
Resumen

Dado su tamaño subnanométrico, los *clusters* metálicos están regidos por el confinamiento cuántico, lo que les hace más “moleculares” y menos “metálicos”. En consecuencia, manifiestan propiedades que difieren con respecto a las de partículas más grandes del mismo elemento, y que a menudo son ventajosas para la catálisis de reacciones específicas. Además, su menor tamaño los hace más económicos, con una mayor superficie expuesta. Todo ello hace que los *clusters* sean opciones muy interesantes en catálisis, y su estudio, síntesis y aplicación ha crecido continuamente desde su descubrimiento en los años 90.

Esta tesis se ha centrado principalmente en el cobre, del que se presenta, en primer lugar, un estudio fundamental sobre la disociación de oxígeno por *clusters* de diferentes tamaños. Se encontró que la morfología del *cluster* determina su reactividad para la disociación de O₂, ya que los *clusters* 3D son capaces de adsorber la molécula en los modos de adsorción *h111* y *h100*, altamente activados, mientras que los *clusters* planos estabilizan el O₂ en modos *bridge* (puente), menos activados. Dado que los *clusters* evolucionan de 2D a 3D con el aumento de la atomicidad, sólo los *clusters* más pequeños son inactivos para la disociación de O₂. Ciertamente, los resultados experimentales confirman que los *clusters* de Cu₅ son más resistentes a la oxidación y más fácilmente reducibles que los *clusters* de Cu₈ o Cu₁₃.

Teniendo en cuenta esa conclusión, se pasó a estudiar la catálisis de la oxidación de CO por *clusters* planos y 3D de Cu₅ y por *clusters* de Cu₈. Se encuentran mecanismos de reacción de barreras bajas y parecidas para los tres, pero para los *clusters* 3D el paso determinante de la velocidad de reacción es el último paso de O + CO, mientras que para los *clusters* planos de Cu₅ es la formación del intermedio OOCO, que tiene lugar debido a la dificultad de romper el enlace O-O directamente.

Viendo esta diferencia en el mecanismo de reacción, se decidió estudiar la reacción de epoxidación de propeno en *clusters* planos y 3D de Cu₅, concluyendo que el primer paso que lleva al OMC, determinante para la selectividad de la reacción, está favorecido respecto a la reacción que lleva al alilo no deseado en los *clusters* planos de Cu₅. Los *clusters* 3D de Cu₅ funcionarían peor porque la adsorción de O₂ en modo *h111* es suficiente para favorecer la formación del alilo. Una vez que el O₂ es disociado, la reacción al alilo es predominante. Sin embargo, también se encuentra que los átomos de O bicoordinados en *clusters* planos de Cu₅ aún favorecen la reacción al OMC, para la que el paso directo tipo ER es también posible energéticamente. Además, las reacciones secundarias hacia PA o AC siempre presentan barreras más altas. Como resultado, los *clusters* planos de Cu₅ son candidatos prometedores para catalizar la epoxidación de propeno con una buena selectividad al PO.

Puesto que soportar los *clusters* es necesario para su aplicación pero puede producir un material con propiedades distintas, se estudió ahora *clusters* de Cu_n ($n=5, 8, 13$) soportados en láminas de grafeno y en la superficie de la ceria ($\text{CeO}_2(111)$). La interacción de los *clusters* de cobre con el grafeno o N-grafeno limpios es débil, mientras que con los defectos (vacante de C y sitio con tres N piridínicos) y la ceria es mucho más fuerte. Las láminas de grafeno facilitan la deformación de los *clusters* cuando se adsorbe una molécula como el O_2 (se observan interconversiones de los isómeros plano y 3D durante los cálculos, reflejando su fluxionalidad), mientras que la fuerza de las interacciones Cu-O en la ceria impiden estas deformaciones.

A pesar de ello, las conclusiones a las que se llega con N-grafeno sobre la disociación de O_2 por *clusters* de Cu_5 son muy similares a los resultados de fase gas, esto es, se favorecen los *clusters* planos que adsorben O_2 en modos *bridge* y por lo tanto lo activan menos para su disociación. En la ceria, el *cluster* plano se adsorbe paralelo a la superficie, interactuando con los cinco átomos de cobre, y el 3D rompe uno de sus enlaces Cu-Cu para que cuatro de sus átomos pueda interactuar con la superficie. En consecuencia, el *cluster* plano ahora adsorbe el O_2 preferentemente en modos *h111* altamente activados, mientras que el 3D estabiliza modos *bridge*, y se obtienen resultados contrarios a los del N-grafeno y fase gas: los *clusters* 3D son más resistentes a la oxidación que los planos.

Finalmente, se presentan también otros dos estudios más específicos. En el primero se concluye que la reacción de Heck es catalizada selectivamente por *clusters* de Pd y también de Pt de menos de 5 átomos. Los estudios experimental y computacional combinados muestran que la adición oxidativa no limita el acoplamiento de Heck (ni otras reacciones de acoplamiento cruzado (*cross-coupling*)), ni en *clusters* ni en átomos de Pt o Pd, trasladando el paso determinante de la velocidad de reacción a uno en el que la base participa. Ciertamente, los cálculos computacionales indican que un equilibrio adecuado entre la fuerza de adsorción de la base y su facilidad para llevar a cabo el paso de eliminación reductiva es clave para catalizar la reacción de Heck.

En el segundo, se muestra que la reacción $\text{CO} + \text{NO}$ para producir CO_2 y N_2 puede darse en *clusters* de Pt a baja temperatura. Los cálculos DFT muestran que los átomos, los *clusters* demasiado pequeños y las nanopartículas demasiado no pueden disociar el NO ni monomolecularmente ni por reacción con CO, mientras que los *clusters* de tamaño mediano pueden, y lo hacen preferentemente siguiendo el camino monomolecular. Además, para los *clusters* activos de tamaño medio se encuentra que el paso determinante de la velocidad de reacción para la reacción de $\text{CO} + \text{NO}$ es la formación de N_2 a través de la recombinación de los átomos de N^* adsorbidos, producidos en la disociación de NO, y que la formación de N_2O y su reacción con CO es competitiva y podría contribuir a la reacción global.