

Los clústeres metálicos subnanométricos están compuestos por unos pocos átomos que exhiben propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas diferentes de sus agregados y de las nanopartículas. Esto está asociado con la accesibilidad de los átomos con baja coordinación y con una estructura electrónica similar a las moléculas, con niveles discretos de energía y orbitales localizados. Las propiedades catalíticas de los clústeres metálicos dependen fuertemente de su tamaño y forma, además se pueden alterar por las interacciones con ligandos protectores o cuando se estabilizan en soportes inorgánicos. Entender la naturaleza y la importancia de estas modificaciones es vital para conseguir un ajuste preciso de su rendimiento catalítico.

En esta tesis se investigó el comportamiento catalítico de clústeres subnanométricos de cobre en la reacción de metano a metanol (MTM) soportados en zeolitas y zeotipos usando como oxidante  $O_2$  y sin la intervención de moléculas de agua en todo momento.

En el capítulo 1 se desarrollaron los fundamentos de la catálisis heterogénea, las zeolitas y los clústeres metálicos para explicar las razones y las motivaciones detrás de este estudio.

A continuación, en el capítulo 2, se explicaron en detalle los conceptos de química computacional que se han usado a lo largo de esta tesis doctoral, desde el desarrollo de los modelos teóricos como Hartree-Fock pasando por las bases de la “teoría del funcional de densidad” (DFT), los funcionales de intercambio-correlación, el concepto de superficie de energía potencial (PES) y el uso del programa VASP para predecir las características de un material en un entorno químico concreto.

Para empezar, la investigación se llevó a cabo en clústeres aislados de  $Cu_5$  y  $Cu_7$  para descubrir los principales caminos de reacción y para identificar los principales problemas que pueden ocurrir en cada etapa de la reacción. Se encontró que la reacción transcurre eficientemente a través de un mecanismo Eley-Rideal cuando existen átomos de O bicoordinados estabilizados en las aristas de los clústeres, conduciendo a menores barreras de activación. Sin embargo, la adsorción del grupo metilo y la formación de grupos metoxilo en los clústeres es inevitable, lo que supone un importante obstáculo para el proceso. Además, se realizaron simulaciones de sobreoxidación en los clústeres de  $Cu_5$  y  $Cu_7$  demostrando que mayores cantidades de  $O_2$  no son perjudiciales en el proceso, ya que permiten una mayor disponibilidad de centros activos y superficies de spin para producir de forma efectiva metanol gracias a su resistencia natural a la oxidación.

A continuación, se seleccionó el modelo de zeolita SSZ-13 para soportar los clústeres de cobre y explorar si las tendencias observadas en fase gas son significativamente distintas cuando los clústeres se encuentran confinados en las cavidades de una zeolita con cantidades variables de Al y si este sistema catalítico puede paliar los problemas relacionados con los caminos secundarios y la adsorción indeseada de los grupos metilo. Las simulaciones en la disociación de  $O_2$  arrojaron un incremento en la carga total positiva de los clústeres  $Cu_n$  conforme al número de átomos de Al en la matriz zeolítica y que una mayor concentración de densidad de carga sobre los átomos de O facilita este paso. Asimismo, se probó que los clústeres  $Cu_n$  soportados son capaces de restringir la sobreoxidación en presencia de nuevas moléculas de  $O_2$ , evitando así la formación de especies  $Cu_n-4O$ , lo cual puede aprovecharse para estabilizar un sistema catalítico bajo condiciones oxidantes a la vez que se mantiene un estado de oxidación metálico.

Para estudiar la activación de  $\text{CH}_4$ , solo el escenario más común fue contemplado, cuando la zeolita tiene en su matriz 2 átomos de Al por celda unidad. El mecanismo de reacción descubierto es análogo al encontrado en fase gas, con energías de activación de Gibbs menores a  $115 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  siendo similares a las reportadas experimentalmente para las zeolitas de Cu intercambiado junto a una importancia considerable de los estados mayores de spin, que mejoran el paso de transferencia de H desde el metano al O bicoordinado estabilizado en el clúster, ya que solo el estado de spin cuadruplete permite una abstracción efectiva del H en condiciones más oxidantes con presencia de especies  $\text{Cu}_n\text{-3O}$ . Se encontraron diferencias significativas entre el  $\text{Cu}_5$  y el  $\text{Cu}_7$ . El  $\text{Cu}_5$  es capaz de transformar metano en metanol a la vez que evita la generación de especies  $\text{CH}_2$  y la bicoordinación de los grupos metilo en contraposición al  $\text{Cu}_7$ , el cual ofrece una alternativa peor en casi todos los aspectos. Además, los clústeres de  $\text{Cu}_5$  abren la posibilidad de producir nuevos productos como el formaldehído o el DME cuando se generan especies metoxilo en el clúster, aportando valor añadido al proceso.

Por último, se estudiaron sistemas análogos a la SSZ-13 como SAPO-34 y MeAPO-34 para descubrir sistemas zeotipo con elementos metálicos que promuevan mejores propiedades catalíticas y unos mecanismos de reacción óptimos y dirigidos a la producción de metanol. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el modelo SSZ-13, en esta ocasión solo se exploró la reactividad del  $\text{Cu}_5$ . Seis elementos fueron seleccionados atendiendo a su posición en la tabla periódica y se introdujeron en huecos equivalentes a los átomos de Al en el modelo de chabazita:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Sn}^{4+}$ . Estos sistemas zeotipo se rigen por los mismos principios que el modelo SSZ-13, obteniendo tendencias muy similares en la carga total positiva de los cobres y en la densidad electrónica localizada en los átomos de O, las cuales varían dependiendo del metal seleccionado. No obstante, se obtuvieron mejoras en las barreras energéticas de activación para la disociación de  $\text{O}_2$  excepto para los casos del Si y el Mg, con valores oscilando entre los 34 y los  $111 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

El mecanismo de reacción descubierto en estos sistemas es similar a los casos anteriores, un mecanismo Eley-Rideal que no puede evitar la adsorción de grupos metilo; pero lo más destacable de estos resultados fue encontrar dos candidatos capaces de realizar de forma más óptima la reacción MTM en comparación con el modelo SSZ-13 en el primer ciclo de reacción: SAPO-34 y TiAPO-34, con perfiles energéticos de Gibbs por debajo de los  $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . De hecho, el TiAPO-34 resultó el sistema más prometedor, ya que consigue estos resultados a pesar de formar un grupo metilo bicoordinado al clúster y posee la particularidad de tener la menor energía de desorción de metanol encontrada en esta tesis doctoral,  $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Para explorar en mayor profundidad el sistema TiAPO-34, se realizaron simulaciones en las que se añadía nuevas moléculas de  $\text{O}_2$  al sistema catalítico, confirmando que el catalizador evita la producción de especies  $\text{Cu}_5\text{-4O}$  al igual que en el modelo de SSZ-13. La especie  $\text{Cu}_5\text{-3O}$  resultante de estas simulaciones es bastante parecida geométricamente a la encontrada en la SSZ-13, mejorando las energías relativas de Gibbs, pero en contraste con el modelo zeolítico, la reacción en el sistema TiAPO-34 transcurre a través del estado doblete.

En conclusión, los hallazgos recopilados en esta tesis doctoral permitirán abrir una nueva manera de diseñar materiales catalíticos basados en su habilidad para estabilizar especies radicalarias a la vez que se cumple con los objetivos establecidos por la química verde.