electroattractores).

Por otra parte, cuando el reactivo de partida es un alcohol secundario como el 1-feniletanol, la incorporación de Ru en K-OMS2 trae como consecuencia una mejora de los resultados catalíticos tal como se desprende de los resultados incluidos en la tabla (entradas 18 y 19, **Tabla 6**); e igualmente cuando se trata de un alcohol alifático la incorporación de Ru en el catalizador también supone una clara mejoría en la correspondiente reacción de oxidación (entradas 16 y 17, **Tabla 6**).

Así pues, dejando de lado algunos catalizadores-basados en clústeres o átomos aislados soportados [17], como son catalizadores de Fe monometálicos (preparados a partir de un procedimiento de pirolisis de un complejo Fe(III)-fenantrolina) o bien catalizadores de Ru soportados sobre óxido grafitico [86,87]; así como catalizadores monometálicos de Au y Pd y bimetálicos Pd/Au soportados [88–98], puede concluirse que la incorporación de Ru (2% en peso) a nivel estructural en el óxido K-OMS2

conduce a la obtención de un catalizador [Ru(2%)]/K-OMS2 tan competitivo, activo y selectivo como otros destacados óxidos y complejos organometálicos Ru empleados en catálisis homogénea conocidos por su actividad [90,98].

En el siguiente apartado se describen las aproximaciones llevadas a cabo para comprender cómo el Ru potencia las propiedades catalíticas del óxido de manganeso(IV) tipo criptomelana K-OMS2 y por ende como se pueden obtener óxidos mucho más activos para aplicaciones catalíticas.

5.2.10 Estudios mecanísticos

Dado que los resultados obtenidos hasta el momento serían consistentes con un mecanismo de tipo Mars van-Krevelen (MVK) se especuló con la posibilidad de que la transformación de alcohol bencílico a benzaldehído pudiera comenzar con la intervención del oxígeno reticular, de manera que la vacante generada pudiera ser ocupada posteriormente por átomos de oxígeno provenientes del oxígeno molecular (**Figura 14**).

De acuerdo con esta hipótesis, en una primera etapa el sustrato orgánico sería oxidado y el metal se reduciría de Mn^{4+} a Mn^{2+} a través de proceso redox que involucraría dos electrones tal y como se esquematiza en la **Figura 18**. En una segunda etapa, el Mn^{2+} se reoxidaría asistido por las especies de Ru^{4+}/Ru^{3+} , las cuales serían reoxidadas, posteriormente, por el oxígeno molecular. De esto se desprende, que el papel de las especies de Ru se ceñiría exclusivamente a la reoxidación de las especies Mn^{4+}/Mn^{3+} para mantener así la electroneutralidad del sistema.

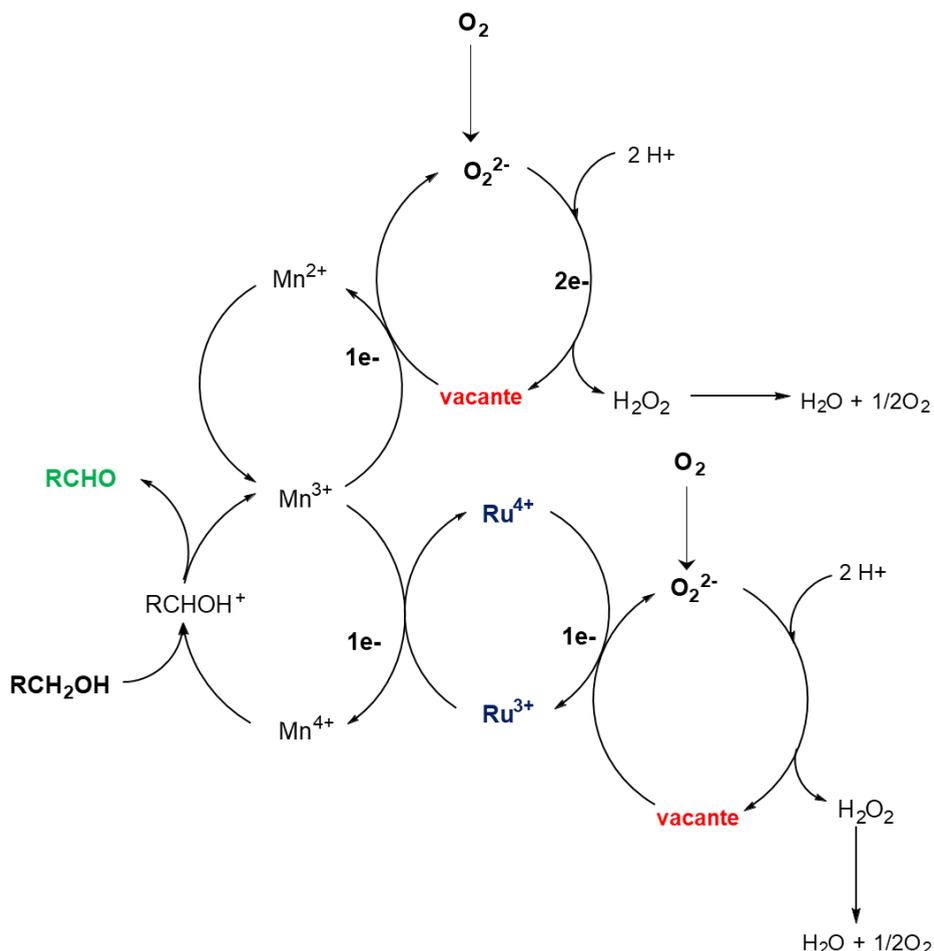


Figura 18: Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído en presencia del catalizador [Ru(2%)]-K-OMS-2.

Esta hipótesis parece plausible dado que las medidas de XPS de [Ru(2%)]/K-OMS2 después de la reacción mostraron que los valores de los estados de oxidación del Mn prácticamente no variaban, mientras se observaba un decrecimiento de las especies de Ru^{4+} y un aumento de las especies de Ru^{3+} (**Figura 19**):

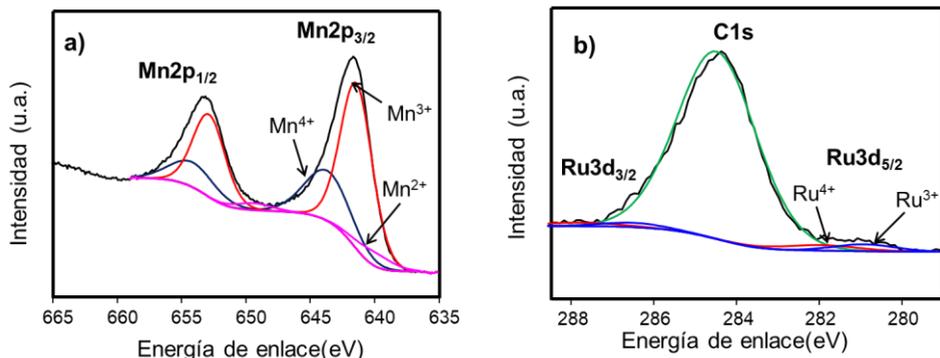


Figura 19: Espectros de XPS de los orbitales 2p de Mn (a) y 3d de Ru (b) para la muestra [Ru(2%)]-K-OMS2 después de la reacción de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído.

Efectivamente, el análisis cuantitativo de todas estas especies mediante espectroscopia de XPS mostró que las abundancias relativas de los cationes Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺ variaban desde 4,30%, 69,1% y 26,6% respectivamente antes de reacción (sección 5.2.7) a 6,30%, 65,8% y 27,8% para el Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺, respectivamente después de completada la reacción; mientras que la relación Ru³⁺/Ru⁴⁺ decrecía desde un valor de 1,86 para el catalizador fresco recién preparado a 1,10 para el catalizador usado.

Todo esto sugería que la actividad catalítica de [Ru(2%)]-K-OMS-2 implicaba, básicamente, cambios en el contenido de las especies de Ru pero no en las de Mn dado que estos cambios no fueron tan pronunciados para este último elemento. Estos resultados apuntaban a que el papel del Ru sería seguramente asistir al par redox Mn⁴⁺/Mn³⁺ durante la oxidación de alcoholes con objeto de mantener así la electroneutralidad de la estructura.

Por otra parte debido a que la participación del oxígeno como aceptor electrónico, esto implica la formación de H₂O como producto de reacción [70,71]. Dado que las moléculas de H₂O pueden adsorberse en la superficie de los catalizadores [68], y provocar su envenenamiento; especulamos con

esta posibilidad de forma que para verificar esta hipótesis, se analizó la cantidad de agua en el líquido de reacción una vez terminada la reacción para el sistema del catalizador K – OMS – 2 y [Ru(2%)] – K – OMS2. Las medidas se realizaron utilizando el método Karl – Fischer [99,100]. Los niveles de agua en los crudos de reacción, en ambos casos, fueron prácticamente despreciables: < 0,05% en peso de agua, en el caso de [Ru(2%)] – K – OMS2 y < 0,04% en peso de agua con K – OMS2 como catalizador.

Ante la posibilidad de que pequeñas cantidades de agua quedaran adsorbidas irreversiblemente sobre la superficie del catalizador a medida que avanzaba la reacción, se añadió una cantidad de agua al reactor desde el inicio (0,6 mmoles, que es teóricamente la cantidad de agua formada para un 40% de conversión de alcohol bencílico), y se observó un descenso del 17% en la conversión del alcohol en condiciones normales de reacción (entrada 1, **Tabla 7**). Este resultado indicaba que la adsorción de las moléculas de agua en la superficie del catalizador envenenaba parcialmente el material y también explicaría la ínfima cantidad de agua detectada a través del método de Karl – Fischer.

Tabla 7: Estudio de la influencia de los productos en la reacción de oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído utilizando el catalizador [Ru] – K – OMS – 2 al 2% en peso de rutenio

Entrada ^a	Aditivo ^b	Cantidad incorporada (mmoles)	Conversión (%)	Selectividad (%)
1	-	-	83	100
2	Agua	0,6	69	100
3	Benzaldehído	0,1	16	100
4	Benzaldehído + Agua	0,1 + 0,6	17	100
5	Ácido benzoico	0,1	50	100

^a 0,25 mmoles de alcohol bencílico, 8 – 10 mg de catalizador, *n* – dodecano de patron interno, 1mL toluene, 110°C, 5 bar O₂, 7 horas reacción. ^b Las cantidades añadidas representan situaciones de *ca.* 40% de conversión.

Una vez completada la reacción, [Ru(2%)]-K-OMS2 fue sometido a un análisis termogravimétrico en atmosfera inerte y se comparó con el análisis del mismo material antes de reacción (**Figura S3** en el material suplementario). Tal y como se observa en la **Figura S3**, existe una mayor pérdida de masa en el rango de temperaturas inferior a 250°C para el catalizador después de reacción. Esta diferencia en peso fue atribuida a moléculas de agua adsorbidas en la superficie del catalizador durante la reacción. Por otra parte, el catalizador usado también mostró una pérdida de masa mayor en el rango de temperaturas comprendido entre 250 – 480°C, lo cual se relacionó con la adsorción de materia orgánica en la superficie del catalizador durante la reacción. Por este motivo, se adicionó una porción de benzaldehído (0,1 mmoles) al sistema antes de iniciar la reacción. En este caso se detectó un descenso de casi el 70% de la actividad catalítica (**Tabla 7**, entrada 3) lo cual es una clara evidencia de que la adsorción del benzaldehído es la principal causa de desactivación catalítica.

Para complementar el estudio, se incorporaron al mismo tiempo benzaldehído y agua (**Tabla 7**, entrada 4), obteniéndose un valor de conversión igual al obtenido adicionando únicamente benzaldehído (**Tabla 7**, entrada 3).

Por último, se analizó el efecto de adsorción de ácido benzoico como posible producto de sobreoxidación. Siguiendo el mismo procedimiento que para el agua y el benzaldehído, se observó que la actividad descendía alrededor de un 30% (**Tabla 7**, entrada 5).

Así pues, la principal conclusión que puede obtenerse sobre el problema de la desactivación es que el producto principal de la reacción (benzaldehído) interacciona fuertemente con los centros catalíticos, bloqueándolos y en consecuencia inhibiendo su actividad [68]. Se intentó confirmar este hecho tratando de detectar las especies causantes de la desactivación supuestamente al centro activo (*i.e.* benzaldehído) por medio de espectroscopia FT – IR (*ex situ* e *in situ*) pero el intenso color negro de la muestra hizo imposible el análisis.

Finalmente, se estudió la recuperación del catalizador para su posterior reutilización. Una vez concluida la reacción, se procedió a recuperar y regenerar el sólido catalítico mediante filtración y posterior calcinación (ver sección 3.2.2 del **Capítulo 3**) para eliminar la materia orgánica que como se ha demostrado (**Figura S3** y **Tabla 7**) queda adsorbida sobre la superficie del catalizador. Posteriormente, el catalizador ya regenerado pudo ser reutilizado como mínimo en tres ocasiones sin pérdidas significativas de actividad ni selectividad (**Figura 20**).

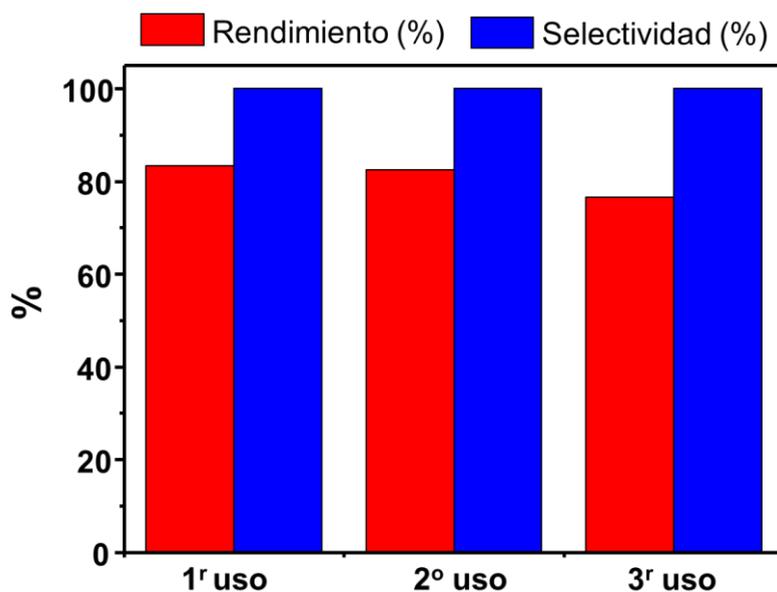


Figura 20: Estudios de reutilización del catalizador [Ru] – K – OMS2 en 2% peso de rutenio. El error máximo asociado a los balances de masa es $\pm 4,5\%$

Por último, se llevaron a cabo estudios de XRPD sobre el material de [Ru(2%)] – K – OMS2 después de la reacción para evaluar su integridad estructural. En la **Figura S4** del material suplementario se observa que la estructura del cristal, una vez usado, se mantiene estable y no sufre variaciones en las posiciones ni en la relación de la intensidad de los picos los cuales permanecen invariables.

El patrón de difracción de rayos (XRPD) del sólido [Ru(2%)] – K – OMS2 después de reacción fue refinado de nuevo mediante el programa de ordenador FullProf [30] obteniéndose los parámetros de celda $a = b = 9,8882 \text{ \AA}$ y $c = 2,8617 \text{ \AA}$. Es importante indicar que en este caso se detectó un ligero aumento de las dimensiones del tamaño de la celda con respecto al catalizador fresco antes de usar. Este hecho se atribuyó principalmente a los cambios en el estado de oxidación de ambos elementos (principalmente Ru) después de la reacción. De forma similar, el material no dopado (K – OMS2) siguió también esta misma tendencia después de su uso.

Finalmente, se midieron los valores de área (utilizando CO₂ como gas de adsorción), después de la reacción, observándose una importante disminución de las áreas superficiales del 47% y del 168% para las muestras de K – OMS2 y [Ru(2%)] – K – OMS2, respectivamente que fue atribuido a la adsorción de los compuestos orgánicos en la superficie del catalizador. A pesar de la significativa reducción del área superficial para el material dopado, el área superficial en términos absolutos continuó siendo mayor que el área de K-OMS2; evidenciando una vez más la influencia positiva ejercida por el rutenio.

5.3 Conclusiones

El óxido de manganeso de tamiz molecular octaédrico, K – OMS2 (criptomelana) fue preparado a través del método de la comproporción entre $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, en condiciones ácidas y en presencia de Ru^{3+} para dar lugar al óxido dopado [Ru(2%)] – K – OMS2. Combinando distintas técnicas como la difracción de rayos X, espectroscopia Raman, FT-IR, microscopia electrónica (TEM y SEM), análisis termogravimétricos y de temperatura programada de reducción (TPR- H_2) pudo concluirse que [Ru(2%)] – K – OMS2 está constituido por una monofase pura de criptomelana, en la que se ha incorporado satisfactoriamente Ru en la estructura de la red.

La consecuencia más importante de esta sustitución isomórfica es el debilitamiento del enlace Mn – O, un hecho que tiene claras consecuencias catalíticas. De hecho, cuando lleva a cabo la oxidación de alcoholes en presencia de este óxido, además de una excelente selectividad hacia el aldehído, se observa una mejora en los parámetros catalíticos respecto al óxido no dopado debido a la modificación del entorno electrónico.

Los resultados catalíticos permiten confirmar que la presencia de Ru en el interior de la estructura mejora la reducibilidad del óxido y como consecuencia la actividad catalítica, si se compara con el óxido sin dopar y con materiales de óxido de rutenio soportados sobre la estructura de la criptomelana, $\text{RuO}_x/\text{K-OMS2}$ (1% y 2% en peso de rutenio).

Dejando a un lado los catalizadores clásicos mono – bimetálicos (Au, Pd, ...) basados en nanopartículas, clústers etc.; la incorporación de Ru en la estructura de K – OMS2 supone una mejora de los parámetros catalíticos (conversión y selectividad) de la reacción de oxidación de alcoholes bencílicos y en menor medida alcoholes alifáticos si se compara con otros óxidos *bulk* de Ru o incluso de complejos soportados de Ru.

La heterogeneidad de la catálisis ha sido confirmada y el catalizador ha podido ser recuperado y reutilizado hasta 3 veces sin pérdida significativa de la actividad ni de las propiedades catalíticas.

5.4 Referencias

- [1] H. Chen, Y. Wang, Y.-K. Lv, Catalytic oxidation of NO over MnO₂ with different crystal structures, *RSC Adv.* 6 (2016) 54032–54040.
- [2] S. Suib, Sorption, catalysis and separation by design, *Chemical Innovation*, 30(3) (2001) 27-33.
- [3] T.T. Truong, Y. Liu, Y. Ren, L. Trahey, Y. Sun, Morphological and Crystalline Evolution of Nanostructured MnO₂ and Its Application in Lithium–Air Batteries, *ACS Nano.* 6 (2012) 8067–8077.
- [4] M. Huang, Y. Zhang, F. Li, L. Zhang, R.S. Ruoff, Z. Wen, Q. Liu, Self-Assembly of Mesoporous Nanotubes Assembled from Interwoven Ultrathin Birnessite-type MnO₂ Nanosheets for Asymmetric Supercapacitors, *Sci. Rep.* 4 (2014) 3878.
- [5] O. Ghodbane, J.-L. Pascal, B. Fraisse, F. Favier, Structural in Situ Study of the Thermal Behavior of Manganese Dioxide Materials: Toward Selected Electrode Materials for Supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 3493–3505.
- [6] S.L. Suib, ed., *New and Future Developments in Catalysis*, in: *New Futur. Dev. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, 2013
- [7] N. Subramanian, B. Viswanathan, T.K. Varadarajan, A facile, morphology-controlled synthesis of potassium-containing manganese oxide nanostructures for electrochemical supercapacitor application, *RSC Adv.* 4 (2014) 33911–33922.
- [8] M.A. Peluso, L.A. Gambaro, E. Pronso, D. Gazzoli, H.J. Thomas, J.E. Sambeth, Synthesis and catalytic activity of manganese dioxide (type OMS-2) for the abatement of oxygenated VOCs, *Catal. Today.* 133–135 (2008) 487–492.
- [9] H. Yin, X. Dai, M. Zhu, F. Li, X. Feng, F. Liu, Fe-doped cryptomelane synthesized by refluxing at atmosphere: Structure, properties and photocatalytic degradation of phenol, *J. Hazard. Mater.* 296 (2015) 221–229.

- [10] C.K. King'ondeu, N. Opembe, C. Chen, K. Ngala, H. Huang, A. Iyer, H.F. Garcés, S.L. Suib, Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Multiple Framework Substitutions: A New Route to OMS-2 Particle Size and Morphology Control, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 312–323.
- [11] R.N. DeGuzman, Y.-F. Shen, E.J. Neth, S.L. Suib, C.-L. O'Young, S. Levine, J.M. Newsam, Synthesis and Characterization of Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Having the Hollandite Structure, *Chem. Mater.* 6 (1994) 815–821.
- [12] J.E. Post, R.B. Von Dreele, P.R. Buseck, Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite, *Acta Crystallogr. Sect. B.* 38 (1982) 1056–1065.
- [13] J. Hou, L. Liu, Y. Li, M. Mao, H. Lv, X. Zhao, Tuning the K⁺ Concentration in the Tunnel of OMS-2 Nanorods Leads to a Significant Enhancement of the Catalytic Activity for Benzene Oxidation, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 13730–13736.
- [14] M. Song, T. Liu, C. Shi, X. Zhang, X. Chen, Bioconjugated Manganese Dioxide Nanoparticles Enhance Chemotherapy Response by Priming Tumor-Associated Macrophages toward M1-like Phenotype and Attenuating Tumor Hypoxia, *ACS Nano.* 10 (2016) 633–647.
- [15] T. Uematsu, Y. Miyamoto, Y. Ogasawara, K. Suzuki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, Molybdenum-doped α -MnO₂ as an efficient reusable heterogeneous catalyst for aerobic sulfide oxygenation, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 222–233.
- [16] K. Yamaguchi, H. Kobayashi, T. Oishi, N. Mizuno, Heterogeneously Catalyzed Synthesis of Primary Amides Directly from Primary Alcohols and Aqueous Ammonia, *Angew. Chemie Int. Ed.* 51 (2012) 544–547.

- [17] L. Liu, A. Corma, Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles, *Chem. Rev.* 118 (2018) 4981–5079.
- [18] S.L. Suib, Porous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves and Octahedral Layered Materials, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 479–487.
- [19] S.L. Suib, Structure, porosity and redox in porous manganese oxide octahedral layer and molecular sieve materials, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 1623–1631.
- [20] Y.F. Shen, R.P. Zerger, R.N. DeGuzman, S.L. Suib, L. McCurdy, D.I. Potter, C.L. O’Young, Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves: Preparation, Characterization, and Applications, *Science* (80). 260 (1993) 511–515.
- [21] X. Chen, Y.-F. Shen, S.L. Suib, C.L. O’Young, Characterization of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (M–OMS-2) Materials with Different Metal Cation Dopants, *Chem. Mater.* 14 (2002) 940–948.
- [22] Y. Ding, X. Shen, S. Sithambaram, S. Gomez, R. Kumar, V.M.B. Crisostomo, S.L. Suib, M. Aindow, Synthesis and Catalytic Activity of Cryptomelane-Type Manganese Dioxide Nanomaterials Produced by a Novel Solvent-Free Method, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5382–5389.
- [23] S.R. Randall, D.M. Sherman, K.V. Ragnarsdottir, An extended X-ray absorption fine structure spectroscopy investigation of cadmium sorption on cryptomelane ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$), *Chem. Geol.* 151 (1998) 95–106.
- [24] L. Liu, H. Zhao, J.M. Andino, Y. Li, Photocatalytic CO_2 Reduction with H_2O on TiO_2 Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry, *ACS Catal.* 2 (2012) 1817–1828.

- [25] British Petroleum, BP Energy Outlook. 2019 edition, United Kingdom, 2020.
- [26] J.S. Garcia, R.D. Harbison, Chapter 55: Aldehydes and Ketone, Hamilton & Hardy's Industrial Toxicology. Editorial Mosby. 5a Ed. (1998).
- [27] Federación Empresarial de la Industria Química Española, Radiografía del Sector Químico Español, 2019.
- [28] S.L. Suib, L.E. Iton, Magnetic Studies of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves: A New Class of Spin Glasses, *Chem. Mater.* 6 (1994) 429–433.
- [29] J. Vicat, E. Fanchon, P. Strobel, D. Tran Qui, The structure of $K_{1.33}Mn_8O_{16}$ and cation ordering in hollandite-type structures, *Acta Crystallogr. Sect. B.* 42 (1986) 162–167.
- [30] J. Carvajal, FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, *Abstr. Satell. Meet. Powder Diffr. XV Congr. IUCr.* (1990).
- [31] L.R. Pahalagedara, S. Dharmarathna, C.K. King'onde, M.N. Pahalagedara, Y.T. Meng, C.H. Kuo, S.L. Suib, Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of α - MnO_2 : Lattice Expansion via Rapid Temperature Ramping and Framework Substitution, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 20363–20373.
- [32] M. Polverejan, J.C. Villegas, S.L. Suib, Higher Valency Ion Substitution into the Manganese Oxide Framework, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 7774–7775.
- [33] H.C. Genuino, Y. Meng, D.T. Horvath, C-H. Kuo, M.S. Seraji, A.M. Morey, R.L. Joesten, S.L. Suib, Enhancement of Catalytic Activities of Octahedral Molecular Sieve Manganese Oxide for Total and Preferential CO Oxidation through Vanadium Ion Framework Substitution, *ChemCatChem.* 5 (2013) 2306–2317.

- [34] Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, Alkali Metal Ions Insertion/Extraction Reactions with Hollandite-Type Manganese Oxide in the Aqueous Phase, *Chem. Mater.* 7 (1995) 148–153.
- [35] C. Calvert, R. Joesten, K. Ngala, J. Villegas, A. Morey, X. Shen, S.L. Suib, Synthesis, Characterization, and Rietveld Refinement of Tungsten-Framework-Doped Porous Manganese Oxide (K-OMS-2) Material, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6382–6388.
- [36] X. Wu, X. Yu, Z. Chen, Z. Huang, G. Jing, Low-valence or tetravalent cation doping of manganese oxide octahedral molecular sieve (K-OMS-2) materials for nitrogen oxide emission abatement, *Catal. Sci. Technol.* (2019).
- [37] J. Luo, Q. Zhang, J. Garcia-Martinez, S.L. Suib, Adsorptive and Acidic Properties, Reversible Lattice Oxygen Evolution, and Catalytic Mechanism of Cryptomelane-Type Manganese Oxides as Oxidation Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3198–3207.
- [38] H. Zhao, J. Hao, Y. Ban, Y. Sha, H. Zhou, Q. Liu, Novel and efficient cobalt catalysts synthesized by one-step solution phase reduction for the conversion of biomass derived ethyl levulinate, *Catal. Today.* 319 (2019) 145–154.
- [39] X. Shen, A.M. Morey, J. Liu, Y. Ding, J. Cai, J. Durand, Q. Wang, W. Wen, W.A. Hines, J.C. Hanson, J. Bai, A.I. Frenkel, W. Reiff, M. Aindow, S.L. Suib, Characterization of the Fe-Doped Mixed-Valent Tunnel Structure Manganese Oxide KOMS-2, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 21610–21619.
- [40] A.M. El-Sawy, C.K. King'ondeu, C.-H. Kuo, D.A. Kriz, C.J. Guild, Y. Meng, S.J. Frueh, S. Dharmarathna, S.N. Ehrlich, S.L. Suib, X-ray Absorption Spectroscopic Study of a Highly Thermally Stable Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (OMS-2) with High Oxygen Reduction Reaction Activity, *Chem. Mater.* 26 (2014) 5752–5760.

- [41] X. Li, J. Ma, X. Jia, F. Xia, Y. Huang, Y. Xu, J. Xu, Al-Doping Promoted Aerobic Amidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxamide over Cryptomelane, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 8048–8054.
- [42] T. Gao, M. Glerup, F. Krumeich, R. Nesper, H. Fjellvåg, P. Norby, Microstructures and Spectroscopic Properties of Cryptomelane-type Manganese Dioxide Nanofibers, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 13134–13140.
- [43] S. Sultana, Z. Ye, S.K.P. Veerapandian, A. Löfberg, N. De Geyter, R. Morent, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, Synthesis and catalytic performances of K-OMS-2, Fe/K-OMS-2 and Fe-K-OMS-2 in post plasma-catalysis for dilute TCE abatement, *Catal. Today.* 307 (2018) 20–28.
- [44] P. Stelmachowski, P. Legutko, T. Jakubek, A. Kotarba, Phase evolution and electronic properties of cryptomelane nanorods, *J. Alloys Compd.* 767 (2018) 592–599.
- [45] P. Stelmachowski, A.H.A. Monteverde Videla, T. Jakubek, A. Kotarba, S. Specchia, The Effect of Fe, Co, and Ni Structural Promotion of Cryptomelane ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$) on the Catalytic Activity in Oxygen Evolution Reaction, *Electrocatalysis.* 9 (2018) 762–769.
- [46] K.A. V., H. Ying-Sheng, T. Kwong-Kau, T. Dah-Shyang, Raman scattering characterization of well-aligned RuO_2 and IrO_2 nanocrystals, *J. Raman Spectrosc.* 38 (2007) 737–749.
- [47] J. Hou, Y. Li, L. Liu, L. Ren, X. Zhao, Effect of giant oxygen vacancy defects on the catalytic oxidation of OMS-2 nanorods, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 6736–6741.
- [48] M. Ousmane, G. Perrussel, Z. Yan, J.M. Clacens, F. De Campo, M. Pera-Titus, Highly selective direct amination of primary alcohols over a Pd/K-OMS-2 catalyst, *J. Catal.* 309 (2014) 439–452.

- [49] W. Li, X. Cui, R. Zeng, G. Du, Z. Sun, R. Zheng, S.P. Ringer, S.X. Dou, Performance modulation of α -MnO₂ nanowires by crystal facet engineering, *Sci. Rep.* 5 (2015) 8987.
- [50] P.W. Atkins, Shriver & Atkins' inorganic chemistry, Oxford University Press, Oxford; New York, 2010.
- [51] P.. M. Kubelka F., Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Zeitschrift Für Tech. Phys.* 12 (1931) 593–601.
- [52] F. Gonell, A. V Puga, B. Julián-López, H. García, A. Corma, Copper-doped titania photocatalysts for simultaneous reduction of CO₂ and production of H₂ from aqueous sulfide, *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 263–270.
- [53] C. Lume-Pereira, S. Baral, A. Henglein, E. Janata, Chemistry of colloidal manganese dioxide. 1. Mechanism of reduction by an organic radical (a radiation chemical study), *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5772–5778.
- [54] N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, Photocurrent Generation from Semiconducting Manganese Oxide Nanosheets in Response to Visible Light, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 9651–9655.
- [55] L. Liu, Y. Song, Z. Fu, Q. Ye, S. Cheng, T. Kang, H. Dai, Effect of preparation method on the surface characteristics and activity of the Pd/OMS-2 catalysts for the oxidation of carbon monoxide, toluene, and ethyl acetate, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 599–608.
- [56] D.J. Morgan, Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials, *Surf. Interface Anal.* 47 (2015) 1072–1079.
- [57] W. Wang, S. Guo, I. Lee, K. Ahmed, J. Zhong, Z. Favors, F. Zaera, M. Ozkan, C.S. Ozkan, Hydrous Ruthenium Oxide Nanoparticles Anchored to Graphene and Carbon Nanotube Hybrid Foam for Supercapacitors, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4452.

- [58] K.C. Park, I.Y. Jang, W. Wongwiriyan, S. Morimoto, Y.J. Kim, Y.C. Jung, T. Toya, M. Endo, Carbon-supported Pt–Ru nanoparticles prepared in glyoxylate-reduction system promoting precursor–support interaction, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5345–5354.
- [59] Y. Park, B. Lee, C. Kim, Y. Oh, S. Nam, B. Park, The effects of ruthenium-oxidation states on Ru dissolution in PtRu thin-film electrodes, *J. Mater. Res.* 24 (2011) 2762–2766.
- [60] W.Y. Hernández, M.A. Centeno, S. Ivanova, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, J.A. Odriozola, Cu-modified cryptomelane oxide as active catalyst for CO oxidation reactions, *Appl. Catal. B Environ.* 123–124 (2012) 27–35.
- [61] A. Davó-Quiñero, M. Navlani-García, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, CuO/cryptomelane catalyst for preferential oxidation of CO in the presence of H₂: deactivation and regeneration, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 5684–5692.
- [62] H. Zhang, W. Li, Y. Jin, W. Sheng, M. Hu, X. Wang, J. Zhang, Ru-Co(III)-Cu(II)/SAC catalyst for acetylene hydrochlorination, *Appl. Catal. B Environ.* 189 (2016) 56–64.
- [63] B. Man, H. Zhang, J. Zhang, X. Li, N. Xu, H. Dai, M. Zhu, B. Dai, Oxidation modification of Ru-based catalyst for acetylene hydrochlorination, *RSC Adv.* 7 (2017) 23742–23750.
- [64] R. Wang, J. Li, OMS-2 Catalysts for Formaldehyde Oxidation: Effects of Ce and Pt on Structure and Performance of the Catalysts, *Catal. Letters.* 131 (2009) 500–505.
- [65] C. Zhang, H. He, K. Tanaka, Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO₂ catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature, *Appl. Catal. B Environ.* 65 (2006) 37–43.

- [66] Y. Moro-oka, W. Ueda, K.-H. Lee, The role of bulk oxide ion in the catalytic oxidation reaction over metal oxide catalyst, *J. Mol. Catal. A Chem.* 199 (2003) 139–148.
- [67] P. Mars, D.W. van Krevelen, Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 3 (1954) 41–59.
- [68] F. Schurz, J.M. Bauchert, T. Merker, T. Schleid, H. Hasse, R. Gläser, Octahedral molecular sieves of the type K-OMS-2 with different particle sizes and morphologies: Impact on the catalytic properties in the aerobic partial oxidation of benzyl alcohol, *Appl. Catal. A Gen.* 355 (2009) 42–49.
- [69] V.D. Makwana, L.J. Garces, J. Liu, J. Cai, Y.-C. Son, S.L. Suib, Selective oxidation of alcohols using octahedral molecular sieves: influence of synthesis method and property–activity relations, *Catal. Today.* 85 (2003) 225–233.
- [70] V.D. Makwana, Y.-C. Son, A.R. Howell, S.L. Suib, The Role of Lattice Oxygen in Selective Benzyl Alcohol Oxidation Using OMS-2 Catalyst: A Kinetic and Isotope-Labeling Study, *J. Catal.* 210 (2002) 46–52.
- [71] Y-C. Son, V.D. Makwana, A.R. Howell, S.L. Suib., Efficient, Catalytic, Aerobic Oxidation of Alcohols with Octahedral Molecular Sieves, *Angew. Chemie Int. Ed.* 40 (2001) 4280–4283.
- [72] D. Delgado, Catalytic valorization of natural gas and biomass-derived feedstocks by metal oxides, Universitat Politècnica de València, 2019.
- [73] J.R. Kona, C.K. King'ondy, A.R. Howell, S.L. Suib, OMS-2 for Aerobic, Catalytic, One-pot Alcohol Oxidation-Wittig Reactions: Efficient Access to α,β -Unsaturated Esters, *ChemCatChem.* 6 (2014) 749–752.

- [74] N.N. Opembe, C. Guild, C. King'ondou, N.C. Nelson, I.I. Slowing, S.L. Suib, Vapor-Phase Oxidation of Benzyl Alcohol Using Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves (OMS-2), *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 19044–19051.
- [75] A. Köckritz, M. Sebek, A. Dittmar, J. Radnik, A. Brückner, U. Bentrup, M.M. Pohl, H. Hugl, W. Mägerlein, Ru-catalyzed oxidation of primary alcohols, *J. Mol. Catal. A Chem.* 246 (2006) 85–99.
- [76] K. Jung Won, K. Takeshi, K. Miyuki, Y. Kazuya, M. Noritaka, Synthetic Scope of Ru(OH)_x/Al₂O₃-Catalyzed Hydrogen-Transfer Reactions: An Application to Reduction of Allylic Alcohols by a Sequential Process of Isomerization/Meerwein–Ponndorf–Verley-Type Reduction, *Chem. – A Eur. J.* 14 (2008) 4104–4109.
- [77] G. Liu, J. Liu, W. Li, C. Liu, F. Wang, J. He, C. Guild, J. Jin, D. Kriz, R. Miao, S.L. Suib, Aerobic oxidation of alcohols over Ru-Mn-Ce and Ru-Co-Ce catalysts: The effect of calcination temperature, *Appl. Catal. A Gen.* 535 (2017) 77–84.
- [78] A. Chakravarty, D. Sengupta, B. Basu, A. Mukherjee, G. De, MnO₂ nanowires anchored on amine functionalized graphite nanosheets: highly active and reusable catalyst for organic oxidation reactions, *RSC Adv.* 5 (2015) 92585–92595.
- [79] S. Cheng, X. Ma, Y. Hu, B. Li, MnO₂/graphene oxide: A highly efficient catalyst for imine synthesis from alcohols and amines, *Appl. Organomet. Chem.* 31 (2017)
- [80] J.-H. Park, D.-C. Kang, S.-J. Park, C.-H. Shin, CO oxidation over MnO₂ catalysts prepared by a simple redox method: Influence of the Mn (II) precursors, *J. Ind. Eng. Chem.* 25 (2015) 250–257.
- [81] C. Fan, A. Lu, Y. Li, C. Wang, Synthesis, characterization, and catalytic activity of cryptomelane nanomaterials produced with industrial manganese sulfate, *J. Colloid Interface Sci.* 327 (2008) 393–402.

- [82] Y. Yang, X. Su, L. Zhang, P. Kerns, L. Achola, V. Hayes, R. Quardokus, S.L. Suib, J. He, Intercalating MnO₂ Nanosheets With Transition Metal Cations to Enhance Oxygen Evolution, *ChemCatChem*. 11 (2019) 1689–1700.
- [83] C. Marún, L.D. Conde, S.L. Suib, Catalytic Oligomerization of Methane via Microwave Heating, *J. Phys. Chem. A*. 103 (1999) 4332–4340.
- [84] M.E. Assal, M.R. Shaik, M. Kuniyil, M. Khan, A. Al-Warthan, A.I. Alharthi, R. Varala, M.R.H. Siddiqui, S.F. Adil, Ag₂O nanoparticles/MnCO₃, –MnO₂ or –Mn₂O₃/highly reduced graphene oxide composites as an efficient and recyclable oxidation catalyst, *Arab. J. Chem*. 12 (2019) 54–68.
- [85] M.E. Assal, M.R. Shaik, M. Kuniyil, M. Khan, A. Al-Warthan, M.R.H. Siddiqui, S.M.A. Khan, W. Tremel, M.N. Tahir, S.F. Adil, A highly reduced graphene oxide/ZrO_x–MnCO₃ or –Mn₂O₃ nanocomposite as an efficient catalyst for selective aerial oxidation of benzylic alcohols, *RSC Adv*. 7 (2017) 55336–55349.
- [86] G. Jaiswal, V.G. Landge, D. Jagadeesan, E. Balaraman, Iron-based nanocatalyst for the acceptorless dehydrogenation reactions, *Nat. Commun*. 8 (2017) 2147.
- [87] C. Gunanathan, D. Milstein, Bond Activation and Catalysis by Ruthenium Pincer Complexes, *Chem. Rev*. 114 (2014) 12024–12087.
- [88] J. Chen, Q. Zhang, Y. Wang, H. Wan, Size-Dependent Catalytic Activity of Supported Palladium Nanoparticles for Aerobic Oxidation of Alcohols, *Adv. Synth. Catal*. 350 (2008) 453–464.
- [89] A. Savara, C.E. Chan-Thaw, I. Rossetti, A. Villa, L. Prati, Benzyl Alcohol Oxidation on Carbon-Supported Pd Nanoparticles: Elucidating the Reaction Mechanism, *ChemCatChem*. 6 (2014) 3464–3473.

- [90] K. Yamaguchi, N. Mizuno, Supported Ruthenium Catalyst for the Heterogeneous Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen, *Angew. Chemie Int. Ed.* 41 (2002) 4538–4542.
- [91] K. Layek, H. Maheswaran, R. Arundhathi, M.L. Kantam, S.K. Bhargava, Nanocrystalline Magnesium Oxide Stabilized Palladium(0): An Efficient Reusable Catalyst for Room Temperature Selective Aerobic Oxidation of Alcohols, *Adv. Synth. Catal.* 353 (2011) 606–616.
- [92] T. Mitsudome, A. Noujima, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Efficient Aerobic Oxidation of Alcohols using a Hydrotalcite-Supported Gold Nanoparticle Catalyst, *Adv. Synth. Catal.* 351 (2009) 1890–1896.
- [93] O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, Biomass into Chemicals: Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid with Gold Nanoparticle Catalysts, *ChemSusChem.* 2 (2009) 1138–1144.
- [94] M. Boronat, A. Corma, F. Illas, J. Radilla, T. Ródenas, M.J. Sabater, Mechanism of selective alcohol oxidation to aldehydes on gold catalysts: Influence of surface roughness on reactivity, *J. Catal.* 278 (2011) 50–58.
- [95] A. Abad, A. Corma, H. García, Catalyst Parameters Determining Activity and Selectivity of Supported Gold Nanoparticles for the Aerobic Oxidation of Alcohols: The Molecular Reaction Mechanism, *Chem. – A Eur. J.* 14 (2008) 212–222.
- [96] A. Abad, C. Almela, A. Corma, H. García, Efficient chemoselective alcohol oxidation using oxygen as oxidant. Superior performance of gold over palladium catalysts, *Tetrahedron.* 62 (2006) 6666–6672.
- [97] A. Abad, P. Concepción, A. Corma, H. García, A Collaborative Effect between Gold and a Support Induces the Selective Oxidation of Alcohols, *Angew. Chemie Int. Ed.* 44 (2005) 4066–4069.

- [98] K. Yamaguchi, N. Mizuno, Scope, Kinetics, and Mechanistic Aspects of Aerobic Oxidations Catalyzed by Ruthenium Supported on Alumina, *Chem. – A Eur. J.* 9 (2003) 4353–4361.
- [99] E.D. Peters, J.L. Jungnickel, Improvement in Karl Fischer Method for Determination of Water, *Anal. Chem.* 27 (1955) 450–453.
- [100] M. Margreth, R. Schlink, A. Steinbach, Water Determination By Karl Fischer Titration dentro de *Pharmaceutical Sciences Encyclopedia: Drug Discovery, Development, and Manufacturing*. Editorial: Wiley Online Libray. (2010).

5.5 Material Suplementario

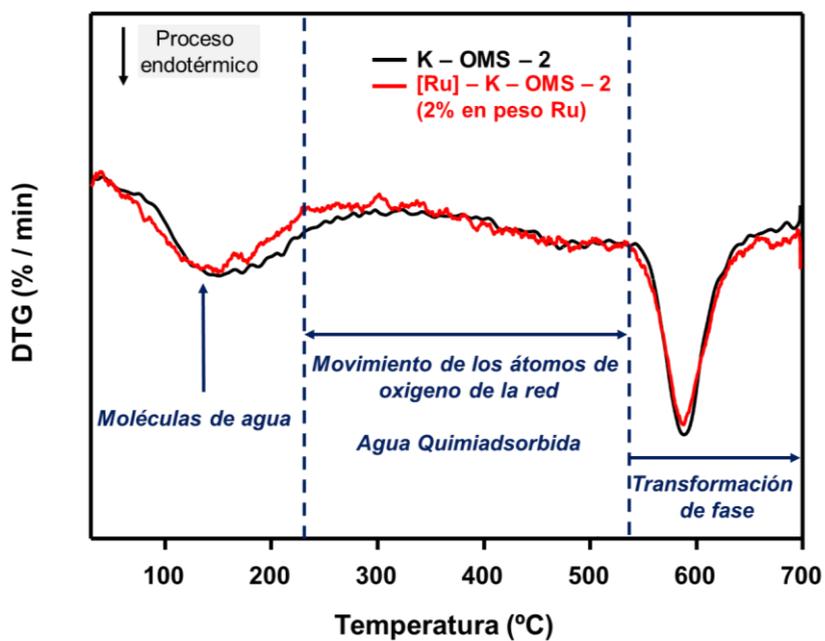


Figura S1: Análisis DTG para el material K - OMS - 2 (línea negra) y el de [Ru] - K - OMS2 con un carga de rutenio del 2% en peso (línea roja).

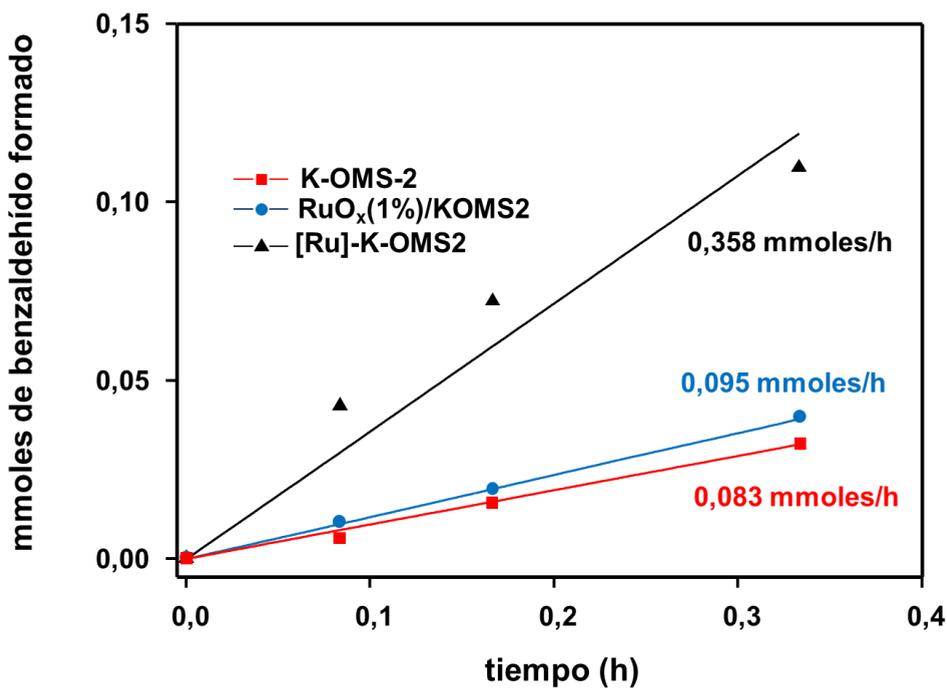


Figura S2: Cálculo de la velocidad inicial de reacción para los catalizadores: K-OMS2, RuO_x(1%)/K-OMS2 y [Ru(2%)] – K – OMS2

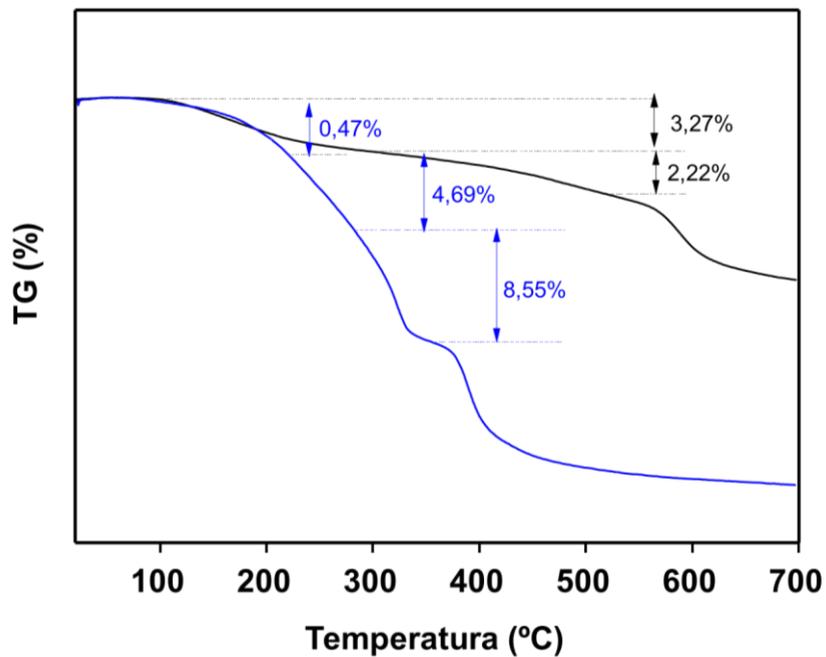


Figura S3: Resultados de TG para el catalizador [Ru] – K – OMS2 antes de reacción (línea negra) y después de reacción (línea azul).

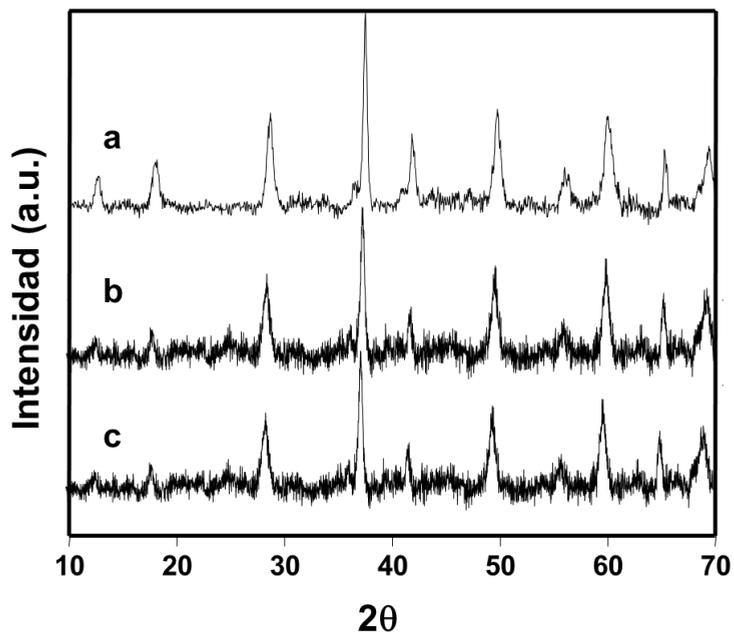


Figura S4: Gráficos de XRD del catalizador [Ru] – K – OMS2 (2% en peso de Ru) después de los usos: a) primer uso, b) segundo uso y c) tercer uso

Capítulo 6

Estudio electroquímico de los efectos de transferencia de oxígeno (spillover) en un electrodo de Au modificado con el óxido K-OMS2

6.1 Introducción

El movimiento de especies químicas adsorbidas sobre la superficie de un óxido metálico que actúa como catalizador está intrínsecamente relacionado con la actividad catalítica de dicho óxido. Este efecto, comúnmente conocido como efecto de *spillover* (*spillover effect*) ha sido descrito extensamente en la bibliografía en las últimas décadas [1–8]. La definición más aceptada de *spillover* fue la propuesta en 1995 por los profesores Conner Jr. y Falconer de la University of Colorado (Estados Unidos de América) [9] donde se define *spillover* como el transporte de una especie activa adsorbida o formada en una superficie hacia otra superficie distinta en la que no tiene lugar adsorción ni formación de especies activas. Las especies movilizadas (denominadas *spiltover*) pueden difundir a través de las superficies no adsorbentes. Este proceso se esquematiza en la **Figura 1**.

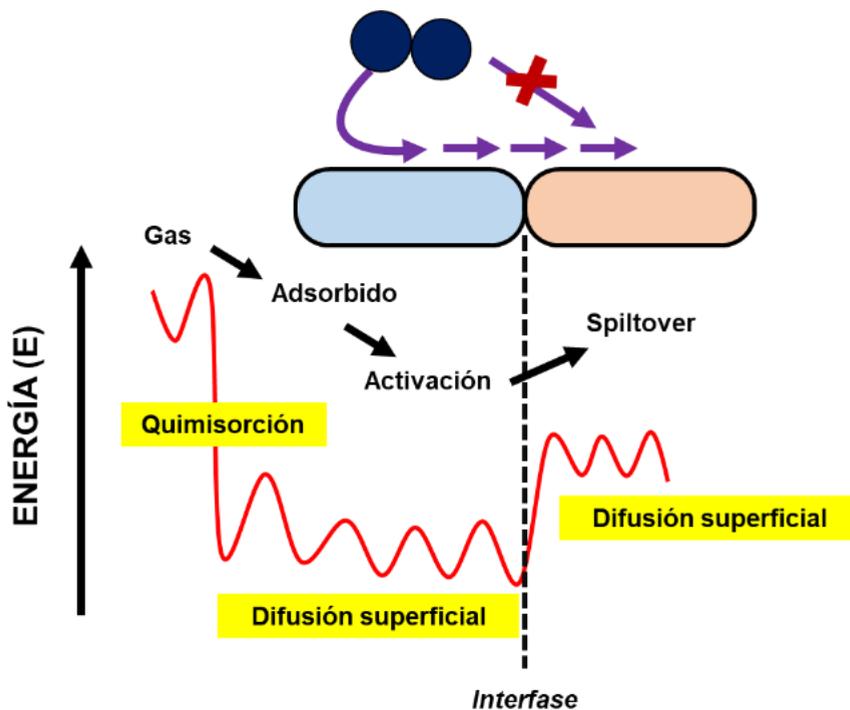


Figura 1: Representación esquemática del proceso de spillover para una molécula diatómica gaseosa en dos superficies (una adsorbente y otra no adsorbente) y de un perfil energético aproximado. Ilustración adaptada de la referencia [9].

Desde un punto de vista termodinámico (**Figura 1**), el perfil energético muestra que la etapa de quimisorción es un proceso exotérmico y la posterior difusión superficial presenta una energía de activación relativamente baja. La difusión de las moléculas adsorbidas implica previamente una ruptura de los enlaces químicos de dicha molécula y la formación de nuevos enlaces con la superficie adsorbente. Este proceso es endotérmico, aunque se ve facilitado por un incremento de la entropía originado por la difusión de las especies *spillover* que hacen que el proceso ocurra espontáneamente.

El proceso de *spillover* en sentido contrario se conoce como *back spillover* [9]. En la **Figura 2** se comparan ambos procesos. El fenómeno de *back spillover* (**Figura 2b**) consiste en la recombinación (en el caso de la disociación), reacción o desorción de las especies *spillover*. Variables como la composición de los gases, el gradiente de los mismos o la composición superficial de la fase o fases sólidas pueden influir en el avance de uno y otro.

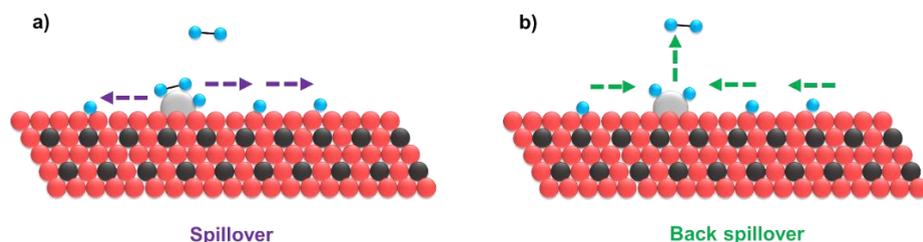


Figura 2: Esquema de los fenómenos de *spillover* (a) y *back spillover* (b) sobre la superficie de un óxido metálico para una molécula diatómica en fase gas.

En general estos procesos de migración son de corto alcance (del orden de nanómetros) [9–11]. Sin embargo, existen casos donde la difusión de la molécula disociada puede no limitarse exclusivamente a las superficies contiguas de forma que puede extenderse a otras superficies vecinas más lejanas.

En principio, dado que los fenómenos de *spillover* están restringidos a interacciones entre la superficie adsorbente y las moléculas adsorbidas, estas interacciones pueden ser desde interacciones débiles de tipo Van der Waals hasta interacciones más fuertes aunque débiles y transitorias, tipo puente de hidrógeno o iónicas [12].

Es importante indicar que la presencia de defectos (vacantes) en la estructura (como sucede con CeO₂ [13], MnO₂ [14], o incluso defectos tipo Stone – Wales en el grafeno [15], zeolitas [16]) favorecen estos procesos de difusión al disminuir el perfil energético [17] de la etapa o etapas limitantes.

Los primeros estudios sobre los fenómenos de *spillover* se hicieron sobre la molécula de hidrógeno (H₂). La disociación del hidrógeno está claramente favorecida por los metales del grupo VIII (Ru, Ni, Co...) soportados en óxidos metálicos [3]. Para este campo de estudio, la definición de *spillover* se ha restringido incluso más, considerándose la migración de átomos de hidrógeno desde las partículas metálicas al soporte [18].

Posteriormente, los estudios empezaron a focalizarse en la molécula de oxígeno (O₂) ya que en muchos catalizadores se depositaba carbón (por ejemplo, en forma de carburo o “coke”) sobre la superficie lo que provocaba una inhibición de su actividad catalítica y una forma de liberarse de esta capa era mediante la formación de óxidos volátiles por mediación del movimiento de los átomos de oxígeno [19]. La comprensión de este proceso con objeto de optimizar esta reacción de oxidación, fue otra motivación para estudiar el proceso de *spillover*.

El número de moléculas que han sido objeto de estudio se ha extendido en los últimos años, observándose también este tipo de procesos para moléculas más voluminosas como el CO [9] y el azufre (S) [20,21].

El fenómeno de *spillover* observado en catalizadores tipo metal/óxido (MO) (*i.e.* Pt/TiO₂) donde especies químicas difunden a través del óxido después de ser activadas en la parte metálica y a la inversa (*back spillover*)

se ha estudiado desde muchas perspectivas [22–24]. Una de ellas ha sido desde el campo de la electroquímica, donde se han estudiado los procesos catalíticos que tienen lugar en la interfase formada por los electrolitos con los metales nobles que constituyen los electrodos de trabajo [25–27].

En este contexto, se ha logrado demostrar la movilidad de átomos de oxígeno en procesos interfásicos en sólidos como Pt/CeO₂ y Mn₂O₃–Na₂WO₄/SiO₂, por medio de diferentes técnicas [28,29] como, por ejemplo: FT – Raman, resonancia electrónica paramagnética (EPR) y absorción de rayos X en la región cercana al borde de absorción (XANES). Otros estudios de la misma naturaleza, aunque con otros materiales han empleado técnicas alternativas como el intercambio isotópico, la resonancia magnética nuclear (NMR), conductividad eléctrica, etc... [9]

Junto con esta serie de técnicas los métodos electroquímicos también han sido aplicados para estudiar el movimiento de las especies químicas sobre la superficie de óxidos metálicos (MOs). De hecho fueron pioneros los trabajos que estudiaban el movimiento de átomos de oxígeno en procesos catalíticos con Pt/TiO₂ utilizando el método de barrido de potencial dinámico (*potential dynamic sweep*) [30].

Trabajos posteriores [31–33] mostraron que las moléculas de agua experimentaban procesos espontáneos de disociación sobre electrodos modificados con óxidos metálicos MO de alta valencia como titanio (Ti), tungsteno (W), niobio (Nb) y tántalo (Ta). En todos ellos se observó un incremento del número de moléculas de agua disociadas junto con la transferencia de grupos hidroxilo (OH⁻) entre el electrodo y el electrolito. Estos procesos han podido ser descritos perfectamente a partir de las evidencias potenciodinámicas observadas [34,35]. En estos casos, los sistemas electroquímicos se basan en sólidos tipo MO asociados a electrodos de oro (Au) y platino (Pt) mediante técnicas como la deposición por descarga asistida de plasma sobre cilindros de MO [36], deposición de MO sobre un electrodo de Pt mediante el método sol–gel [30,31,33], y también por impregnación de una superficie de MO a partir de un precursor

como el ácido hexacloroplatínico, H_2PtCl_6 [30]. De esta forma, se puede proceder a un estudio cualitativo o semicuantitativo del proceso.

Con estos precedentes, el objetivo del trabajo fue identificar la transferencia de oxígeno o *spillover* de los átomos de oxígeno en el óxido de Mn de tipo criptomelana K-OMS2, una de las formas que presenta el óxido $\alpha\text{-MnO}_2$ dado que es ampliamente conocido que estos materiales presentan una elevada movilidad de átomos de oxígeno que componen su estructura de red, la cual está basada en octaedros de unidades $[\text{MnO}_6]^-$ [14,37–42].

El estudio electroquímico se diseñó mediante la técnica de voltamperometría inmovilizada de partículas (VIMP) sobre electrodos de oro. Dicha técnica (ver sección 3.3 del **Capítulo 3**), da información analítica de los procesos a partir de una pequeña cantidad de material (micro o submicromuestra) depositado sobre un electrodo inerte (*i.e.* Au) el cual está en contacto con un electrolito [43–45].

En este caso, los electrodos de Au microcristalino fueron modificados con el óxido K-OMS2 mediante el método de depósito por goteo (*drop-casting*, ver sección 3.3 del **Capítulo 3**) [45,46]. Este método es totalmente homologable a los procedimientos y a los sistemas electroquímicos de óxidos metálicos que se han citado anteriormente [31,47].

Mediante esta técnica, K-OMS2 forma un depósito microparticulador homogéneo sobre la base del electrodo de Au [46,48], evitando los problemas de transferencia de masa debidos al grosor variable de las capas de sólido que se forman en otros tipos de electrodo, por ejemplo Pt [30].

Los experimentos de voltamperometría cíclica mostrarán a través de los procesos de oxidación y reducción posterior, la transferencia de átomos de oxígeno entre el electrodo de Au y el óxido K-OMS2 a través de la interfase que se forma entre ellos. Los datos se extraen a partir de la relación de los picos de corriente determinados con distintas condiciones de medida; a) modificando las velocidades de barrido (v) y b) variando los

potenciales de *switching* (ver sección 3.3 del **Capítulo 3**). A partir del análisis de los parámetros voltamperométricos, y a través de los modelos utilizados previamente para otros estudios con la técnica VIMP, se podrá obtener información termodinámica y mecanística del proceso de *spillover*.

Por otra parte, se realizará un estudio cinético del proceso de *spillover* para así analizar los parámetros que intervienen en el control de la transferencia de los átomos de oxígeno.

6.2 Resultados y discusión

6.2.1 Perfil voltamperométrico

La **Figura 3** muestra los voltamperogramas obtenidos al registrar tres *scans* sucesivos anódicos empleando un electrodo de oro (Au) en contacto con una solución acuosa 1,0M de NaOH con un potencial de *switching* de 1,05 V y modificando la velocidad de barrido ν en el rango de 20–200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

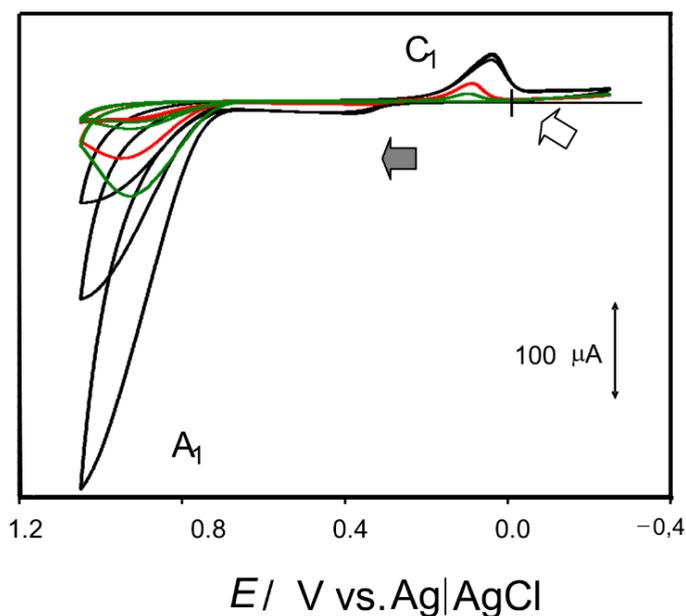
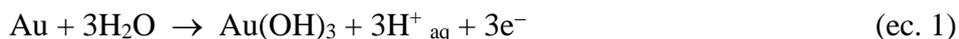


Figura 3: Voltamperometría cíclica (tres *scans* sucesivos) de un electrodo de Au en contacto con una solución 1,0M NaOH. El barrido es iniciado a 0,0 V (indicado por la flecha blanca) y en sentido positivo (indicado por la flecha gris). 1,05 V como potencial de *switching*, y velocidad de barrido de 20 (línea roja), 50 (línea verde) y 200 (línea negra) $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

A raíz de estos tres *scans* sucesivos, se observó un pico de corriente asociado a la oxidación (A_1) del electrodo de Au, *ca.* 1.0 V respecto del electrodo de referencia Ag/AgCl. Este proceso anódico está descrito en procesos electroquímicos sobre superficies de electrodos de Pt y Au [49–

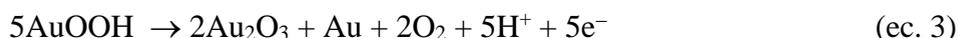
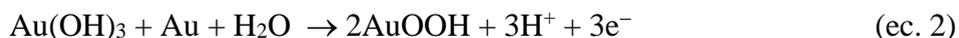
58], pudiendo ser descrito en términos de formación de una primera capa fina de óxido adsorbida Au_2O_3 , la cual en medio acuoso daría lugar al correspondiente hidróxido $\text{Au}(\text{OH})_3$ adsorbido sobre el electrodo [56,57].

Con objeto de simplificar la discusión mecanística, la formación de la capa monolaminar de hidróxido puede ser representada como proveniente de la reacción directa del Au con H_2O según la ecuación 1 [56]:

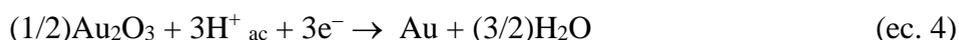


De forma similar, el proceso catódico (C_1) involucraría la reducción de las especies de oro oxidadas (Au^{3+}) a oro metálico (Au).

Curiosamente, este barrido catódico muestra un pico de reducción (C_1) *ca.* + 0,10 V que en sucesivos *scans* va desplazándose a potenciales más positivos (**Figura 3**), lo cual sugiere que no existe una única especie de Au oxidada que se reduce, sino varias de distinta naturaleza. Este punto ha sido objeto de distintas interpretaciones de manera que estas especies de Au junto con sus transformaciones redox se incluyen en las ecuaciones 3 y 4 [57].



En principio estas reacciones electroquímicas tendrían lugar a diferentes potenciales de trabajo y justificarían la aparición de valores de potencial de reducción (C_1) distintos (**Figura 3**). Resumiendo, idealmente, el proceso electroquímico que tendría lugar en el cátodo C_1 correspondería a la reducción de Au^{3+} (*i.e.* Au_2O_3) a Au [54,56,57] aunque a través de distintas especies de Au presentes en este medio acuoso (*i.e.* AuOOH, $\text{Au}(\text{OH})_3$) tal como se ha comentado previamente (ecuaciones 2 y 3). Este proceso catódico sería básicamente:



Es importante indicar que, bajo estas mismas condiciones experimentales, aparece un pico de corriente muy intenso (no incluido en los gráficos del

capítulo) a valores de potencial muy positivos (*ca.* +1,50 V) que fue asociado a la reacción de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés).

En relación con este proceso OER, se ha apuntado recientemente que la reacción descrita en la ecuación 2 puede ser considerada como la causante de un efecto catalizador para la propia reacción OER, dado que tal como se describe en la bibliografía [56,57], la aparición de especies intermedias de naturaleza hidropéroxido (*i.e.* Au-OOH) acentúa el avance de dicha reacción.

Una vez descrito el electrodo de Au, se estudiaron los electrodos de Au modificados con K-OMS2.

En la **Figura 4** se compara la respuesta voltamperométrica de un electrodo de Au no modificado (**Figura 4a**) con la de un electrodo donde se han depositado micropartículas de óxido de tipo criptomelana K-OMS2 (**Figura 4b**). Para una mayor claridad de la discusión, a partir de este momento se hará referencia a este último electrodo como electrodo modificado. En ambos casos, los electrodos están en contacto con una disolución 1,0 M de NaOH (electrolito).

Comparando ambos voltamperogramas (**Figura 4**), cabe destacar los siguientes aspectos:

- El incremento de la intensidad (**Figura 4a y 4b**) de la señal A_1 ($i_p(A_1)$) respecto a la señal C_1 ($i_p(C_1)$); especialmente remarcable para el caso del electrodo modificado (**Figura 4b**).
- La ligera variación de la posición del pico catódico, marcado con un asterisco (*) en color rojo, para el electrodo modificado (**Figura 4b**).

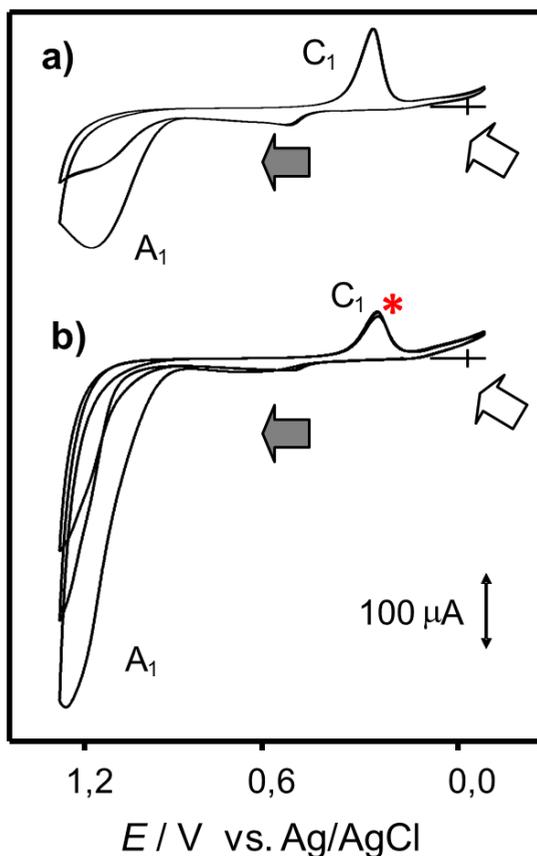


Figura 4: Voltamperograma cíclico (dos y tres scans sucesivos) de un electrodo no modificado de Au (a) y otro modificado con K-OMS2 depositado en la superficie (b). Los dos electrodos están sumergidos en una solución 1,0M NaOH. Se barren los potenciales desde 0,0 V (indicado por una flecha blanca) en sentido positivo (flecha gris). Velocidad de barrido de $50mV \cdot s^{-1}$ y potencial de trabajo 1,05V.

También pueden observarse las diferencias de pico de corriente anódica (pico A_1) que se producen entre el primer y el segundo *scan*, $i_p(A_1)$ y $i_{p2}(A_1)$ respectivamente. Para el caso de los electrodos de Au no modificados (**Figura 3** y **4a**), esta relación $i_{p2}(A_1)/i_p(A_1)$ es claramente inferior a la que presenta el electrodo modificado (**Figura 4b**).

A modo comparativo se preparó un electrodo de Au modificado con una muestra de criptomelana dopada con un óxido diferente, CuO (CuO/K-

OMS2). Este óxido dopado con Cu se preparó partiendo de $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, el cual fue depositado sobre K-OMS2 mediante impregnación ($\text{Cu}(\text{SO}_4)_2/\text{K-OMS2}$). La posterior calcinación de $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2/\text{K-OMS2}$ dio lugar a $\text{CuO}/\text{K-OMS2}$ (ver sección 3.2 del **Capítulo 3**). De esta forma se compararon los voltamperogramas del electrodo de Au no modificado, junto con tres electrodos de Au modificados con diferentes óxidos: **(A)** Au – (K-OMS2); **(B)** Au – ($\text{Cu}(\text{SO}_4)_2/\text{K-OMS2}$) y **(C)** Au-($\text{CuO}/\text{K-OMS2}$).

En los tres casos, los voltamperogramas de los tres electrodos de Au modificados con diferentes óxidos (**A**, **B** y **C**) siguieron la misma tendencia. Es decir los tres mostraron un aumento del cociente $i_{p2}(A_1)/i_{p1}(A_1)$ (**Figura 5**), el cual fue especialmente acusado para el caso del electrodo modificado con CuO (C): Au – ($\text{CuO}/\text{K-OMS2}$).

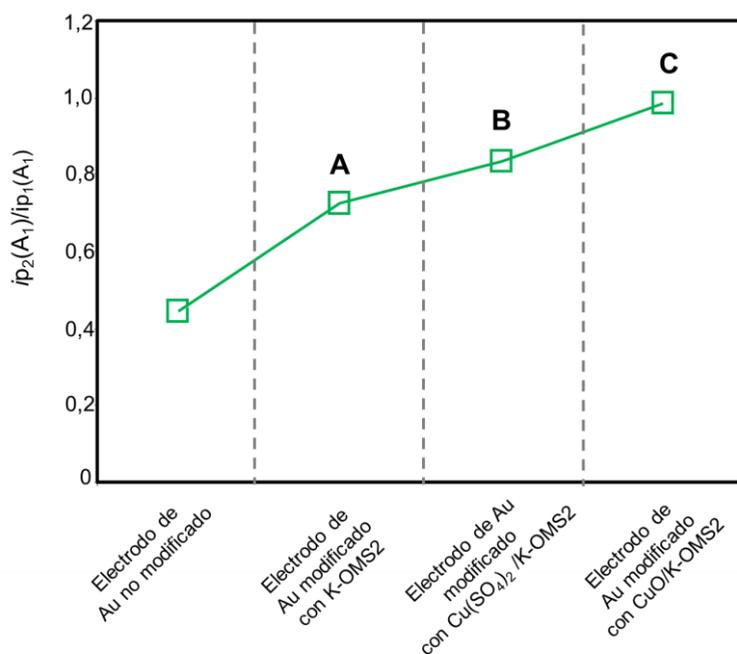


Figura 5: Variación de la relación $i_{p2}(A_1)/i_{p1}(A_1)$ para distintos electrodos de Au en contacto con una solución 1,0 M de NaOH. El barrido de potencial se inicia a 0,0 V, en sentido positivo y 1,05 V como potencial de *switching*.

Este aumento de intensidad de pico A_1 en sucesivos scans, especialmente en los electrodos de Au modificados con K-OMS2, podría correlacionarse con el movimiento de átomos de oxígeno tal como se discutirá más adelante.

De forma similar, es interesante estudiar la variación del cociente de intensidades $i_p(C_1)/i_p(A_1)$ con el tiempo tal como se recoge en la **Figura 6**.

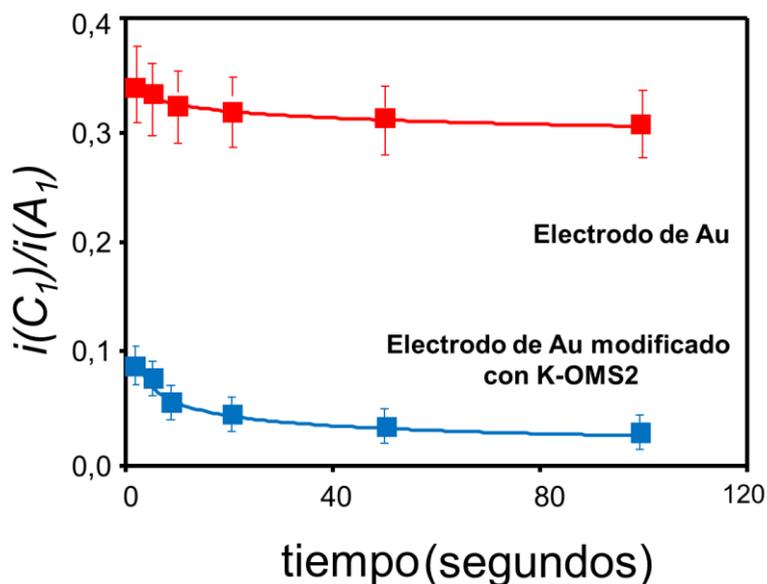


Figura 6: Variación del cociente $i_p(C_1)/i_p(A_1)$ respecto al tiempo, para el electrodo no modificado (azul) y el modificado (rojo) en contacto con una solución 1,0M de NaOH a diferentes velocidades de barrido. El barrido de potencial se inicia a 0,0 V, en sentido positivo y 1,15 V como potencial de *switching*.

La **Figura 6** muestra la variación de la relación de intensidades $i_p(C_1)/i_p(A_1)$ respecto al tiempo obtenidas empleando distintas velocidades de barrido.

En principio, los datos obtenidos se obtuvieron para un rango de velocidades de barrido v comprendido entre 10 y 500 $mV \cdot s^{-1}$ mostrando

una ligera reducción del cociente $i_p(C_1)/i_p(A_1)$ con el tiempo. Es decir, a tiempos cortos según la **Figura 6** la relación de intensidades entre pico catódico y anódico ($i_p(C_1)/i_p(A_1)$) aumenta; es decir $i_p(A_1)$ se reduce; y por el contrario a tiempos largos según la **Figura 6**, la relación $i_p(C_1)/i_p(A_1)$ disminuye; es decir $i_p(A_1)$ aumenta con respecto a $i_p(C_1)$.

En base a esta observación, tal como se va a discutir más adelante, estos parámetros electroquímicos podrán ser utilizados para medir la extensión del efecto *spillover* a partir de medidas voltamperométricas. En principio, la velocidad de barrido v será un factor determinante para poder detectar estos procesos de difusión o *spillover*, puesto que velocidades altas de barrido v impedirán que estas especies de oxígeno puedan difundir a otras fases dado que $Au(OH)_3$ (o Au_2O_3) (formados en el ánodo A) serán rápidamente reducidos. Por el contrario, velocidades de barrido v bajas provocarán que las especies de oxígeno puedan difundir a partir de $Au(OH)_3$ (o Au_2O_3) (al no ser inmediatamente reducidas); favoreciendo por tanto el proceso de difusión o *spillover*.

De este modo, tal como se desarrollará de forma más extensa en posteriores secciones, el tiempo asociado a los procesos de *spillover* (t_{sp}) se calcularía atendiendo a la siguiente expresión:

$$t_{sp} = \frac{\Delta E}{v} = \frac{E_{A_1} - E_{C_1}}{v} \quad (\text{ec. 5})$$

donde el numerador (ΔE) indica la diferencia de potencial entre los picos de potencial anódico (A_1) y catódico (C_1), mientras que v es la velocidad de barrido.

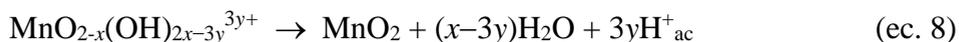
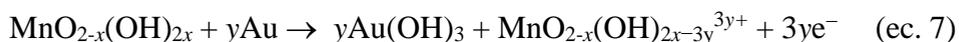
6.2.2 Descripción de los efectos catalíticos y de transferencia de oxígeno interfásica

Los perfiles voltamperométricos observados en la sección anterior pueden racionalizarse considerando que en los electrodos modificados las micropartículas de óxido depositadas sobre el electrodo de Au constituyen

una capa discontinua sobre este electrodo de trabajo, de forma que en los procesos electroquímicos directos [59–63] y electrocatalíticos [64,65], la respuesta electroquímica estará asociada tanto a la transferencia de electrones como al balance de cargas de los iones.

Ambos procesos se producen en la unión trifásica constituida por la partícula bajo estudio (K-OMS2), el electrodo base y el electrolito. De todo ello se deduce que la respuesta voltamperométrica de los electrodos modificados, en la región de potenciales donde tienen lugar los procesos anódicos (A_1) y catódicos (C_1) corresponderá a la contribución de la fracción no cubierta del electrodo de Au junto a la respuesta de las micropartículas de óxido (K-OMS2) depositadas en la superficie del mismo.

Así pues, con objeto de interpretar estos procesos se planteó un modelo de reacciones para estudiar el sistema constituido por la unión trifásica entre la partícula K-OMS2 (o MnO_2)/electrodo de Au/electrolito. Este modelo está basado en experiencias previas descritas en la bibliografía con sistemas electroquímicos similares, donde se emplearon óxidos de tungsteno [33,66]. El sistema propuesto es el siguiente:



Puede comprobarse que la suma de los anteriores procesos (ecuaciones 6 – 8) da como resultado global la reacción descrita inicialmente para la oxidación del oro (ec. 1). Es decir, Au se oxida a Au^{3+} mientras que el óxido MnO_2 (MO) participa en la formación de $Au(OH)_3$ tal como se había apuntado anteriormente. De hecho, la ecuación (7) refleja claramente esta transferencia de grupos hidroxilo (OH^-) para asistir en la oxidación de Au a Au^{3+} y formar la monocapa $Au(OH)_3$. La presencia de esta capa $Au(OH)_3$

implica la existencia otros dos procesos redox que compiten y que ya han sido descritos en las ecuaciones (2) y (3).

Tal como se deduce a partir de la **Figura 4**, es importante destacar que la presencia de MnO_2 (K-OMS2) provoca un incremento de la intensidad de los procesos anódicos. De forma que MnO_2 puede considerarse que actúa como catalizador de la reacción de oxidación del oro, al igual que cataliza la reacción de evolución de oxígeno (OER) tal como se describe en la bibliografía [67].

En relación con la reacción OER (cuyo estudio excede por completo los objetivos del presente capítulo), es importante comentar el hecho de que esta reacción tiene actualmente gran importancia en el campo de la conversión y almacenamiento de energías renovables y fósiles [67–70]. En este sentido es importante indicar el efecto catalítico que se ha observado debido a la presencia de MnO_2 (K-OMS2) y que ha sido también citado por otros grupos de investigación en este mismo contexto [67,70,71]

De forma similar, a partir de los resultados mostrados en la **Figura 5**, puede deducirse que los óxidos MnO_2 (K-OMS2) dopados con Cu ($(\text{CuSO}_4)_2/\text{K-OMS2}$) y $\text{CuO}/\text{K-OMS2}$) siguen esta misma tendencia.

Junto a los procesos químicos electrocatalíticos descritos hasta el momento, la transferencia de oxígeno o *spillover* (y por consiguiente también el *back transfer*) puede ser presentado como la migración de átomos de oxígeno desde la red estructural de MnO_2 (K-OMS2) a otras fases. La **Figura 7** incluye una visión gráfica y esquemática de este conjunto de procesos que ocurren casi simultáneamente sobre el electrodo de Au modificado con MnO_2 (K-OMS2).

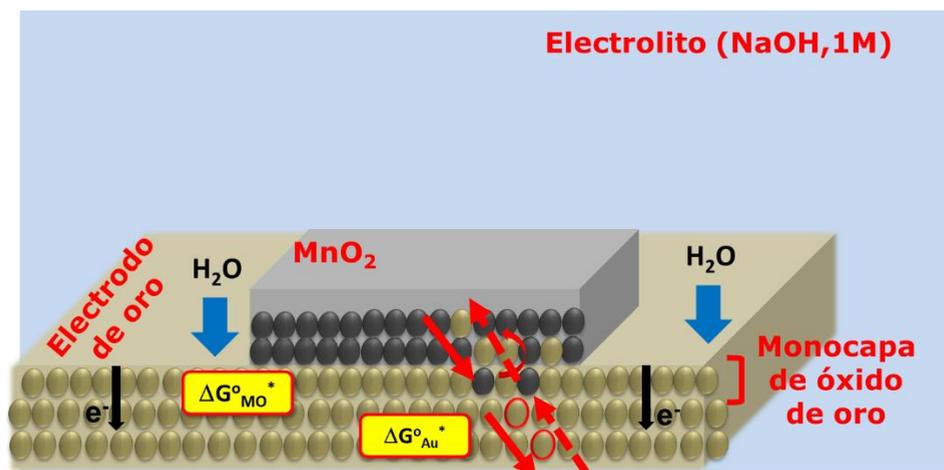
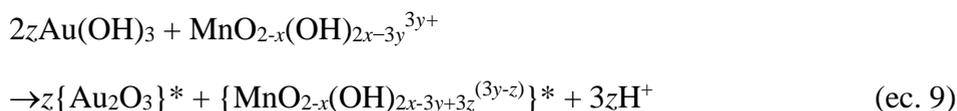


Figura 7: Esquema simplificado para la transferencia electrónica y (back)spillover (flechas rojas) que tienen lugar en los electrodos de Au modificados con MnO₂ en contacto con una solución alcalina que actúa como electrolito. Esquema basado en los modelos propuestos por Lin *et al.* [30]

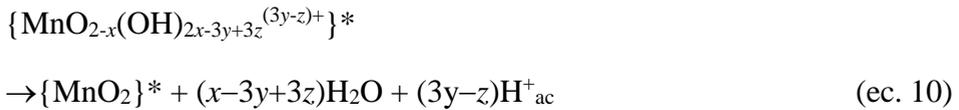
El electrodo de Au modificado con K-OMS2 presenta procesos de transferencia electrónica que afectan a todo el conjunto del electrodo y fenómenos de transporte entre K-OMS2 y el electrodo de Au; o restringidos únicamente en una de las superficies (*pseudospillover*, ver sección 6.2.3). Estos procesos indicados con flechas rojas tienen asociados sus respectivos valores de energía libre de Gibbs (ver sección 6.2.3) y en algunos casos pueden ser de doble sentido (flechas rojas punteadas).

Estos fenómenos de transporte, que consisten en la migración de átomos de oxígeno entre la superficie de Au y de MnO₂ (K-OMS2), y que tienen lugar al mismo tiempo que los procesos descritos en las ecuaciones (6) – (8), pueden ser expresarse según la ecuación 9 (por analogía con las ecuaciones descritas con óxidos de W [66]):



Las especies marcadas con asterisco (*) indican que son especies formadas al incorporar átomos de oxígeno que migran o se transfieren de una fase a otra a través del proceso de *spillover*. Es decir, una vez formado en el ánodo $\text{Au}(\text{OH})_3$ se produce un intercambio de especies de oxígeno entre este último compuesto y la especie $\text{MnO}_{2-x}(\text{OH})_{2x-3y}^{3y+}$ para dar nuevas especies, *i.e.* $z\{\text{Au}_2\text{O}_3\}^*$ y $\{\text{MnO}_{2-x}(\text{OH})_{2x-3y+3z}^{(3y-z)+}\}^*$, según se indica en la ecuación 9.

Esto sucede, análogamente, para el óxido MnO_2 (K–OMS2):



Estos procesos de migración de oxígeno tienen lugar en paralelo a los procesos descritos en las ecuaciones (1) – (3) anteriores, y supuestamente participan en la transferencia de oxígeno (ec. 10) en un proceso análogo al descrito en la ecuación (9).

Al mismo tiempo, estos procesos constituyen una segunda ruta para formar también Au_2O_3 , es decir, una alternativa a la ruta presentada en las ecuaciones (1) – (3) para los electrodos de Au no modificados.

6.2.3 Cálculos termoquímicos

Para los electrodos de Au no modificados, la energía libre de Gibbs en condiciones estándar asociada al proceso anódico, $\Delta G^{\circ}_{\text{A1}}$, descrito en la ecuación (1) puede calcularse utilizando la ecuación de Nernst de forma que:

$$\Delta G_{\text{A1}} = -3FE^{\circ}_{\text{A1}}$$

siendo F la constante de Faraday y E°_{A1} el potencial de equilibrio “aparente” para el proceso anódico [72,73].

De forma análoga, la energía libre de Gibbs en idénticas condiciones para el proceso catódico C_1 (ΔG_{C1} , ecuación 4) se describe de la siguiente forma:

$$\Delta G_{C1} = -3FE^{\circ}_{C1}$$

donde F es la constante de Faraday y E°_{C1} es el potencial de equilibrio “aparente” en el proceso catódico [72,73].

En los experimentos de voltamperometría cíclica a altas velocidades de barrido (v) y/o a potenciales *switching* (E_{lim}) cercanos a los valores de los picos A_1 , puede asumirse que no existe difusión de oxígeno por encima de la capa de hidróxido/óxido monolaminar ($Au(OH)_3/Au_2O_3$). Esto es así porque velocidades altas de barrido ($v \rightarrow \infty$) impedirán que las especies de oxígeno puedan difundir a otras fases puesto que $Au(OH)_3$ (o Au_2O_3) reaccionarán rápidamente (procesos redox muy favorecidos).

Así pues, asumiendo que el proceso es reversible desde un punto de vista electroquímico, la separación de potenciales entre los procesos A_1 y C_1 va a permitir el cálculo de la energía libre de Gibbs para la conversión de la capa monolaminar de óxido de oro Au_2O_3 en Au sin transferencia de oxígeno, es decir, sin la contribución del fenómeno de *spillover*; tal y como se describe en la ecuación (2).

De esta forma, la variación de energía libre de Gibbs para este proceso, ΔG°_2 , se expresaría como:

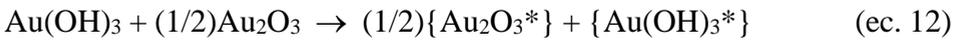
$$\Delta G^{\circ}_2 = -\Delta G^{\circ}_{A1} - \Delta G^{\circ}_{C1} = 3F(E^{\circ}_{C1} - E^{\circ}_{A1})_{v \rightarrow \infty} \quad (\text{ec. 11})$$

Por otra parte, si los voltamperogramas se registran a bajas velocidades de barrido ($v \rightarrow 0$) las especies inicialmente formadas en el proceso anódico (A_1) (Au_2O_3) tienen más probabilidades para dar lugar a procesos de difusión antes de ser reducidas en el proceso catódico (C_1) (por tanto el proceso difusión de oxígeno o *spillover* está favorecido). Esto mismo ocurre cuando se trabaja a bajos valores de potencial *switching* (E_{lim}). La **Tabla 1** incluye un resumen de las condiciones de medida y su relación con la activación de los procesos de *spillover*.

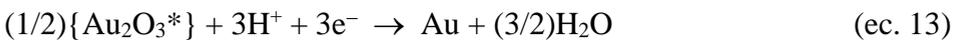
Tabla 1: Resumen de las condiciones de medida para la obtención de datos experimentales

Condiciones de medida	Procesos electroquímicos (redox)	Procesos de <i>spillover</i>
Velocidades de barrido altas ($v \rightarrow \infty$)	Muy Favorecidos	No favorecidos
Velocidades de barrido moderadas	Favorecidos	Favorecidos
Velocidades de barrido bajas ($v \rightarrow 0$)	No favorecidos	Muy Favorecidos

Básicamente, esta activación del fenómeno de *spillover* debe entenderse como la conversión de especies de Au^{3+} (Au_2O_3 o bien $\text{Au}(\text{OH})_3$) en “pseudoespecies” donde el átomo oxígeno se ha intercalado en su estructura, $\{\text{Au}_2\text{O}_3^*\}$ y $\{\text{Au}(\text{OH})_3^*\}$; en un proceso que podría ser representado como:



Esta última pseudoespecie $\{\text{Au}_2\text{O}_3^*\}$ también podría ser reducida en el cátodo para dar oro metálico Au:



Esta reducción a nivel catódico tendrá lugar a un valor de potencial distinto al obtenido en condiciones donde el efecto *spillover* no es activo (*i.e.* velocidades de barrido altas ($v \rightarrow \infty$)). De este modo este último proceso (ec. 13) tendría también asociado una energía libre de Gibbs, $\Delta G^{\circ 2^*}$, igual a:

$$\Delta G^{\circ 2^*} = 3F(E^{\circ_{\text{Cl}}} - E^{\circ_{\text{Al}}})_{v \rightarrow 0} \quad (\text{ec. 14})$$

donde (ˆ) indica las condiciones límites $v \rightarrow 0$.

El ciclo electroquímico de la **Figura 8**, muestra la energética de los procesos catódico y anódico $E_{\text{Cl}} - E_{\text{Al}}$ y de transferencia de oxígeno o *spillover* en un electrodo de Au no modificado:

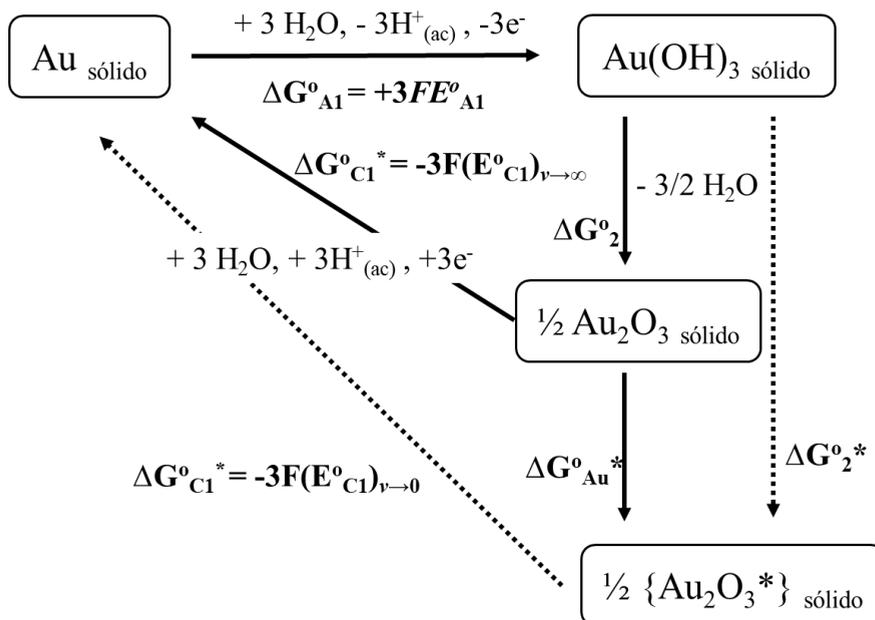


Figura 8: Ciclo termoquímico para la transferencia de oxígeno en la oxidación/reducción electroquímica que tiene lugar en los electrodos de Au en contacto con una solución acuosa alcalina.

Según se desprende de esta figura, la energía libre de Gibbs para la transferencia de oxígeno o proceso de *spillover* en el electrodo de Au, $\Delta G^\circ_{\text{Au}^*}$ (Figura 7 y 8), podría calcularse como la diferencia de energía libre de Gibbs para los procesos catódicos obtenidos a dos valores distintos de velocidad de barrido cualquiera (no necesariamente a velocidades de barrido límite: $v \rightarrow 0$ y $v \rightarrow \infty$):

$$\Delta G^\circ_{\text{Au}^*} = \Delta G^\circ_2^* - \Delta G^\circ_2 \quad (\text{ec. 15})$$

En este punto, ha quedado descrito, termoquímicamente, el sistema para el electrodo de Au no modificado. A continuación, se desarrolló el mismo esquema, para el electrodo modificado con MnO₂ (K-OMS2).

De forma similar, a altas velocidades de barrido (v), puede asumirse que el pico A₁ refleja principalmente el proceso de oxidación que da lugar a la formación de la capa monolaminar de óxido de Au y cuyo proceso queda

descrito en las ecuaciones (6) – (8), el cual tiene en cuenta el óxido MnO_2 (K – OMS2). A su vez, bajo condiciones de control termodinámico, este proceso es equivalente a la reacción de transformación de $\text{Au}(\text{OH})_3$ a Au_2O_3 y H_2O . En estas condiciones, el proceso de *spillover* está cinéticamente desfavorecido.

Por otra parte, a bajas velocidades de barrido, operarían los procesos de transferencia (y *back spillover*) de átomos de oxígeno descritos en las ecuaciones (9) y (10), y que dan como resultado final la formación de Au_2O_3 .

Todo este complejo sistema, puede simplificarse asumiendo que a altas velocidades de barrido y/o bajos potenciales *switching*, el proceso anódico (A_1) corresponde a la oxidación exclusiva del electrodo de oro asistida por MnO_2 (K-OMS2) (sección 2.2 y **Tabla 1**), y que podría expresarse como:



Esta reacción está precedida por el proceso de la ecuación (6) para formar $\text{MnO}(\text{OH})_2$ y a la vez seguida de la formación de Au_2O_3 . (con y posterior reducción, a través del proceso catódico (C_1), ΔG^o_3 , tal como como se esquematiza en la **Figura 9**.

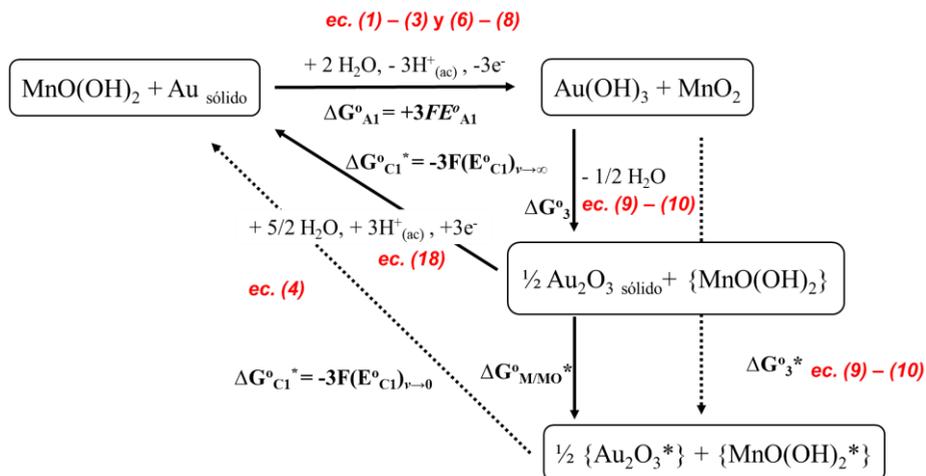
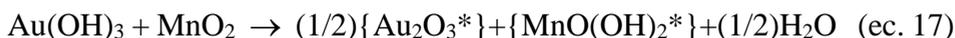


Figura 9: Ciclo termoquímico para la transferencia de oxígeno en la oxidación/reducción electroquímica que tiene lugar en los electrodos de Au – MnO₂ (K-OMS2) en contacto con una solución acuosa alcalina. De modo general, se indican las ecuaciones (en color rojo) a las que corresponden cada uno de los procesos representados en el diagrama.

Para los casos extremos ($v \rightarrow 0$) y/o elevados potenciales de *switching*), los procesos de difusión de oxígeno o *spillover* tendrían lugar en toda su extensión tal como se ha comentado previamente junto a los procesos redox que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo. En este caso existiría una transferencia de oxígeno interfásica en ambos sentidos entre la monocapa de Au(OH)₃ y el óxido MnO₂ (K-OMS2) y que puede ser representado mediante la ecuación (**Figura 7**):



La variación de energía libre de Gibbs de este proceso se indica como ΔG°_3 *

Igualmente, la ulterior transformación de Au₂O₃ y para formar Au, a través del proceso C₁, regenerará, formalmente, el MnO₂ según la ecuación 18:



Siguiendo el razonamiento anterior, aquí también sucede que, a altas velocidades de barrido ($v \rightarrow \infty$) no habrá proceso de *spillover*. Los valores de potenciales C_1 obtenidos en estas condiciones serán distintos a los planteados en condiciones donde sí se produce esta difusión de oxígeno (**Tabla 1**), para dar lugar a especies $\{Au_2O_3^*\}$.

De todo ello puede deducirse que la diferencia entre los procesos ΔG°_3 y $\Delta G^{\circ}_3^*$ mide la variación de energía libre de Gibbs asociada a la transferencia/difusión de oxígeno ($\Delta G^{\circ}_{M/MO}$) a través de la interfase $MnO_2 - Au(OH)_3$; y que ha sido descrita en la ecuación (17) (**Figure 7**).

Este valor de la energía libre de Gibbs asociada al transporte interfacial y bidireccional de átomos de oxígeno ($\Delta G^{\circ}_{M/MO}$) puede obtenerse a partir de los valores de potencial medidos si sustituimos convenientemente en la fórmula (ec. 20):

$$\begin{aligned} (\Delta G^{\circ}_{M/MO} = \Delta G^{\circ}_3^* - \Delta G^{\circ}_3 = \\ = 3F[(E^{\circ}_{C1} - E^{\circ}_{A1})_{v \rightarrow 0} - (E^{\circ}_{C1} - E^{\circ}_{A1})_{v \rightarrow \infty}] \end{aligned} \quad \text{(ec. 19)}$$

Tal como apuntábamos en la sección 2.1 de este mismo capítulo, otra forma de abordar el problema consiste en mantener la velocidad de barrido v constante y modificar el potencial de *switching* a la hora de medir los potenciales anódico y catódico (y al revés). En la **Figura 10** se muestra la variación de la diferencia entre los valores de pico de potencial ($E_{C1} - E_{A1}$) en función de un determinado potencial de *switching* para los electrodos de oro modificados y no – modificados, ambos en contacto con una solución 1,0M de NaOH y una velocidad de barrido de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

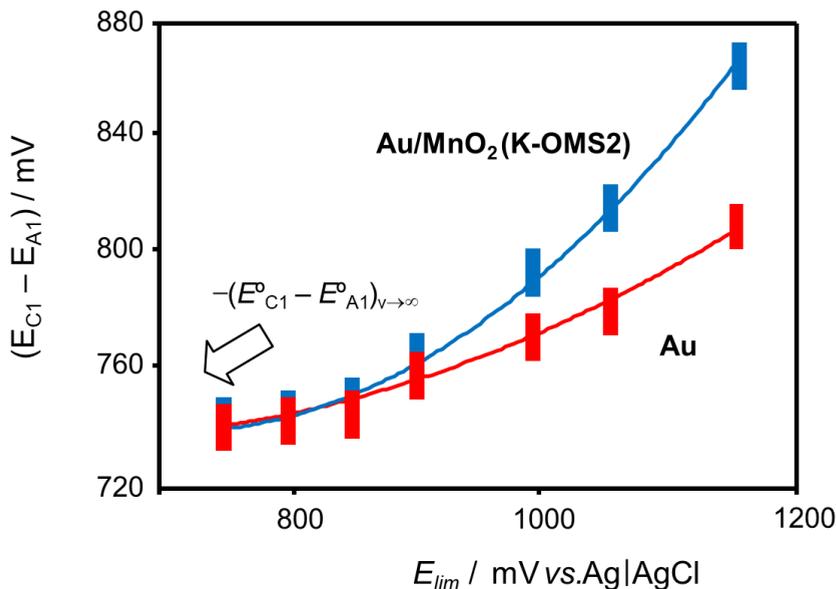


Figura 10: Variación de la diferencia de potencial ($E_{C1}-E_{A1}$) en función del potencial de *switching* aplicado para un electrodo de Au (rojo) y un electrodo de Au- MnO_2 (azul) en contacto con una solución alcalina 1,0M NaOH a una velocidad de barrido $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

La **Figura 10** muestra que a bajos potenciales de *switching*, la diferencia de potenciales entre el electrodo de Au y el electrodo modificado Au/ MnO_2 (K-OMS₂) tiende a converger, análogamente a lo que ocurre cuando se opera a elevadas velocidades de barrido $v \rightarrow \infty$, $(E^{\circ}_{C1} - E^{\circ}_{A1})_{v \rightarrow \infty}$. Por lo que este valor obtenido a bajos potenciales de *switching* puede ser tomado como equivalente al obtenido operando a elevadas velocidades de barrido $v \rightarrow \infty$. Por el contrario, a valores de potencial de *switching* muy altos, la diferencia de potencial entre ambos diverge por completo (**Figura 10**),

Puede concluirse que para poder estimar el valor de $(E^{\circ}_{C1} - E^{\circ}_{A1})_{v \rightarrow 0}$ es necesario trabajar a un potencial de *switching* (E_{lim}) lo suficientemente positivo para que tenga lugar el proceso de *spillover*. A partir de la **Figura 10** puede deducirse que el potencial de *switching* mínimo necesario para que el proceso de *spillover* esté activado se encuentra *ca.* 850mV

A continuación se midieron las diferencias de pico potencial para ambos electrodos en función de diferentes velocidades de barrido y se representaron obteniéndose la **Figura 11**, de forma similar al procedimiento seguido por Scholz *et al.* para el sistema de electrodos tipo bronces de tungsteno [74]. En este caso con objeto de suavizar el ajuste gráfico se ha representado la raíz cuadrada de ν en el eje de las abscisas.

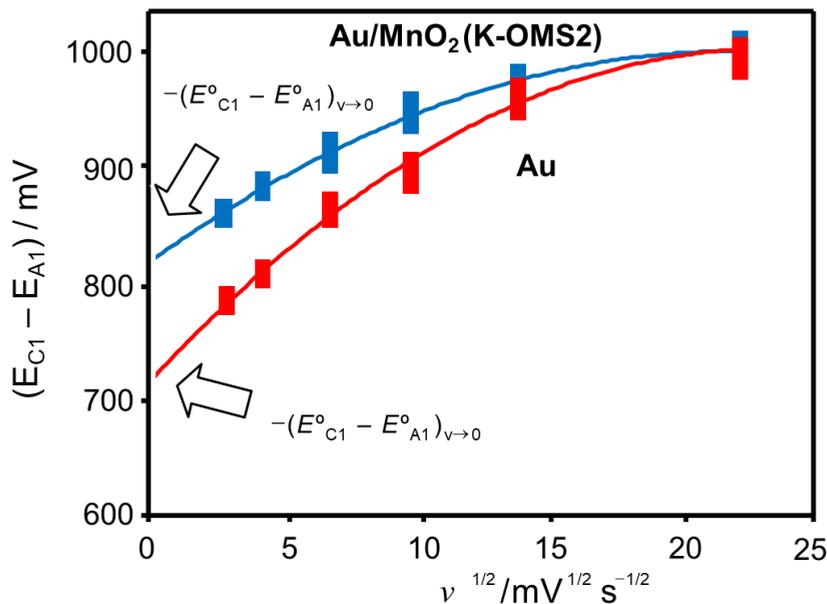


Figura 11: Variación de la diferencia de potencial ($E_{C1}-E_{A1}$) en función de la velocidad de barrido para un electrodo de Au (rojo) y un electrodo de Au— MnO₂ (azul) en contacto con una solución alcalina 1,0 M NaOH a un potencial $E_{lim} = 1,15 \text{ V vs Ag/AgCl}$

Así pues, a partir de la intersección de las curvas con el eje de las ordenadas, indicado con flechas blancas en la **Figura 11**, puede obtenerse el valor $(E^{\circ}_{C1} - E^{\circ}_{A1})_{\nu \rightarrow 0}$ para ambos electrodos cuando $\nu = 0$ para el electrodo de Au y el modificado.

Para el electrodo de Au no modificado se observa una variación, $(10 \pm 10 \text{ mV})$, respecto los valores $(E^{\circ}_{C1} - E^{\circ}_{A1})_{\nu \rightarrow \infty}$. respecto los valores obtenidos para los mismos electrodos. Esto puede atribuirse a la aparición de un

spillover localizado para el electrodo de Au. Este tipo de spillover, “spillover interno” y está asociado a la difusión de los átomos de oxígeno en la matriz de oro y competiría con el proceso de deshidratación de la monocapa de óxido de oro para formar Au₂O₃:



La diferencia entre $(E^\circ_{\text{Cl}} - E^\circ_{\text{Al}})_{v \rightarrow 0}$ y $(E^\circ_{\text{Cl}} - E^\circ_{\text{Al}})_{v \rightarrow \infty}$ fue claramente inferior que para el electrodo modificado MnO₂ – Au, 110 ± 10 mV, lo que permite obtener un valor aproximado de variación de energía libre de Gibbs igual a $\Delta G^\circ_{\text{M/MO}} = -32 \pm 3$ kJ·mol⁻¹. Este valor es claramente inferior a los estimados de energía de activación para la difusión catiónica a través de vacantes del manganeso (II) en el MnO ($90 - 150$ kJ·mol⁻¹) [75] y la difusión de los iones oxígeno en el SrCe_{0,95}Yb_{0,05}O₃ ($92 - 109$ kJ·mol⁻¹) [76]. Esta diferencia de valores puede explicarse por la aparición de los procesos de transferencia de oxígeno a través de la región de doble capa, altamente hidratada, que se forma en la interfaz metal – MnO₂ tal y como se muestra en la **Figura 12**

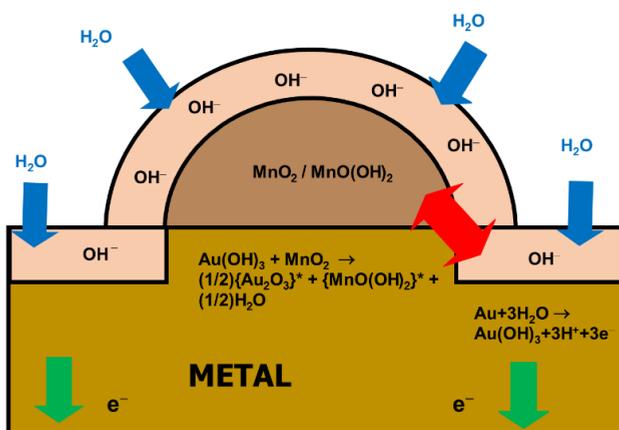


Figura 12: Esquema para la oxidación electroquímica del electrodo modificado de oro Au– MnO₂ en contacto con una solución acuosa alcalina. La doble flecha roja indica los procesos de transferencia de oxígeno a través de la región de doble capa, altamente hidratada.

Para terminar, resumiendo todo lo expuesto hasta el momento, es importante señalar que el tratamiento de datos expuestos hasta aquí es sólo una aproximación debido a las siguientes razones:

- La evaluación de los parámetros termoquímicos se hace considerando que los procesos electroquímicos son reversibles.
- El tratamiento de los datos que se ha hecho implica considerar que el proceso de estudio, no describe exclusivamente el sistema Au/Mn *spillover* “puro”, sino que incluye la componente de *pseudospillover* a nivel de electrodo de trabajo (Au) y un segundo *spillover* observado entre las capas hidratadas de óxido de Au y Mn.

A pesar de estas limitaciones, el tratamiento es perfectamente aplicable para comparar, termoquímicamente, el efecto de *spillover* en distintos materiales de interés catalítico en reacciones químicas donde se den procesos parecidos a los descritos en el trabajo. Finalmente, conviene remarcar que los sistemas aquí estudiados hacen referencia a un sistema trifásico de tipo sólido – sólido – líquido que difiere del sistema sólido – sólido – gas que es el tipo de sistema donde mayoritariamente ocurren y por tanto se estudian los procesos de *spillover* aplicados.

Esto implica que el presente estudio omite situaciones, como por ejemplo el gradiente de concentraciones, cosa que implicaría tener en cuenta procesos de control de difusión y por lo tanto modelos y formulaciones alternativas y más complejos.

6.2.3 Estudio de la cinética de *spillover* a partir del seguimiento electroquímico

Para discutir los aspectos cinéticos del proceso de transferencia de átomos de oxígeno (*spillover*), se parte del estudio de los voltamperogramas del electrodo de Au no modificado (**Figura 3**) y del electrodo de Au modificado (**Figura 4**). La corriente de pico para la oxidación del oro A_1

(ec. 2) puede ser considerada proporcional al número de centros de oro Au accesibles (n_o) para tal fin y se expresa de la siguiente forma [73]:

$$i_a \approx \varepsilon_a n_o \quad (\text{ec. 20})$$

donde ε_a es una constante electroquímica que depende del potencial de *switching* y de la velocidad de barrido v entre otros parámetros.

En el posterior barrido catódico, el pico para la reducción de Au_2O_3 (ec. 4), formado previamente, se considera proporcional al número de centros activos de Au_2O_3 que resultan de la secuencia de procesos descritos en las ecuaciones (2), (3) y (20).

Asumiendo que durante el ciclo electroquímico algunos átomos de oxígeno difunden internamente (*pseudospillover* o difusión interna, ver sección 2.3), y por tanto una cierta cantidad (o fracción) de Au oxidado será inactiva debido a ello, el pico de corriente de C_1 puede expresarse de la siguiente forma:

$$i_c \approx \varepsilon_c (n_o - n_{\text{SAu}}) \quad (\text{ec. 22})$$

donde ε_c es la correspondiente constante para el proceso catódico y n_{SAu} es el número de centros de Au desactivados como resultado de *pseudospillover* o difusión interna de los átomos de oxígeno. Asumiendo que este proceso de difusión interna se va incrementando cada vez más debido a los sucesivos ciclos, la relación i_c/i_a para el electrodo de Au a un tiempo t después de la generación de la monocapa de Au_2O_3 puede describirse con la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{i_c}{i_a} \right)_{\text{Au}}^t \approx \frac{\varepsilon_c (n_o - n_{\text{SAu}})}{\varepsilon_a n_o} = \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a} \right) \left(1 - \frac{n_{\text{SAu}}}{n_o} \right) \quad (\text{ec. 23})$$

De acuerdo con esto, la fracción de centros de oro que experimentan difusión interna (*pseudospillover*) a tiempo t puede indicarse como sigue:

$$\left(\frac{n_{\text{SAu}}}{n_o} \right)_t = 1 - \left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_c} \right) \left(\frac{i_c}{i_a} \right)_{\text{Au}}^t \quad (\text{ec. 24})$$

Extrapolándolo a tiempo cero, o lo que es lo mismo, en situaciones voltamperométricas límite donde no puede haber esta difusión interna, $n_{SAu} \rightarrow 0$, (ver sección 6.2.3):

$$\text{si } n_{SAu} \rightarrow 0; i_c \approx \varepsilon_c (n_o - n_{SAu}) \Rightarrow i_c \approx \varepsilon_c n_o \quad (\text{ec. 25})$$

que implicaría:

$$\left(\frac{i_c}{i_a} \right)_{Au}^{t=0} = \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a} \right) \quad (\text{ec. 26})$$

De esta forma, la relación n_{SAu}/n_o puede ser calculada a partir de las medidas del pico de corriente, como se demuestra en la siguiente expresión:

$$\left(\frac{n_{SAu}}{n_o} \right)_t = 1 - \frac{\left(\frac{i_c}{i_a} \right)_{Au}^t}{\left(\frac{i_c}{i_a} \right)_{Au}^{t=0}} \quad (\text{ec. 27})$$

Para el estudio del electrodo modificado, los datos se obtendrán a partir del voltamperograma de la **Figura 4b** (sección 2.1). De este modo, dado que la corriente para la oxidación del electrodo de Au se ve incrementada debido a la presencia de MnO_2 (K – OMS2). A todo el conjunto de ecuaciones que describen los eventos ocurridos en el electrodo de Au planteadas anteriormente se le sumará la contribución del óxido MnO_2 (K-OMS2) (ec.7).

De este modo la corriente del pico anódico se expresará como la respuesta de los centros de Au accesibles capaces de ser oxidados más la respuesta de los centros accesibles del catalizador MnO_2 (K – OMS2) sobre el electrodo de Au que asisten a la oxidación de este último (n_{MO}):

$$i_a \approx \varepsilon_a n_o + \varepsilon_{cat} n_{MO} \quad (\text{ec. 28})$$

En el barrido catódico llevado a cabo a continuación, el pico de corriente para la reducción de Au_2O_3 previamente formado será considerado proporcional a los centros activos de Au_2O_3 que quedan después de la transferencia interfásica (*spillover*) entre Au/MnO_2 y de la difusión interna de los oxígenos sobre el electrodo de Au (es decir todos los fenómenos de *spillover* detectados).

$$i_c \approx \varepsilon_c (n_o + n_{\text{MO}} - n_{\text{SAu}} - n_{\text{SMO}}) \quad (\text{ec. 29})$$

Donde n_{SMO} es el número de centros de oro Au activo que permanecen ligados a los procesos de difusión de los átomos de oxígeno en la estructura del óxido MnO_2 (K-OMS2) (ec. 9 y 10).

De esta forma, la relación i_c/i_a para el electrodo modificado después de la formación de la monocapa de Au_2O_3 a un tiempo t , se expresa como:

$$\begin{aligned} \left(\frac{i_c}{i_a} \right)_{\text{AuMO}}^t &\approx \frac{\varepsilon_c (n_o + n_{\text{MO}} - n_{\text{SAu}} - n_{\text{SMO}})}{\varepsilon_a n_o + \varepsilon_{\text{cat}} n_{\text{MO}}} \\ &= \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a} \right) \left(\frac{1 + n_{\text{MO}}/n_o - n_{\text{SAu}}/n_o - n_{\text{SMO}}/n_o}{1 + (\varepsilon_{\text{cat}}/\varepsilon_a)(n_{\text{MO}}/n_o)} \right) \end{aligned} \quad (\text{ec. 30})$$

Asumiendo, tal como se ha hecho en el caso anterior, que a tiempo cero no habrá fenómeno de *spillover*, el cociente i_c/i_a queda como:

$$\left(\frac{i_c}{i_a} \right)_{\text{AuMO}}^{t=0} \approx \frac{\varepsilon_c (n_o + n_{\text{MO}})}{\varepsilon_a n_o + \varepsilon_{\text{cat}} n_{\text{MO}}} = \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a} \right) \left(\frac{1 + n_{\text{MO}}/n_o}{1 + (\varepsilon_{\text{cat}}/\varepsilon_a)(n_{\text{MO}}/n_o)} \right) \quad (\text{ec. 31})$$

De esta forma, reorganizando la ecuación (30), la relación i_c/i_a a tiempo t se expresa de la siguiente forma:

$$\left(\frac{i_c}{i_a} \right)_{\text{AuMO}}^t = \left(\frac{1 + n_{\text{MO}}/n_o - n_{\text{SAu}}/n_o - n_{\text{SMO}}/n_o}{1 + n_{\text{MO}}/n_o} \right) \left(\frac{i_c}{i_a} \right)_{\text{AuMO}}^{t=0} \quad (\text{ec. 32})$$

Asumiendo a su vez que la cantidad de óxido MO (K-OMS2) depositada sobre la superficie del electrodo de Au es muy inferior a la cantidad de centros de Au accesibles (n_0), dado que se deposita una fina capa de partículas de MO (microparticulado) (ver preparación electrodo modificado en Sección Experimental) por tanto puede considerarse que $n_{MO}/n_0 \ll 1$.

De esta forma la ecuación (32) puede reescribirse como:

$$\left(\frac{i_c}{i_a}\right)_{AuMO}^t \approx [1 - n_{SAu}/n_o - n_{SMO}/n_o] \left(\frac{i_c}{i_a}\right)_{AuMO}^{t=0} \quad (ec. 33)$$

y combinándola con la ecuación (26) se obtiene:

$$\left(\frac{i_c}{i_a}\right)_{AuMO}^t \approx \left[\frac{\left(\frac{i_c}{i_a}\right)_{Au}^t}{\left(\frac{i_c}{i_a}\right)_{Au}^{t=0}} - \frac{n_{SMO}}{n_o} \right] \left(\frac{i_c}{i_a}\right)_{AuMO}^{t=0} \quad (ec. 34)$$

De esta forma puede estimarse, a cualquier tiempo t , el valor de la relación n_{SMO}/n_0 :

$$\frac{n_{SMO}}{n_o} \approx \frac{\left(\frac{i_c}{i_a}\right)_{Au}^t}{\left(\frac{i_c}{i_a}\right)_{Au}^{t=0}} - \frac{\left(\frac{i_c}{i_a}\right)_{AuMO}^t}{\left(\frac{i_c}{i_a}\right)_{AuMO}^{t=0}} \quad (ec. 35)$$

Por otra parte, resulta interesante analizar la actividad electrocatalítica de MnO_2 (K-OMS2) en la oxidación del oro (ec. 6 – 8). Para ello, debe reorganizarse la ecuación (32) y asumir, tal como se hizo anteriormente, que la cantidad de MnO_2 depositada sobre la superficie del electrodo de Au es claramente inferior a n_0 . De esta forma, la relación n_{MO}/n_0 puede calcularse como:

$$\frac{n_{MO}}{n_o} = \frac{\left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_c}\right)\left(\frac{i_c}{i_a}\right)_{AuMO}^{t=0} - 1}{1 - \left(\frac{\varepsilon_{cat}}{\varepsilon_c}\right)\left(\frac{i_c}{i_a}\right)_{AuMO}^{t=0}} \quad (\text{ec. 36})$$

Por lo que respecta a los procesos de *spillover* de átomos oxígeno, los valores de la relación n_{SMO}/n_o dados por la ecuación (33) pueden considerarse representativos de la cinética de este proceso

En un principio, la cinética del proceso *spillover* puede analizarse considerando una reacción en estado sólido donde la relación n_{SMO}/n_o puede considerarse equivalente a la fracción convertida, α que adoptará valores comprendidos entre 0 y 1, *i.e.* $0 < \alpha < 1$.

Este término α puede definirse como la fracción molar de producto obtenido, asumiendo que al final del proceso de *spillover* el compuesto que cede el oxígeno, lo ha transferido por completo para forma un producto (especies indicadas con * en la sección 2.2).

Usando el modelo Sharp–Hancock [77] que es un tratamiento matemático aplicado extensamente para cinéticas de reacciones en estado sólido como se supone que es nuestro caso [78,79], pueden ajustarse los valores de α a distintos modelos de reacción.

Para ello, las cinéticas de reacción en el estado sólido se representan, generalmente, por la siguiente ecuación general:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -kf(\alpha) \quad (\text{ec. 37})$$

donde α representa la fracción del reactante sólido convertido a producto a un tiempo t y k representa el valor de la constante cinética y medida en unidades de (tiempo)⁻¹.

La función $f(\alpha)$ es representativa de muchos tipos de mecanismos de reacción y una de las formas que puede adoptar es:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = m \ln k + m \ln t \quad (\text{ec. 38})$$

donde m es un coeficiente numérico que caracteriza el mecanismo de reacción.

De esta forma se puede representar el $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ frente a $(\ln t)$ modificando las variables, a partir de la variación de las condiciones experimentales.

En este trabajo, se han modificado las velocidades de barrido (ν) para un valor fijo de potencial y para un valor fijo de ν se ha variado el potencial. De forma que estos experimentos se hicieron variando la ν entre 10 y 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y para tres valores de potencial distintos: 1,15 V (cuadros azules), 1,05 V (cuadros verdes) y 0,95 V (triángulos rojos).

La **Figura 13** muestra como al representar estos datos se obtiene en los tres casos tendencias muy similares; teniendo en cuenta la observación anterior en la que a partir de la ecuación (35) se obtiene que $\alpha = n_{\text{SMO}}/n_o$:

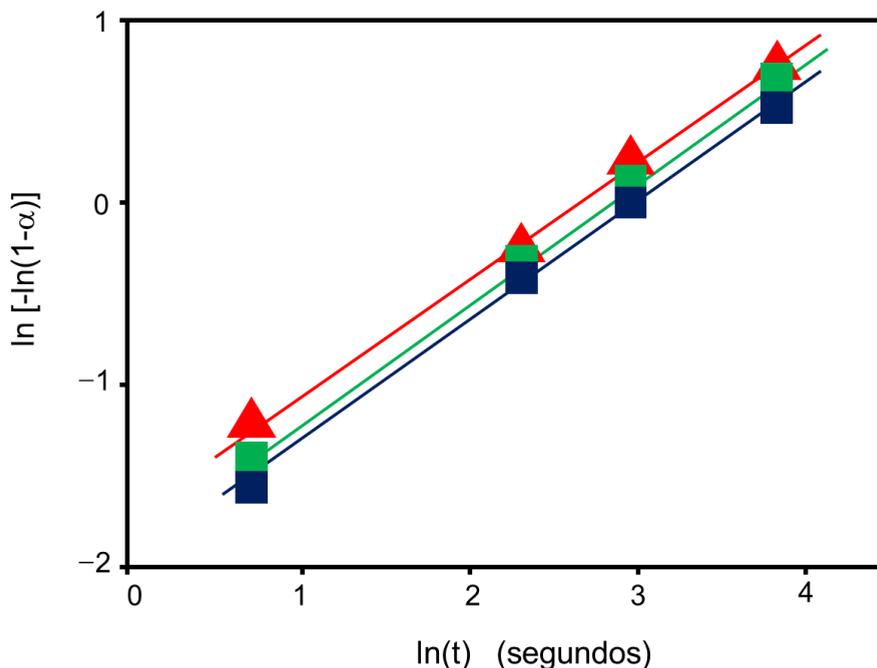


Figura 13: Representaciones Sharp – Hancock de $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ vs. $(\ln t)$ para el electrodo de Au modificado sumergido en una solución acuosa 1,0 M NaOH. A partir de los datos voltamperométricos de la **Figura 5**, el valor v varía entre $10 - 500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ para $E_{\text{lim}} = 1,15 \text{ V}$ (cuadros azules), $1,05 \text{ V}$ (cuadros verdes) y $0,95 \text{ V}$ (triángulos azules).

Es importante destacar que la pendiente de las rectas Sharp – Hancock es muy similar en todos los casos, aproximadamente $(0,60 \pm 0,05)$. Este valor de pendiente coincide con los datos de mecanismos controlados por difusión [77–79] y presenta un valor de constante cinética equivalente a $k = (4,5 \pm 1,2) \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

Este estudio se ha hecho extensivo a electrodos de Au modificados con K-OMS2 dopado con Ni y Co (NiO/KOMS2 y CoO/KOMS2). Tal y como se muestra en la **Tabla 2**, los valores de pendiente son los mismos que para el óxido K-OMS2 .

Tabla 2: Parámetros estadísticos obtenidos aplicando el modelo Sharp – Hancock

Material ^a	Valor de <i>m</i>	Valor de <i>k</i>	Factor de regresión (<i>r</i>)
Au-CoO/K-OMS2	0.61±0.03	(1.32±0.15)×10 ⁻²	0.997
Au- NiO/K-OMS2	0.63±0.07	(4.80±1.10)×10 ⁻²	0.994

^a Cada uno de los electrodos de Au modificados han sido sumergidos en una solución 1,0 M NaOH. El rango de v 10 – 500 mV·s⁻¹

Por tanto, puede concluirse que la naturaleza de la difusión no varía entre ambos tipos de óxido (dopados y no dopados con Ni y Co). Aunque está claramente favorecido en el caso de los materiales dopados, que presentan valores de *k* mayores al del material no dopado.

6.3 Conclusiones

Utilizando la metodología VIMP, los efectos interfásicos del oxígeno en los electrodos de oro modificados con K-OMS2 que están en contacto con una disolución acuosa básica pueden correlacionarse con los procesos de *spillover* que experimentan estos materiales en catálisis heterogénea.

Los datos de los picos de potenciales para los procesos de oxidación de Au y su sucesiva reacción de reducción – desorción pueden ser utilizados para obtener los parámetros termoquímicos asociados al proceso de *spillover*. De esta forma, se obtiene una variación libre de energía Gibbs de $-32+3$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para dicho proceso.

Las relaciones de las intensidades de corriente para los picos de potencial anódico y catódico (A_1 y C_1) fueron determinadas a distintas velocidades de barrido y a distintos potenciales *switching* para los sistemas de electrodo de Au modificados y no modificados, respectivamente. Los resultados obtenidos han sido utilizados para medir la extensión del efecto de *spillover* y separarlo de los efectos electrocatalíticos asociados a la presencia de MnO_2 (K-OMS2) para la reacción de oxidación del Au.

El análisis cinético de los datos voltamperométricos del electrodo de oro modificado con los materiales de K-OMS2 y utilizando el modelo cinético de Sharp – Hancock confirman la naturaleza difusiva del proceso de *spillover* y permiten obtener los parámetros cinéticos del mismo.

6.4 Referencias

- [1] M.P. Suh, H.J. Park, T.K. Prasad, D.-W. Lim, Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks, *Chem. Rev.* 112 (2012) 782–835.
- [2] R. Prins, Hydrogen Spillover. Facts and Fiction, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2714–2738.
- [3] P.A. Sermon, G.C. Bond, Hydrogen Spillover, *Catal. Rev.* 8 (1974) 211–239.
- [4] M. Choi, S. Yook, H. Kim, Hydrogen Spillover in Encapsulated Metal Catalysts: New Opportunities for Designing Advanced Hydroprocessing Catalysts, *ChemCatChem.* 7 (2015) 1048–1057.
- [5] W. Curtis Conner, G.M. Pajonk, S.J. Teichner, Spillover of Sorbed Species, in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds.), *Adv. Catal.*, Academic Press, 1986: pp. 1–79.
- [6] S.J. Teichner, Recent studies in hydrogen and oxygen spillover and their impact on catalysis, *Appl. Catal.* 62 (1990) 1–10.
- [7] Y. Moro-Oka, Oxygen spillover for the design of industrial oxidation catalysts, in: T. Inui, K. Fujimoto, T. Uchijima, M. Masai (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1993: pp. 95–103.
- [8] I.C. Gerber, P. Serp, A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts, *Chem. Rev.* 120 (2020) 1250–1349.
- [9] W.C. Conner, J.L. Falconer, Spillover in Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 759–788.
- [10] F. Zaera, The Surface Chemistry of Metal-Based Hydrogenation Catalysis, *ACS Catal.* 7 (2017) 4947–4967.
- [11] R. Juarez-Mosqueda, A. Mavrandonakis, A.B. Kuc, L.G.M. Pettersson, T. Heine, Theoretical analysis of hydrogen spillover mechanism on carbon nanotubes, *Front. Chem.* 3 (2015).

- [12] G. Mul, F. Kapteijn, C. Doornkamp, J.A. Moulijn, Transition Metal Oxide Catalyzed Carbon Black Oxidation: A Study with $^{18}\text{O}_2$, *J. Catal.* 179 (1998) 258–266.
- [13] Y. Guo, S. Mei, K. Yuan, D.-J. Wang, H.-C. Liu, C.-H. Yan, Y.-W. Zhang, Low-Temperature CO_2 Methanation over CeO_2 -Supported Ru Single Atoms, Nanoclusters, and Nanoparticles Competitively Tuned by Strong Metal–Support Interactions and H-Spillover Effect, *ACS Catal.* 8 (2018) 6203–6215.
- [14] V.D. Makwana, Y.-C. Son, A.R. Howell, S.L. Suib, The Role of Lattice Oxygen in Selective Benzyl Alcohol Oxidation Using OMS-2 Catalyst: A Kinetic and Isotope-Labeling Study, *J. Catal.* 210 (2002) 46–52.
- [15] Q. Zhou, X. Yang, Z. Fu, C. Wang, L. Yuan, H. Zhang, Y. Tang, DFT study of oxygen adsorption on vacancy and Stone–Wales defected single-walled carbon nanotubes with Cr-doped, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 65 (2015) 77–83.
- [16] H. Shin, M. Choi, H. Kim, A mechanistic model for hydrogen activation, spillover, and its chemical reaction in a zeolite-encapsulated Pt catalyst, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 7035–7041.
- [17] G.M. Psfogiannakis, G.E. Froudakis, DFT Study of the Hydrogen Spillover Mechanism on Pt-Doped Graphite, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 14908–14915.
- [18] R.B. Levy, M. Boudart, The kinetics and mechanism of spillover, *J. Catal.* 32 (1974) 304–314.
- [19] L.T. Weng, L. Cadus, P. Ruiz, B. Delmon, Protection against deactivation of selective oxidation catalysts due to spillover oxygen, *Catal. Today.* 11 (1992) 455–464.

- [20] L. Medenbach, I. Escher, N. Köwitsch, M. Armbrüster, L. Zedler, B. Dietzek, P. Adelhelm, Sulfur Spillover on Carbon Materials and Possible Impacts on Metal–Sulfur Batteries, *Angew. Chemie Int. Ed.* 57 (2018) 13666–13670.
- [21] S.A. Shermukhamedov, R.R. Nazmutdinov, T.T. Zinkicheva, M.D. Bronshtein, J. Zhang, B. Mao, Z. Tian, J. Yan, D.-Y. Wu, J. Ulstrup, Electronic Spillover from a Metallic Nanoparticle: Can Simple Electrochemical Electron Transfer Processes Be Catalyzed by Electronic Coupling of a Molecular Scale Gold Nanoparticle Simultaneously to the Redox Molecule and the Electrode, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 10646–10658.
- [22] G.E. Batley, A. Ekstrom, D.A. Johnson, Studies of topochemical heterogeneous catalysis: IV. Catalysis of the reaction of zinc sulphide with oxygen, *J. Catal.* 36 (1975) 285–290.
- [23] G.C. Bond, L.R. Molloy, M.J. Fuller, Oxidation of carbon monoxide over palladium–tin(IV) oxide catalysts: an example of spillover catalysis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1975) 796–797.
- [24] D. Chadwick, A.B. Christie, M.A. Karolewski, Reactive properties of lead monolayers on copper and silver surfaces, *Vacuum.* 31 (1981) 705–709.
- [25] A. Toghan, M. Khodari, F. Steinbach, R. Imbihl, Microstructure of thin film platinum electrodes on yttrium stabilized zirconia prepared by sputter deposition, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 8139–8143.
- [26] A. Toghan, L.M. Rösken, R. Imbihl, Origin of non-Faradayicity in electrochemical promotion of catalytic ethylene oxidation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 9811–9815.
- [27] C.G. Vayenas Bebelis, S., Pliangos, C., Brosda, S., Tsiplakides, D., *Electrochemical Activation of Catalysis. Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal-Support Interactions*, Springer US, 2001.

- [28] C. Li, Y. Song, Y. Chen, Q. Xin, X. Han, W. Li, Spectroscopic studies of oxygen spillover on Pt/CeO₂ catalyst, in: C. Li, Q. Xin (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1997: pp. 439–446.
- [29] Z. Jiang, H. Gong, S. Li, Methane activation over Mn₂O₃-Na₂WO₄/SiO₂ catalyst and oxygen spillover, in: C. Li, Q. Xin (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1997: pp. 481–490.
- [30] H. Lin, The study of oxygen spillover and back spillover on Pt/TiO₂ by a potential dynamic sweep method, *J. Mol. Catal. A Chem.* 144 (1999) 189–197.
- [31] J.M. Jaksic, N. V Krstajic, L.M. Vracar, S.G. Neophytides, D. Labou, P. Falaras, M.M. Jaksic, Spillover of primary oxides as a dynamic catalytic effect of interactive hypo-d-oxide supports, *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 349–361.
- [32] J.M. Jaksic, D. Labou, C.M. Lacnjevac, A. Siokou, M.M. Jaksic, Potentiodynamic estimation of key parametric criterions and interrelating reversible spillover effects for electrochemical promotion, *Appl. Catal. A Gen.* 380 (2010) 1–14.
- [33] J.M. Jaksic, D. Labou, G.D. Papakonstantinou, A. Siokou, M.M. Jaksic, Novel Spillover Interrelating Reversible Electrocatalysts for Oxygen and Hydrogen Electrode Reactions, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 18298–18312.
- [34] S.G. Neophytides, S.H. Zafeiratos, M.M. Jaksic, Selective Interactive Grafting of Composite Bifunctional Electrocatalysts for Simultaneous Anodic Hydrogen and CO Oxidation, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) E512.
- [35] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid State Chem.* 18 (1988) 259–341.
- [36] M. Suh, P.S. Bagus, S. Pak, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford, Reactions of Hydroxyl Radicals on Titania, Silica, Alumina, and Gold Surfaces, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 2736–2742.

- [37] E. Nicolas-Tolentino, Z.-R. Tian, H. Zhou, G. Xia, S.L. Suib, Effects of Cu^{2+} Ions on the Structure and Reactivity of Todorokite- and Cryptomelane-Type Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1733–1741.
- [38] S.L. Brock, N. Duan, Z.R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, S.L. Suib, A Review of Porous Manganese Oxide Materials, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2619–2628.
- [39] S. Ching, K.S. Krukowska, S.L. Suib, A new synthetic route to todorokite-type manganese oxides, *Inorganica Chim. Acta.* 294 (1999) 123–132.
- [40] Y.C Son, V.D. Makwana, A.R. Howell, S.L. Suib, Efficient, Catalytic, Aerobic Oxidation of Alcohols with Octahedral Molecular Sieves, *Angew. Chemie Int. Ed.* 40 (2001) 4280–4283.
- [41] V.D. Makwana, L.J. Garces, J. Liu, J. Cai, Y.-C. Son, S.L. Suib, Selective oxidation of alcohols using octahedral molecular sieves: influence of synthesis method and property–activity relations, *Catal. Today.* 85 (2003) 225–233.
- [42] L. Liu, A. Corma, Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles, *Chem. Rev.* 118 (2018) 4981–5079.
- [43] F. M. Scholz B., Voltammetry of Solid Microparticles Immobilized on Electrode Surfaces, in: M. Dekker (Ed.), *Electroanal. Chem. A Ser. Adv.*, New York, 1998: pp. 1–86.
- [44] F. Scholz Schröder, U., Gulaboski, R., Doménech-Carbó, A, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, Springer International Publishing, 2015.
- [45] A. Doménech-Carbó, I.O. Koshevoy, N. Montoya, T.A. Pakkanen, M.T. Doménech-Carbó, Solvent-Independent Electrode Potentials of Solids Undergoing Insertion Electrochemical Reactions: Part II. Experimental Data for Alkynyl–diphosphine Dinuclear Au(I)

- Complexes Undergoing Electron Exchange Coupled to Anion Exchange, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 25984–25992.
- [46] A. Doménech-Carbó, F. Scholz, N. Montoya, Solvent-Independent Electrode Potentials of Solids Undergoing Insertion Electrochemical Reactions: Part III. Experimental Data for Prussian Blue Undergoing Electron Exchange Coupled to Cation Exchange, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 25993–25999.
- [47] B.A.T. Mehrabadi, S. Eskandari, U. Khan, R.D. White, J.R. Regalbuto, Chapter One - A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts, in: C. Song (Ed.), *Adv. Catal.*, Academic Press, 2017: pp. 1–35.
- [48] A. Doménech-Carbó, Solvent-Independent Electrode Potentials of Solids Undergoing Insertion Electrochemical Reactions: Part I. Theory, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 25977–25983.
- [49] H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au Part II. A chemical and structural basis of oxidation of the (111) plane, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 228 (1987) 429–453.
- [50] H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au—I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces, *Electrochim. Acta.* 31 (1986) 1051–1061.
- [51] B.E. Conway, B. Barnett, H. Angerstein-Kozłowska, B. V Tilak, A surface-electrochemical basis for the direct logarithmic growth law for initial stages of extension of anodic oxide films formed at noble metals, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 8361–8373. h
- [52] B.E. Conway, Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process, *Prog. Surf. Sci.* 49 (1995) 331–452.

- [53] A. Chen, J. Lipkowski, Electrochemical and Spectroscopic Studies of Hydroxide Adsorption at the Au(111) Electrode, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 682–691.
- [54] D.L. Burke, A.P. O’Mullane, V.E. Lodge, M.B. Mooney, Auto-inhibition of hydrogen gas evolution on gold in aqueous acid solution, *J. Solid State Electrochem.* 5 (2001) 319–327.
- [55] L. Declan Burke, A.P. O’Mullane, Generation of active surface states of gold and the role of such states in electrocatalysis, *J. Solid State Electrochem.* 4 (2000) 285–297.
- [56] R.L. Doyle, M.E.G. Lyons, The mechanism of oxygen evolution at superactivated gold electrodes in aqueous alkaline solution, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 3271–3286.
- [57] O. Diaz-Morales, F. Calle-Vallejo, C. de Munck, M.T.M. Koper, Electrochemical water splitting by gold: evidence for an oxide decomposition mechanism, *Chem. Sci.* 4 (2013) 2334–2343.
- [58] B.S. Yeo, S.L. Klaus, P.N. Ross, R.A. Mathies, A.T. Bell, Identification of Hydroperoxy Species as Reaction Intermediates in the Electrochemical Evolution of Oxygen on Gold, *ChemPhysChem.* 11 (2010) 1854–1857.
- [59] M. Lovrić, F. Scholz, A model for the propagation of a redox reaction through microcrystals, *J. Solid State Electrochem.* 1 (1997) 108–113.
- [60] M. Lovrić, F. Scholz, A model for the coupled transport of ions and electrons in redox conductive microcrystals, *J. Solid State Electrochem.* 3 (1999) 172–175.
- [61] K.B. Oldham, Voltammetry at a three-phase junction, *J. Solid State Electrochem.* 2 (1998) 367–377.
- [62] U. Schröder, K.B. Oldham, J.C. Myland, P.J. Mahon, F. Scholz, Modelling of solid state voltammetry of immobilized microcrystals assuming an initiation of the electrochemical reaction at a three-

- phase junction, *J. Solid State Electrochem.* 4 (2000) 314–324.
- [63] A. Doménech, Model for Solid State Voltammetry of Zeolite-Associated Species, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 20471–20478.
- [64] A. Doménech, R. Aucejo, J. Alarcón, P. Navarro, Electrocatalysis of the oxidation of methylenedioxyamphetamines at electrodes modified with cerium-doped zirconias, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 719–723.
- [65] A. Doménech, H. García, I. Casades, M. Esplá, Electrochemistry of 6-Nitro-1',3',3'-trimethylspiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline] Associated with Zeolite Y and MCM-41 Silicates. Light-Driven Site-Selective Electrocatalytic Effect on N,N,N',N'-Tetramethylbenzidine Oxidation, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 20064–20075.
- [66] S.G. Neophytides, K. Murase, S. Zafeiratos, G. Papakonstantinou, F.E. Paloukis, N. V Krstajic, M.M. Jaksic, Composite Hypo-Hyperd-Intermetallic and Interionic Phases as Supported Interactive Electrocatalysts, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 3030–3042.
- [67] Y. Meng, W. Song, H. Huang, Z. Ren, S.-Y. Chen, S.L. Suib, Structure–Property Relationship of Bifunctional MnO₂ Nanostructures: Highly Efficient, Ultra-Stable Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction Reaction Catalysts Identified in Alkaline Media, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 11452–11464.
- [68] R.L. Doyle, M.E.G. Lyons, The Oxygen Evolution Reaction: Mechanistic Concepts and Catalyst Design, in: S. Giménez, J. Bisquert (Eds.), *Photoelectrochem. Sol. Fuel Prod. From Basic Princ. to Adv. Devices*, Springer International Publishing, Cham, 2016: pp. 41–104.
- [69] J. Melder, W.L. Kwong, D. Shevela, J. Messinger, P. Kurz, Electrocatalytic Water Oxidation by MnO_x/C: In Situ Catalyst Formation, Carbon Substrate Variations, and Direct O₂/CO₂

- Monitoring by Membrane-Inlet Mass Spectrometry, *ChemSusChem*. 10 (2017) 4491–4502
- [70] Y. Yang, X. Su, L. Zhang, P. Kerns, L. Achola, V. Hayes, R. Quardokus, S.L. Suib, J. He, Intercalating MnO₂ Nanosheets With Transition Metal Cations to Enhance Oxygen Evolution, *ChemCatChem*. 11 (2019) 1689–1700.
- [71] S.K. Ghosh, H. Rahaman, Chapter 16 - Noble Metal–Manganese Oxide Hybrid Nanocatalysts, in: S. Mohapatra, T.A. Nguyen, P. Nguyen-Tri (Eds.), *Noble Met. Oxide Hybrid Nanoparticles*, Woodhead Publishing, 2019: pp. 313–340.
- [72] P.W. Atkins, Shriver & Atkins' inorganic chemistry, Oxford University Press, Oxford; New York, 2010.
- [73] J. Claret, F. Mas, F. Sagués, *Termodinàmica química i electroquímica*, 1a ed., Barcelona, 2002.
- [74] R. Cisternas, H. Kahlert, H. Wulff, F. Scholz, The electrode responses of a tungsten bronze electrode differ in potentiometry and voltammetry and give access to the individual contributions of electron and proton transfer, *Electrochem. Commun.* 56 (2015) 34–37.
- [75] R.A. De Souza, J.A. Kilner, B.C.H. Steele, A SIMS study of hydrogen in acceptor-doped perovskite oxides, *Solid State Ionics*. 77 (1995) 180–184.
- [76] E. Bertolo, J.A. Kilner, M. Sahibzada, Oxygen diffusion in SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-δ}, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 585–591.
- [77] J.D. Hancock, J.H. Sharp, Method of Comparing Solid-State Kinetic Data and Its Application to the Decomposition of Kaolinite, Brucite, and BaCO₃, *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) 74–77.

- [78] A.K. Galwey, M.E. Brown, Isothermal kinetic analysis of solid-state reactions using plots of rate against derivative function of the rate equation, *Thermochim. Acta.* 269–270 (1995) 1–25.
- [79] V. Mamleev, S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, J. Šesták, Modelling of nonisothermal kinetics in thermogravimetry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000)

Chapter 7

EPR Studies of Transition Metal-doped Cryptomelane Type Manganese Oxide [M]-K-OMS₂

7.1. Introduction

Manganese oxide – based materials present a high grade of polymorphism, so that different phases (α , β , γ , ...) with different crystal structures, morphologies, porosities and textures have been described in the literature, being associated to a wide variety of properties [1–4]. As previously noted, octahedral molecular sieves (OMS) are getting significant attention for their ease of synthesis, high thermodynamic stability and high catalytic activity [1,5–10].

Among these materials, one of the most prominent is the Mn oxide of cryptomelane type K-OMS2, due to its multiple advantages. Cryptomelane is a crystalline microporous Mn-based oxide with a well-defined tunnel structure and a chemical composition of $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ consisting of VIII-coordinated tunnel sites bound by four $\text{Mn}_2\text{O}_6^{4-}$ sheets 90° to each other. K-OMS2 has a mixed valence manganese framework due to the coexistence of Mn^{4+} and Mn^{3+} ions (and sometimes even Mn^{2+}), that causes the network to have a negative charge that needs to be compensated by interstitial K^+ ions. The tunnel structure can also be stabilized by different cations (groups I and II) such as Ba^{2+} (hollandite) and Pb^{2+} (coronadite). Moreover, these tunnels are filled with water molecules (H_2O or H_3O^+). As an example, the dimensions of the tunnel of the cryptomelane-type material are around $4.6 \times 4.6 \times 4.6 \text{ \AA}$.

In order to increase their catalytic activity, a series of strategies have been designed to modify the structural (*i.e.* particle size and morphology) as well as physic-chemical parameters of these materials. For example, the addition of transition metal cations (M) as doping agents has been extensively described in the literature for this purpose [3,11–15].

In our case, the doping cation can be located at three levels: a) inside the tunnels, b) in the oxide network and c) on the surface of the K-OMS-2 oxide, so that its location will depend on its size and geometrical coordination ability. Interestingly, these doping processes are frequently accompanied by a partial reduction of manganese from Mn^{4+} to Mn^{3+} ,

Mn²⁺; or even by the generation of vacancies in the network in order to keep the electrovalence of the system.

In this regard, this chapter will show a complete electron paramagnetic resonance EPR study about doping processes of K-OMS2 oxides with a series of transition metal cations placed at the oxide lattice or structural level. This has been done to get maximum information about the structure of these oxides through the incorporation of different paramagnetic cations.

This study was carried out at the Chemistry Department, of Università degli Studio di Torino (Italy) within a predoctoral stage offered by the Severo-Ochoa scholarship.

For this purpose, a series of isomorphically different metal doped – cryptomelane, [M] – K – OMS2 materials were prepared, with the same metal content, *i.e.* 2% *wt.* being M = Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, and Ru³⁺ by following various synthesis procedures previously described in the literature [11,14,16].

Table 1 includes the list of Mn oxide materials prepared from diverse precursor metal salts and synthetic procedures.

Table 1: Set of manganese oxides [M(2%)]-K-OMS2 prepared from different precursor metal salt and synthetic procedure.

Sample	Cations	Precursor	Doped oxides ^a	Reference
1	Fe(III)	Fe(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O	[Fe(2%)]-K-OMS2	[14]
2	Co(II)	Co(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	[Co(2%)]-K-OMS2	[11]
3	Ni(II)	Ni(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	[Ni(2%)]-K-OMS2	[11]
4	Cu(II)	Cu(SO ₄) ₂ ·5 H ₂ O	[Cu(2%)]-K-OMS2	[11]
5	Ru(III)	RuCl ₃ ·x H ₂ O	[Ru(2%)]-K-OMS2	Chapter 5

a) The oxides contained 2% *wt.* of each metal

Effectively, the influence of metal doping at the morphological and/or structural level can be usually studied through a compendium of different techniques such as X-Ray Powder Diffraction (XRPD), Raman and FTIR spectroscopies, Extended X-Ray Absorption Fine Structures (EXAFS) etc. However, *a priori*, electron paramagnetic resonance EPR may also give information on the local environment around a given cation due to the high sensitivity of the technique to interactions and magnetic phases as is the case with these oxides. For this reason, we attempted to study the location and surrounding environment of the magnetically active transition metal cations included in **Table 1** by EPR ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}$ and Ru), when they were forming part of the oxide K-OMS2 at structural level. To our knowledge, no exhaustive EPR study on these manganese oxides had been reported to date.

In the case of Ru and along with the doped $[\text{Ru}(2\%)]\text{-K-OMS2}$ solid, other different supports (*i.e.* CeO_2 , zeolites) were also doped with ruthenium just for comparison. Once prepared, the changes in the EPR line width, g factor and intensity as a function of temperature, *inter alia*, were studied in order to understand the nature of the spin-dynamics in these series of materials.

Finally, the oxidation reaction kinetics of benzyl alcohol to benzaldehyde using $[\text{Ru}(2\%)]\text{-K-OMS2}$ and K-OMS2 as catalysts was studied by EPR in order to identify the ruthenium and/or manganese species involved in the process.

7.2. Results and discussion

7.2.1 EPR spectra of undoped cryptomelane K-OMS2

In principle the EPR spectrum of the undoped material K-OMS2 was performed at 77K showing no signal (**Figure 1**).

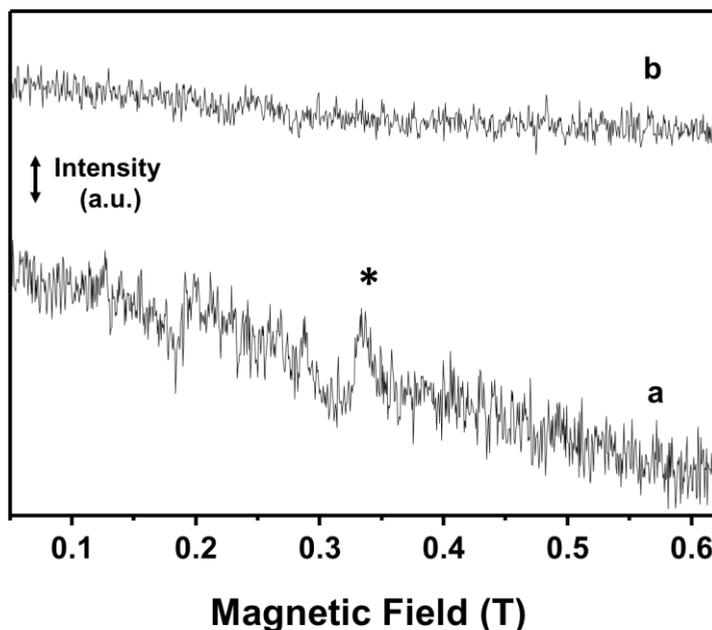


Figure 1: EPR spectra of K-OMS2 recorded at 77K a) without any treatment and b) after heating under O₂ atmosphere at 673K during 1 hour. The asterisk (*) indicates the cavity's contribution. Conditions for this measurement: Centre field: 3300G, 1mW of power, 9.50GHz of frequency conversion time 160ms and time constant 80ms.

In view of this result, K-OMS2 was submitted to a heating treatment under oxygen since according to previous literature references [17–19], a heating treatment should promote the oxygen lattice mobility (*i.e.* phase changes) leading to an increased paramagnetic behavior of manganese and/or oxygen species as a result of this bond reordering. Unfortunately, this treatment did not improve the EPR baseline and a completely flat spectrum was still obtained (**Figure 1b**). Thus, in order to find an explanation to this

behavior, the electronic configuration of the different Mn cations, which are forming part of the structure was considered. In principle, the K–OMS2 lattice is basically constituted by Mn^{4+} and Mn^{3+} ions (and sometimes Mn^{2+}). The electron configuration of Mn^{4+} ($3d^3$) and Mn^{3+} ($3d^4$) cations located in octahedral positions is $t_{2g}^3 e_g^0$ and $t_{2g}^3 e_g^1$ (high spin)/ t_{2g}^4 (low spin), respectively according to the ligand field theory [20,21].

Thus, Mn^{4+} cations present an integer spin, $S = 3/2$, with a g value close to g_e , with usually small zero field splitting ($< 0.1 \text{ cm}^{-1}$) and it can be detected at room temperature working in the X–band frequency [20]. Besides, Mn^{3+} ions show an integer spin, $S = 2$ and it remains usually EPR-silent in the X-band since the magnitude of the zero field splitting parameter is larger than the available microwave quantum and strong spin-lattice relaxation [20,22].

Since according to XPS data (see Chapters 4 and 5), K–OMS2 contains a similar proportion of Mn^{4+} and Mn^{3+} ions (52.6% and 47.4%, respectively) we envisaged that this fact could prevent recording a clear signal due to the opposite magnetic behaviour of Mn^{4+} (active) and Mn^{3+} (inactive) [23], therefore explaining the EPR silent spectrum for K-OMS2 (**Figure 1a**). In line with these results previous experimental data for K–OMS2 samples that were submitted to similar treatments (*i.e.* 350°C, 500°C) involving oxygen atom mobility, showed no significant variations in the manganese (III)/(IV) oxidation states distribution [8], thus fully justifying our result (**Figure 1b**).

In striking contrast, other EPR studies published in the literature, on related cryptomelane – type materials, showed EPR activity [24,25]. In order to understand this seemingly contradictory behavior, we should take into account the rich variety of responses related to different magnetic properties of $\alpha\text{-MnO}_2$ materials, which rely on variations in composition and structure of the oxides and ultimately in the synthesis procedure. Indeed, different synthetic routes will have a great impact in the magnetic properties of the material as will be seen below.

In principle and as a rule, the ground state of α - MnO_2 is antiferromagnetic due to the symmetric nature of Mn–O–Mn bonds [26,27]. However, in some cases it behaves as a disordered magnet in which their atoms spins are not aligned in a regular pattern (spin-glass behaviour) [7,8,24] showing a ferromagnetism transition at 52K that persists down to 20K for hydrothermal synthesized materials (*i.e.* cryptomelane, todorokite...) [28]. Other studies have shown that spins of neighbouring magnetic moments arrange themselves in a spiral or helical pattern below 20K (helical magnetism) [29,30]; whereas other studies have shown an antiferromagnetic ordering below 18K [22] and 24.5K [23], for α - MnO_2 materials synthesized by hydrothermal and electrolytic techniques, respectively.

A plausible explanation for this extraordinary diversity of magnetic behavior is still unclear. Although, according to some proposals, three factors could be pointed out in order to explain ferromagnetism observed in certain cases [22,31]:

- Geometrical frustration on the triangular lattices.
- K^+ content inside the tunnel cavities.
- $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ pair distribution.

All of them are closely related to each other and will affect the magnetic properties of the Mn oxide. As an example some studies have shown that cryptomelane oxides containing up to 15% *wt.* K^+ exhibit a ferromagnetic behavior. One possible explanation to this experimental fact is that the inclusion of K^+ inside the tunnels may induce the geometric frustration of the triangular lattices and the pulling down of the Mn-O-Mn balance leading to a ferromagnetic behavior[27].

Curiously, the potassium content also has an important role in changing the conductive behavior. For potassium enriched materials the Fermi level is located inside the conduction band. That points to a conductive antiferromagnetic behavior instead of semiconductive/insulator antiferromagnetism for the same type of materials without potassium in the structure [27].

In this regard, all the materials included in this study contain about 4–6 % by weight of K^+ , which predicts an antiferromagnetic behavior, so no changes related to potassium content can be expected a priori in the basic structure of the oxide.

In summary, the complex magnetic behavior exhibited by these materials as a function of so many variables make it difficult to interpret the EPR spectrum of the K-OMS2 oxide.

One possible way is to modify this prior magnetic trend (EPR silent) observed for K-OMS2 oxide through the deformation of Mn–O–Mn bonds due to the insertion of different cations into the structure, as it occurs through the isomorphic substitution process attempted in this study (**Table 1**).

Besides, it is important to take into account that in certain cases doping processes will lead to an increase of the amount of Mn^{3+} cations in the oxide, leading to increase the number of Jahn – Teller distortions in the octahedral manganese coordination. This experimental fact will enhance the ferromagnetic-like ordering, [27] thus hindering the EPR spectra recording as will be shown later.

7.2.2 EPR spectra of transition metal doped cryptomelane [M]-K-OMS2

7.2.2.1 EPR spectra of Cu-doped cryptomelane, [Cu(2%)]-K-OMS2

The spectrum obtained for the copper(II) doped material, [Cu(2%)] – K – OMS2 showed a unique broad signal, which could not be assigned to Cu^{2+} (d^9) species because the g value was 1.986 but it did not show the expected four-line pattern attributed to a Cu^{2+} species (**Figure 2**).

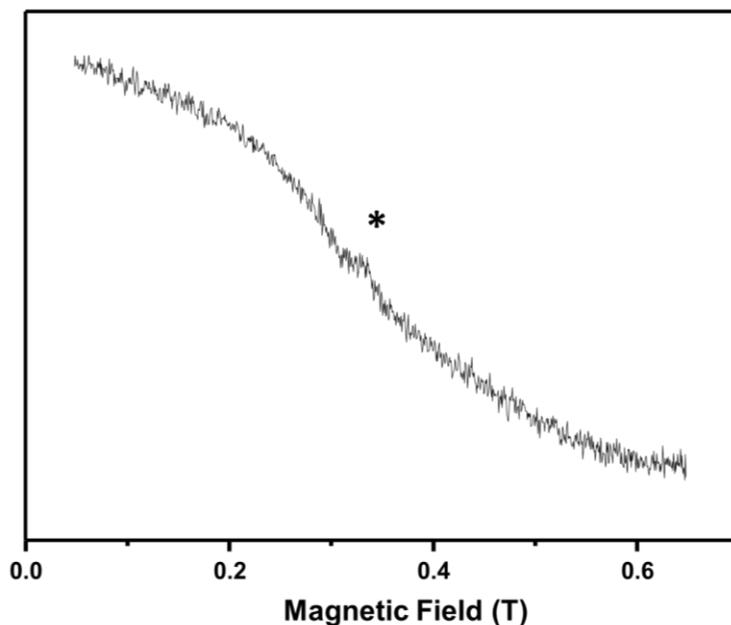


Figure 2: EPR spectrum of Cu – doped cryptomelane [Cu(2%)]/K-OMS2 at 77K. The asterisk (*) indicates the cavity’s contribution. Experimental conditions: 10.1 mW of power, 3480G centre field, 9.50GHz of frequency, conversion time 160ms and time constant 80ms.

The wide broad signal and the low ratio signal noise of this EPR spectrum suggests a high magnetic aggregation and/or a high electric conductivity for the isomorphically doped oxide [Cu(2%)]-K-OMS2 [23,32].

A similar EPR spectrum was obtained in the case of a surface doped sample CuO_x (1% wt. Cu)/K-OMS2 (not shown).

7.2.2.2. EPR spectra of Fe -doped cryptomelane [Fe(2%)]-K-OMS2

This section describes the magnetic behavior of cryptomelane, K-OMS2, when it is isomorphically doped with Fe, [Fe(2%)] – K – OMS2.

Figure 3 includes the EPR spectra for isomorphous [Fe(2%)]–K–OMS2 at two different Fe loadings (*i.e.* 2% and 6% *wt.*) and at two different temperatures (77 and 298K).

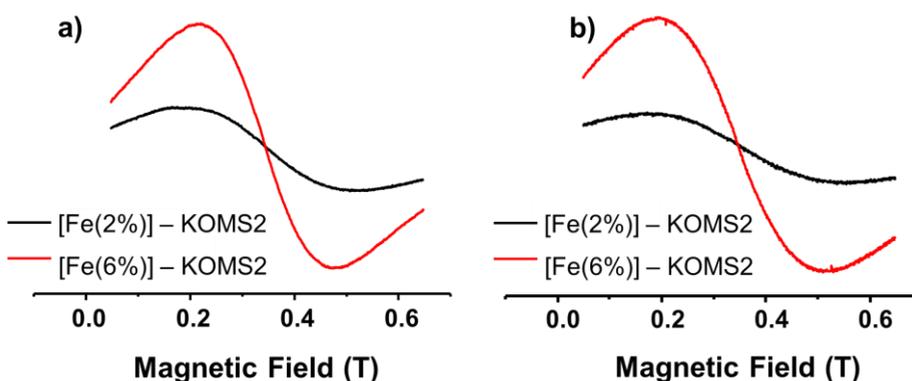


Figure 3: EPR spectra of [Fe]-K-OMS2 at 298K (a) and at 77 K (b). Experimental conditions: Centre field: 3480G, 10.1mW of power, 9.50GHz of frequency conversion time 160ms, time constant 80ms and 15 scans.

Interestingly, both Fe-doped materials showed a similar broad EPR signal at two different temperatures although with a very different shape with respect to Cu (section 7.2.2.1).

As in previous case, the signal broadening was interpreted as indicative of the existence of strong internal magnetic fields. In addition, as the Fe load increases, a clear intensification of the signal is appreciated (**Figure 3**), surely due to the perturbation caused by Fe^{3+} [33–35]. This increase in the signal magnitude can be explained if we take into account that the incorporation of paramagnetic species increases the amount of unpaired electrons-in the system. In this case, the broad signal with a $g = 1.980$ was tentatively assigned to Fe^{3+} species (d^5) with low spin ($S = 1/2$) which

occupy octahedral sites in the cryptomelane lattice (provided Fe oxides containing Fe^{3+} at tetrahedral positions have a g value of 4.3) [35].

A similar EPR spectrum was obtained in the case of the surface doped sample $\text{FeO}_x(1\%)/\text{K-OMS2}$ (not shown), which was totally indistinguishable from $[\text{Fe}(2\%)]\text{-K-OMS2}$. A fact that was indicative that extraframework Fe was also in an octahedral coordinating environment.

7.2.2.3 EPR spectra of Co and Ni -doped cryptomelane: $[\text{Ni}(2\%)]\text{-K-OMS2}$ and $[\text{Co}(2\%)]\text{-K-OMS2}$

Extending these studies to other isomorphically doped oxides, we recorded the EPR spectra of manganese oxides doped with Ni and Co ($[\text{Ni}(2\%)]\text{-K-OMS2}$ and $[\text{Co}(2\%)]\text{-K-OMS2}$).

Unfortunately, most of these spectra could not be recorded because of the high electric conductivity exhibited by these materials.

This feature becomes evident during adjustment of the IRIS coupling to the cavity resonator (see Supplementary Information). In this context, it is known of the difficulty to acquire EPR spectra of conductive materials due to the technical impossibility to get a proper coupling with materials of these characteristics [36–38]

As proof of it, all adjustment attempts with the series of doped oxides have been summarized in **Table 2**, at two different temperatures (77 K and 298 K).

Table 2: Results for IRIS coupling: (+) cases in which it was possible to do the coupling process and (-) cases that not.

Metal cation	Location of the doping metal cation				
	Surface ^a		Isomorphous ^b		
	77 K	298 K	77 K	298 K	
1	Ni	–	–	–	–
2	Co	–	–	–	–
3	Cu	+	+	+	+
4	Fe	+	+	+	+
5	Fe	n.p. ^c	n.p. ^c	+ ^c	+ ^c
6	Ru	+	+	–	–
7	Ru	– ^d	– ^d	+ ^d	+ ^d

Amount of material: 20 – 30mg ^a 1% wt. of the cation; ^b 2% wt. of the cation; ^c 6% wt. of the cation ^d 0.5% wt. of the cation on the surface and into the framework. *n.p.*: not prepared

The results summarized in **Table 2** prove the high electric conductivity of most of these oxides, since in half of the cases a proper IRIS coupling could not be obtained.

For example, the EPR spectra of Ni and Co-doped K-OMS – 2 (entries 1, 2 of the **Table 2**) could not be recorded due to the high conductivity exhibited by Ni(II) and Co(II) doped oxides regardless of their location; at the surface or at structural level. This is not surprising since previous results described in the literature with related MnO₂ oxides doped with Ni and Co had already evidenced their high electric conductivity [36–38]

Curiously, it appears that the electric conductivity was lower for the case of Cu, Fe and Ru samples (entries 3 – 6, **Table 2**; see sections 7.2.2.1, 7.2.2.2 and 7.2.2.4) given that in these cases the adjustment could be made under certain conditions without problems (**Table 2**),

At this point, in order to solve the problem of electric conductivity and/or improving the signal resolution, two approaches were carried out:

- 1) *Use of a matrix*: before recording each spectrum, the materials were diluted (1:100, 1:1000, 1:1000000) in a diamagnetic matrix (*i.e.* $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$) in order to reduce the interactions between neighboring paramagnetic ions and thus reduce the line broadening. In this case, The EPR spectrum obtained from this procedure allowed to tune the cavity, at the expense of the signal intensity; so any signal could be clearly detected.
- 2) *Reduce the mass of oxide*: This approach consisted on decreasing the amount of oxide that was introduced in the cavity, *ca.* 60%. The aim of this approach was minimizing the electric field absorbed by a conductive sample, so allowing to adjust the resonance inside the cavity.

In this context, it was possible to record the EPR spectra for the isomorphically Ni and Co-doped K-OMS oxides using this second approach.

Effectively, **Figure 4** shows the EPR spectra of isomorphically substituted Ni and Co-cryptomelane type materials (entries 1 and 2, **Table 2**). For comparative purposes the EPR spectrum of Cu^{2+} in the form of [Cu(2%)]/K-OMS2 has also been included in the **Figure 4**.

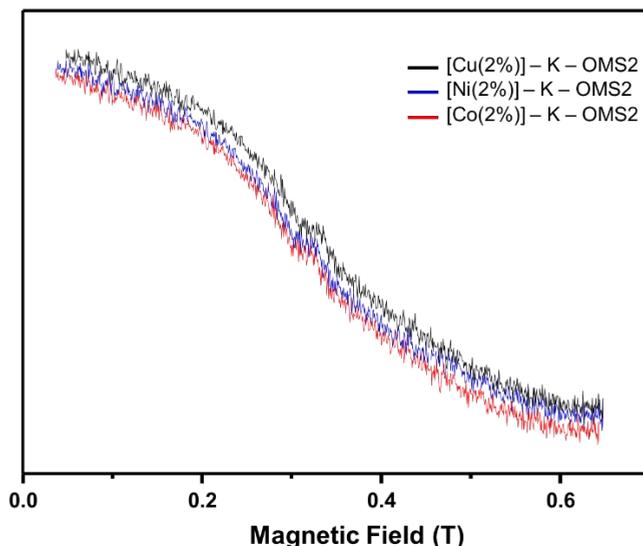


Figure 4: Ni, Co and Cu–doped cryptomelane oxides ([Ni(2%)]-K-OMS2, [Co(2%)]-K-OMS2 and [Cu(2%)]-K-OMS2 at 77K. Experimental conditions: 10.1 mW of power, 3480G centre field, 9.50GHz of frequency, conversion time 160ms and time constant

EPR spectra of [Ni(2%)]-K-OMS2 and [Co(2%)]-K-OMS2 showed a broad Lorentzian-type signal, with a g value ranging from 1.978 to 2.001 very similar to that shown by Cu doped oxide [Cu(2%)]-K-OMS2 (**Figure 4**).

As in previous cases, no differences between the isomorphous and the respective Co and Ni surface doped samples prepared in parallel were detected (not shown). So, the possibility to get some information concerning the location of the doping cations *via* EPR experiences was again discarded.

In order to explain the shape of EPR spectra of [Ni(2%)]-K-OMS2 and [Co(2%)]-K-OMS2 oxides and their magnetic behavior, a model proposed in the literature [29,39] for doping processes in manganese spinel type materials ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ with $0 \leq x \leq 0.1$) has been applied.

Paramagnetic species (Co^{2+} and Ni^{2+}) incorporated into the K-OMS2 structure induce strong changes in the magnetic properties of the oxide, that are reflected in the respective EPR spectrum after Co/Ni doping. A plausible explanation for this fact is the disposition 90° ferromagnetic $\text{Mn}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ and $\text{M}^{n+} - \text{O}^{2-} - \text{M}^{n+}$ interactions and as well stronger 90° antiferromagnetic $\text{M}^{n+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ interactions [29]. This model could also be extended to the particular case of Cu^{2+} doping (Section 7.2.2.1).

For the nickel and cobalt-doped samples, for which these ferromagnetic/antiferromagnetic contributions are so important (and whose origin relies on specifically bond arrangements), it has been proposed that the verification of this behavior pattern should be confirmed by means of magnetization studies as a function of temperature, such as ZFC (zero field cooled) and FC (field cooled) [8]. These studies are planned to be carried out in a next future.

7.2.2.4 EPR spectra of Ru-doped cryptomelane [Ru(2%)-K-OMS2]

The EPR spectrum of [Ru(2%)]-K-OMS-2 was recorded and analyzed systematically as in previous cases to study the influence of Ru^{3+} on the structure of cryptomelane K-OMS2 (**Figure 5**). The EPR spectrum showed a broad Lorentzian – type signal with a $g = 1.998$, with no hyperfine coupling and a signal width of *ca.* 1000 G. Thus, it seems that the incorporation of Ru^{3+} into the framework of K-OMS2 induced a strong change in the EPR spectrum that a priori was attributed to a coupling between structural Mn and the new doping cation Ru^{3+} (compare with EPR spectrum of K-OMS2 in **Figure 2**). In principle, according to XPS results (see Chapter 5), the observed changes in the manganese oxidation state distribution after the Ru incorporation process can account for this experimental observation (Mn^{4+} decreased to 26.6% *wt.*, whereas the Mn^{3+} increased to 69.1% *wt.* and a small amount of 4.3% *wt.* Mn^{2+} appeared after doping).

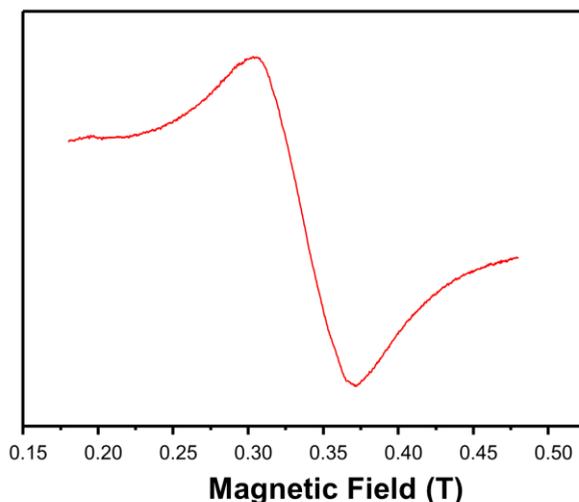


Figure 5: EPR spectrum of [Ru(2%)]-K-OMS-2 at 77K. Conditions of the measurement: Centre field: 3300G, 10mW of power, 9.50GHz of frequency conversion time 160ms and time constant 80ms

In principle the presence of Mn^{2+} that can be easily distinguished by a typical six-line pattern arising from the interaction between ^{55}Mn nuclear spin with electron spins of Mn^{2+} (*i.e.* $-5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$ and $+5/2$; nuclear magnetic spin quantum number, $I = 5/2$) was not observed in the EPR spectrum since the recorded signal did not show hyperfine coupling (**Figure 5**).

The absence of this hyperfine coupling can be explained if we assume that manganese oxides are high magnetically concentrated systems, where magnetic dipole-dipole and exchange interactions between unpaired electrons occur extensively through the oxide network thus leading to the appearance of a broad symmetrical EPR line, *i.e.* Lorentzian - type. We are continuously observing this effect in the EPR spectra of the previous oxides.

For the [Ru(2%)] - K - OMS2 case this effect is even more pronounced due to the incorporation of paramagnetic Ru^{3+} species. As a result, the line

width increases [23,29]. Thus this increase of the density of paramagnetic species would make it difficult to observe the typical six – line pattern associated to Mn^{2+} given that the intensity of the resonance absorption is proportional to the amount of species causing the absorption.

From another point of view, an alternative could be related on the basis of the spin concentration and the distance between the spins. Here, the dipole-dipole interactions are superimposed on the Zeeman's interactions, thus leading to an enhance of the line width [29].

Hence, although as a general rule the incorporation of a new paramagnetic nuclei contributes to widen the EPR signal, we analyzed the Lorentzian signal of the doped oxide [Ru(2%)]-KOMS2 more in depth in order to unravel what was the true contribution of Ru and Mn species to the EPR spectrum. To accomplish this, we focused on previous studies on the K-OMS2 system [23,30]. Thus, according to this work [23], the Lorentzian signal can be decomposed into two contributions, X and Y (**Figure 6**).

These two signals have the particularity of showing different behavior depending on the temperature (**Figure 6**) hence allowing to identify the origin of each one (this point is not going to be analyzed in this chapter). The X signal is due to the $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ pair, and is related to the deficiency of oxygen atoms in the structure (MnO_{2-x}). On the other hand, the Y signal is due to the superexchange interaction system, $[\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}]$, that is usually associated to an antiferromagnetic coupling [23,40,41].

For the ruthenium isomorphous substituted material [Ru(2%)]-K-OMS2, the composition of the $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ pair is modified and there is a redistribution of manganese oxidation states due to doping that will lead to creation of oxygen vacant defects (**Chapter 5**). These oxygen vacancies have been indirectly evidenced through a Mars–Van Krevelen reaction mechanism that is operating to oxidize an alcohol to aldehyde (**Chapter 5**). Thus the aforementioned $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ redistribution will have a strong impact in the EPR signal through the X component.

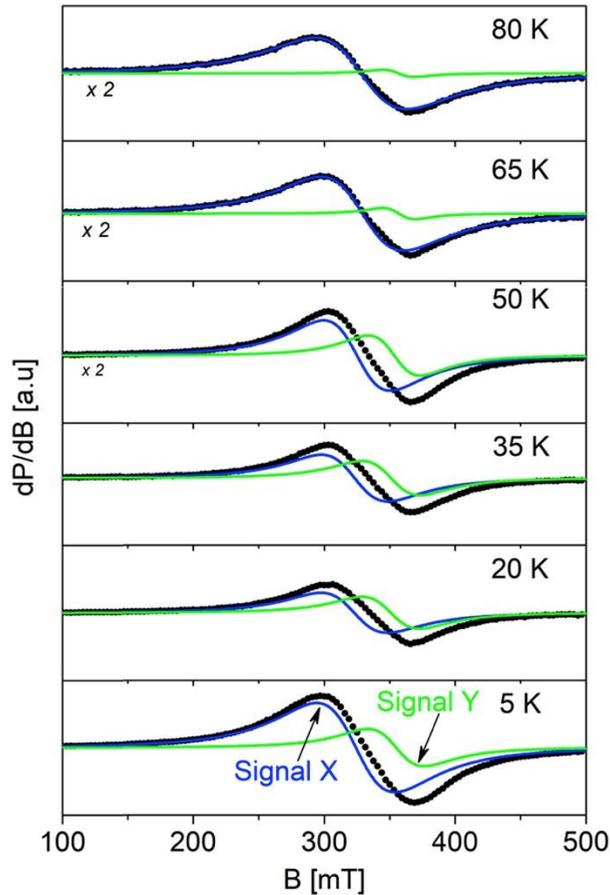


Figure 6: EPR spectra of K-OMS2 obtained from reference [23]

However, given that the Mn^{4+} ratio has been notably decreased in the [Ru(2%)]-K-OMS2 oxide (Chapter 5) it is highly probable that the Y component will have less influence in the EPR signal, so that component X will be surely the main responsible for the EPR signal of [Ru(2%)]-K-OMS2 oxide.

Besides, the Y contribution will increase due to the introduction of new paramagnetic species (i.e. Ru^{3+}) that favors superexchange interactions (antiferromagnetic behavior) [42–44], and all this contributes to magnify the signal even more.

In summary, when comparing the EPR spectra for metal doped M-K-OMS2 oxides it can be concluded that all EPR signals presented a Lorentzian type signal without any hyperfine coupling and g values comprised between 1.978 – 2.001. The most prominent aspect of all these signals was their width.

In most of the cases, the width of the signal was about *ca.* 1000 - 2500 G. As previously commented (see sections 7.2.2.1 – 7.2.2.3), the magnitude of this signal could be related to the high concentration of magnetic species (*i.e.* Mn^{3+} and Mn^{4+}) [23,29,40,41].

For the ruthenium doped material [Ru(2%)]-K-OMS2 the signal width was about 3000 G (**Figure 5**). Taking into consideration the large width recorded, a coupling contribution between manganese and ruthenium species could be proposed in order to explain the magnitude of the EPR signal.

In order to reinforce this hypothesis, other two Ru^{3+} doped materials were synthesized in parallel just for comparison (see Chapter 3). In this case, Ru^{3+} was exchanged on zeolite Y (CBV 720, $SiO_2/Al_2O_3 = 30$) being also supported on CeO_2 to afford Ru(0.05%) – zeolite Y and Ru(1%)/ CeO_2 respectively. Then, the EPR spectra for these two materials were recorded both at 298K and at 77 K, being compared with [Ru(2%)]-K-OMS2 and undoped K-OMS2 (**Tables 1 and 2**). The series of width lines obtained for all these materials are included in **Figure 7**.

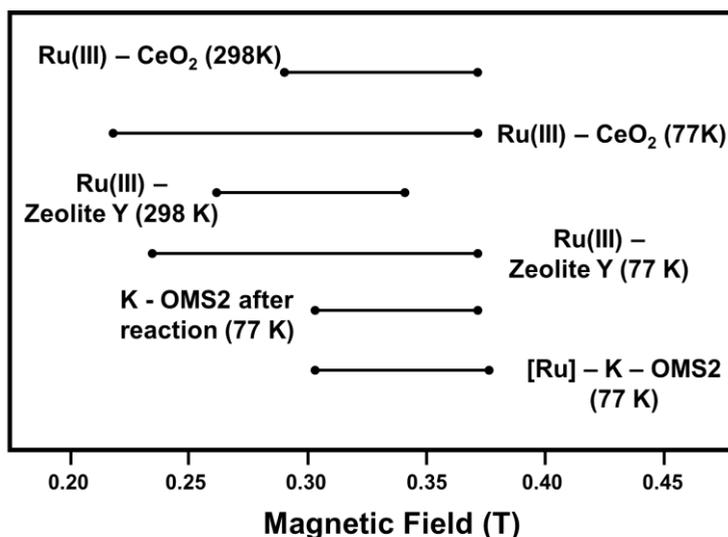


Figure 7: Diagram of line width for different ruthenium doped materials.

The results included in **Figure 7** showed clearly that the EPR signal of [Ru(2%)]-K-OMS2 was composed by the addition of two different contributions which corresponded to Mn (Mn^{2+} , Mn^{3+} and Mn^{4+}) and Ru^{3+} species. Effectively, the solids containing only and exclusively Ru showed a broad signal with a line width that overlapped with the line width from EPR spectra of K-OMS2, hence justifying the complex EPR signal obtained for the series of metal doped K-OMS2 oxides.

In this regard, there are methodologies which can separate the two contributions, as for example: a) EPR pulses or b) changing the amplitude of the measurement in a Continuous Wave EPR (CW EPR) mode in order to “filtrate” the narrowest signal [37,45,46]. The first option (EPR pulses) was initially discarded because the large magnitude of the signal width (>1000 G), that prevented to perform this type of studies [46–49].

For this reason, we focused on the second strategy. For this purpose, a reduced amount of solid sample was introduced in the cavity, and several EPR spectra were recorded by changing the amplitude of the acquisition range. In this case the amount of sample was reduced in order to decrease

the contribution of the electrical conductivity and keep the stability during the measurement provided these measurements are longer than the standard ones. At the same time, it is about finding hyperfine coupling (**Figure 8**).

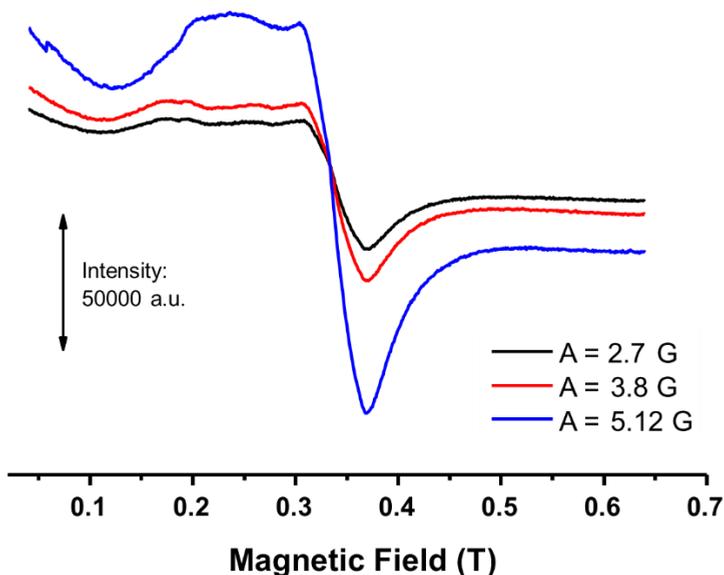


Figure 8: EPR spectra for [Ru(2%)]-K-OMS-2 at 77K modifying the amplitude acquisition. Experimental conditions: 10.1 mW of power, 3480G centre field, 9.50GHz of frequency, conversion time 160ms and time constant 80ms. 20 scans

When comparing the EPR spectra of **Figures 5** and **8**, it can be observed that the respective profiles were different, since the spectrum in **Figure 5** exhibited a more symmetrical profile than the EPR signal of **Figure 8**. So it can be concluded that when recording the EPR spectra with less amount of solid in order to reduce to conductivity is possible to observe an anisotropic signal for this material. On the other hand, it seems that the amplitude modification is not enough to resolve the signals that appear between 0.17 and 0.3 T. This signal profile could be associated to the presence of Ru^{3+} into the framework. (d^5 , $S=1/2$) occupying octahedral positions with low spin configuration (t^5_{2g}).

In another experiment, the effect of reducing the amount of Ru in the structure of oxide K-OMS2 was studied. For achieving this, a sample was prepared with a lower amount of Ru ([Ru(0.5%)]/K-OMS2) and then the respective EPR spectrum was recorded. The results obtained in this case are included in **Figure 9**. As can be deduced from **Figure 9**, when the amount of Ru in the structure is lower, 0.5% wt. Ru (entry 5 of **Table 2**), the anisotropy is less pronounced.

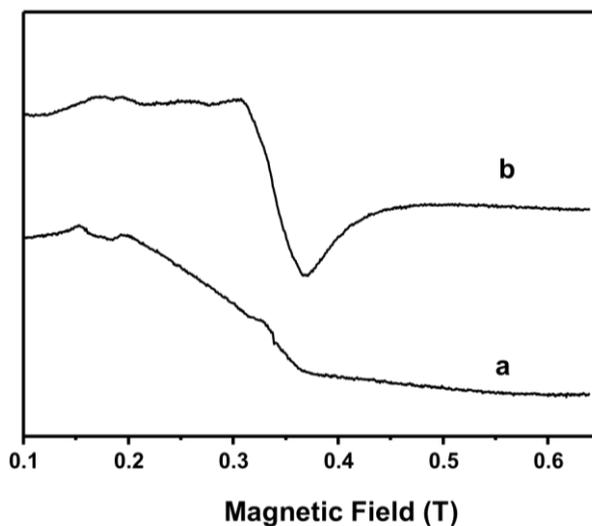


Figure 9: EPR spectra of [Ru(0.5%)]-K-OMS2 (a) and Ru(2%) - K - OMS2 (b) recorded at 77K. Experimental conditions: 10.1 mW of power, 3480G centre field, 9.50GHz of frequency, amplitude of 2.7G, conversion time 160ms and time constant 80ms.

According to the literature [50–55], three partially resolved g features can be characteristic of this magnetic anisotropy, which derives from a rhombic distortion, and could be related to the deformation due to insertion of ruthenium. This feature has been observed previously with ruthenium(III) – Schiff bases that also present an octahedral coordination that is slightly distorted due to ruthenium(III) species [50,52,54,56].

Therefore, in our case the g three values ($g_x \neq g_y \neq g_z$) could be assigned to 1.841, 2.206, 2.696 for g_z , g_y and g_x , respectively.

No satellite hyperfine coupling could be observed for ^{99}Ru ($I=5/2$) or ^{101}Ru ($I=5/2$) species; nor a coupling with neighboring ^{55}Mn nuclei ($I = 5/2$) was observed. Nevertheless, it cannot be discarded although the high concentration of magnetic centres hinders the identification of these other type interactions.

Another interesting feature comes from comparing the magnetic response as a function of temperature and the amount of ruthenium incorporated into the structure (**Figure 10**)

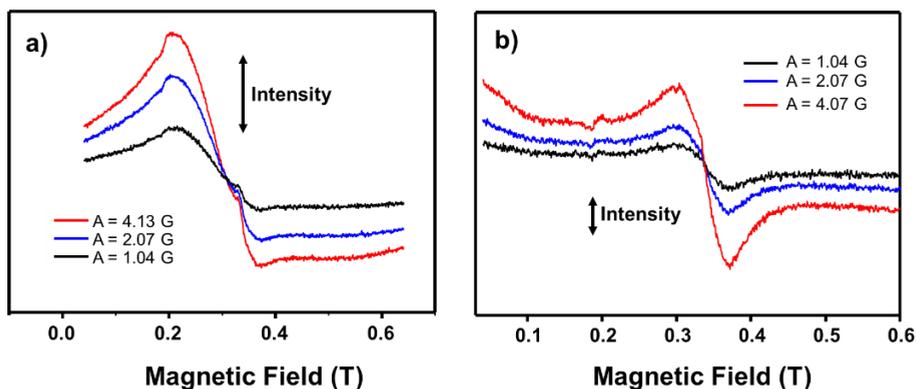


Figure 10: EPR spectra at 298K for [Ru] – K – OMS – 2 materials: (a) [Ru(0.5%)]–K–OMS2 and (b) [Ru(2%)]–K–OMS2. Experimental conditions: 10.1 mW of power, 3480G centre field, 9.50GHz of frequency, conversion time 160ms and time constant 80ms. 20 scans

Interestingly, the material with lower Ru content [Ru(0.5%)]–K–OMS2 (entry 5 of **Table 2**) seems to have a more intense magnetic signal than [Ru(2%)]–K–OMS2 (entry 6 of **Table 2**) at 298K which is the opposite trend respect to what occurs at 77K (compare **Figures 9** and **10**).

This type of behavior could be related to the presence of different magnetic domains depending on the amount of Ru incorporated in the structure framework. In this case, Zero Field Cool (ZFC) and Field Cool (FC) experiments can help to understand this type of behavior that have important applications in materials science field [8,40–42]

A similar EPR spectrum was obtained in the case of a surface doped sample RuO_x (1% wt. Ru)/K-OMS2 regarding the EPR spectrum obtained with [Ru(2%)]-K-OMS2 (not shown).

7.2.3 EPR study on the benzyl alcohol oxidation to benzaldehyde catalyzed by K-OMS2 and [Ru(2%)]-K-OMS2

One of the challenges of this chapter was to follow the evolution of the paramagnetic species involved in the catalytic oxidation of alcohols to aldehydes through EPR spectroscopy. For this purpose, the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde mediated by [Ru(2%)]-K-OMS2 and K-OMS2 was carried out. As it has been discussed in Chapter 5, the reaction was performed under oxygen pressure ($p=5$ bar), at 110°C and using toluene as solvent (**Figure 11**).

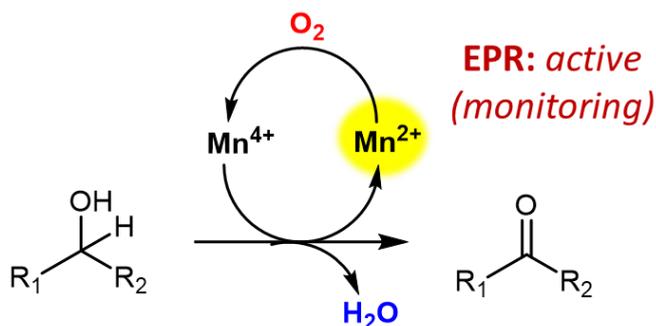


Figure 11: Reaction scheme of oxidation of alcohols to aldehydes mediated by K-OMS2 materials using EPR spectroscopy.

In this case, due to the technical impossibility of carrying out these measures *in situ* we followed the experimental procedure described in section 2.4.2 of **Chapter 4** to record the series of EPR spectra.

Therefore, the oxidation reaction was stopped at different reaction times (5, 20, 60 and 360 minutes), then the solids were removed by

centrifugation and frozen at 77K in a quartz tube in order to record the EPR spectrum. For measurements at 298K, the solids were introduced directly into the quartz tube.

Once the spectra were recorded, the solids were calcined in an oven (see section 5.2.10 of **Chapter 5**) at 310 °C, in order to remove the organic molecules adsorbed on the surface and the EPR spectra were recorded again after calcination. The EPR spectra of the solids were recorded again after a second use.

Since according to XPS results (see section 4.2.4 of **Chapter 4**) the Mn^{3+}/Mn^{4+} ratio as well as the Mn^{2+} ratio increased in the oxide K-OMS2 at long reaction times after completing the reaction, we envisaged that monitoring by EPR would allow us to check the six – line pattern formation associated to Mn^{2+} with time.

Figure 12 shows the spectra of K-OMS2 recorded at 77 K at different reaction times and after different uses.

As a general rule, the spectra showed a Lorentzian-type signal at different reaction times whose intensities increased presumably due to the increase in the paramagnetic centers during the course of reaction. Although, all the spectra showed a width peak of about 1000 Gauss or more, no fine structure was ever observed due to line broadening caused by the very high concentration of paramagnetic cations (Mn^{2+} , Mn^{3+} and Mn^{4+}). For this reason, it was not possible to detect the presence of Mn^{2+} species after a first use (**Figure 12a**).

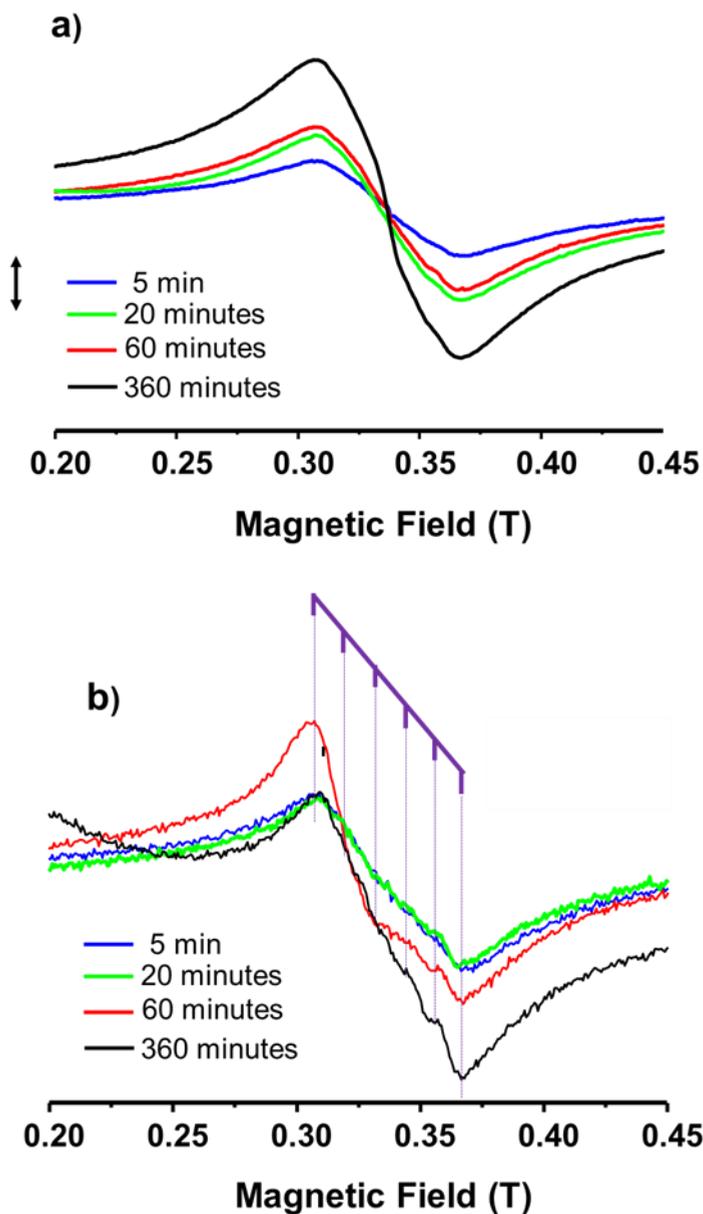


Figure 12: EPR spectra for K-OMS2 at 77 K. First use (a) and second use (b). The purple right line indicates the hyperfine coupling. Experimental conditions: 10.1 mW of power, 3480G centre field, 9.50GHz of frequency, conversion time 160ms and time constant 80ms. 20 scans

Interestingly, some hyperfine coupling could be elucidated for the solid reused after 360 minutes (**Figure 12b**). This six hyperfine lines, that could be assigned to Mn^{2+} ($S = 5/2$), had a g value of 2.005 and a hyperfine constant, a , value of 120 G. The a value suggests that Mn^{2+} was located in an octahedral coordination since a values below 80 G are indicative of tetrahedral environments. Moreover, it can be proposed that the resulting signal is a complex-superposition of different manganese EPR lines: one broad and another one with a resolved six lines pattern. The broadening of the Mn^{2+} line could also be due to spin-spin interactions [57].

Interestingly after calcination the EPR spectra were again EPR silent (**Figure 13**).

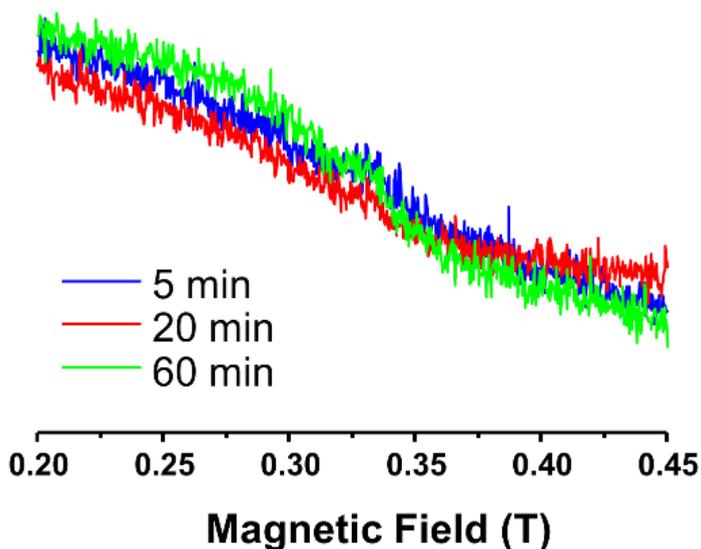


Figure 13: EPR spectra for K – OMS – 2 at 77 K after the calcination. Experimental conditions: 10.1 mW of power, 3480G centre field, 9.50GHz of frequency, conversion time 160ms and time constant 80ms. 20 scans

To explain this fact, it is important to note that after calcination under air it may be that a large part of Mn^{2+} species go to upper oxidation states, so

that the initial $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ balance is restored affording again an EPR silent spectrum (**Figure 13**).

With $[\text{Ru}(2\%)]\text{-K-OMS2}$ as a catalyst, the EPR study becomes more complex, because more paramagnetic centers are introduced in the analysis. The results included in **Figure 14** showed that in principle the EPR spectra presented different profiles depending on the acquisition temperature (77 or 298 K).

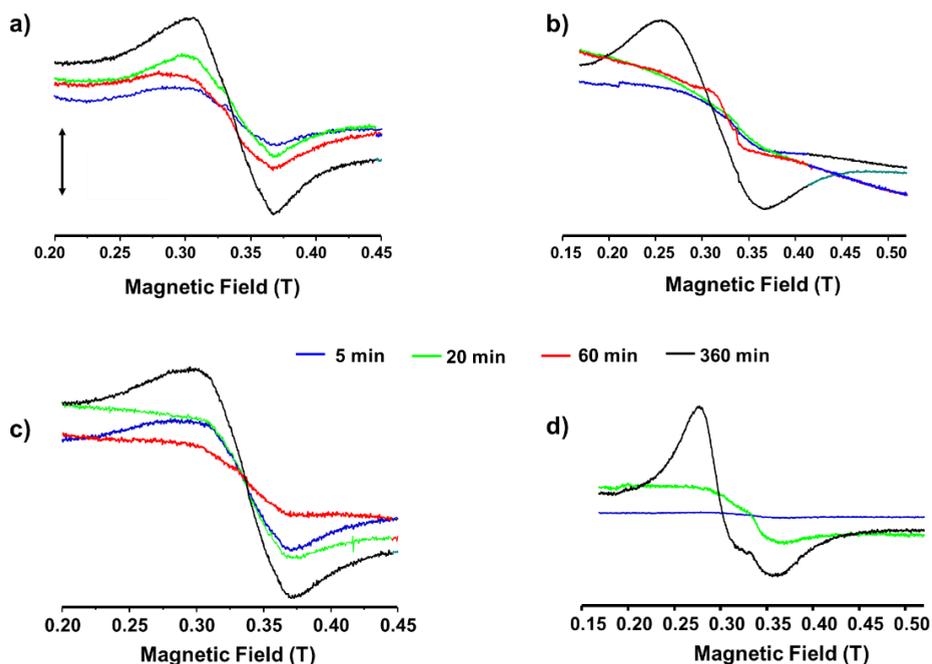


Figure 14: EPR spectra for $[\text{Ru}(2\%)]\text{-K-OMS2}$: first use at 77K (a) and at 298K (b); second use at 77 K (c) and at 298K (d). Experimental conditions: 10.1 mW of power, 3480G centre field, 9.50GHz of frequency, conversion time 160ms and time constant 80ms. 20 scans

Effectively, for the case of a first use (**Figure 14a, b**) a broad signal with no hyperfine coupling could be observed, at two different temperatures (77 K and 298K). The aforementioned signal seemed to increase with the reaction time, at 77K and 298K. In principle the EPR spectrum experienced a slightly change at 298K after 360 minutes (**Figure 14b**).

Something similar was observed after a second use, although in this case there was a drastic change in the EPR signal shape at long reaction times (360 min) at 298K (**Figure 14d**). This change consisted of the disappearance of the typical Lorentzian type signal and the appearance of an anisotropic signal (**Figure 14d**). This profile was very similar to that described by Ghosh *et al.* for a mixed valence ruthenium complex derived from an organic ligand (*N*-pyridyl-*o*-aminophenol) [55].

On the bases of this precedent the three g values obtained for this EPR signal shown by our Ru-doped oxide (assuming a rhombic distortion) were 2.461, 2.059 and 1.904 for g_x , g_y and g_z , respectively. They could be achieved by antiferromagnetic coupling interaction between Ru^{3+} and Ru^{4+} (the existence of both cations has been confirmed by XPS analysis, see Chapter 5).

As in the above case, when the catalyst was calcined under O_2 to be reused, the EPR signal at 77 K was similar to that obtained for K-OMS2 at 77K after calcination (compare **Figures 13** and **15**).

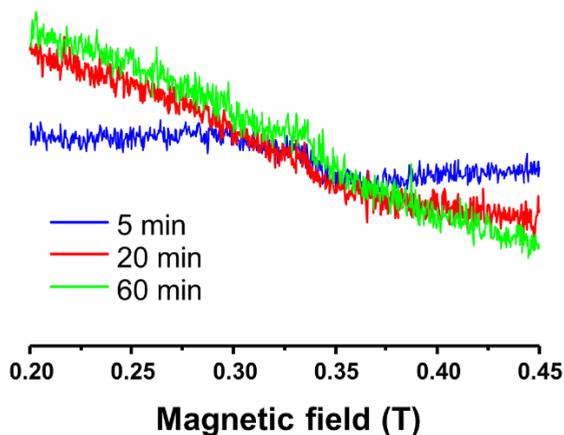


Figure 15: EPR spectra for [Ru] - K - OMS - 2 (2% wt. Ru) at 77 K after calcination. Experimental conditions: 10.1 mW of power, 3480G centre field, 9.50GHz of frequency, conversion time 160ms and time constant 80ms. 20 scans

The profile showed an EPR silent spectra (**Figure 15**) presumably by the same reason we mentioned above, that is, by restoration of original $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ balance during calcination in air and that it would prevent any other species from being detected (*i.e.* Ru^{3+}).

7.3. Conclusions

EPR results shows that due to the high concentration of magnetic nuclei is not possible to distinguish most of the cationic species that compose the K-OMS2 material (manganese and transition metal doping cations). Indeed, metal doping with different active magnetic centers (*i.e.* Fe, Ni, Co, Cu,..) makes their study very difficult and complex.

This is the main reason why it has not been possible to see differences between doping at the superficial level and at the structural level in the metal doped cryptomelane.

Due to high magnetic concentration (specially of manganese paramagnetic species) the EPR signal consisted on a type Lorentzian signal derived from the overlap of signals of different Mn species.

In the particular case of Fe and Ru doped materials, [Fe(2%)]-KOMS2 and [Ru(2%)]-KOMS2, it has been possible to identify some clear interaction between the doped cations and Mn framework species. In this cases, we could confirm the location of the doping cations Fe^{3+} and Ru^{3+} at the octahedral positions of the cryptomelane framework.

For Ru-doped materials and using the EPR technique as a tool, we can envisage that Ru^{3+} when placed into the K – OMS2 structure induces the creation of different magnetic domains through the manganese dioxide. This fact that has been confirmed by means of changes in the magnetic intensity as a function of temperature and the Ru loading. In order to get more information, magnetic susceptibility studies (ZFC, FC...) will be carried out in the next future.

Finally, EPR *ex situ* studies on the oxidation reaction of benzyl alcohol to benzaldehyde using undoped and Ru-doped cryptomelane catalysts have shown that after prolonged reaction times the amount of paramagnetic species increases and that the presence of Mn^{2+} and Ru species (Ru^{3+} and Ru^{4+}) are involved in the reaction mechanism. This corroborates previous catalytic, kinetic and mechanistic studies about this reaction treated in previous chapters of this thesis.

7.4 References

- [1] S.L. Brock, N. Duan, Z.R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, S.L. Suib, A Review of Porous Manganese Oxide Materials, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2619–2628.
- [2] J.E. Post, Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96 (1999) 3447–3454.
- [3] X. Chen, Y.-F. Shen, S.L. Suib, C.L. O’Young, Characterization of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (M–OMS-2) Materials with Different Metal Cation Dopants, *Chem. Mater.* 14 (2002) 940–948.
- [4] T. Gao, M. Glerup, F. Krumeich, R. Nesper, H. Fjellvåg, P. Norby, Microstructures and Spectroscopic Properties of Cryptomelane-type Manganese Dioxide Nanofibers, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 13134–13140.
- [5] H. Chen, Y. Wang, Y.-K. Lv, Catalytic oxidation of NO over MnO₂ with different crystal structures, *RSC Adv.* 6 (2016) 54032–54040.
- [6] S.L. Suib, Porous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves and Octahedral Layered Materials, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 479–487.
- [7] R.N. DeGuzman, Y.-F. Shen, E.J. Neth, S.L. Suib, C.-L. O’Young, S. Levine, J.M. Newsam, Synthesis and Characterization of Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Having the Hollandite Structure, *Chem. Mater.* 6 (1994) 815–821.
- [8] S.L. Suib, L.E. Iton, Magnetic Studies of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves: A New Class of Spin Glasses, *Chem. Mater.* 6 (1994) 429–433.

- [9] Y. Ding, X. Shen, S. Sithambaram, S. Gomez, R. Kumar, V.M.B. Crisostomo, S.L. Suib, M. Aindow, Synthesis and Catalytic Activity of Cryptomelane-Type Manganese Dioxide Nanomaterials Produced by a Novel Solvent-Free Method, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5382–5389.
- [10] S.L. Suib, Porous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves and Octahedral Layered Materials, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 479–487.
- [11] C.K. King'andu, N. Opembe, C. Chen, K. Ngala, H. Huang, A. Iyer, H.F. Garcés, S.L. Suib, Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Multiple Framework Substitutions: A New Route to OMS-2 Particle Size and Morphology Control, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 312–323.
- [12] W. Sun, L. Cao, J. Yang, Conversion of inert cryptomelane-type manganese oxide into a highly efficient oxygen evolution catalyst via limited Ir doping, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 12561–12570.
- [13] C. Calvert, R. Joesten, K. Ngala, J. Villegas, A. Morey, X. Shen, S.L. Suib, Synthesis, Characterization, and Rietveld Refinement of Tungsten-Framework-Doped Porous Manganese Oxide (K-OMS-2) Material, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6382–6388.
- [14] S. Sultana, Z. Ye, S.K.P. Veerapandian, A. Löfberg, N. De Geyter, R. Morent, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, Synthesis and catalytic performances of K-OMS-2, Fe/K-OMS-2 and Fe-K-OMS-2 in post plasma-catalysis for dilute TCE abatement, *Catal. Today.* 307 (2018) 20–28.
- [15] X. Wu, X. Yu, Z. Chen, Z. Huang, G. Jing, Low-valence or tetravalent cation doping of manganese oxide octahedral molecular sieve (K-OMS-2) materials for nitrogen oxides emission abatement, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 4108 - 4117.

- [16] F. Sabaté, J.L. Jordá, M.J. Sabater, A. Corma, Synthesis of isomorphically substituted Ru manganese molecular sieves and their catalytic properties for selective alcohol oxidation, *J. Mater. Chem. A*. 8 (2020) 3771–3784.
- [17] V.D. Makwana, Y.-C. Son, A.R. Howell, S.L. Suib., Efficient, Catalytic, Aerobic Oxidation of Alcohols with Octahedral Molecular Sieves, *Angew. Chemie Int. Ed.* 40 (2001) 4280–4283.
- [18] V.D. Makwana, Y.-C. Son, A.R. Howell, S.L. Suib, The Role of Lattice Oxygen in Selective Benzyl Alcohol Oxidation Using OMS-2 Catalyst: A Kinetic and Isotope-Labeling Study, *J. Catal.* 210 (2002) 46–52.
- [19] J. Luo, Q. Zhang, J. Garcia-Martinez, S.L. Suib, Adsorptive and Acidic Properties, Reversible Lattice Oxygen Evolution, and Catalytic Mechanism of Cryptomelane-Type Manganese Oxides as Oxidation Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3198–3207.
- [20] M. V Ananth, K. Dakshinamurthi, Electron paramagnetic resonance in pyrolusite and cryptomelane manganese dioxides, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 517–520.
- [21] L. Bui, H. Luo, W.R. Gunther, Y. Román-Leshkov, Domino Reaction Catalyzed by Zeolites with Brønsted and Lewis Acid Sites for the Production of γ -Valerolactone from Furfural, *Angew. Chemie Int. Ed.* 52 (2013) 8022–8025.
- [22] J. Luo, H.T. Zhu, J.K. Liang, G.H. Rao, J.B. Li, Z.M. Du, Tuning Magnetic Properties of α -MnO₂ Nanotubes by K⁺ Doping, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 8782–8786.
- [23] T. Barudžija, N. Cvjetičanin, D. Bajuk-Bogdanović, M. Mojović, M. Mitrić, Vibrational and electron paramagnetic resonance spectroscopic studies of β -MnO₂ and α -K_xMnO₂ nanorods, *J. Alloys Compd.* 728 (2017) 259–270.

- [24] R.N. De Guzman, Y.F. Shen, B.R. Shaw, S.L. Suib, C.L. O'Young, Role of cyclic voltammetry in characterizing solids: natural and synthetic manganese oxide octahedral molecular sieves, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1395–1400.
- [25] H.C. Genuino, Y. Meng, D.T. Horvath, M.S. Seraji, A.M. Morey, R.L. Joesten, S.L. Suib, Enhancement of Catalytic Activities of Octahedral Molecular Sieve Manganese Oxide for Total and Preferential CO Oxidation through Vanadium Ion Framework Substitution, *ChemCatChem.* 5 (2013) 2306–2317.
- [26] W. Li, X. Cui, R. Zeng, G. Du, Z. Sun, R. Zheng, S.P. Ringer, S.X. Dou, Performance modulation of α -MnO₂ nanowires by crystal facet engineering, *Sci. Rep.* 5 (2015) 8987.
- [27] L.-T. Tseng, Y. Lu, H.M. Fan, Y. Wang, X. Luo, T. Liu, P. Munroe, S. Li, J. Yi, Magnetic properties in α -MnO₂ doped with alkaline elements, *Sci. Rep.* 5 (2015) 9094.
- [28] X.-F. Shen, Y.-S. Ding, J. Liu, Z.-H. Han, J.I. Budnick, W.A. Hines, S.L. Suib, A Magnetic Route to Measure the Average Oxidation State of Mixed-Valent Manganese in Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves (OMS), *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6166–6167.
- [29] E. Zhecheva, R. Stoyanova, Effect of allied and alien ions on the EPR spectrum of Mn⁴⁺-containing lithium–manganese spinel oxides, *Solid State Commun.* 135 (2005) 405–410.
- [30] T. Barudžija, V. Kusigerski, N. Cvjetičanin, S. Šorgić, M. Perović, M. Mitrić, Structural and magnetic properties of hydrothermally synthesized β -MnO₂ and α -K_xMnO₂ nanorods, *J. Alloys Compd.* 665 (2016) 261–270.
- [31] J. Luo, H.T. Zhu, F. Zhang, J.K. Liang, G.H. Rao, J.B. Li, Z.M. Du, Spin-glasslike behavior of K⁺-containing α -MnO₂ nanotubes, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 93925.

- [32] M. Brustolon, E. Giamello. What Can Be Studied with Electron Paramagnetic Resonance?, in: *Electron Paramagn. Reson.*, 2008: pp. 83–108.
- [33] X. Shen, A.M. Morey, J. Liu, Y. Ding, J. Cai, J. Durand, Q. Wang, W. Wen, W.A. Hines, J.C. Hanson, J. Bai, A.I. Frenkel, W. Reiff, M. Aindow, S.L. Suib, Characterization of the Fe-Doped Mixed-Valent Tunnel Structure Manganese Oxide KOMS-2, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 21610–21619.
- [34] P. Stelmachowski, A.H.A. Monteverde Videla, T. Jakubek, A. Kotarba, S. Specchia, The Effect of Fe, Co, and Ni Structural Promotion of Cryptomelane ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$) on the Catalytic Activity in Oxygen Evolution Reaction, *Electrocatalysis*. 9 (2018) 762–769.
- [35] J. Cai, J. Liu, W.S. Willis, S.L. Suib, Framework Doping of Iron in Tunnel Structure Cryptomelane, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2413–2422.
- [36] P.W. Atkins, Shriver & Atkins' inorganic chemistry, Oxford University Press, Oxford; New York, 2010.
- [37] M. Brustolon, E. Giamello. Electron Paramagnetic Resonance of Charge Carriers in Solids, in: *Electron Paramagn. Reson.*, 2008.: pp. 489–518.
- [38] G.R.. E. Eaton S.S.; Barr, D.P.; Weber, R.T., *Quantitative EPR*, 1st ed., Springer-Verlag Wien, 2010.
- [39] R. Stoyanova, M. Gorova, E. Zhecheva, EPR of Mn^{4+} in spinels $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ with $0 \leq x \leq 0.1$, *J. Phys. Chem. Solids*. 61 (2000) 609–614.
- [40] Y. Crespo, A. Andreev, N. Seriani, Competing antiferromagnetic and spin-glass phases in a hollandite structure, *Phys. Rev. B*. 88 (2013) 14202.
- [41] S. Mandal, A. Andreev, Y. Crespo, N. Seriani, Incommensurate helical spin ground states on the hollandite lattice, *Phys. Rev. B*. 90 (2014) 104420.

- [42] V. Kataev, K.Y. Choi, M. Grüninger, U. Ammerahl, B. Büchner, A. Freimuth, A. Revcolevschi, Strong Anisotropy of Superexchange in the Copper-Oxygen Chains of $L_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 2882–2885.
- [43] M. Kimura, S. Suzuki, W. Mori, A. Nakahara, Superexchange interactions of copper(II) ions in some binuclear complexes apically bridged by halogenide ions, *Inorganica Chim. Acta.* 56 (1981) 83–87.
- [44] M.L. Naklicki, C.A. White, L.L. Plante, C.E.B. Evans, R.J. Crutchley, Metal–Ligand Coupling Elements and Antiferromagnetic Superexchange in Ruthenium Dimers, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 1880–1885.
- [45] M. Brustolon, E. Giamello. Introduction to Electron Paramagnetic Resonance, in: *Electron Paramagn. Reson.*, 2008.: pp. 1–36.
- [46] M.M. Roessler, E. Salvadori, Principles and applications of EPR spectroscopy in the chemical sciences, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 2534–2553.
- [47] V. Lagostina, M.C. Paganini, M. Chiesa, E. Giamello, Exploring the Interaction of Ammonia with Supported Vanadia Catalysts by Continuous Wave and Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 7861–7869.
- [48] E. Morra, E. Giamello, M. Chiesa, EPR approaches to heterogeneous catalysis. The chemistry of titanium in heterogeneous catalysts and photocatalysts, *J. Magn. Reson.* 280 (2017) 89–102.
- [49] A. Brückner, In situ electron paramagnetic resonance: a unique tool for analyzing structure–reactivity relationships in heterogeneous catalysis, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4673–4684.
- [50] R. Ramesh, Spectral and catalytic studies of ruthenium(III) Schiff base complexes, *Inorg. Chem. Commun.* 7 (2004) 274–276.

- [51] A. Manimaran, V. Chinnusamy, C. Jayabalakrishnan, Synthesis, spectral characterization, C-C coupling, oxidation reactions and antibacterial activities of new ruthenium(III) Schiff base complexes, *Appl. Organomet. Chem.* 25 (2011) 87–97.
- [52] G. Venkatachalam, R. Ramesh, Ruthenium(III) Schiff base complexes of [ONNO]-type mediated transfer hydrogenation of ketones, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 1009–1013.
- [53] C.P. Matos, A. Valente, F. Marques, P. Adão, M. Paula Robalo, R.F.M. de Almeida, J.C. Pessoa, I. Santos, M. Helena Garcia, A.I. Tomaz, New polydentate Ru(III)-Salan complexes: Synthesis, characterization, anti-tumour activity and interaction with human serum proteins, *Inorganica Chim. Acta.* 394 (2013) 616–626.
- [54] M.M.T. Khan, D. Srinivas, R.I. Kureshy, N.H. Khan, Synthesis, characterization, and EPR studies of stable ruthenium(III) Schiff base chloro and carbonyl complexes, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2320–
- [55] D. Dutta, S. Kundu, P. Ghosh, A Diruthenium Complex of an N-Pyridyl-o-aminophenol Derivative: A Route to Mixed Valency, *Chem. – A Eur. J.* 25 (2019) 14901–14911.
- [56] I.N. Booyesen, A. Adebisi, O.Q. Munro, B. Xulu, Ruthenium complexes with Schiff base ligands containing benz(othiazole/imidazole) moieties: Structural, electron spin resonance and electrochemistry studies, *Polyhedron.* 73 (2014) 1–11.
- [57] S. Wakeham, R. Carpenter, Electron spin resonance spectra of marine and fresh-water manganese nodules, *Chem. Geol.* 13 (1974) 39–47.

7.5 SUPPLEMENTARY INFORMATION

Previous considerations

Electron spin resonance (ESR) or Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy is an experimental technique for detecting and characterizing chemical systems bearing one or more unpaired electrons that provides detailed information on the structure and bonding of paramagnetic species.

The first observation of an EPR spectrum was made by the physicist Yevgeny Zavoisky in 1945 (Kazan, URSS) from a manganese copper system. Although the first applications to the chemistry field came to light in 1952.

The physical basis of EPR comes from the microwave absorption when the system under study is in the line of force of a strong external magnetic field. In this case, when paramagnetic species are placed into a magnetic field, through own volume, the lines of force are increased (magnetic flux density); whereas diamagnetic species (with paired electrons) induce the decreasing of the magnetic flux density. The paramagnetism behavior is common in substances which have one or more centers with one or more unpaired electrons; bearing an intrinsic angular momentum – the spin – and a corresponding magnetic moment. The cooperative effect between them can give rise to antiferromagnetic (antiparallel alignment of the spins) or ferromagnetism (parallel alignment of the spins) along the solid in presence of an external magnetic field.

In quantum mechanical terms the electron resonance description, which is the basis phenomena of the EPR, is related to the behavior of a single electron under the influence of an external magnetic field. This model is known as Zeeman effect. Under such conditions, an electron in the lower state is promoted to the upper state by absorption of a photon of suitable energy.

Theoretical aspects of the technique

The fundamental properties of an electron are mass, charge and an intrinsic angular momentum (spin) that's a vector denoted by the symbol, \vec{S} . According to quantum mechanics only the square of the intrinsic angular momentum (\vec{S}^2) and one component in a given direction (let's say z , so S_z) can be certainly measured.

The intrinsic angular momentum of a system is given by the spin quantum number (s) which can assume only values $s, s-1, \dots, -s$. In the case of an electron, the intrinsic angular momentum is $s = 1/2$, so the angular momentum associated to the z component can be expressed as: $m_s = 1/2$ or $m_s = -1/2$

The relation between angular momentum (spin) and the magnetic moment related ($\vec{\mu}_s$) can be expressed as:

$$\vec{\mu}_s = -g_e \frac{e}{2m_e} \vec{S} \quad (\text{eq.1})$$

where g_e is the free electron g value ($g_e = 2.0023$) and $(e/2m_e)$ is the Bohr magneton which can be globally expressed as μ_B and its value is $9.274 \times 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$. e and m_e is the electron charge ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$) and mass ($9.109 \times 10^{-31} \text{ Kg}$), respectively.

In the absence of a magnetic field, the spin vectors (\vec{S}) of a group of free electrons are randomly aligned, but when a magnetic field is applied (as it occurs when an EPR spectrum is registered), they tend to align with it. The interaction between a magnetic field and a magnetic dipole (with a given magnetic moment, $\vec{\mu}_s$) can be expressed according to classic physics through a scalar product (**Figure S1**):

Classical physics :

$$E = -\vec{\mu}\vec{B} = \mu B \cos \theta$$

Quantum mechanics :

$$\hat{H} = g_e \frac{e}{2m_e} \vec{B}\vec{S}$$

Figure S1: Interaction energy between a magnetic moment and an external magnetic field according to classical physics and quantum mechanics procedures, respectively.

On the other hand, from a quantum mechanics point of view the product must be associated to a Hamiltonian (\hat{H}), which acts as an energy operator (**Figure S1**). Developing this last expression, for the case of an electron system, it can be reorganized as:

$$\hat{H} = g_e \frac{e}{2m_e} \vec{B}\vec{S}; \text{ if } \vec{B} \rightarrow B_z; \hat{H} = g_e \frac{e}{2m_e} B\hat{S}_z \quad (\text{eq.2})$$

\hat{S}_z acts on the spin electron wave functions (equation 2) as:

$$\hat{S}_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle \text{ and } \hat{S}_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle \quad (\text{eq.3})$$

So, the energy levels allowed are:

$$E = \pm \frac{1}{2} g_e \frac{e}{2m_e} B \quad (\text{eq.4})$$

For the case of an electron, the effect of an external magnetic field on the system implies that the two allowed spin orientations (called α and β) will have different energies. This energetic splitting is known as Zeeman effect

(**Figure S2**); and the energy difference (ΔE) between the two states is given by the expression (eq.5):

$$\Delta E = g_e \frac{e}{2m_e} B \quad (\text{eq.5})$$

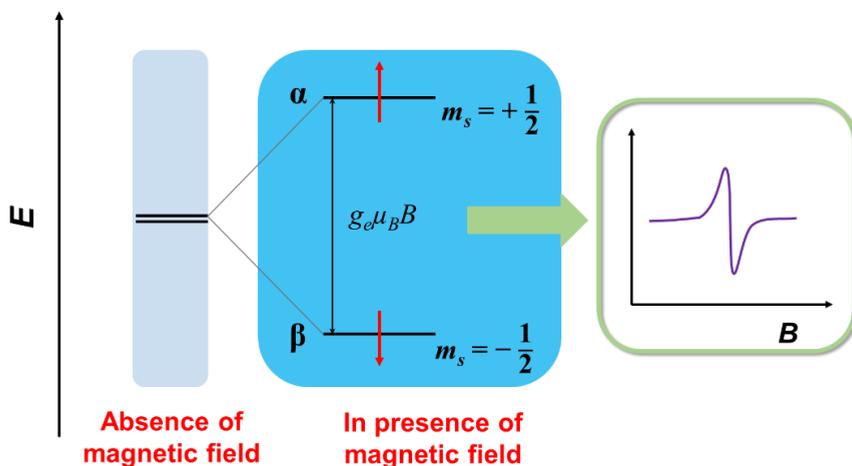


Figure S2: Zeeman effect experienced by electrons in the presence of an external magnetic field and resonance achieved when the frequency of the incident radiation matches the frequency corresponding to the energy separation.

The population distribution among these energetic states (α and β) can be expressed using the Maxwell – Boltzmann model (eq.6):

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (\text{eq.6})$$

where k is the Boltzmann constant, T the absolute temperature and n_α and n_β are the spin populations (or state populations). They are characterized by the m_s values, so $+1/2$ and $-1/2$ for α and β state, respectively.

The needed time to equalize the state populations is known as relaxation time. Relaxation can be divided in two contributions, T_1 and T_2 times. T_1 is related to spin – lattice relaxation and T_2 is related to spin – spin relaxation.

Providing that relaxation times are sufficiently fast, the sensitivity of an EPR experiment generally increases with decreasing the temperature. For this reason, measurements are usually performed at cryogenic temperatures. Very fast relaxation times, as often observed at room temperature, can lead to such extensive broadening of the spectrum; and it difficulties the acquisition of the spectra.

According to the **Figure S2**, the promotion of an electron located in β – state to an α – state ($\beta \rightarrow \alpha$) will occur only when the paramagnetic system is irradiated with the suitable electromagnetic radiation and the equation 7 is accomplished:

$$h\nu = g_e \frac{e}{2m_e} B \quad (\text{eq. 7})$$

From Equation (7), it can easily be deduced that for a free electron in a 3000-G magnetic field the resonance frequency ν will lie in the microwave region of the electromagnetic spectrum (about 9 GHz). However, in our case, the EPR experiments were obtained by irradiating the sample with a fixed frequency and sweeping a suitable range of magnetic field. When the magnetic field reached the value necessary to fulfill the resonance condition in Equation (7) (which is also called the resonant field), an absorption of energy is observed that results in a spectral line. As it was commented above, the width of this line will depend essentially on the relaxation.

EPR spectrometer

As previously noted, the instrument is designed to detect the microwave absorption of a sample as a function of the external applied magnetic field with high sensitivity. In other words, the spectrometer keeps a constant microwave frequency while varying the applied field until the resonance condition is fulfilled. The basic components of a spectrometer (**Figure S3**) are the following:

- a) *Microwave source* (klystron or Gunn diode) supplying electromagnetic radiation at a constant frequency (ν). Its power must be controlled by an attenuator placed between the sample and the source. The most common employed frequencies are X (~ 9 GHz) and Q (~ 35 GHz) bands.
- b) *Microwave guide system* to direct the microwave radiation from the source into the resonance cavity
- c) *Resonance cavity* has an ideal design in order to accumulate the power of the microwave radiation in the samples, so that, the resonance can be maximized.
It's made of a highly conductive material, and its internal dimensions are similar to the wavelength of the microwaves.
Generally, samples are introduced into the cavity inside sample tubes. These tubes are cylindrical and they are made of quartz glass.
- d) *Electromagnet* which must be powerful enough to keep the magnetic field stable during all the time. The rate and range of the scanning should be adjusted in order to optimize the parameters to get a correct measurement. For example, in the most common band, X – band; it uses an applied field of ~ 0.3 T
- e) *Detector diode* to measure the energy absorbed by the sample upon reaching resonance.
- f) Other devices: *amplifier system*, a *recorder* and *oscilloscope*.

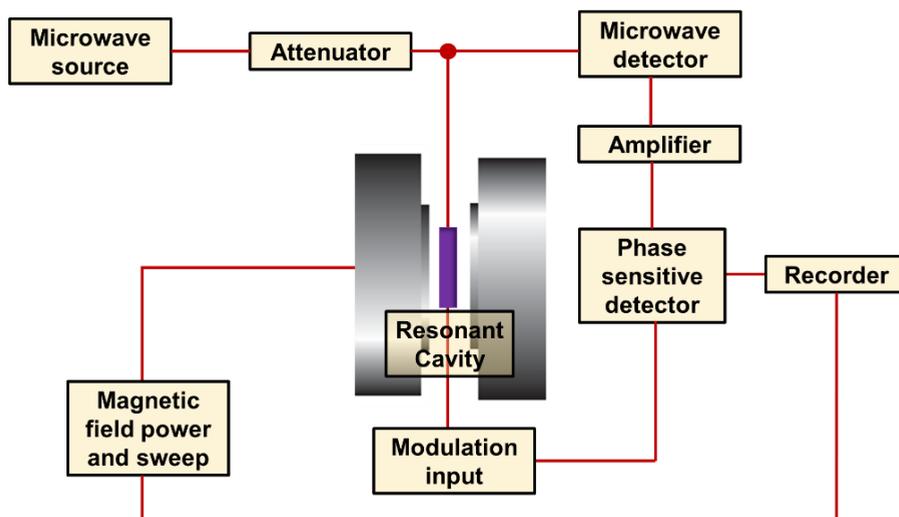


Figure S3: Basic scheme of a CW (continuous wave) – EPR spectrometer

In order to get a noise-free and high quality signal to measure the first derivative of the absorption spectra, a superimposed field is applied. The latter is generated from an alternative current (typically 100kHz). This modulating field converts the signal resonance to an alternating signal (**Figure S4**).

The detector diode will measure the difference between the absorbance in each point ($A_1 \leftrightarrow i_a$ and $A_2 \leftrightarrow i_b$) and the difference in the magnetic field (B_a and B_b). For this reason, the signal is expressed as due to the first derivate of the absorbance. Using this procedure, the measure is only recorded when there is a difference in the absorption, avoiding the contribution of the noise and maximizing the ratio signal/noise.

$$\vec{\mu}_N = -g_N \frac{e}{2m_N} \vec{I} \quad (\text{eq.8})$$

Where g_N is the nuclear g factor and the quotient $e/2m_N$ is the nuclear magneton. This expression is analogue for the electron case (see section 3.2, equation 1) but, in this case, the value is $5.05 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$.

The energy levels associated, in general cases, of each nucleus could be expressed as: $2I + 1$ (for a nuclear spin equals I). From that, the energy total of the system should be expressed as:

$$\hat{H} = g_e \frac{e}{2m_e} \vec{B}\vec{S} - g_N \frac{e}{2m_N} \vec{B}\vec{I} + aIS \quad (\text{eq.9})$$

a is the hyperfine splitting constant which rules the electron spin – nuclear spin interaction (third term of the equation 9). It comes from the interaction between electron and nuclei, that is, two magnetic dipoles placed so close that have a reciprocal interaction.

The nature of the orbitals which participate in the interaction could give:

- i) *Anisotropic hyperfine interaction* (a_{an}): the interaction has a geometric behavior. It means that the magnetic dipole – dipole interaction depends on the orientation and the average distance between the unpaired electron and the magnetically active nucleus. It's useful to obtain spatial information.
- ii) *Isotropic hyperfine interaction* (a_{iso}): is a through – bound interaction and is related to the probability of finding the electron spins at the position of the nucleus (the occupied orbital must have some s – orbital character). The simple case, where the electron is

located in s orbital, no spatial considerations have to be taken account for.

- *Spin orbit coupling*: it is the interaction of the electron spin with the electron orbital angular momentum. The principal consequence of this effect is the deviation of the value of g from g_e . Ideally, the g_e is 2.0023, so a free – electron. The g_e value is related to a general field resonance, $B_{\text{resonance}}$:

$$\frac{2m_e h \nu}{e \cdot g_e} = B_{\text{resonance}} \quad (\text{eq.10})$$

However, this is an unreal situation because, in general, the field resonance ($B_{\text{resonance}}$) is not used to be the same of experimental one because of environment interactions.

In this case, the experimental resonant field observed (B_{exp}) for a given signal determines a value for g , according to the equation:

$$\frac{2m_e h \nu}{e \cdot B_{\text{exp}}} = g \quad (\text{eq.11})$$

g factor is influenced by the interaction between the unpaired electron and its environment. In particular, the interaction occurring between the spin \vec{S} and the angular orbital momentum \vec{L} (when $\vec{L} \neq 0$), because the electron belongs to an orbital associated. The higher the atomic number (Z), the more important this type of coupling will be. For this reason, the difference between g and g_e is very small to for free radicals, but it can be significant in the case of paramagnetic transition metal ions.

Therefore, the g value is commonly used as an identifier for a given paramagnetic species. The shift of g from g_e is due to partial contributions of the orbital angular momentum which take place through the spin – orbit coupling. This contribution can be treated

as a perturbation of the spin – Hamiltonian (**Figure S1**). The g_e values are independent of the operating frequency of the instrument. For complex cases, g can present different values according to the orientation of the molecule with respect to the applied magnetic field. It can be defined mathematically as a tensor. For this, the anisotropy of the g value gives information about the symmetry of the paramagnetic species, *i.e.* isotropic, cubic, axial or rhombic.

- *Interaction of the electron spin with other electron spin:* When more than one electron spin is present, the electron – electron coupling has to be considered too. Strongly – coupled unpaired electrons are well described by a “group – spin” ($s > 1/2$). It’s known as zero – field splitting interaction, and it can imply the delete of expected $2S + 1$ degeneracy in the ground state. This interaction can imply important variations in the g values, so the interpretation of the spectra results more complicated and it requires the use of supplementary systems of study as the rhombograms. On the other hand, when two or more weakly – coupled electrons are present with a distance between spins *ca.* 15 Å or more, these are well – described by their individual spins, but it is necessary to take into consideration the interactions among them.

The EPR spectra provide us with two important types of information:

1. The g value at which the absorption maximum occurs and it allow us to identify the chemical specie which is causing the absorption.
2. The g value and its corresponding magnetic field give us information about the chemical environment of unpaired electrons.

Working modes

In the **Table 1** are summarized the most used EPR working modes, with a short description of their characteristics and the information which can be obtained from them.

Technique	Characteristics
Continuous Wave – EPR (CW EPR)	<ul style="list-style-type: none"> - Low intensity monochromatic wave - Magnetic field swept over a defined range - Representations of acquired spectra: 1st derivative in front of magnetic field - Conditions of the measure: Cryogenic or room temperatures - Fluid, solids - Limited spectral and time resolution - Field constant - Microwave pulses (short and high – intensity)
Pulse EPR	<ul style="list-style-type: none"> - Isolation, detection and measurement of the interactions that contribute to the shape and behavior of a CW spectrum - Conditions of the measure: cryogenic temperatures - Fluid, solids
Electron – nuclear double resonance (ENDOR)	<ul style="list-style-type: none"> - NMR transitions are driven by a radiofrequency radiation - Useful on strongly coupled – nuclei
Electron spin echo envelope modulation(ESEM)	<ul style="list-style-type: none"> - Same principle that ENDOR - More sensitive (working on 2nd sphere)

- | | |
|--|---|
| Hyperfine sublevel correlation
(HYSCORE) | <ul style="list-style-type: none">- More than one hyperfine coupling expected to be present- It correlates nuclear transition frequencies |
| Double electron – electron
resonance (DEER) | <ul style="list-style-type: none">- Measure the distance between two weakly – coupled electron spins- 2 radio frequencies: probe (select fraction of spins and measure the echo) and pump (invert the orientation of the coupled spin) |
-

Chapter 8

Overall conclusions

Heterogeneous catalysts are one of the key tools for efficiency and sustainability in a wide number of industrial sectors. Among them, the oxides are a group of materials with interesting mechanical, magnetic, thermal and even catalytic properties so that a high number of applications involve the use of these materials. Indeed, their final applications will be closely associated with their properties. The oxides described in this doctoral thesis are manganese oxides of cryptomelane-type K-OMS2 which have been synthesized by different synthetic routes and have been exhaustively characterized by means of technical and analytical techniques. This K-OMS2 oxide has been modified by means of different doping processes both at the internal and the surface level with different cations.

In particular Cu-doped oxide K - OMS2 has been applied as catalysts in the intermolecular coupling between acetic anhydride and alkenes to afford γ -lactones, where a synergistic effect between structural Mn and the doping cation Cu^{2+} has been evidenced. This phenomenon takes place at the surface level because copper has not been incorporated into the structure. In fact, it appears that Cu^{2+} cations are dispersed on the surface of the K-OMS2 in the form of oxides (CuO_x).

Besides, by means of a comproportionation of KMnO_4 and Mn^{2+} in the presence of cations Ru^{3+} in an acidic solution the Ru-doped K-OMS2 material has been obtained. This material has been exhaustively characterized by different analytical and spectroscopic techniques.

The most important consequence of the isomorphous substitution of Ru has been the weakening of the Mn–O bond, a fact that has clear catalytic implications. Since the Ru-doped K-OMS2 oxide shows a complete selectivity towards the aldehyde in the alcohol oxidation and a clear improvement of the catalytic properties with respect the undoped catalyst (K – OMS2) due to the electronic environment modification.

A third part of this doctoral thesis includes a theoretical study, using electrochemical techniques about the *spillover* phenomena involving oxygen species. In this case, a theoretical model for obtaining

thermochemical and kinetic information on oxygen interfacial diffusion in metal oxides deposited on gold electrodes, based in VIMP methodology is presented. These oxygen interfacial transfer processes have an important role in the previous reactions (alcohol oxidation and carboesterification). Kinetic analysis of voltammetric data confirmed the diffusive nature of the *spillover* process and allowed to evaluate kinetic parameters for this process.

Finally, a complete and comprehensive EPR spectroscopic study on a series of metal –doped K-OMS2 oxides has shown that due to the high concentration of magnetic nuclei is not possible to detect the major part of magnetic species that compose the material.

Moreover, due to high magnetic concentration (specially of manganese paramagnetic species) the EPR signal consisted of a type Lorentzian signal derived from the overlap of different magnetic interactions. In this regard, we could confirm the octahedral positions of ruthenium and iron species into the cryptomelane framework. Besides, the creation of different magnetic domains in the oxide has been also evidenced.

Finally, an *ex situ* study of the oxidation reaction of benzyl alcohol to benzaldehyde using ruthenium and undoped – cryptomelane catalysts has shown that the paramagnetic species increase with reaction time, confirming the involvement of Mn^{2+} , Ru^{3+} and Ru^{4+} species during the oxidation reaction of benzyl alcohol to benzaldehyde.

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

Todas las abreviaturas utilizadas en este trabajo hacen referencia a su acrónimo en inglés o castellano:

<i>A</i>	Área <i>Area</i>
<i>A_p</i>	Pico Anódico (ánodo) <i>Anodic Peak</i>
<i>Ac₂O</i>	Anhídrido Acético <i>Acetic Anhydride</i>
<i>AOS</i>	Estado de Oxidación Promedio <i>Average Oxidation State</i>
<i>APO</i>	Fosfato de Aluminio <i>Aluminium Monophosphate</i>
<i>BET</i>	Brunnauer – Emmet – Teller
<i>BJH</i>	Barret – Joyner - Halenda
<i>B.M</i>	Balance de masas / Balance molar Mass balance / molar balance
<i>BnAl</i>	Benzaldehído <i>Benzaldehyde</i>
<i>BnOH</i>	Alcohol Bencílico <i>Benzyl Alcohol</i>
<i>C</i>	Conversión (%) Conversion, %
<i>C (BET)</i>	Parámetro de interacción adsorbente-adsorbato del modelo BET <i>Interaction adsorbent – adsorbate parameter. BET model</i>

Abreviaturas

C_p	Pico Catódico (cátodo) <i>Cathodic Peak</i>
d	Espacio interplanar cristalino <i>Interplanar distance</i>
$d - d$	transiciones electrónicas entre orbitales d <i>electronic transitions between d and d orbitals</i>
E	Potencial eléctrico <i>Electric Potential</i>
EA	Análisis Elemental <i>Elemental Analysis</i>
EDX	Espectroscopia de Dispersión de Rayos X <i>Energy Dispersive X – Ray spectroscopy</i>
E_{enlace}	Energía de enlace (XPS) Bonding energy (XPS)
E_g	Ancho de banda óptica <i>Optical Band Gap Energy</i>
EPR	Resonancia Paramagnética Electrónica <i>Electron Paramagnetic Resonance</i>
fcc	Empaquetamiento Centrado en las Caras <i>Faced Centered Cubic</i>
FID	Detector de ionización en llama <i>Flame Ionization Detector</i>
$FTIR$	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier <i>Fourier – Transform Infrared spectroscopy</i>
$FWHM$	Anchura de pico a la mitad de altura <i>Full with at half maximum</i>

<i>G</i>	Energía libre de Gibbs <i>Gibbs free energy</i>
<i>GC – MS</i>	Cromatografía de gases acoplado a un espectrometro de masas <i>Gas chromatography–mass spectrometry</i>
<i>HOMO</i>	Orbital molecular de mayor energía ocupado <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
<i>HT</i>	Hidrotalcita <i>Hydrotalcite</i>
<i>i_c</i>	Intensidad de corriente <i>Current intensity</i>
<i>i_p</i>	Intensidad de pico de corriente <i>Current peak intensity</i>
<i>ICP – OES</i>	Espectrometría de emisión óptica acoplada a plasma de acoplamiento inductivo <i>Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry</i>
<i>IUPAC</i>	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<i>LiBr</i>	Bromuro de litio <i>Lithium bromide</i>
<i>LUMO</i>	Orbital molecular de menor energía desocupado <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
<i>HAADF</i>	Imagen anular de campo oscuro <i>(High-angle annular dark-field imaging)</i>

Abreviaturas

<i>hcp</i>	Estructura hexagonal empaqueta Hexagonal <i>Hexagonal close packed</i>
<i>MO</i>	óxido metálico <i>Metall oxide</i>
<i>MOF</i>	Metal Organic Frameworks
<i>MVK</i>	Mars Van – Krevelen, mecanismo <i>Mars Van – Krevelen mechanism</i>
<i>NP</i>	Nanopartícula <i>Nanoparticle</i>
<i>OER</i>	Reacción de evolución de oxígeno <i>Oxygen evolution reaction</i>
<i>OL</i>	Octahedral Laminar
<i>OMS</i>	Octahedral Molecular Sieve
<i>OVD</i>	Defectos por vacantes de oxígeno <i>Oxygen vacancy defects</i>
<i>p</i>	Presión <i>Pressure</i>
<i>R</i>	Rendimiento (%) <i>Yield, %</i>
<i>r₀</i>	Velocidad inicial de reacción <i>initial rate reaction</i>
<i>S</i>	Selectividad (%) <i>Selectivity, %</i>
<i>SEM</i>	Microscopía electrónica de barrido <i>Scanning electron microscopy</i>
<i>T</i>	Temperatura

	<i>Temperature</i>
T_c	Temperatura de calcinación <i>Calcination temperatura</i>
t	Tiempo <i>Time</i>
t_{sp}	Tiempo asociado a los procesos de spillover <i>Time of spillover</i>
t_r	Tiempo de retención <i>Retention time</i>
<i>TEM</i>	Microscopía electrónica de transmisión <i>Transmission electron microscopy</i>
<i>TG – DTA</i>	Análisis termo gravimétrico y térmico diferencial <i>Thermogravimetry and differential thermal analysis</i>
<i>TON</i>	<i>Turnover number</i>
<i>TOF</i>	<i>Turnover frequency</i>
<i>TPD</i>	Descomposición o desorción a temperatura programada <i>Temperature-Programmed Decomposition or Desorption</i>
<i>TPR</i>	Reducción a temperatura programada, H ₂ -: (empleando hidrógeno como reductor) <i>Temperature-Programmed Reduction, H₂ -: using hydrogen as a reductor</i>
<i>UV</i>	Ultravioleta <i>Ultraviolet</i>
<i>XRPD</i>	Difracción de rayos X en polvo

X-ray Powder Diffraction

<i>XPS</i>	Espectroscopia de fotoemisión con excitación por rayos X <i>X – ray Photoemission Spectroscopy</i>
<i>v</i>	velocidad de barrido <i>sweep rate</i>
<i>VIMP</i>	Voltametría de partículas inmovilizadas <i>Voltammetry of Immobilized Particle methodology</i>
<i>V_o</i>	Volumen de la monocapa <i>Volume of the monolayer</i>
<i>V_p</i>	Volumen de poro <i>Porous volume</i>

GLOSARIO DE SÍMBOLOS

\AA	Angstrom ($1 \text{\AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$)
<i>c</i>	velocidad de la luz en el vacío (29979245 m/s) <i>speed of light</i>
<i>e</i>	carga del electron ($1,602171 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) <i>electron charge</i>
e^-	electron
<i>F</i>	constante de Faraday (96500 C/mol e^-) <i>Faraday constant</i>
g_e	Factor g del electrón libre (2,0023) <i>Free electron Landé g facto</i>

I	spin nuclear
k	constante de Boltzmann ($1,38065 \cdot 10^{-23}$ J/K) <i>Boltzmann constant</i>
k	constante de velocidad <i>velocity constant</i>
k	constante de fuerza de enlace <i>Bond strenght constant</i>
M	masa molecular <i>molecular weight</i>
m_e	masa del electrón ($9,10938 \cdot 10^{-31}$ Kg) <i>electron mass</i>
$mmol$	milimoles <i>mmol</i>
n	número de moles <i>number of mol</i>
n	número de moles electrons intercambiados <i>interexchanged electron mol</i>
n	niveles poblacionales <i>population states</i>
S	número cuántico de spin <i>spin quantum number</i>
μ_B	magnetón de Bohr ($9,274009 \cdot 10^{-24}$ J/T) <i>Bohr magneton</i>
$\tilde{\nu}$	número de onda <i>wavelength number</i>
μ	masa reducida <i>reduced mass</i>

GLOSARIO DE SÍMBOLOS GRIEGOS – FASES DEL MnO₂

α	Holandita <i>Hollandite</i>
β	Pirolusita <i>Pirolusite</i>
γ	Nsutita <i>Nsutite</i>
δ	Birnessita <i>Birnessite</i>
ε	Akhtenskita <i>Akhtenskite</i>
λ	Espinela <i>Spinel</i>
R	Ramsdelita o ramsdellita <i>Ramsdellite</i>

RESUM

La present tesi doctoral s'emmarca dins el camp de la síntesis d'òxids metàl·lics amb aplicacions en la catàlisi heterogènia per a l'obtenció de productes de Química Fina d'alt interès industrial. En aquest cas, s'han estudiat els òxids de manganès de tipus criptomelana (K-OMS2), que són de gran utilitat per a la fabricació de dispositius electrònics, de sensors químics, per a la separació d'espècies químiques i com a catalitzadors heterogenis gràcies a les seves propietats *redox*, a la no perillositat des del punt de vista mediambiental i al seu baix cost.

En la primera part d'aquest treball s'ha tractat la síntesis de γ – valerolactona a través de la reacció de carboesterificació entre l'estirè i l'anhidrid acètic utilitzant com a catalitzador l'òxid de manganès dopat amb coure, $\text{CuO}_x/\text{K-OMS2}$.

Els resultats catalítics obtinguts en aquest treball milloren aquells descrits en la bibliografia que utilitzen catalitzadors homogenis de la mateixa índole; y globalment presenten una millora de les condicions experimentals generals de treball.

Al mateix temps, s'ha aconseguit dilucidar el mecanisme de reacció, el qual ha permès establir la coexistència de dos rutes de ciclació per a l'obtenció del producte γ – valerolactona: i) enolització, ii) transferència electrònica; depenent de les condicions de reacció.

Paral·lelament s'ha aconseguit demostrar l'existència d'un efecte sinèrgic – a nivell superficial – entre el manganès de l'estructura i les espècies de Cu(II) disperses sobre la superfície de K – OMS2 ($\text{CuO}_x/\text{K-OMS2}$). Aquest efecte té com a origen els canvis que es produeixen a nivell electrònic en els àtoms de Mn i que tenen com a conseqüència una millora de la reactivitat gràcies a la millora dels moviments dels àtoms d'oxigen estructural.

A continuació, es presenta la síntesi d'un nou material basat en la incorporació de centres de Ru(III) en l'estructura de l'òxid de Mn de tipus criptomelana K – OMS2 a través de la substitució isomòrfica dels cations Mn(III) originals. A partir de diferents tècniques de caracterització (difracció de rajos X, estudis espectroscòpics, microscòpia electrònica,

anàlisis termogravimètrics i de temperatura programada de reducció...) s'ha aconseguit demostrar que el nou material està constituït exclusivament per una única fase pura de K – OMS₂, on el Ru(III) s'ha incorporat perfectament en l'estructura de la xarxa constituint d'aquesta forma el material [Ru] – K – OMS₂.

Les conseqüències catalítiques d'aquesta substitució han estat estudiades a partir d'una reacció model: l'oxidació d'alcohols a aldehids. Això ha permès constatar que la conseqüència principal de la incorporació de Ru(III) és el debilitament de l'enllaç Mn – O, la qual facilita en gran mesura la reductibilitat de l'òxid. Això es tradueix en una millora substancial dels resultats catalítics respecte l'òxid de manganès original (K – OMS₂) i també a altres òxids de manganès dopats superficialment amb Ru(III). En aquest cas, el catalitzador ha pogut ésser recuperat i reutilitzat sense una pèrdua significativa de l'activitat catalítica ni tampoc de les seves propietats catalítiques.

En la tercera part d'aquesta tesis, es descriu l'estudi teòric mitjançant tècniques electroquímiques del *spillover*, un efecte catalític de gran importància i que s'origina en determinats suports metàl·lics. D'aquesta manera, a través de la tècnica electroquímica de Voltamperometria Cíclica de Partícules Immobilitzades (VIMP) s'han estudiat dits processos de *spillover* que tenen lloc en l'òxid de K – OMS₂ quan es troba depositat sobre un elèctrode d'Au. El procés de *spillover* és clau per a poder entendre els processos catalítics que impliquen la difusió d'àtoms d'oxígens entre les diferents fases que constitueixen un catalitzador tipus metall – òxid, on aquest últim actua com a suport.

A més a més, l'estudi dels fenòmens entre fases relacionats amb el moviment dels àtoms d'oxigen en un medi alcalí confirmen el control per difusió del procés d'estudi.

Finalment, els estudis de ressonància paramagnètica electrònica (EPR) del material de manganès no dopat, K – OMS₂; y del mateix òxid dopat amb diferents elements metàl·lics ([M] – K – OMS₂ on M = Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ i Ru³⁺) han demostrat l'elevada concentració magnètica d'aquests

materials degut a la gran varietat d'estats d'oxidació que presenta el Mn (+2, +3 i +4) a nivell estructural i dels propis cations metàl·lics incorporats en cadascun dels casos.

Per altra banda, l'elevada conductivitat elèctrica que presenten aquests materials dopats isomòrficament [M] – K – OMS2 (M= Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺) no han permès discernir a nivell individual la contribució específica de cadascuna de les espècies catióniques respecte el senyal global d'EPR.

Tanmateix, els espectre d'EPR obtinguts per diferents càrregues de Ru isomòrficament substituïts en l'estructura de [Ru(x%)] – K – OMS2 suggereixen la possibilitat que el comportament magnètic de la mostra pugui variar en funció de la quantitat de ruteni incorporada en l'estructura. Finalment, s'ha estudiat per mitjà d'aquesta tècnica la reacció d'oxidació de l'alcohol benzílic en presència de [Ru(2%) – K – OMS2]. L'estudi ha confirmat que durant la reacció es formen les espècies paramagnètiques de Mn²⁺ y Ru⁴⁺.

RESUMEN

La presente tesis doctoral se sitúa en el marco de la síntesis de óxidos metálicos con aplicaciones en Catálisis Heterogénea para la obtención de productos de Química Fina de alto interés industrial. En este caso concreto se han estudiado los óxidos de manganeso de tipo criptomelana K-OMS2, los cuales resultan muy útiles para la fabricación de dispositivos electrónicos, sensores químicos, la separación de especies químicas y como catalizadores, debido a sus propiedades *redox*, a su inocuidad a nivel medioambiental y a su bajo coste.

En la primera parte de este trabajo se ha estudiado la síntesis de γ – valerolactona mediante la carboesterificación de estireno y anhídrido acético empleando el óxido de manganeso dopado con cobre como catalizador, CuO_x/K-OMS2.

Los resultados catalíticos obtenidos en este trabajo mejoran los descritos previamente en la bibliografía con catalizadores homogéneos relacionados; y en definitiva presentan una mejora de las condiciones experimentales de trabajo.

Al mismo tiempo, se ha conseguido dilucidar el mecanismo de reacción, el cual ha permitido establecer la coexistencia de dos rutas para la ciclación al producto γ -valerolactona: i) enolización y ii) transferencia electrónica; dependiendo de las condiciones de reacción.

Paralelamente se ha logrado demostrar la existencia de un efecto sinérgico – a nivel superficial – entre el Mn de la estructura y las especies de Cu(II) dispersas sobre la superficie de K-OMS2 (CuO_x/K-OMS2). Este efecto, el cual tiene su origen en los cambios a nivel electrónico que experimentan los átomos de Mn, tiene como consecuencia una mejora de la reactividad gracias a su vez, a la mejora del movimiento de los átomos de oxígeno estructurales.

A continuación, se presenta la síntesis de un nuevo material basado en la incorporación de centros de Ru(III) en la estructura del óxido de Mn de tipo criptomelana K-OMS2 a través de la sustitución isomórfica de los cationes Mn(III) originales. A partir de distintas técnicas de caracterización (difracción de rayos X, estudios espectroscópicos,

microscopía electrónica, análisis termogravimétricos y de temperatura programada de reducción...) se ha logrado demostrar que el nuevo material está constituido exclusivamente por una monofase pura de K-OMS₂, en la que el Ru(III) se ha incorporado perfectamente en la estructura de la red dando lugar a [Ru]-K-OMS₂.

Las consecuencias catalíticas de esta sustitución han sido estudiadas a partir de la reacción modelo de oxidación de alcoholes a aldehídos. Ello ha permitido constatar que la consecuencia principal de la incorporación de Ru(III) en la estructura es el debilitamiento del enlace Mn – O, lo cual facilita en gran medida la reducibilidad del óxido. Esto se traduce en una notable mejoría de los resultados catalíticos respecto del óxido de Mn original K-OMS₂ e incluso de otros óxidos de Mn relacionados donde el Ru(III) se sitúa exclusivamente a nivel superficial. En este caso, el catalizador ha podido ser recuperado y reutilizado sin pérdida significativa de actividad ni de las propiedades catalíticas.

En una tercera parte de esta tesis, se describe el estudio teórico mediante técnicas electroquímicas de un efecto catalítico importante como es el *spillover* el cual se da en óxidos que actúan como soportes de ciertos metales. De esta forma, mediante la técnica electroquímica de Voltamperometría Cíclica de Partículas Inmovilizadas (VIMP) se han estudiado los procesos de *spillover* que tienen lugar en el óxido K-OMS₂ cuando éste es depositado sobre un electrodo de Au. El proceso de *spillover* es clave para entender los procesos catalíticos que transcurren con difusión de oxígeno entre las distintas fases que conforman un catalizador metal/óxido (actuando este último como soporte).

Además, el estudio de los fenómenos interfaciales relacionados con el movimiento de los átomos de oxígeno en un medio alcalino confirman el control por difusión del proceso estudiado.

Por último, estudios de resonancia paramagnética electrónica (EPR) del material de manganeso no dopado, K-OMS₂; y del mismo óxido dopado con distintos elementos metálicos ([M]-K-OMS₂ donde M= Co²⁺, Ni²⁺,

Cu^{2+} , Fe^{3+} y Ru^{3+}) han demostrado la elevada concentración magnética de estos materiales fruto de la variedad de estados de oxidación del Mn (+2, +3 y +4) a nivel estructural y de los propios cationes metálicos incorporados en cada caso.

Por otra parte, la elevada conductividad eléctrica que presentan estos óxidos dopados isomórficamente [M]-K-OMS2 (M= Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+}) no ha permitido distinguir a nivel individual la contribución específica de cada uno de las especies catiónicas a la señal global de EPR.

Aun así, los espectros de EPR obtenidos, empleando distintas cargas de Ru isomórficamente sustituido en la estructura de $[\text{Ru}(x\%)] - \text{K} - \text{OMS}_2$, sugieren la posibilidad de que el comportamiento magnético de la muestra pueda variar en función de la cantidad de Ru incorporada en la estructura. Finalmente, la cinética de la reacción de oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído en presencia de $[\text{Ru}(2\%)] - \text{K} - \text{OMS}_2$ se ha podido estudiar por EPR confirmando la formación de especies paramagnéticas de Mn^{2+} y Ru^{4+} en el transcurso de la misma.

SUMMARY

The present doctoral thesis is set within the synthesis of metallic oxides which can be used as heterogeneous catalyst for different purposes, as the of fine chemicals in the industry. We have studied the manganese oxides (IV) – type, cryptomelane (K – OMS₂) that present numerous applications such as electronic devices, chemical sensors, for chemical separations and catalysts. It is due to the redox properties, benign for the environment and low cost.

In the first part of this work, the synthesis of γ – valerolactones have been obtained by a carboesterification reaction between styrene and anhydride acetic. Copper doped catalyst, CuO_x/K-OMS₂, has been used for this reaction. It has been able to improve the results obtained by homogeneous catalysts and the experimental conditions could also be smoothed. By the same token, reaction accounts for two possible reaction mechanisms: i) an enolization reaction pathway involving ionic intermediates and ii) an electron transfer process.

Moreover, a clear synergistic effect between copper and manganese – dispersed along the K – OMS₂ surface – has been devised for CuO_x/K-OMS₂. This effect seems to come from electronic changes that are produced in the manganese atoms. So, it improves the reactivity related to an easier oxygen atomic mobility.

Then, a new material was synthesized. It consisted on the insertion of ruthenium(III) species, Ru³⁺, into the manganese – oxygen framework (K – OMS₂). This process was carried on trough an isomorphic substitution of structural manganese(III) cations for Ru³⁺. By combining X-ray diffraction, Raman, IR, transmission and scanning electron microscopy, differential and gravimetric thermal analysis and H₂-temperature programmed... it can be said that the new material is a pure monophasic material containing ruthenium species isomorphically incorporated into the lattice. The most important consequence of the isomorphic substitution of Ru is the weakening of the Mn – O bond, a fact that has clear catalytic implications. In order to prove it, the oxidation of alcohols was taken as a model reaction, showing a complete selectivity towards the aldehyde and

Summary

a clear improvement of the catalytic properties with respect the undoped catalyst (K-OMS2). Results obtained are better than other Ru(III) doped cryptomelane materials in which ruthenium species are deposited exclusively on the surface. The heterogeneity of the process has been confirmed and the catalyst has been recovered and reused without a significant loss of activity and catalytic properties.

In another part of this thesis includes the theoretical study, using interface electrochemical techniques, of the *spillover* phenomena very common in catalytic reactions where metal supported catalysts are used. So, the voltammetry of immobilized particle methodology (VIMP) has been used in order to study *spillover* in K – OMS2 materials deposited on Au electrodes. The comprehension of this process has a huge importance in order to explain the interfacial oxygen atoms mobility in a metal – oxide type catalyst, where the oxide acts as a support.

Also, the study of interfacial phenomena in alkaline media shows that are controlled by diffusion.

Finally, electronic paramagnetic resonance (EPR) studies for the undoped (K – OMS2) and for doped materials [M] – K – OMS2 (where M = Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ and Ru³⁺) showed a high magnetic concentration due to several manganese species, *i.e.* Mn²⁺, Mn³⁺ and Mn⁴⁺, as well as, the metallic species incorporated.

For the case of doped materials [M] – K – OMS2 (M = Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺), we have not been able to elucidate the individual contribution of the cation respect to the Mn – O framework signal. But, despite this, we could detect that different ruthenium content into the K – OMS2 structure could induce the creation of different magnetic domains along the lattice.

Lastly, EPR *ex situ* studies on the oxidation reaction of alcohol to benzaldehyde using [Ru(2%)]-K-OMS2 could confirm that Mn²⁺ and Ru species (Ru³⁺ and Ru⁴⁺) are involved in the reaction mechanism. This corroborates the above proposed mechanism.

Divulgación de resultados

Los resultados de la presente Tesis Doctoral han permitido la publicación de cuatro artículos y dos en proceso de publicación en revistas de carácter científico:

1. F. Sabaté, J.L. Jordà, M.J. Sabater, A. Corma. **Synthesis of isomorphically substituted Ru manganese molecular sieves and their catalytic properties for selective alcohol oxidation**, *J. Mat. Chem. A.*, **2020**, *8*, 3771 – 3784..
2. A. Doménech – Carbó, F. Sabaté, M.J. Sabater. **Electrochemical analysis of catalytic and oxygen interfacial transfer effects on MnO₂ deposited on gold electrodes**, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 10939 – 10947.
3. F. Sabaté, J. Navas, M.J. Sabater, A. Corma. **Synthesis of γ -lactones from easily and accessible reactants catalysed by Cu-MnO_x catalysts**, *C. R. Chimie*, **2018**, *21*, 17923-17932
4. F. Sabaté, J.L. Jordà, M.J. Sabater. **Transition metal isomorphous substitution into cryptomelane type oxide K-OMS₂. Comparative study of catalytic and physicochemical properties as a function of metal**, *Catal Today*, **2021**, (enviado).
5. F. Sabaté, M.J. Sabater, A. Corma. **Isomorphically substituted Ru manganese molecular sieves for obtaining derived biomass products**. Manuscrito para enviar a una revista científica.
6. F. Sabaté, J. Navas, M.J. Sabater, A. Corma. **Earth abundant transition metals supported on metal oxides for the amination of alcohols**, Manuscrito para enviar a una revista científica.

Además, parte de las investigaciones realizadas también han sido presentadas en diversos **congresos y eventos de carácter científico**, tanto de carácter nacional como internacional:

1. F. Sabaté, J.L. Jordà, M.J. Sabater, A. Corma. *Sustitución isomórfica de rutenio en la estructura de α - MnO_2 . Estudio de sus propiedades catalíticas y fisicoquímicas*, Comunicación oral, XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis 2020. México. **2020**.
2. F. Sabaté, J.L. Jordà, M.J. Sabater, A. Corma. *Ruthenium isomorphic substitution into a α - MnO_2 structure. Study of its physicochemical properties and catalytic activity*. Póster, EuropaCat 2019. Catalysis without borders. Aachen (Alemania). **2019**.
3. F. Sabaté, A. Doménech – Carbó, M.J. Sabater. *Análisis electroquímico de los efectos de transferencia de oxígeno interfaciales en óxido de manganeso (MnO_2) soportado sobre electrodos de oro*. Comunicación oral. SECAT'19. Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Córdoba (España). **2019**.
4. F. Sabaté, J. Navas, M.J. Sabater, A. Corma. *Mecanismo de reacción y evidencias de un efecto sinérgico en la reacción de lactonización de alquenos catalizada por Cu/MnO_x* . Comunicación oral. 1st ITQ Winter Meeting. València (España). **2018**.
5. F. Sabaté, J. Navas, M.J. Sabater, A. Corma. *Síntesis de γ - lactonas mediante ciclación [3+2] oxidativa de alquenos catalizada por $Cu - MnO_x$: aspectos mecanísticos*. Póster. XXVI Congreso Ibero – Americano de Catálise. Coimbra (Portugal). **2018**.

6. F. Sabaté, J. Navas, M.J. Sabater, A. Corma. *Mecanismo de reacción y evidencias de un efecto sinérgico Cu – Mn en la reacción de lactonización de alquenos catalizada por Cu/MnO_x*. Comunicación Oral. II Encuentro Jóvenes Investigadores de la SECAT. València (España). **2018**.

7. F. Sabaté, J. Navas, M.J. Sabater, A. Corma. *Synthesis of γ -lactones via carboesterification using copper–manganese heterogeneous catalysts*. Póster. SECAT'17. Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Oviedo (España). **2017**.

