

Resumen en castellano de la Tesis Doctoral - From Quantum Mechanics to Catalysis: Studies on the Oxidation of Alkanes by Gold and Metal Oxides.

Tirso López-Ausens

El presente trabajo se centra en el estudio y desarrollo de catalizadores heterogéneos para la desperoxidación de ciclohexil hidroperóxido y la oxidación de ciclohexano, basados en óxidos metálicos y nanopartículas de *Au*. Para lograr tal objetivo se ha usado un enfoque multidisciplinar, que combina química teórica y estudios cinéticos, a la vez que síntesis y caracterización de materiales.

El candidato inicial para llevar a cabo el proceso consiste en partículas de *Au* soportadas. El camino a seguir pasa primero por modelizar el mecanismo de descomposición de ciclohexil hidroperóxido y oxidación de ciclohexano mediante cálculos teóricos, y utilizar el conocimiento generado por este estudio para dictar la síntesis de catalizadores heterogéneos, comprobando y optimizando posteriormente su actividad de forma experimental. Sin embargo, como será visto a lo largo de este trabajo, algunos óxidos metálicos dejan de lado su papel como mero soporte físico para las partículas de *Au* y son activos por sí mismos. Tal hecho será estudiado tanto teórica como experimentalmente.

Cada capítulo tiene un objetivo específico, y es a su vez una parte del objetivo global de esta investigación:

- El capítulo uno provee al lector de una breve introducción a los temas sobre los que yace este trabajo: oxidación de ciclohexano, catálisis heterogénea y catálisis mediante *Au* y óxidos metálicos.
- El capítulo dos expone de una forma breve y concisa los objetivos de esta investigación, formulando la hipótesis de partida y los correspondientes experimentos para su validación.
- El capítulo tres describe la metodología utilizada junto a una explicación de los fundamentos en los que se basa cada técnica.
- El capítulo cuatro es el primer capítulo que discute los resultados obtenidos en esta investigación. Se trata de un estudio usando la teoría del funcional de densidad para investigar el mecanismo de reacción del proceso sobre diferentes modelos teóricos de *Au*, con el objetivo de comprender la influencia de diversos factores en la actividad catalítica, tales como el tamaño

de partícula, la coordinación de los átomos de *Au* y la presencia de especies adicionales como átomos de *O* y agua.

- El capítulo cinco hace uso de los resultados obtenidos en el estudio anterior, y los utiliza para dirigir la síntesis de nanopartículas soportadas de *Au*. Se trata de un estudio experimental en el que se investigan diversos factores que pueden afectar a su actividad catalítica. Este estudio se combina a su vez con uno de tipo teórico en el que se tiene en cuenta la influencia del soporte en la actividad catalítica de las partículas de *Au*.
- El capítulo seis se basa en uno de los resultados obtenidos en el capítulo cinco. Uno de los soportes utilizados para anclar las partículas de *Au* resulta de por sí activo: el CeO_2 . Su notable actividad para catalizar este proceso exige un estudio en mayor profundidad, el cual se lleva a cabo en este capítulo. Parámetros como el tamaño de partícula, la morfología de superficie y el dopaje entre otros se investigan en este punto.
- El capítulo siete sigue la estela del trabajo anterior sobre CeO_2 , pero ahora desde el punto de vista de la química teórica. Presenta primero un estudio sistemático de parámetros relacionados con la mecánica cuántica que afectan al CeO_2 , con el objetivo de alcanzar una descripción satisfactoria de los modelos teóricos para este óxido. Tras esto, se lleva a cabo un estudio del mecanismo de reacción en dichos modelos de CeO_2 , a fin de comprender el origen de su actividad catalítica. Finalmente, un estudio de espectroscopía infrarroja confirma que el mecanismo de descomposición de ciclohexil hidroperóxido y oxidación de ciclohexano catalizado por CeO_2 es de tipo Mars-van-Krevelen.
- El capítulo ocho presenta de forma estructurada y concisa todas las conclusiones que se han sacado a raíz de los resultados obtenidos. Aún a pesar de que cada capítulo presenta sus correspondientes conclusiones al final, aquí se presentan de una forma agrupada a comodidad del lector, para que pueda obtener de forma ágil una visión global de los resultados de esta investigación.

Los resultados de este trabajo contribuyen a expandir el conocimiento actual sobre catálisis heterogénea para la oxidación de ciclohexano, una de las reacciones químicas industriales más importantes a nivel mundial, y la cual continúa siendo un desafío. Aún a pesar de que el objetivo central es desarrollar un catalizador eficiente para dicho proceso, este trabajo es una muestra de la simbiosis que se puede dar entre los métodos computacionales y la química experimental, y como los primeros son capaces de guiar la síntesis de materiales nuevos a la vez que ayudan a entender el mecanismo de reacciones químicas a nivel atómico.