

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, microscopia 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⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ y Ru³⁺) 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= Co²⁺, Ni²⁺ y Cu²⁺) 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 [Ru(x%)] – K – OMS2, 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 [Ru(2%)]-K – OMS2 se ha podido estudiar por EPR confirmando la formación de especies paramagnéticas de Mn²⁺ y Ru⁴⁺ en el transcurso de la misma.

