

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 139

| | | |
|---------------|---|-----|
| 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 |

