



Universitat Autònoma de Barcelona

**ADVERTIMENT.** L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  [http://cat.creativecommons.org/?page\\_id=184](http://cat.creativecommons.org/?page_id=184)

**ADVERTENCIA.** El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

**WARNING.** The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>



# **Complejos Mononucleares de Rutenio para Transformaciones Oxidativas Sostenibles**

**Rosa Maria González Gil**

Tesi Doctoral

Programa de Doctorat en Química

Dr. Lluís Escriche Martínez

Dr. Jordi García-Antón Aviñó

Dr. Xavier Sala Román

Departament de Química

Facultat de Ciències

**2019**



Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctora en Química per Rosa Maria González Gil

Rosa Maria González Gil

Vist i plau,

Prof. Dr. Lluís Escriche Martínez

Departament de Química  
Facultat de Ciències  
Universitat Autònoma de Barcelona

Dr. Jordi García-Antón Aviñó

Departament de Química  
Facultat de Ciències  
Universitat Autònoma de Barcelona

Dr. Xavier Sala Román

Departament de Química  
Facultat de Ciències  
Universitat Autònoma de Barcelona

Bellaterra, 20 de Juny de 2019



**A Dani,  
y a mis dos soles,  
Gerard y Gemma**



## Agradecimientos

Después de casi 6 años de tesis y unos 8 desde que entré en Seloxcat, cierro esta etapa tan importante para mí. Digo adiós al grupo que ha sido como una segunda casa. Ha sido un camino largo, lleno de experiencias y de altibajos, que no habría sido posible sin el apoyo brindado por personas que me gustaría agradecer en este apartado.

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de tesis, Lluís, Jordi y Xavi. Sin vuestro apoyo esto no habría sido posible. Muchas gracias por creer en mí y estar ahí para mí cuando más os he necesitado, de verdad. Lluís, por el tiempo dedicado y por tus consejos. Jordi, gracias por escucharme siempre y por los momentos tan divertidos en el rato del café, y Xavi, gracias por tus ánimos a me superara día a día, a tus consejos y guía, y, en definitiva, por la oportunidad brindada.

En segundo lugar, me gustaría agradecer a todos los equipos de la UAB que de manera más directa o indirecta han contribuido en este trabajo, como lo son el Servei d'Anàlisi Química, con Alba y Óscar, o el Servei de Resonància Magnètica Nuclear, con Pau, Miriam y Eva.

Como no, agradecer a mis compañeros de laboratorio. Desde que entré en el grupo hasta ahora, muchos se han ido y otros han ido llegando, por lo que el grupo ha ido variando bastante. En primer lugar, me gustaría empezar por Joan y Laia, que me ayudaron en mis inicios. Después, a Hai-Jie, a Lluís, a Javi, a Marcos y a Jonathan. Por todos esos ratos juntos tan estupendos, las risas, las bromas y los bailes en el laboratorio al son de la "baina loca". También agradecer a Jordi C., Elena, Laura y Bing, y más recientemente y en especial, a Nacho, Laia y Nuria. Estos últimos años con vosotros han sido geniales, sois unas grandes personas y me encanta haberos conocido. Nuria, ya sabes, cuida del castillo por mí, y sigue siendo tan buena persona como eres; Laia, mi Zipi-Zape, sigue adelante y comételes a todos, y Nacho, sigue siendo tan autentico.

También me gustaría agradecer a mis compañeros de la Planta de Inorgánica, en especial al Grupo Bayón, especialmente a Dani P., Joao, Meche y Dani H. Gracias chicos por los momentos a la hora de comer en la Cívica, por los cafés y por el tráfico de reactivos y acetona.



Durante este camino, también he conocido a una persona muy importante para mí por su amistad. Alba, mi rubiales, gracias por TODO. Gracias por empezar a hablarme preguntando por vestidos, por ponerle el nombre a mi niño, por todos esos momentos y confidencias, las llamadas, por estar ahí apoyándome en todo, aún incluso con los Alpes de por medio, por tu optimismo y porque, en fin, estas como una cabra. No cambies nunca!

Tampoco me olvido de mi actual grupo en Leitat. Aún que ellos no han estado involucrados en la tesis, si que han estado conmigo en este último año. Muchas gracias chic@s por vuestro ánimo: Aldo, Sonia, Carles, Sergio, Arantxa, Carolina, María U y Sandra.

Finalmente, me gustaría agradecer a mi familia, porque sin ellos no habría llegado hasta aquí. Gracias a mis padres por inculcarme que la educación es una inversión en sí mismo y animarme siempre a hacer lo que querido, y a mi hermano por su apoyo. Pero, sobre todo, gracias a Dani, mi marido, por estar siempre ahí para mi y apoyarme siempre en alcanzar mis sueños, por aguantarme, por quererme y por cuidarme en todo este proceso. Te quiero!

Finalmente, agradecer a la Universitat Autònoma de Barcelona por la Beca Predoctoral PIF, que ha permitido la realización de esta tesis doctoral. El trabajo realizado durante esta tesis doctoral ha sido posible gracias a la financiación de:

Ministerio de Economía y Competitividad. Secretaría de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación, a través de los proyectos: CTQ2011-26440 y MINECO/FEDER CTQ2015-64261-R.



UNIÓN EUROPEA  
Fondo Europeo de  
Desarrollo Regional (FEDER)  
*Una manera de hacer Europa*



## ABSTRACTS VISUALES

---

---

### CAPÍTULO 1. Introducción General



*Introducción sobre la química del Rutenio y sus complejos moleculares, así como de los métodos de inmovilización sobre diferentes superficies de dichos complejos. Además, también se incluye una pequeña introducción a las reacciones de oxidación de interés para esta tesis doctoral catalizadas por complejos mononucleares de rutenio: la epoxidación de alquenos y la oxidación catalítica del agua.*

---

---

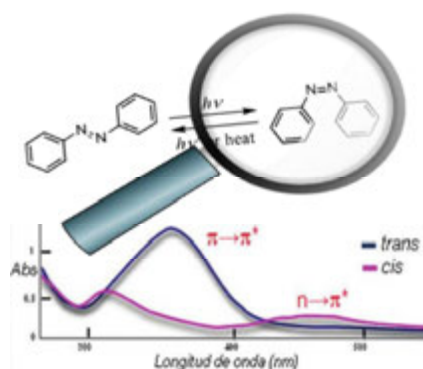
### CAPÍTULO 2. Objetivos Generales



---

---

### CAPÍTULO 3. Terpiridinas funcionalizadas para la preparación de catalizadores híbridos. Síntesis y caracterización.



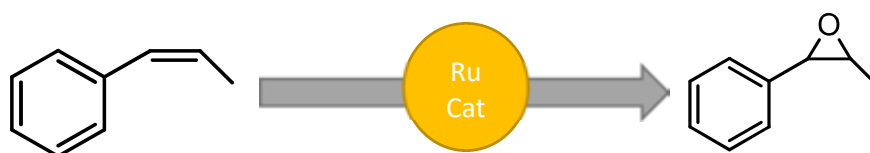
*En este capítulo, se introduce sobre el uso de las terpiridinas y sus posibilidades sintéticas como ligando para la síntesis de complejos moleculares, además de la síntesis y caracterización de una nueva familia de terpiridinas funcionalizadas con diferente grupo de anclaje, longitud, y propiedades electrónicas. Una parte de ellas, constan de grupo azobenceno en su estructura les confiere además propiedades de foto-interruptor gracias a la isomería cis/trans. Los seis nuevos ligandos se utilizan en los siguientes capítulos de esta tesis doctoral para la síntesis e inmovilización de complejos moleculares de rutenio.*

---

---

## CAPÍTULO 4. Complejos Mononucleares de Rutenio Funcionalizados. Epoxidación catalítica de alquenos.

*Síntesis y caracterización de una nueva familia de complejos mononucleares de rutenio, utilizando las terpiridinas funcionalizadas en el capítulo anterior. La habilidad cis/trans de los nuevos complejos se ha estudiado por Resonancia Magnética Nuclear y UV-Vis. Finalmente, los nuevos compuestos se han evaluado como catalizadores en la epoxidación catalítica de olefinas, concretamente, el cis-beta-metilestireno.*

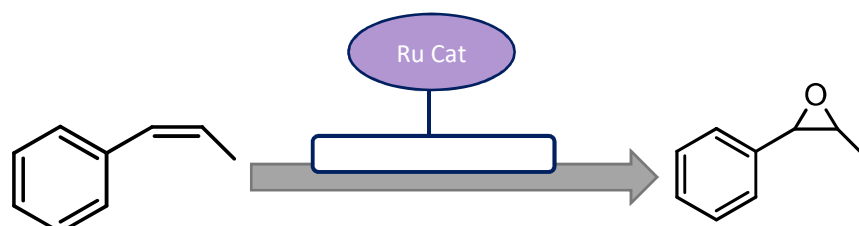


---

---

## CAPÍTULO 5. Heterogeneización de Complejos Funcionalizados de Rutenio y su Aplicación en la Epoxidación Catalítica de Alquenos

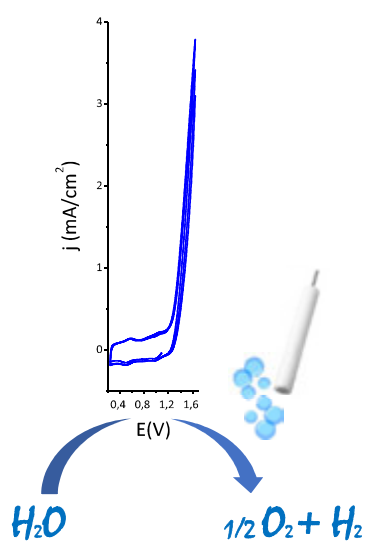
*En este capítulo se presentan nuevos materiales híbridos, sintetizados a partir de la funcionalización de las superficies dos tipos de soportes: CNT o TiO<sub>2</sub>, mediante la formación de un enlace covalente entre el complejo molecular y la superficie. En ambos casos, se han determinado sus características estructurales y sus propiedades electrónicas a partir de las técnicas espectroscópicas y electroquímicas habituales. Finalmente, una vez heterogeneizados, se han realizado los mismos estudios que en el capítulo anterior: actividad catalítica versus epoxidación del cis- $\beta$ -metilestireno, y estudios de la foto-isomerización.*



---

---

## CAPÍTULO 6. Complejos mononucleares de Ru funcionalizados con ácidos carboxílicos para la catálisis oxidativa del agua



*El último capítulo presenta la utilización de los compuestos de Ru sintetizados anteriormente como catalizadores en la oxidación catalítica del agua, tanto en forma molecular, como anclada a CNT o TiO<sub>2</sub>. También, se ha sintetizado un nuevo compuesto de Ru con terpiridinas, basado en el complejo molecular más activo hasta la fecha. Finalmente, se ha anclado y se ha probado su eficacia electroquímicamente en la oxidación catalítica del agua.*

---

---

## CAPÍTULO 7. Conclusiones Generales



## GLOSARIO DE TÉRMINOS Y ABREVIACIONES

1D	Monodimensional
2D	Bidimensional
$\Delta E$	Separación entre pico anódico y catódico
ACN	Acetonitrilo
azo	Azobenceno
bpy	2,2'-bipiridina
CAN	Nitrato de Cerio Amónico
COSY	Espectroscopia de Correlación
CPE	Electrólisis con potencial controlado
CV	Voltamperometría Cíclica
d	Doblete
dd	Doblete de dobletes
$\delta$	Desplazamiento químico
DCM	Diclorometano
dmsO	Dimetilsulfóxido
DPV	Voltamperometría Diferencial de Pulsos
$E$	Potencial
EC	Electrodo de Carbono
$\epsilon$	Coefficiente de Extinción
$E_{1/2}$	Potencial de Onda Media
$E_{p,a}$	Potencial de pico anódico
$E_{p,c}$	Potencial de pico catódico
EtOH	Etanol
ESI-MS	Espectroscopía de Masas por Ionización por Electro spray
FE	Eficiencia Faradaica
FOWA	<i>Foot of the Wave Analysis</i>
H <sub>2</sub> bda	Ácido [2,2'-bipiridina]-6,6'-dicarboxílico
H <sub>2</sub> tda	Ácido [2,2'-terpiridina]-6,6'-dicarboxílico
HER	Reacción de Evolución de Hidrógeno
HEC	Catalizador de Evolución de Hidrógeno
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple-Bond Correlation</i>
$h\nu$	Luz
J	Constante de acoplamiento
$\lambda$	Longitud de onda
M	Molar
I <sub>2</sub> M	Mecanismo de interacción intramolecular
$i$	Corriente (intensidad)
$j$	Densidad de corriente
m	Multiplete
MeOH	Metanol
m/z	Ratio Masa/Carga
MLCT	Transferencia de Carga Metal-Ligando
MS	Espectrometría de Masas

mV	Milivoltios
NADPH	Nicotinamida Adenina Dinucleotido fosfato
NBS	n-bromosuccinimida
$\eta$	Sobrepotencial
NHE	Electrodo Normal de Hidrogeno
NPs	Nanopartículas
OEC	Centro de Evolución de Oxígeno
OXONE	Peroximonosulfato potásico
PCET	Transferencia Acoplada de Protón Electrón
PEC	Celda Fotoelectroquímica
Ph	Fenilo
PSI	Fotosistema I
PSII	Fotosistema II
PT	Transferencia de protón
PV	Fotovoltaica
Py	Piridina
Pydic	Ácido dipicolínico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
S	Superficie del electrodo
s	Singulete
SCE	Electrodo Saturado de Calomeros
t	Triplete
t.a	Temperatura ambiente
TBAP	Tetra(N-butil)amonio hexafluorofosfato
TEA	Trietilamina
Terpy	2,2':6',2''-Terpiridina
THF	Tetrahidrofurano
TOF	<i>Turnover Frequency</i>
TON	<i>Turnover Number</i>
UV-vis	Espectroscopía Ultravioleta-Visible
V	Voltios
$v$	Velocidad de Scan
vs.	versus
WNA	Ataque Nucleófilo del Agua
WO	Oxidación del agua
WOC	Catalizador de la oxidación del agua



## TABLA DE CONTENIDO

Agradecimientos.....	I
Abstracts Visuales.....	III
Glosario de términos y abreviaciones .....	VI
TABLA DE CONTENIDO.....	IX
<b>CAPÍTULO 1</b>	
Introducción General.....	1-44
<b>CAPÍTULO 2</b>	
Objetivos Generales.....	45-48
<b>CAPÍTULO 3</b>	
Terpiridinas funcionalizadas para la preparación de catalizadores híbridos. Síntesis y caracterización.....	49-122
<b>CAPÍTULO 4</b>	
Complejos Mononucleares de Rutenio Funcionalizados. Epoxidación catalítica de alquenos.. ..	123-208
<b>CAPÍTULO 5</b>	
Heterogeneización de Complejos Funcionalizados de Rutenio y su Aplicación en la Epoxidación Catalítica de Alquenos.....	209-250
<b>CAPÍTULO 6</b>	
Complejos mononucleares de Ru funcionalizados con ácidos carboxílicos para la catálisis oxidativa del agua .....	251-304
<b>CAPÍTULO 7</b>	
Conclusiones Generales.....	305-312





# **CAPÍTULO 1**

## *Introducción General*





## **CAPÍTULO 1. Introducción General**

<b>1.1 La química del Rutenio</b> .....	5
1.1.1. Propiedades del rutenio y sus compuestos .....	5
1.1.2. Complejos polipiridínicos de Ru .....	6
1.1.3. Ru <sup>IV</sup> =O como catalizador de reacciones de oxidación.....	8
1.2.4. Catalizadores heterogéneos e híbridos y su aplicación en reacciones oxidativas.....	10
<b>1.2 Métodos de inmovilización de complejos a diferentes soportes</b> .....	11
<b>1.3 Epoxidación catalítica de alquenos</b> .....	14
<b>1.4 La oxidación catalítica del agua (WO)</b> .....	23
<b>1.5 Referencias</b> .....	38



## 1.1 La química del Rutenio

El rutenio (del latín medieval Ruthenia, que significa "Rusia") fue descubierto por Karl Ernst Claus en 1844<sup>1,2</sup> y es el elemento químico con número atómico 44, situado en el grupo 8 de la tabla periódica de los elementos. Este metal de transición perteneciente al grupo del platino, cuyo símbolo es Ru, se encuentra en la corteza de la Tierra en un 0.0000001%. Sin embargo, este elemento genera un gran interés en química por sus excelentes propiedades.

### 1.1.1. Propiedades del rutenio y sus compuestos

El gran interés en este elemento se basa principalmente en que este metal, con configuración electrónica  $[\text{Kr}]4d^75s^1$ , es capaz de adoptar los once estados de oxidación<sup>3</sup> que van desde -2 en la especie  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{-2}$ , hasta +8 en el tetróxido de rutenio  $\text{RuO}_4$ , correspondientes a las configuraciones electrónicas  $d^{10}$  y  $d^0$ , respectivamente.

Si bien no es el único elemento con este comportamiento, el osmio también lo presenta, sí que es característico de él que dichos estados de oxidación sean relativamente estables cinéticamente y que también presente varios pares redox reversibles, lo que confiere a sus compuestos una versatilidad electroquímica muy importante. Es esta versatilidad lo que hace que los complejos de rutenio sean utilizados en campos muy diversos. Los complejos en los que el rutenio se coordina a ligandos que permiten la deslocalización electrónica muestran propiedades específicas en campos como la óptica no lineal,<sup>4-6</sup> los sensores moleculares,<sup>7-9</sup> y el magnetismo.<sup>10</sup> De la misma manera, los complejos de rutenio con ligandos polipiridílicos se utilizan en campos biomédicos o como fotosensores en la conversión de la energía solar.<sup>11,12</sup> Por último, dichos complejos con ligandos N-heterocíclicos, como el imidazol, son utilizados en procesos terapéuticos antitumorales donde se requiere agentes de reconocimiento y rotura del DNA.<sup>13,14</sup>

La facilidad con la que se puede acceder a este amplio abanico de estados de oxidación, sumado a la posibilidad de alcanzar los más elevados a potenciales relativamente bajos, hace que los compuestos de rutenio sean aptos para actuar como agentes catalíticos en reacciones de oxidación tanto de sustratos inorgánicos<sup>15,16</sup> como orgánicos,<sup>17-19</sup> como es el caso de la epoxidación de alquenos.<sup>20</sup>

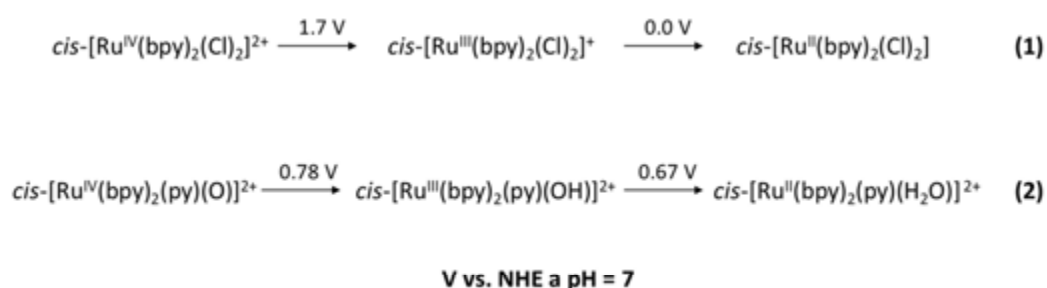


### 1.1.2. Complejos polipiridínicos de Ru

Los ligandos polipiridílicos presentan una elevada capacidad coordinante con el rutenio por su efecto quelato, elevada estabilidad e inercia química. Dichas propiedades se hacen patentes en su resistencia en medios oxidativos, lo que los hace unos buenos candidatos a la hora de obtener complejos capaces de catalizar reacciones de oxidación.<sup>3</sup>

Desde que Frances P. Dwyer, químico australiano, publicara entre 1940 y 1960 una serie de trabajos sobre la síntesis de los complejos polipiridínicos de rutenio,<sup>21</sup> y que ya en los años 80, Thomas. J. Meyer y col. extendieran sus estudios sobre ellos,<sup>18</sup> estos compuestos han generado infinidad de trabajos científicos sobre diferentes aplicaciones. En concreto, los complejos polipiridílicos de rutenio que contienen una molécula de agua directamente unida al centro metálico (los llamados *aquocomplejos* de rutenio) despiertan gran interés ya que facilitan en gran medida la obtención de estados de oxidación elevados a potenciales relativamente bajos.<sup>15</sup>

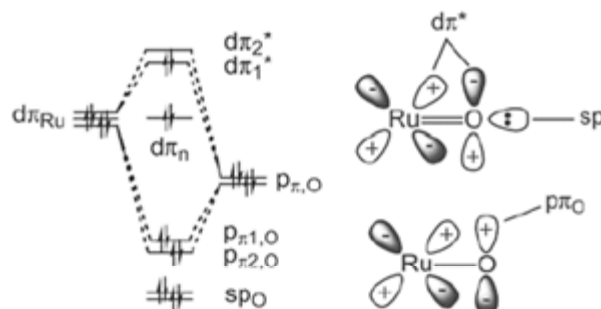
Este efecto se aprecia claramente en la **Figura 1**, donde se muestra el diagrama de Latimer correspondiente a dos complejos polipiridílicos de Ru: el *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] (**1**) que no contiene un ligando *aquo*,<sup>22</sup> y el [Ru(bpy)<sub>2</sub>(py)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**2**) que si contiene un ligando *aquo* directamente unido al centro metálico.<sup>23-25</sup>



**Figura 1:** Diagrama de Latimer de los equilibrios entre las especies monoméricas de rutenio del tipo *aqua* (1) y *cloro* (2).

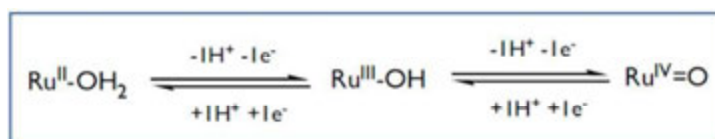
Como se observa, al contener el ligando *aquo*, los potenciales redox Ru(III/II) y Ru(IV/III) son claramente más cercanos entre sí, lo que permite alcanzar y estabilizar el más alto Ru(IV), a potenciales relativamente bajos. Esta estabilización y acercamiento de potenciales está promovida por la pérdida de un protón en cada oxidación, que es igual a la pérdida de una carga positiva, manteniendo así la carga total del complejo. La densidad de carga negativa del ligando se transfiere al centro metálico mediante una donación  $\sigma$  y  $\pi$  desde el grupo oxo al metal deficiente en electrones (**Figura 2**).<sup>26</sup> El orbital LUMO del Ru es  $d\pi^*$  y ofrece la posibilidad de

interacciones con grupos electrodonadores, a la vez que los orbitales  $sp^2$  y  $2p\pi_O$  del ligando oxo lo ofrecen para grupos electronceptores.



**Figura 2:** Representación esquemática del diagrama de energía del orbital  $d\pi^*Ru-2p\pi_O$  de la especie  $Ru^{IV}=O$

La estabilización del Ru(IV) en los aquocomplejos de Ru, como se ha mencionado antes, está relacionada con la pérdida acoplada de un protón y un electrón.<sup>27</sup> Este fenómeno, tiene por nombre *Proton Coupled Electron Transfer* (PCET) y se trata de una transferencia electrónica y protónica que ocurre simultáneamente (**Figura 3**).



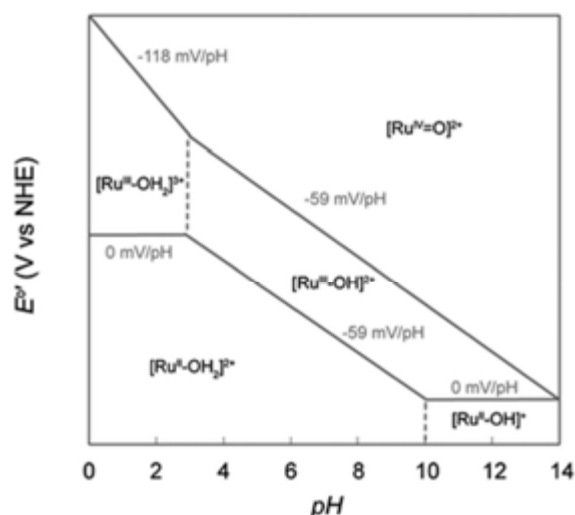
**Figura 3:** Transferencia electrónica y protónica acoplada (PCET) para los sistemas tipo  $Ru^{II}-OH_2/Ru^{IV}=O$

Debido a este fenómeno, los aquocomplejos tienen la peculiaridad de que sus potenciales redox dependen del pH del medio. En las sucesivas oxidaciones del rutenio, el carácter ácido del ligando *aquo* favorece la pérdida de los protones, aumentando este carácter ácido en cada proceso de oxidación. De hecho, la ecuación de Nerst (**Ec.1**) demuestra como este aumento de pH provoca que los potenciales de los pares Ru(III/II) y Ru(IV/III) disminuyan, implicando que una unidad más de pH conlleva una disminución de 59 mV en el potencial de onda media ( $E_{1/2}$ ).

$$E_{1/2} = E^{\circ} - 0.059 \left(\frac{m}{n}\right) \cdot pH \quad \text{Ec. 1}$$

La representación de esta correlación entre el pH y los potenciales de los diferentes procesos redox en los que están involucrados los *aquo/oxo*-complejos de rutenio se da en los llamados diagramas de Pourbaix (**Figura 4**), donde están representadas las diferentes especies en función del pH y del potencial de onda media ( $E_{1/2}$ ).

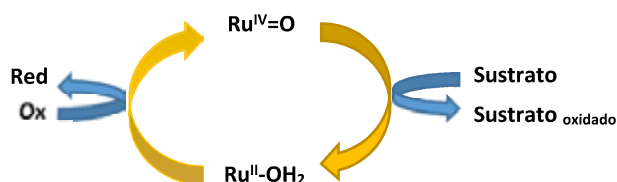




**Figura 4:** Diagrama de Pourbaix de un complejo prototipo de Ru  $[Ru^{II}(bpy)_2(py)(OH_2)]^{2+}$  sintetizado por Curtis y col.<sup>28</sup>

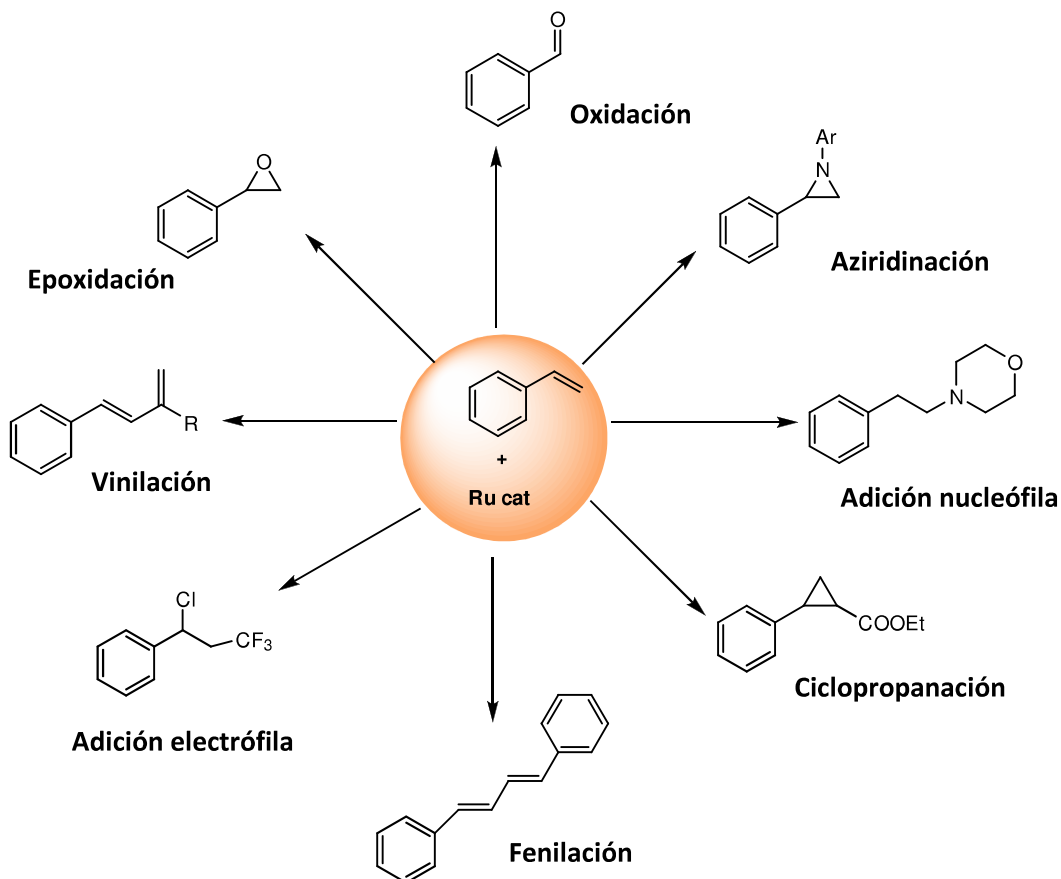
### 1.1.3. $Ru^{IV}=O$ como catalizador de reacciones de oxidación

Los complejos tipo  $Ru^{IV}=O$  son capaces de actuar como catalizadores eficientes en la oxidación de una amplia gama de sustratos orgánicos, dada su accesibilidad a estados de oxidación altos, su capacidad de aceptar dos electrones, evitando así vías de reacción radicalarias, y al carácter robusto de su esfera de coordinación.<sup>29,30</sup> Son las propiedades orbitarias y energéticas de la especie  $Ru^{IV}=O$  las que promueven diferentes mecanismos de reacción, tales como transferencias de electrones en la esfera externa o la PCET explicada anteriormente, ataques a anillos electrófilos,<sup>31,32</sup> transferencias de grupo oxo<sup>33-35</sup> o hidruro<sup>36,37</sup> e inserción de C-H,<sup>38,39</sup> que hacen del  $Ru^{IV}=O$  un catalizador muy versátil para una gran variedad de reacciones oxidativas. En la **Figura 5**, se expone el ciclo catalítico de la oxidación de un sustrato mediante especies  $Ru^{IV}=O$ , en el que la especie activa se genera y se regenera química o electroquímicamente mediante la oxidación de la especie  $Ru^{II}-OH_2$  correspondiente. Para ello, se pueden utilizar una amplia variedad de oxidantes, como el yodosobenceno (PhIO) o el diacetato de yodosobenceno (PhI(OAc)<sub>2</sub>), o N-óxidos de piridina como el N-óxido de N-metilmorfolina (NMO) o el N-óxido de la 2,6-dicloropiridina (Cl<sub>2</sub>PyNO), pero son los más respetuosos con el medio ambiente los que reciben especial atención: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> molecular.



**Figura 5:** Ciclo catalítico esquemático de una oxidación de un sustrato catalizada por una especie  $Ru^{IV}=O$

El efecto de los ligandos coordinados al centro metálico es crucial para determinar el tipo de reacción catalítica, de tal manera que, por modificación de los mismos, las propiedades del catalizador se pueden modular. Por lo tanto, un mismo metal, como el rutenio, es capaz de transformar un mismo sustrato en diferentes productos cambiando los ligandos a su alrededor. Un ejemplo de ello se puede observar en la **Figura 6**, donde para un mismo sustrato, el estireno, se pueden alcanzar diversos productos derivados, únicamente variando el tipo de complejo de rutenio utilizado como catalizador.<sup>40</sup>



**Figura 6:** Transformaciones del estireno, catalizadas por diferentes complejos de rutenio

Concretamente, los complejos de rutenio con ligandos basados en nitrógeno se han investigado intensamente para desarrollar catalizadores para procesos de oxidación orgánica.<sup>41</sup> La utilización de complejos de Ru(II) de terpiridina y/o bipyridina como ligando auxiliar en la oxidación electrocatalítica de compuestos orgánicos fue iniciada por Meyer y col. a principios de la década de 1980.<sup>18</sup> Otros grupos extendieron su uso en varias reacciones, como la epoxidación,<sup>20,42</sup> la sulfoxidación,<sup>43,44</sup> la rotura de enlaces C-C,<sup>45,46</sup> la oxidación de alcoholes<sup>18,37</sup> y éteres,<sup>47</sup> la oxidación de aminas<sup>48,49</sup> o la oxidación catalítica del agua.<sup>15,50-52</sup>

### 1.2.4. Catalizadores heterogéneos e híbridos y su aplicación en reacciones oxidativas

En catálisis homogénea, la recuperación de los catalizadores homogéneos de los medios de reacción suele ser difícil, así como su reutilización, ya que a menudo los catalizadores sufren procesos de desactivación en las operaciones de separación de los productos de reacción, como, por ejemplo, la destilación. Así pues, el uso de catalizadores heterogéneos en reacciones oxidativas se ha ido extendiendo en la última década gracias a sus características: fácil recuperación del catalizador al final de la reacción y, por lo tanto, de su reuso en un nuevo ciclo, y buena estabilidad.<sup>53</sup> En la **Tabla 1** se encuentra una descripción de las principales diferencias entre catálisis homogénea y heterogénea:

**Tabla 1:** Diferencias entre la catálisis homogénea y heterogénea

Propiedad	Catalisis homogénea	Catálisis heterogénea
<b>Forma</b>	Complejos moleculares metálicos	Metales: nanopartículas e óxidos metálicos normalmente soportados
<b>Sitios activos</b>	Todos equivalentes	Variados y poco definidos
<b>Modificación del catalizador</b>	Fácil	Difícil
<b>Fase del catalizador</b>	Reactivos en solución	Reactivos en solución o fase gas
<b>Difusión</b>	Fácil	Lenta
<b>Separación</b>	Problemática	Fácil
<b>Recuperación del catalizador</b>	Difícil y costosa	Fácil y barata
<b>Estabilidad térmica</b>	Mala	Buena
<b>Selectividad</b>	Muy buena – un único centro activo	Generalmente baja – múltiples centros activos
<b>Actividad catalítica</b>	Buena	Variada
<b>Mecanismos de reacción</b>	Muy estudiados	Poco estudiados
<b>Vida del catalizador</b>	Variada, generalmente baja	Larga

Los catalizadores heterogéneos están formados por múltiples sitios activos que pueden actuar de manera diferente, lo que, en general, lleva a bajas selectividades y complica la comprensión del mecanismo de reacción. Además, en este caso, cabe considerar que la difusión de los reactivos hacia el catalizador, la adsorción de los reactivos y la desorción de los productos, son una parte clave y limitante de su actividad catalítica. Es por ello que la inmovilización de catalizadores moleculares en soportes sólidos es hoy en día una de las áreas de en la que se dedica más esfuerzo dentro de la catálisis heterogénea.<sup>54-56</sup> Siguiendo este planteamiento se pretende conservar las mejores propiedades de ambos sistemas: la estructura del catalizador molecular, logrando así un control y comprensión de los sitios activos similar a un sistema homogéneo en lo referente a la actividad y la selectividad, y el aumento de la estabilidad del

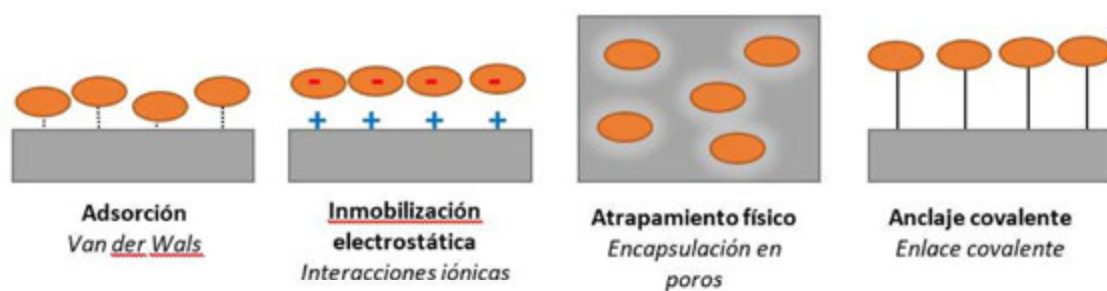
catalizador y la facilidad de su reciclaje, ambas características típicas de un sistema heterogéneo. Se pretende pues lograr una óptima separación, recuperación y reciclabilidad del catalizador sin repercutir en su actividad catalítica.

Las reacciones de oxidación generalmente implican el uso o la formación de complejos de oxo-metales y otros enlaces metal-oxígeno de alto estado de oxidación y mucha capacidad oxidante que, comúnmente, se auto-degradan (auto-oxidan) cuando los complejos se encuentran en disolución. Así, la heterogenización del catalizador es un método idóneo para evitar su desactivación. El rango de catalizadores inmovilizados utilizados para realizar este tipo de reacciones es amplio en la literatura. Desde, por ejemplo, la epoxidación de olefinas con compuestos de manganeso,<sup>57</sup> hierro,<sup>58-60</sup> titanio,<sup>61,62</sup> molibdeno,<sup>63-65</sup> cobalto,<sup>66-69</sup> tungsteno<sup>70,71</sup> o rutenio,<sup>20,72-74</sup> a la oxidación catalítica de alcoholes con compuestos de rutenio<sup>75</sup> o cobre,<sup>76,77</sup> o finalmente, en el caso de la oxidación catalítica del agua, con el uso de compuestos de rutenio,<sup>78,79</sup> cobre<sup>80</sup> e iridio.<sup>81,82</sup>

## 1.2 Métodos de inmovilización de complejos a diferentes soportes

Al elegir un soporte para la inmovilización de un catalizador,<sup>83</sup> se deben tener en cuenta principalmente dos aspectos: el primero, una buena dispersión del compuesto a anclar en toda la superficie del soporte para lograr buenas actividades, por lo que deben existir buenas condiciones de difusión. Por ello, se deben considerar parámetros como la carga superficial, la polaridad y el tamaño de las partículas y poros del material. El segundo aspecto importante es que el sistema debe ser química y físicamente estable en las condiciones de reacción donde se desarrolle la catálisis. Los soportes pueden ser orgánicos<sup>66</sup> (como polímeros con un esqueleto de poliestireno o poliacrilato), inorgánicos<sup>84</sup> (sílice, alúmina, titania, zeolitas, nanopartículas metálicas, etc.) o estructuras porosas metálicas orgánicas, más conocidos como MOFs.<sup>85,86</sup> Los soportes inorgánicos, en comparación con los orgánicos, son química y térmicamente más estables, pudiendo soportar las altas temperaturas generalmente utilizadas en la industria y resistiendo condiciones oxidativas.

Los métodos más comunes utilizados para la inmovilización de catalizadores<sup>56</sup> en la superficie de soportes sólidos son la adsorción, la inmovilización electrostática, el atrapamiento físico y la unión o anclaje covalente (**Figura 6**).



**Figura 6:** Métodos más comunes para la inmovilización de catalizadores

### 1.2.1 Adsorción

La adsorción se establece generalmente por las interacciones de van der Waals entre grupos aromáticos y por enlaces de hidrógeno. Este método es uno de los procedimientos más rentables en coste y tiempo. Sin embargo, el alcance de esta técnica es limitado dado que la superficie de la mayoría de los soportes es polar y que las interacciones de adsorción son bastante débiles, pudiendo llegar a romperse por efecto del solvente o por competencia con otros productos del medio de reacción. La gama de soportes que se pueden utilizar con esta metodología es amplia, e incluye materiales tanto amorfos como cristalinos, como es el caso de la sílice y o las zeolitas.<sup>87</sup>

### 1.2.2 Inmovilización electrostática

La inmovilización por interacciones electrostáticas es una técnica simple y rápida para la preparación de sistemas catalíticos suportados.<sup>88</sup> Sin embargo, esta solución está limitada obviamente a que el catalizador se encuentre cargado para poder inmovilizarse y se deben considerar posibles interacciones entre el soporte y los sustratos u oxidantes iónicos que podrían competir con el catalizador. Los soportes cargados utilizados en este caso son resinas de intercambio iónico, zeolitas, arcillas, etc.

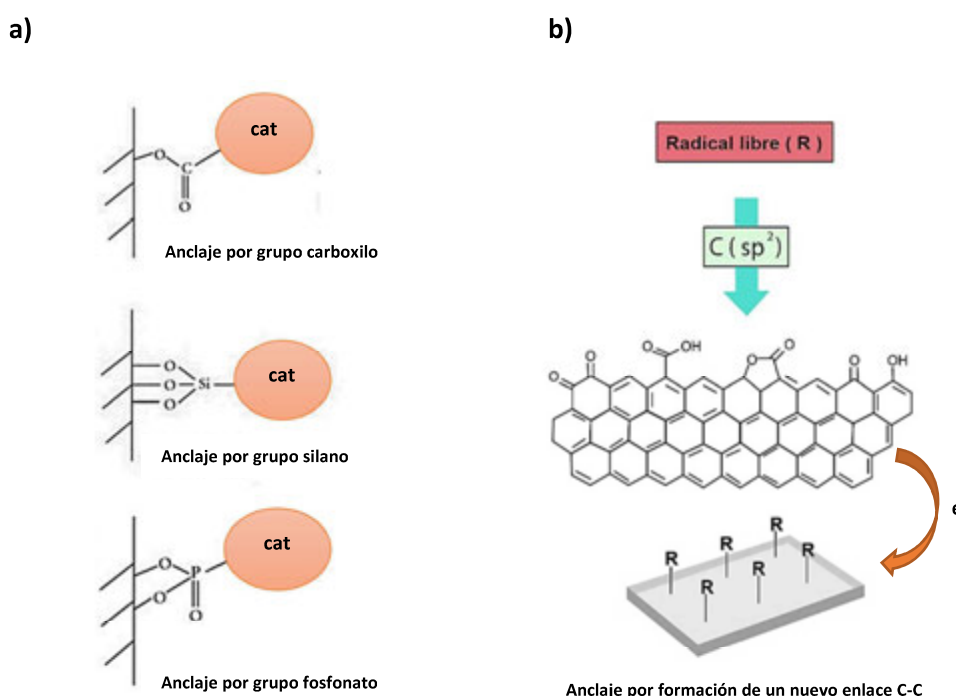
### 1.2.3 Atrapamiento físico

Esta técnica se basa en la encapsulación del catalizador dentro de los poros del soporte. La encapsulación presenta la ventaja de que el catalizador homogéneo no sufre ningún cambio en su estructura y propiedades químicas al ser inmovilizado. Otra ventaja es la imposibilidad de desactivación por oligomerización, ya que cada molécula está encerrada en una jaula bien definida, sin que sea posible la interacción con las moléculas vecinas. El rango de aplicaciones de este método se limita a complejos con un tamaño bien definido y a la difusión del sustrato a través de los poros del material, siendo esta técnica bastante útil para la inmovilización de complejos con ligandos voluminosos como porfirinas, bipyridinas, bases de Schiff tetradentadas,

etc.<sup>57,85</sup> Los soportes utilizados a menudo son cristalinos y contienen jaulas, como zeolitas, sílice mesoporosa o polímeros de coordinación.<sup>86</sup>

### 1.2.4 Anclaje covalente

Este tipo de inmovilización es el que proporciona una interacción más fuerte entre el catalizador y el soporte y, en consecuencia, el que produce los sistemas más estables, y uno de los más extensamente utilizados. En este caso, es necesario que el catalizador se modifique agregando un grupo de enlace que se adhiera o permita el enlace al soporte sólido. Los grupos de enlace más comunes utilizados son organosilanos,<sup>89</sup> de fórmula general  $R_nSiX_{3-n}$  ( $X = Cl, \text{alcoxi}$ ), y ácidos organofosforados que dan como resultado la formación de un enlace M-O-Si o M-O-P por condensación entre el soporte inorgánico (M), comúnmente óxidos metálicos, y el grupo de anclaje. En el caso de un ácido fosfónico, se pueden formar hasta tres enlaces M-O-P con la superficie del óxido metálico.<sup>90</sup> Además de este tipo de enlaces, en esta categoría también se incluyen las metodologías de formación de otros enlaces covalentes, como los C-C formados a partir de la reacción de radicales libres (R) con una superficie de carbono.<sup>91</sup> En la **Figura 7** se detallan ejemplos de estas dos metodologías.



**Figura 7:** a) Tipo de anclajes más comunes para la modificación de superficies con grupos hidroxilo (comúnmente óxidos metálicos); b) Modificación de superficies de carbono por ataque de radicales libres.

### 1.3 Epoxidación catalítica de alquenos

Los complejos de rutenio con ligandos polipiridílicos, como se ha explicado anteriormente, son útiles para la oxidación catalítica de productos orgánicos, con el fin de así obtener reactivos de alto valor añadido útiles para la industria. Una de estas reacciones es la epoxidación de olefinas, una de las materias primas más útiles tanto para la obtención de productos básicos como de productos de química fina.<sup>92</sup>

Debido a la alta reactividad del doble enlace C=C, existe una dificultad inherente en su oxidación selectiva causada por los diferentes modos de oxidación competitivos que pueden darse al mismo tiempo, como, la epoxidación o la oxidación alílica<sup>93,94</sup> y la escisión oxidativa del doble enlace.<sup>95</sup>

La selectividad de la reacción de epoxidación frente a la oxidación alílica depende en gran medida de la naturaleza del alqueno que se utiliza. Por ejemplo, en el caso de la oxidación del ciclohexeno, el enlace C-H alílico se oxida más fácilmente que el enlace C=C y, por lo tanto, presenta una mayor reactividad hacia la oxidación alílica.<sup>96,97</sup> Por otro lado, en otros casos los enlaces C-H alílicos son mucho menos reactivos y la epoxidación se ve favorecida, como en el caso del norborneno.<sup>98-100</sup> En cambio, en el caso de la oxidación de estirenos o estilbenos, es común que puedan tener lugar las reacciones de epoxidación o de escisión del enlace C=C,<sup>95</sup> así como la isomerización alrededor del doble enlace, por lo que es necesario la utilización de un catalizador para así aumentar la selectividad.

Los epóxidos, productos obtenidos de la epoxidación de las olefinas, son éteres cíclicos que forman un anillo de tres miembros con ángulo de 60°, altamente tensionados y, consecuentemente, de alta reactividad (**Figura 8**). Esta alta reactividad característica de estos compuestos los hace muy susceptibles a los ataques nucleófilos y, por tanto, los convierte en un producto de partida versátil para muchas reacciones orgánicas comunes en la industria química.<sup>101</sup>



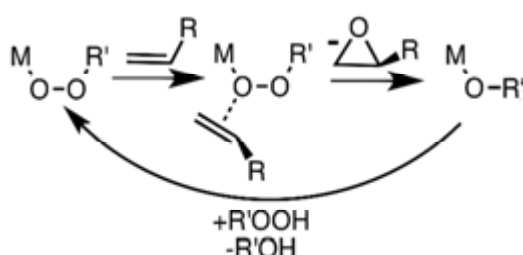
**Figura 8:** Estructura química de un epóxido sustituido

Los épidos se pueden obtener por reacción de alquenos con peroxiácidos<sup>102</sup> ( $\text{RCO}_3\text{H}$ ), donde el peroxiácido reacciona con el alqueno mediante una reacción electrofílica concertada en la que los enlaces se forman y se rompen al mismo tiempo, obteniéndose como productos el epóxido y el ácido carboxílico correspondiente, manteniéndose la estereoquímica designada por el alqueno (**Figura 9**).<sup>103</sup>



**Figura 9:** Reacción concertada entre alquenos y peroxiácidos para la obtención de épidos

El ácido peroxibenzoico ( $\text{PhCO}_3\text{H}$ ) y el ácido m-cloroperoxibenzoico ( $\text{m-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$ , MCPBA) son dos de los reactivos más empleados en reacciones de epoxidación y convierten los alquenos en epóxidos sin la intervención de catalizadores metálicos.<sup>104</sup> Sin embargo, las consideraciones en seguridad, dado que los peróxidos orgánicos son propensos a la descomposición espontánea o incluso a la combustión, y el hecho que muchos de estos reactivos son muchas veces más valiosos que los propios epóxidos, hacen que la búsqueda de catalizadores que eviten su uso se haya multiplicado en las últimas décadas.<sup>105</sup> Además, el uso de catalizadores conlleva una minimización de los residuos generados. Las primeras epoxidaciones catalizadas por metales que se exploraron utilizaron hidropérido de terc-butilo (TBHP) como oxidante por Turner y Lyons.<sup>106</sup> La asociación de TBHP con el metal (M) genera el complejo activo compuesto de una especie peroxo ( $\text{MOOR}$ ), la cual es la encargada de transferir un oxígeno al alqueno, tal y como se muestra en la **Figura 10**.



**Figura 10:** Mecanismo simplificado de la epoxidación de alquenos con agentes peróxido ( $\text{ROOH}$ ) y catalizada por complejos metálicos

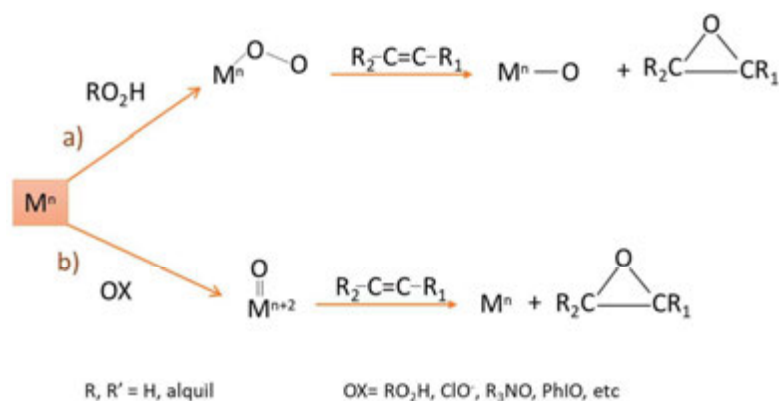


La influencia del catalizador en la reacción es de vital importancia principalmente en la síntesis de epóxidos quirales, ya que es el que proporciona la enantioselectividad.<sup>105</sup> Muchos complejos metálicos son catalizadores activos para esta transformación, siendo los más importantes los de rutenio,<sup>107</sup> vanadio, molibdeno, manganeso o titanio, como es el caso de la epoxidación de Sharpless, en la que se usa un catalizador derivado del titanio,<sup>108,109</sup> o la de Jacobsen, en la que se utiliza un complejo de manganeso con un ligando de tipo salen.<sup>110</sup>

### 1.3.1 Mecanismos de reacción en la transferencia de oxígeno en la epoxidación de alquenos utilizando $Ru^{IV}=O$ como catalizador.

Dada su posición cercana en la tabla periódica al hierro o manganeso y su habilidad de formar una variedad de compuestos con altos estados de oxidación, el rutenio y sus complejos de  $Ru^{IV}=O$  han demostrado actuar como buenos catalizadores de oxidación, siendo también útiles en esta transformación orgánica.<sup>20</sup>

Para proporcionar un punto de vista general para la discusión de la epoxidación catalizada por compuestos de Ru, primero se detallarán los mecanismos de reacción en los procesos de transferencia de oxígeno catalizados por un metal. En general, los sistemas catalíticos que involucran un proceso de transferencia de oxígeno, como es el caso de la epoxidación de olefinas, se dividen en dos categorías mecanísticas principales: la formación de una especie peroxo-metal (**Figura 11a**) o la vía de oxo-metales como oxidante activo (**Figura 11b**).<sup>111,112</sup>

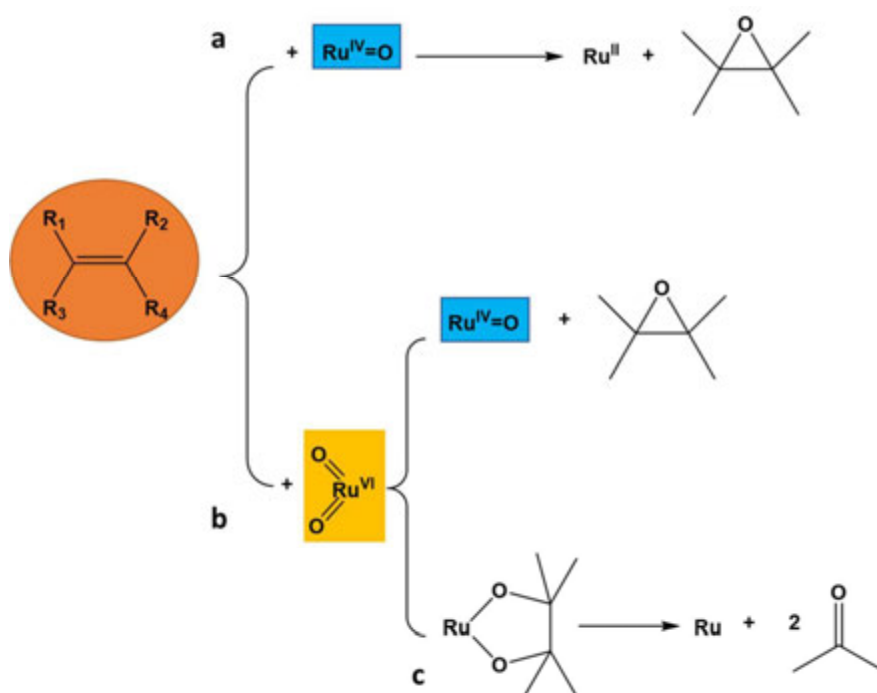


**Figura 11:** a) mecanismo tipo peroxo-metálico y b) mecanismo oxo-metálico en la epoxidación de olefinas

El mecanismo basado en la formación de una especie activa peroxo-metal se observa generalmente con elementos de transición de los primeros grupos de transición, los cuales forman complejos de tipo peroxo-metal con un alto grado de oxidación: Mo, W, V, Ti, etc. Como ejemplos de este tipo de sistemas se encuentra el método de epoxidación asimétrica de

Sharpless. Por otro lado, la catálisis mediante elementos de transición de grupos posteriores (Ru, Os), o de la primera serie (Cr, Mn, Fe) implican la intermediación de especies de tipo oxo-metal de alta valencia, formadas a partir de la reacción del catalizador metálico con un donante de oxígeno. Un rasgo característico de esta segunda categoría es que la epoxidación de olefinas a menudo solo se observa en presencia de ligandos orgánicos que modulan la actividad del intermedio oxo-metal.<sup>113</sup>

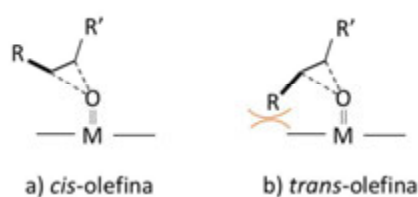
En el caso concreto del rutenio, la naturaleza de esta especie oxo-metal es un punto de controversia. Drago y col.<sup>114,115</sup> han propuesto durante sus estudios que son las especies de monoxorutenio(IV) (**Figura 12, a**) las especies responsables del proceso de epoxidación, mientras que son las de *cis*-dioxorutenio(IV) (**Figura 12, b**) las responsables la rotura oxidativa del alqueno y de las reacciones de epoxidación competitivas (**Figura 12, c**).<sup>116</sup>



**Figura 12:** Esquema de la epoxidación de olefinas catalizada por a) especies monoxorutenio(IV); b) especies *cis*-dioxorutenio(VI), arriba. En c) se muestra la rotura oxidativa del doble enlace por cicloadición de tipo [3+2]

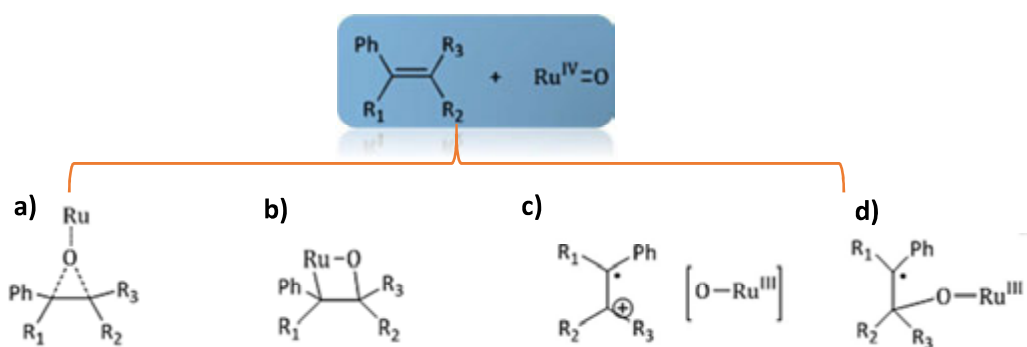
La hipótesis presentada por Drago se corrobora por la ausencia de rotura oxidativa del alqueno, al emplear un catalizador de Ru basado en porfirinas, donde los grupos bis-oxo se han forzado a que estén orientados en *trans*. De esta manera no se puede formar la cicloadición [3+2], necesaria en la rotura del doble enlace (**Figura 12, c**).<sup>117,118</sup>

Respecto a las selectividades de los procesos, según los estudios realizados con complejos metálicos con ligandos de base porfirina o de Jacobsen, se observan diferentes enantioselectividades respecto la olefina a epoxidar, siendo estas generalmente inferiores en el caso de las *trans*-olefinas respecto a las *cis*-olefinas para la mayoría de las olefinas sustituidas. Este hecho se explica por la dificultad en el acercamiento entre la *trans*-olefina y el catalizador por impedimentos estéricos (**Figura 13**).<sup>119</sup> El tipo de olefina a epoxidar y los ligandos del catalizador metálico tienen una gran influencia en este comportamiento y es clave para aumentar la enantioselectividad.



**Figura 13:** Acercamiento olefina-metal para las a) *cis*-olefinas y b) en las *trans*-olefinas

La interacción entre los complejos de  $Ru^{IV}=O$  y las olefinas se ha estudiado extensamente con el fin de mejorar esta selectividad.<sup>120</sup> De estos trabajos se han propuesto diferentes mecanismos, tanto concertados como no concertados, como posibles vías para la transferencia de átomos de oxígeno en este tipo de sistemas (**Figura 14**).



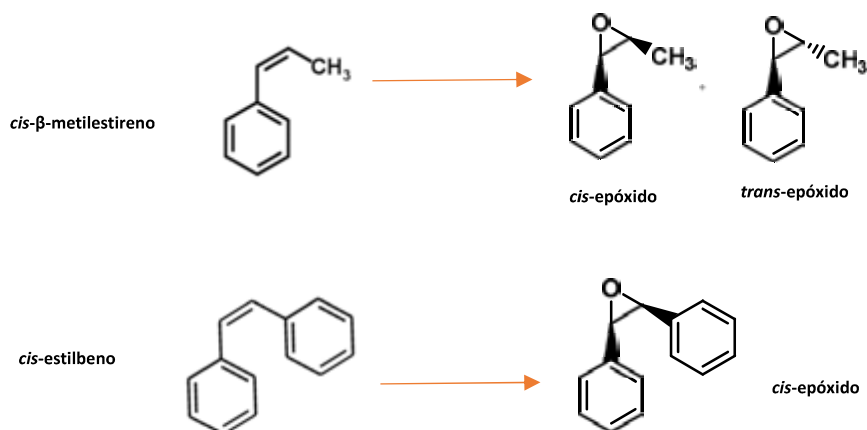
**Figura 14:** Posibles diferentes vías mecanísticas para la formación de epóxidos a partir de especies  $Ru^{IV}=O$

Estas diferentes vías contemplan a) la transferencia directa del átomo de oxígeno directamente a través de una inserción concertada; b) la inserción del oxígeno a través de la formación de un anillo de 4 miembros donde se forma un enlace directo entre la especie  $Ru-O$  y la olefina; c) la inserción a través de una única transferencia de electrones con la formación de un catión radical; d) la transferencia a través de la formación de un intermedio radical bencílico.

El estudio de la estereoselectividad del proceso de epoxidación es un punto importante a la hora de evaluar el tipo de mecanismo, especialmente en el caso de olefinas aromáticas. Se sabe que el uso de *cis*-alquenos, como el *cis*-beta-metilestireno, es útil para determinar si tiene lugar una vía concertada o no concertada.

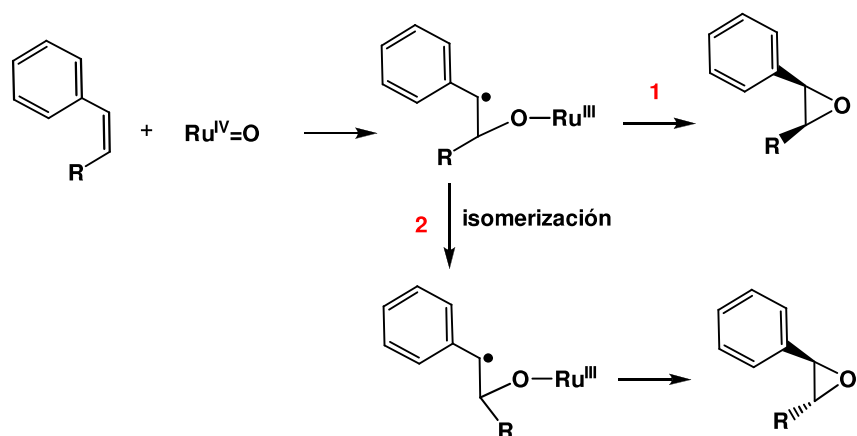
En el caso que la epoxidación del *cis*-alqueno implique una rotura del doble enlace a través de un intermedio acíclico (vías mecanísticas **c** y **d**, **Figura 14**), puede tener lugar la isomerización por rotación del enlace C-C, obteniéndose el *trans*-epóxido correspondiente. En consecuencia, la formación de mezclas de *cis* y *trans*-epóxidos en la oxidación un *cis*-alqueno, puede considerarse como una indicación de una vía mecanística no concertada.

En el caso de las olefinas aromáticas, los estudios realizados por Che y col.<sup>121</sup> de la epoxidación del *cis*-estilbena y del *cis*-β-metilestireno (**Figura 15**) catalizada por una serie de complejos tipo Ru<sup>IV</sup>=O, indicaron que mientras que se obtenía una excelente retención de la configuración *cis* para el *cis*-estilbena, en el caso del *cis*-β-metilestireno se obtuvieron mezclas de los isómeros *cis* y *trans* del epóxido correspondiente.



**Figura 15:** Comparación de la estereoselectividad de la epoxidación del *cis*-β-estireno y el *cis*-estilbena

Por lo tanto, el mecanismo en el *cis*-estilbena sería concertado<sup>35</sup> (**a**, **Figura 14**), y en el caso del *cis*-β-metilestireno, estaríamos hablando de uno no concertado. De este estudio, tanto el análisis de la relación de los productos obtenidos y su cinética, estaban en concordancia con la formación de un radical bencílico intermedio en la etapa de determinante de la velocidad (**d**, **Figura 14**), por lo que el mecanismo (**d**) de la **Figura 14** se propuso como el más plausible para esta reacción.



**Figura 16:** Formación del *cis* y *trans*-epóxido para los alquenos aromáticos a través del cierre de anillo del intermedio radical (1) y de la rotación del enlace C-C antes del cierre de anillo (2)

En los casos en los que el mecanismo implica un intermedio radical catiónico (**Figura 16**), este promueve un cierre de anillo, obteniéndose el epóxido correspondiente (**vía 1**). Sin embargo, antes de esta etapa, el enlace C-C podría girar formando del epóxido isomerizado (**vía 2**), además de que las especies radicales, dada su reactividad elevada pueden conducir a la formación de otros subproductos, como los aldehídos, dioles, etc.

### 1.3.2 Compuestos de $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ que catalizan la epoxidación de alquenos

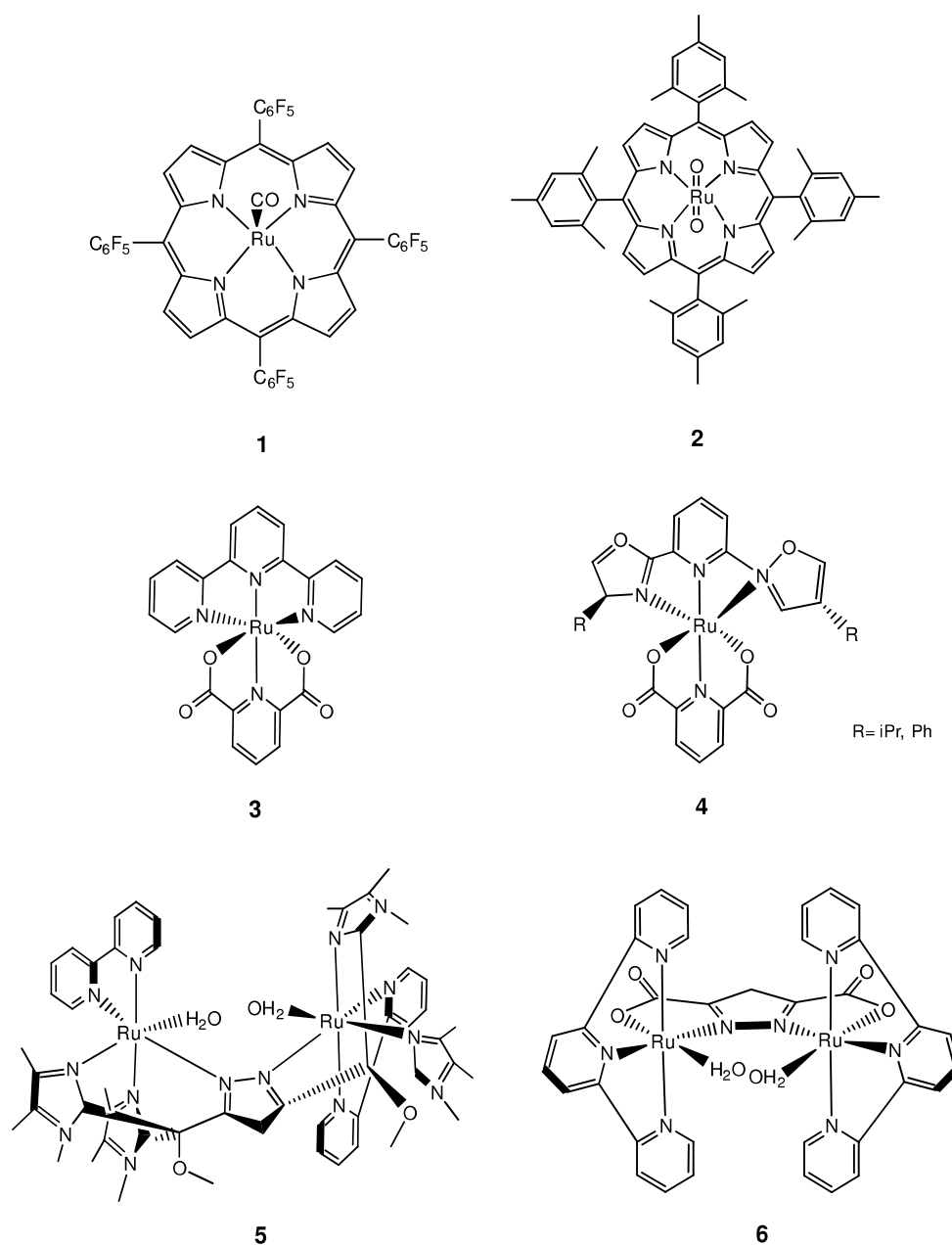
El compuesto de rutenio con propiedades oxidantes más conocido es el tetróxido de rutenio ( $\text{RuO}_4$ ), el cual se utiliza en un amplio abanico de transformaciones oxidativas.<sup>122</sup> En el caso de la epoxidación, la reacción de las olefinas con  $\text{RuO}_4$  produce la rotura oxidativa del doble enlace, obteniéndose los ácidos carboxílicos derivados. Balavoine y col.<sup>123</sup> descubrieron en sus estudios que se obtenían cantidades pequeñas de epóxido como subproducto de esta reacción, y como su obtención podía incrementarse si se añadía un ligando electrodonante que modulara las propiedades oxidantes del  $\text{RuO}_4$ . Para ello, se realizó la epoxidación de olefinas con  $\text{NaOCl}$  en presencia de cantidades pequeñas de  $\text{RuCl}_3$  y bipyridina o fenantrolinas sustituidas, obteniéndose el correspondiente epóxido como producto mayoritario. A partir de entonces, se han realizado innumerables estudios y se han desarrollado diversos catalizadores de Ru que produzcan epóxidos con buenos rendimientos y selectividades en una amplia gama de alquenos,<sup>20</sup> siendo uno de los mayores retos evitar la rotura del doble enlace.

Hasta la fecha, se han desarrollado diversos complejos, tanto mononucleares<sup>124–126</sup> en su mayoría, como también dinucleares,<sup>127,128</sup> que ofrecen una conversión alta de los sustratos. Sin embargo, muchos de ellos presentan una actividad baja, implicando un tiempo de reacción de incluso un día. En la **Figura 17**, se presentan los complejos más relevantes, como es así el caso

de los complejos basados en porfirinas **1** y **2**, que consiguen la epoxidación del 1,2-octeno con un 96% de rendimiento y el estireno en un 100%.<sup>118</sup> La epoxidación del trans-estilbeno se ha conseguido con buenos rendimientos por Nishiyama y col. utilizando [bis(acetoxi)yodo]benceno en la que se observó una inducción asimétrica del 74% de ee para los complejos **3** y **4**.<sup>129</sup> Más tarde, Beller y col. estudiaron los complejos de Ru de Nishiyama utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante con una carga baja de catalizador en la reacción (0.005 mol%), mostrándose efectivos y selectivos en una gran variedad de olefinas con un tiempo de reacción de unas 12h.<sup>130,131</sup>

Si tenemos en cuenta los complejos dinucleares de Ru, el complejo bis-*aqua* generado in situ, {[Ru<sup>II</sup>(bpy)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>(μ-bimp)} **5** es un excelente catalizador para la epoxidación de una amplia gama de alquenos, consiguiendo un TN de hasta 1900 utilizando PhIO como oxidante. Además, **5** presenta una excelente estereoespecificidad excepcional tanto para las olefinas *cis* como para las *trans* en la formación de sus epóxidos correspondientes debido a las interacciones específicas de su ligando.<sup>128</sup> Finalmente, el complejo **6** {[Ru(trpy)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>(μ-pyr-dc)}<sup>+</sup> ha demostrado ser un potente y efectivo catalizador de epoxidación, con unos valores de TN de entorno 17000 y de TOF de hasta 24120 h<sup>-1</sup> utilizando PhIO como oxidante para una amplia gama de alquenos lineales y cíclicos. En este caso también se consigue una buena estereoespecificidad y, además, muestra una reactividad diferenciada para las olefinas *cis* y *trans* debido a los efectos supramoleculares producidos por el ligando en la orientación del sustrato.<sup>132</sup>





**Figura 17:** Complejos de rutenio mononucleares y dinucleares relevantes en epoxidación de olefinas

## 1.4 La oxidación catalítica del agua (WO)

### 1.4.1 La demanda de energía mundial

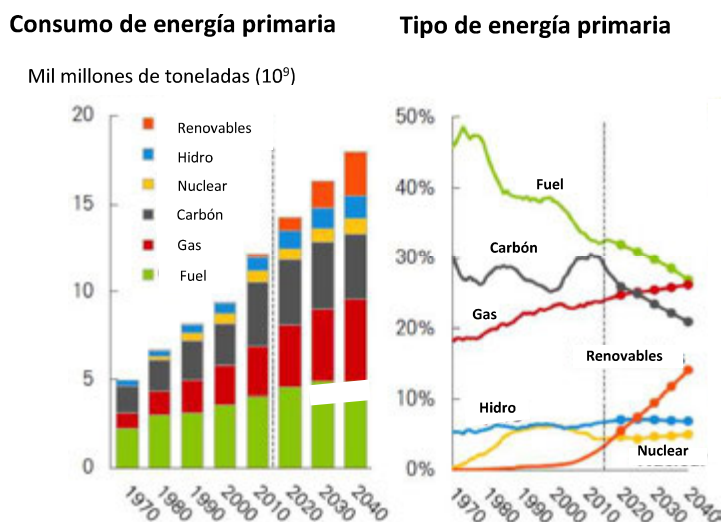
El consumo mundial de energía se ha visto incrementado durante los últimos años, influido enormemente por el crecimiento sostenido de China que desde 2009 sufre una fuerte demanda industrial. Así como en China, el consumo de energía creció en la mayoría de los países asiáticos, como India (tasa de crecimiento constante desde 2000), Indonesia, Malasia o Corea del Sur y Japón. Esto, sumado al gasto energético del segundo consumidor mundial, Estados Unidos y el enorme consumo diario de combustibles fósiles por parte del conjunto de la humanidad, junto con la disminución progresiva de sus reservas globales, han hecho patente la necesidad de contar con fuentes de energía más sostenibles para el planeta. Actualmente, el 81% de la demanda de energía se satisface con combustibles en fósiles (**Figura 18**), lo que genera cada año cerca de  $31.6 \times 10^9$  toneladas de  $\text{CO}_2$  que se liberan a la atmósfera.<sup>133</sup>



*Figura 18: Distribución del consumo de energía mundial durante el año 2017 por tipo de energía consumida.*

Respecto a las nuevas energías, la proporción de fuentes de energía renovable (incluida la energía hidroeléctrica), dentro de la combinación de generación de energía global, creció casi un punto porcentual en 2017, a casi el 25%. La generación eólica y solar han cobrado impulso, alentadas por las políticas ambientales y climáticas en la Unión Europea, Estados Unidos, China, India, Japón y Australia, y por la dramática caída de los costes de desarrollo de infraestructura para el uso de energía solar y eólica en los últimos años, permitiendo así a los países en desarrollo expandirse en este ámbito. Las energías renovables ahora cubren 1/3 de la combinación de potencia en Europa, 1/4 en China y 1/6 en los Estados Unidos, India y Japón<sup>133</sup> y están en expansión, con la previsión de alcanzar cerca del 30% de la producción de energía mundial en 2040 (**Figura 19**).

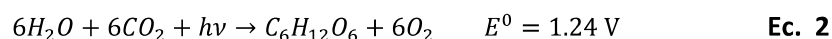




**Figura 19:** Evolución y proyección hasta el año 2040 del consumo y del tipo de energía utilizada a nivel mundial, en el que crece el uso de energías renovables.<sup>133</sup>

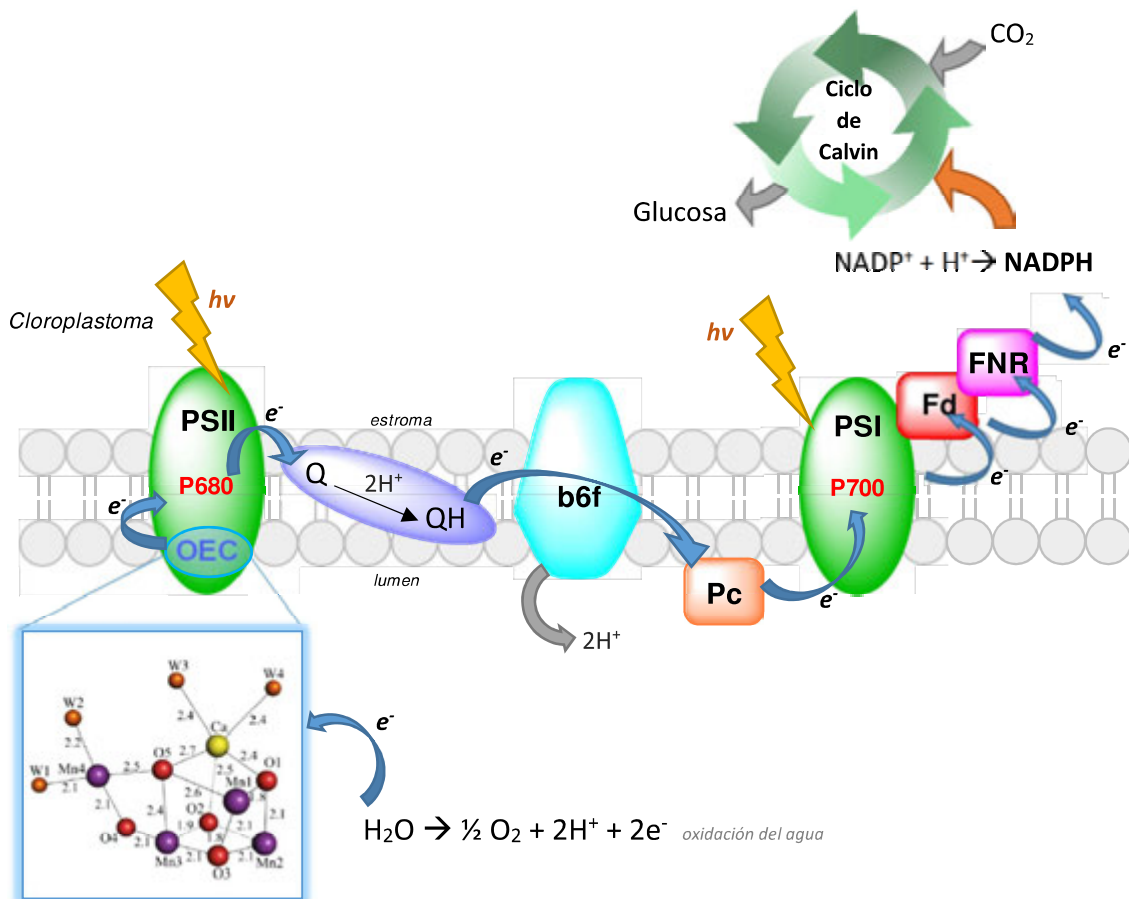
### 1.4.2 La fotosíntesis: natural y artificial

En la naturaleza, las plantas obtienen su energía de la luz solar y del agua, al reducir el CO<sub>2</sub> atmosférico a carbohidratos (Ec. 1 y 2):<sup>134</sup>



Durante este proceso, conocido como fotosíntesis, el agua es oxidada (**Ec. 1**) proporcionando electrones, protones y una gran cantidad de oxígeno. Estos protones y electrones suministrados son utilizados para el almacenamiento de energía solar en enlaces químicos, como en el caso de la generación de glucosa (**Ec. 2**).

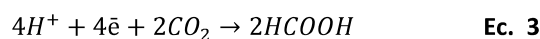
Concretamente, el proceso de oxidación del agua tiene lugar en el fotosistema II (PSII) a través del complejo de evolución de oxígeno (OEC) alojado en su interior. Este complejo consta de un cluster de Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub> (**Figura 20**) que, a partir de la acción de la radiación solar, es capaz de oxidarse hasta 4 veces y producir un gradiente de protones y electrones (4H<sup>+</sup> + 4e<sup>-</sup>) que se transporta al PSI, donde se utiliza para la reducción de NADP<sup>+</sup> (nicotinamida adenina dinucleótido fosfato) a NADPH, su forma reducida, molécula responsable de fijar o reducir el CO<sub>2</sub> en el ciclo de Calvin.



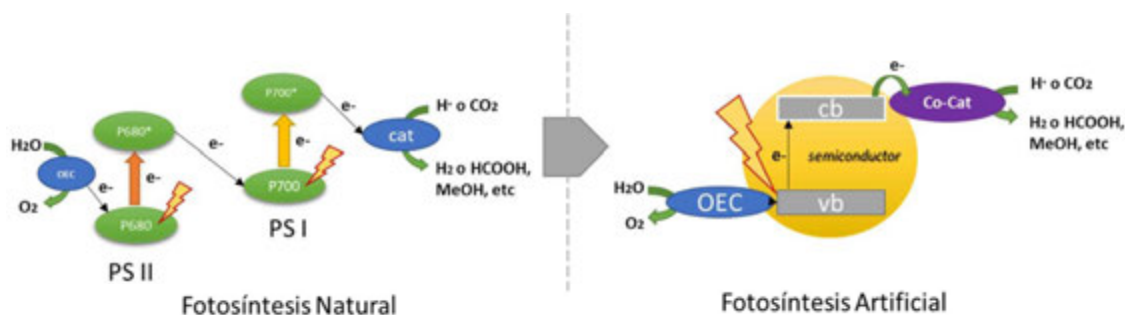
**Figura 20:** Esquema del proceso de transferencia electrónica foto-inducida en la membrana de cloroplastoma responsable de la fotosíntesis. Resaltado en azul, el complejo de evolución de oxígeno (OEC), el clúster  $Mn_4CaO_5$  del PS-II.

Inspirados por el proceso y las funciones del OEC, se han realizado enormes esfuerzos en encontrar una forma alternativa de producir energía, evitando el uso de fuentes basadas en el carbono, como los combustibles fósiles, imitando la ruta fotosintética natural de las plantas.<sup>135</sup>

Para ello, actualmente, se intentan desarrollar sistemas de fotosíntesis artificial basados en la división de agua impulsada por la luz en hidrógeno y oxígeno molecular.<sup>136,137</sup> Este enfoque es extremadamente importante para la conversión de energía solar en un combustible, dado que el hidrógeno gas es una fuente de energía limpia con una gran potencia calorífica. El principio de la fotosíntesis artificial<sup>139</sup> se basa en el uso los electrones y de los protones liberados por la oxidación del agua, como en el proceso natural, para producir moléculas con enlaces de alta energía como el caso de derivados del CO<sub>2</sub>, como resultado de su reducción a combustibles líquidos, como el ácido fórmico (Ec. 3) o la producción de hidrógeno (Ec. 4):

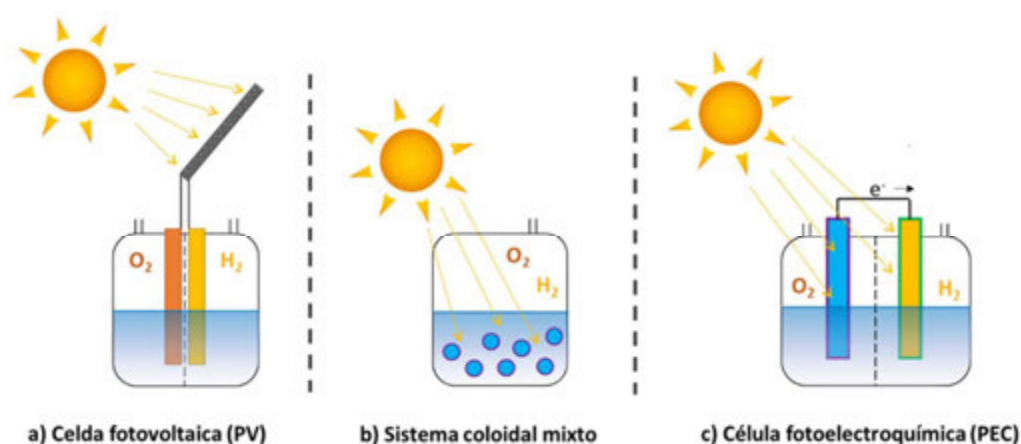


En las plantas la clorofila es la antena que recoge la luz. Esta recolección de luz activa el OEC, donde el grupo  $Mn_4CaO_5$  conduce a la ruptura del agua y la producción de  $O_2$ . En el sistema artificial, se requiere también de una especie fotosensible (fotosensibilizador molecular, semiconductor, etc.) para actuar como especie que absorbe la energía solar. Además, se requiere de catalizadores para incrementar la velocidad de las reacciones de redox involucradas (Figura 21).<sup>137</sup> Así, en la parte derecha de la Figura 27, se observa como el catalizador de reducción (Co-Cat) es capaz de reducir  $H^+$  o  $CO_2$ , mientras que simultáneamente, el catalizador de oxidación de agua (OEC) extrae del agua los electrones necesarios para estos procesos reductivos. En el ejemplo mostrado en este diagrama la especie fotoactiva es un material semiconductor.



**Figura 21:** Comparación esquemática entre los procesos implicados en la fotosíntesis natural y la artificial.

En el diseño de sistemas de fotosíntesis artificial se han barajado tres modelos diferentes, mostrados en la Figura 22. El primero de ellos se basa en celdas electroquímicas conectadas a un sistema fotovoltaico, proceso que puede ser denominado electrólisis del agua puesto que la energía proviene de un dispositivo eléctrico (Figura 22a). En el caso que la energía provenga de la radiación solar directamente, encontramos los modelos representados en la Figura 22b-c: dispositivos coloidales mixtos entre moléculas/materiales fotosensibles y catalizadores capaces de catalizar tanto las semi-reacciones de oxidación como las de reducción en una sola partícula (Figura 22b) que, siendo interesantes, aún se encuentra en un desarrollo temprano y, por último, los sistemas que sitúan el fotoánodo y el fotocátodo en compartimentos separados, las células fotoelectroquímicas o PEC (Figura 22c). Estas últimas han suscitado un gran interés,<sup>137</sup> puesto que presentan una potencial relación coste-eficiencia mejor que el resto de alternativas a la vez que permiten desarrollar los diferentes componentes de manera independiente.

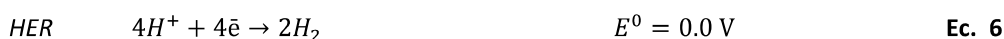


**Figura 22:** Dibujo esquemático de tres tipos de dispositivos utilizados para la ruptura fotoquímica del agua

Este gran interés depositado en las PEC viene dado por el aprovechamiento de la energía solar como fuente inexorable de energía a través del uso de especies fotoactivas, ya sean fotoánodos o fotocátodos, en vez de utilizar en su lugar los costosos dispositivos fotovoltaicos (PV). Al igual que en los sistemas basados en la fotovoltaica, en estos nuevos sistemas los dos catalizadores, se encuentran en compartimentos separados y pueden utilizarse tanto en solución homogénea o ser inmovilizados sobre la superficie de los diferentes electrodos.<sup>140</sup>

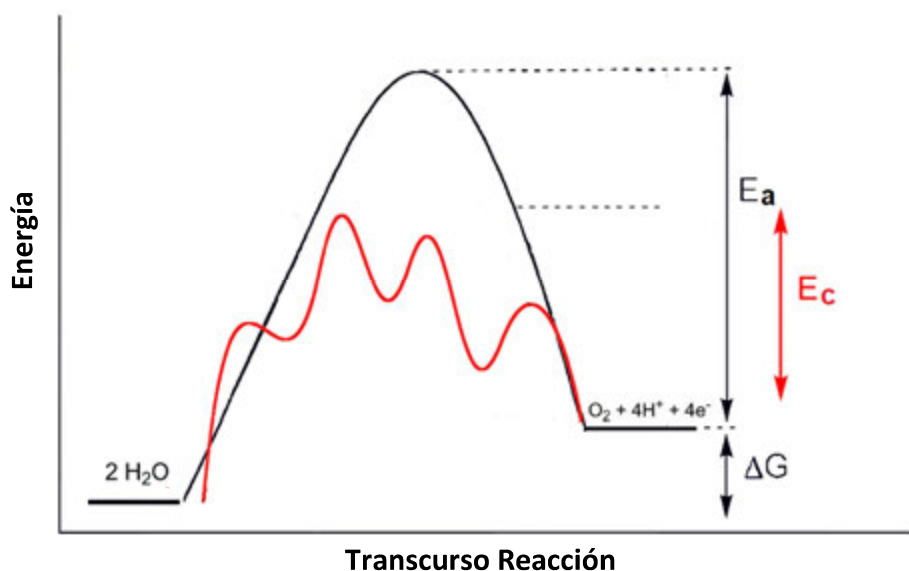
### 1.4.3 La oxidación catalítica del agua

Como se ha comentado anteriormente, la ruptura catalítica del agua es una buena opción para la obtención de  $H_2$  desde el recurso natural más abundante del planeta, el agua. Sin embargo, esta forma de obtención tan sostenible requiere de una energía de activación alta ( $E_a$ ), que implica la generación de  $4e^-$  y  $4H^+$  por cada molécula de  $O_2$  producida (Ec. 5) y que la hace cinéticamente lenta. La reacción de descomposición del agua (Ec. 7) cuenta de dos semireacciones: la correspondiente a la evolución de oxígeno (OER) (Ec. 5) y otra para la producción de hidrógeno (HER) (Ec. 6), siendo la primera la que actúa de paso limitante en la cinética de la reacción por su alta energía de activación ( $E_a$ )<sup>141</sup>



Es por ello que se requiere del uso de un catalizador que sea capaz de bajar esta energía o sobrepotencial de manera eficiente (Ec).<sup>142</sup>, tal y como se muestra en la **Figura 23**.

En la naturaleza, el clúster de Mn es el encargado de esta función,<sup>143</sup> y en la fotosíntesis artificial, siguiendo su modelo, se han desarrollado multitud de catalizadores de oxidación de agua (WOCs) basados en metales de transición; tanto en forma de complejos moleculares<sup>50,144</sup> como en forma de nanomateriales basados en óxidos de metales de transición.<sup>145,146</sup>



**Figura 23:** Dibujo esquemático del perfil energético de la reacción de oxidación del agua. En rojo cuando interviene un catalizador metálico y en negro cuando no.

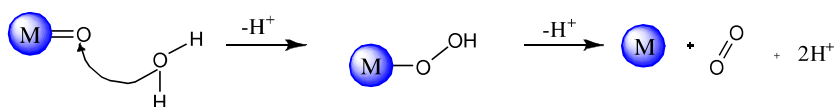
#### 1.4.4 Estudios mecanísticos de la OER con compuestos de Ru

La comprensión de los mecanismos catalíticos implicados en la oxidación del agua aún supone un desafío importante. Por ello, la comunidad científica ha prestado gran atención en los últimos años a los mecanismos que surgen en los complejos de oxidación del agua moleculares.<sup>147</sup> En este sentido, el compuesto de Ru denominado "blue dimer" (**7**, **Figura 25**) y el resto de compuestos de Ru polipiridínicos derivados de él, pueden actuar como catalizadores de la reacción de oxidación del agua, incluyendo un grupo Ru-OH<sub>2</sub> como especie activa. El estudio de la actividad catalítica de esta familia de compuestos ha permitido dilucidar los dos procesos más importantes en la reacción de evolución del oxígeno: la Transferencia Electrónica Acoplada de Protones (PCET) y la formación de enlaces Oxígeno-Oxígeno.<sup>148,149</sup>

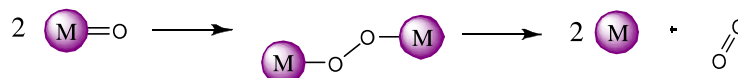
Tras la liberación de los electrones y protones necesarios y la acumulación de los equivalentes oxidativos en la especie Ru<sup>n</sup>-O (n = IV o V), se puede formar el enlace O-O. La **Figura 24** ilustra los dos posibles mecanismos que han sido probados experimentalmente mediante el estudio de varios WOC moleculares:<sup>150</sup>

1. **Ataque nucleofílico del agua (Water Nucleofilic Attack, WNA):** una molécula de agua ataca mediante los pares no enlazantes del oxígeno al enlace M-O de un metal altamente oxidado, para dar un intermedio tipo hidroperoxo, M-O-OH, el cual descompone generando O<sub>2</sub> (Figura 24.1)
2. **Interacción de dos unidades de M-O, intra o intermolecular (Interaction of two M-O units, I2M):** en este mecanismo dos centros M-O se fusionan para formar un intermedio tipo peroxo que finalmente libera O<sub>2</sub> (Figura 24.2)

## 1. WNA



## 2. I2M



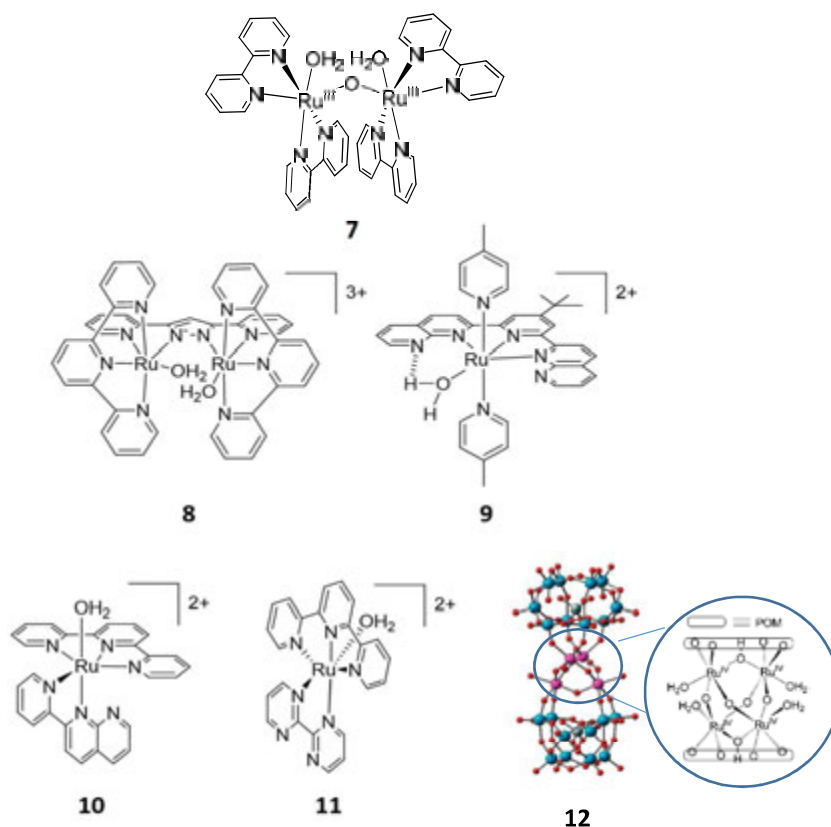
**Figura 24:** Esquema de los dos mecanismos para la formación de O<sub>2</sub> en WOCs moleculares.

Durante dichos estudios se ha observado que la prevalencia de uno u otro de los mecanismos depende de la naturaleza y estructura del catalizador utilizado y de las condiciones de reacción (pH, modo de activación del catalizador, etc.). En el caso de trabajar en condiciones de movilidad restringida, como es el caso en catalizadores anclados o híbridos, es preferible trabajar con WOCs cuya etapa de formación de enlaces O-O se produzca mediante el mecanismo WNA, dado que se complica la interacción entre las dos unidades M-O necesarias para el mecanismo tipo I2M.<sup>151,152</sup>

#### 1.4.5 Complejos de Rutenio como catalizadores de la oxidación del agua

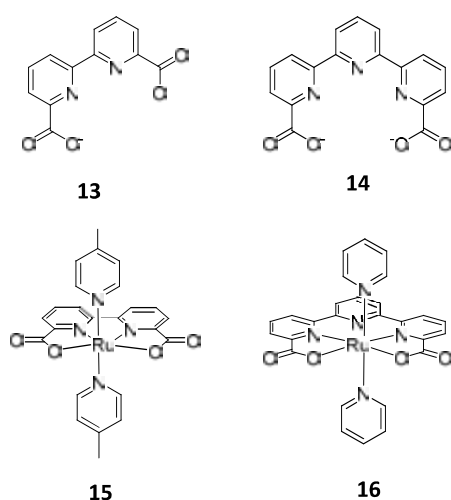
Como se ha explicado anteriormente, los complejos de Ru estabilizados con ligandos tipo polipiridina han centrado la mayor parte del interés en el desarrollo de nuevos catalizadores de reacciones oxidativas, como es el caso de la oxidación catalítica del agua, por sus buenas propiedades en las condiciones de catálisis. A lo largo de los últimos años ha habido un progreso continuo en el desarrollo de WOCs moleculares, hasta equiparse e incluso superar la actividad catalítica del sistema natural (TOF = 100-400 s<sup>-1</sup>). En la **Figura 7** se muestran algunos de los catalizadores de oxidación del agua basados en Ru más representativos. El primero de ellos, el denominado “blue dimer” ([Ru(bpy)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>(μ-O)) (**7**, **Figura 25**) fue desarrollado en 1982 por T. J. Meyer y colaboradores, representando el primer complejo molecular bien definido capaz de

oxidar el agua a  $O_2$  y alcanzando una eficiencia relativamente baja, cercana al 20 %.<sup>153</sup> Posteriormente en 2004, A. Llobet y col. reportaron un nuevo dímero de rutenio que contenía un ligando terpiridina, junto el ligando Hbpp (2,2':6',6'''-pirpiridina;2,2'-(1H-pirazol-3,5-diil)dipiridina) (**8**, **Figura 25**),<sup>154</sup> con el que se logró una gran mejora en términos de eficiencia del catalizador (80%), mostrando un un TOF de  $0.014\text{ s}^{-1}$  y oxidando el agua mediante un mecanismo tipo I2M. En esos momentos, se pensaba que era necesario el uso de complejos dinucleares para alcanzar la formación de oxígeno molecular. Sin embargo, durante los años 2005-2008, se reportaron varios trabajos en la literatura que demostraron que los complejos mononucleares eran capaces de llevar a cabo la reacción (**9**, **10** y **11**, **Figura 25**).<sup>15,155-158</sup> Finalmente, en 2008, los grupos de Bonchio y Hill publicaron simultáneamente una familia de polioxometalatos (Ru-POM) que buscan simular el entorno del grupo de Mn del fotosistema natural PSII,<sup>159,160</sup> sin la presencia de ligandos orgánicos que se puedan degradar. Utilizando estos compuestos, se logró reportar una TOF de  $0.125\text{ s}^{-1}$  en el caso del  $Ru_4$ -POM (**12**, **Figura 24**).<sup>161</sup>



**Figura 25:** Estructura de los complejos de rutenio “blue dimer”  $[Ru^{III}_2(bpy)_2(\mu-O)(H_2O)_2]^{5+}$  (**7**),  $[Ru^{II}_2(bpp)(trpy)_2(H_2O)_2]^{3+}$  (**8**),  $[Ru^{II}(tnp)(Me-py)_2(H_2O)]^{2+}$  (**9**),  $[Ru^{II}(trpy)(pynap)(H_2O)]^{2+}$  (**10**),  $[Ru(trpy)(bpm)(H_2O)]^{2+}$  (**11**) y finalmente el polimetalato  $Ru_4$ -POM  $[Ru_4O_4(OH)_2(H_2O)_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2]^{10-}$  (**12**).

Más recientemente, los grupos de Sun y Llobet han desarrollado una nueva familia de complejos mononucleares de Ru que incorporan como característica principal un ligando dianiónico en su estructura, ya sea el ácido 2,2'-bipiridina-6,6'-dicarboxílico (**13 en Figura 26**,  $bda^{2-}$ )<sup>162-165</sup> o el 6,6'-dicarbonilato- [2,2':6',2''-pirpiridil] (**14 en Figura 26**,  $tda^{2-}$ ).<sup>148</sup> Estos nuevos ligandos proporcionan un centro metálico electrónicamente más rico ya que el hecho que este ligando ecuatorial esté cargado negativamente disminuye el potencial necesario para acceder a los estados de oxidación elevados, necesarios para oxidar el agua a oxígeno molecular. Es por ello que el complejo **15 (Figura 26)** de la familia Ru-bda logra producir oxígeno con TONs de hasta 55000, alcanzando valores de TOF de  $300\text{ s}^{-1}$ . Sin embargo, este tipo de complejos funcionan a través de un mecanismo I2M para la formación del enlace O-O por dimerización de los dos centros metálicos en un entorno de coordinación 7 (e interacciones de  $\pi$ -stacking entre los ligandos axiales), lo que dificulta su inmovilización en soportes o electrodos. Así, la restricción de la movilidad en sus derivados anclados conlleva una degradación del catalizador en condiciones electrocatalíticas.<sup>152</sup>



**Figura 26:** Estructura de los ligandos aniónicos  $bda^{2-}$  (**13**) y  $tda^{2-}$  (**14**), y la de sus derivados de rutenio  $[Ru(bda)(4-pic)_2]$  (**14**) y  $[Ru(tda)(Py)_2]$  (**15**)

También a partir de un ligando dianiónico y a través de la coordinación 7 en el centro metálico el complejo **16 (Figura 26)** y sus derivados logran alcanzar resultados de TOF superiores al OEC natural ( $50000\text{ s}^{-1}$  a pH 10), siendo esta familia de complejos los WOCs más activos publicados hasta la fecha.<sup>148</sup> Este tipo de compuestos muestran coordinación 7 a estados de oxidación elevados sin la presencia inicial de ninguna molécula de agua en el entorno de coordinación del Ru. En este punto, bajo condiciones oxidativas y en medio básico, un grupo carboxilato es sustituido por un grupo hidroxilo que luego forma la especie catalíticamente activa.<sup>157,163,166</sup> El grupo carboxilato no coordinado es clave para la alta actividad del catalizador, actuando como



base interna en la captación de protones necesaria de los intermedios tipo hidroperoxo formados en el proceso catalítico.

Finalmente, el hecho que el ligando utilizado es más voluminoso (**14, Figura 26**) que en el caso del  $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{py})_2]$  (**15, Figura 26**) evita que la catálisis vaya por un mecanismo I2M y que, por lo tanto, hace que este tipo de complejos funcionen con un mecanismo WNA. Así, al inmovilizarlos en un soporte, las propiedades catalíticas de los complejos se mantienen y se previenen reacciones de descomposición del mismo.

#### 1.4.6 Sistemas heterogéneos de Ru y su uso como catalizadores en la oxidación del agua

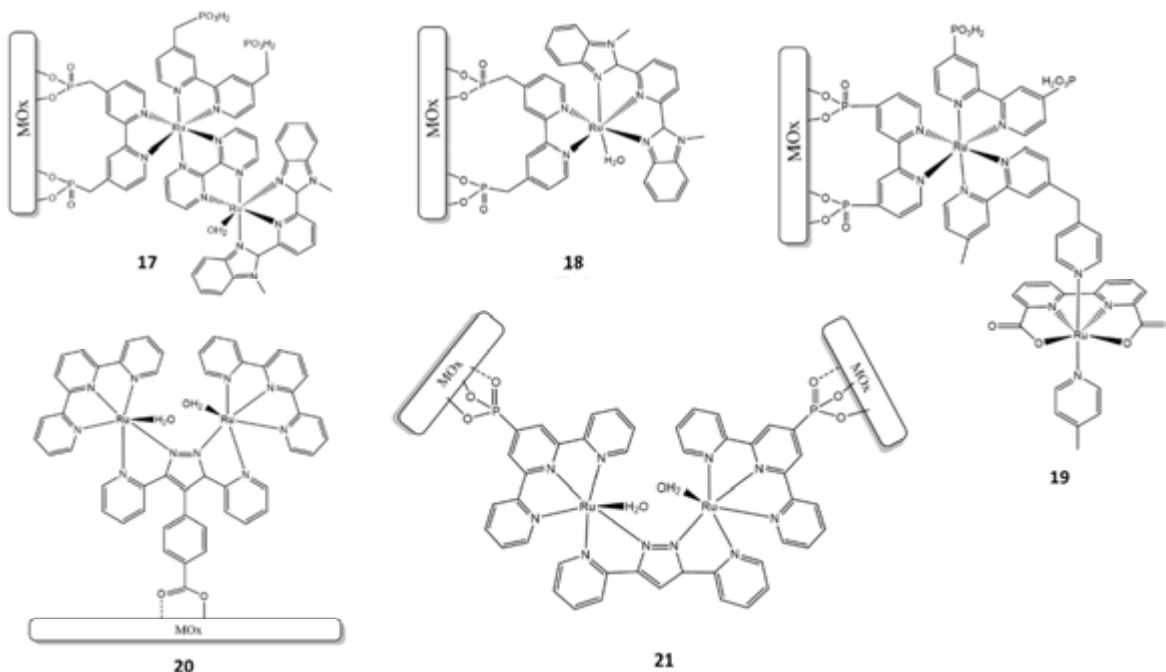
Desde el punto de vista de la construcción de celdas electroquímicas y PEC basadas en la oxidación del agua, la inmovilización de WOC activos en soportes sólidos, en diferentes superficies semiconductoras o conductoras, es un paso clave.<sup>56</sup> Además, el estudio del anclaje de especies catalíticas es una estrategia interesante para obtener una visión más profunda de las posibles vías de desactivación que finalmente conducen a la descomposición, y es una manera de valorizar los catalizadores por su reusabilidad añadida. Tal y como se ha explicado anteriormente (**Sección 1.2**), dicha inmovilización se puede llevar a cabo mediante diversas estrategias. En el caso de la oxidación del agua, es preferible que tanto el material elegido como las metodologías de anclaje elegidas, cumplan unos estrictos requisitos para alcanzar sistemas heterogéneos eficientes. Dichos requisitos incluyen que el sistema resista el potencial oxidativo necesario de entre 1.29 y 1.8 V vs. NHE aplicado además de la presencia del oxígeno molecular que se genere. Por otra parte, es necesaria la posibilidad de trabajar en entornos de pH normalmente extremos (ácidos o básicos) y que las transferencias electrónicas entre el catalizador y el soporte sean suficientemente buenas como para que se den las transferencias redox de manera eficiente.<sup>12,144,167</sup>

Durante los últimos años, varios grupos de investigación han desarrollado sistemas de WO heterogéneos basados en complejos de Ru en diversos soportes. Los ejemplos más significativos se comentan a continuación según el tipo de anclaje utilizado.

- **Interacciones covalentes**

La formación de enlaces covalentes entre molécula y soporte es una estrategia que permite mantener lo máximo posible el entorno del complejo de Ru y sus propiedades, con el añadido de las ventajas de los sistemas heterogéneos. En este ámbito, nuestro grupo de investigación empezó a trabajar a partir del estudio del anclaje de catalizadores en superficies de óxidos metálicos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc) mediante grupos carboxilato. Para ello, se modificó el ligando

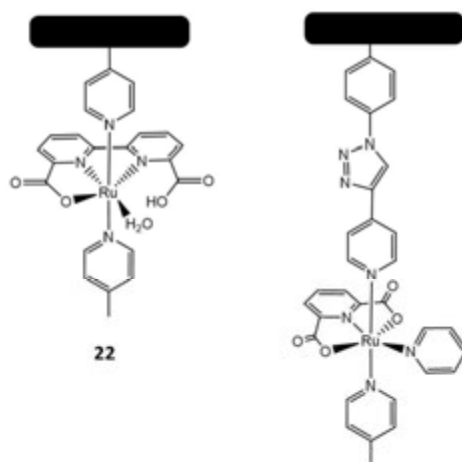
Hbpp con un ácido metilbenzoico, se sintetizó su correspondiente complejo dinuclear de Ru y se ancló en  $\text{TiO}_2$  nanoparticulado por formación de enlaces Ti-O-C (**20**, **Figura 27**).<sup>168</sup> Este sistema híbrido, al ser tratado con un oxidante de sacrificio como el  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , es capaz de generar oxígeno molecular. Sin embargo, se observa también la concomitante producción de  $\text{CO}_2$ . Este hecho sugiere que existe una degradación de la parte orgánica del complejo (auto-oxidación de grupos fácilmente oxidables por parte de especies Ru-O en alto estado de oxidación) en condiciones catalíticas, lo que provoca la desactivación del catalizador. La misma estrategia se ha probado con diferentes complejos de Ru, tanto mononucleares como dinucleares, mediante la utilización de grupos fosfonatos como puntos de anclaje<sup>168-171</sup> (**17**, **18**, **19** y **21**, **Figura 27**), alcanzando en el caso del complejo **18** 28000 TONs en la generación de  $\text{O}_2$ , con valores de TOF moderados ( $0.6 \text{ s}^{-1}$ ).<sup>172</sup>



**Figura 27:** Estructura de WOCs representativos anclados a óxidos metálicos ( $\text{MO}_x$ ):  $[4,4'-((\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2)_2\text{bpy})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpm})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Mebimpy})(\text{OH}_2)]^{4+}/\text{MO}_x$  (**17**);  $[4,4'-((\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2)_2\text{bpy})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Mebimpy})(\text{OH}_2)]^{4+}/\text{MO}_x$  (**18**);  $[[4,4'-\text{PO}_3\text{H}_2\text{-bpy}]_2\text{Ru}^{\text{II}}(4\text{-Mebpy-4'-epic})\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{bda})(\text{pic})]^{2+}/\text{MO}_x$  (**19**);  $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bppPhCOO})(\text{trpy})_2]^{2+}/\text{TiO}_2$  (**20**) y  $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{hbpp})((4'-(\text{PO}_3\text{Et}_2)\text{-trpy}))_2]^{2+}/\text{TiO}_2$  (**21**)

Aparte del anclaje a óxidos metálicos basados en reacciones de hidrólisis y condensación, dicho anclaje covalente puede llevarse a cabo en superficies de carbono a partir de la generación de nuevos enlaces C-C entre el catalizador y el soporte. Sun y col. reportaron en 2012 la inmovilización en un electrodo de carbono de un derivado del complejo molecular

$[\text{Ru}(\text{pydic})(\text{pic})_3]$  (pydic = 2,6-piridinadicarboxilato, pic = 4-picolina)<sup>164</sup> (**23**, **Figura 28**) con una fenilazida, con la combinación de la electroreducción de las sales de diazonio y las reacciones tipo “click” de las alquilazidas. Este sistema híbrido muestra un  $\text{TOF}_{\text{máx}}$  de  $1.6 \text{ s}^{-1}$  a un sobrepotencial de 0.7 V. Recientemente se han reportado más casos de WOCs anclados directamente a C, con el ejemplo representativo del compuesto  $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{H}_2\text{O})(\text{pic})_2]^{2+}/\text{EC}$  (**22**, **Figura 28**) sintetizado por Sala, Llobet y col. en 2015. Este material híbrido descompone rápidamente en nanopartículas de  $\text{RuO}_2$  en condiciones electrocatalíticas (el complejo anclado no puede formar  $\text{O}_2$  mediante el mecanismo tipo I2M más bajo en energía y se degrada), alcanzado ya como óxido valores de TOF cercanos a los  $300 \text{ s}^{-1}$ .<sup>152</sup>

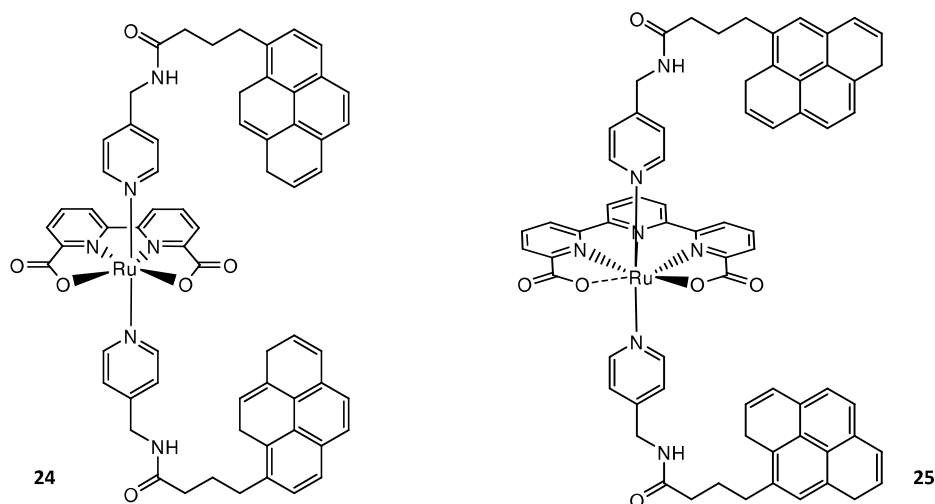


**Figura 28:** Ejemplos de WOCs anclados a electrodos de carbono (EC):  $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{H}_2\text{O})(\text{pic})_2]^{2+}/\text{EC}$  (**22**);  $[\text{Ru}(4'\text{-fenil-4-azida-pydic})(\text{pic})_2]^{+}/\text{EC}$  (**23**)

- **Interacciones de tipo Van der Waals o  $\pi$ -Stacking**

Las interacciones tipo Van der Waals han despertado también gran interés en el anclaje de WOCs moleculares a soportes basados en carbono. Ejemplos recientes de este tipo de interacción los encontramos de nuevo en los trabajos reportados por los equipos de L. Sun y X. Sala/C. Godard/A. Llobet. En este caso, valiéndose de dichas interacciones, la inmovilización tiene lugar a través de la interacción  $\pi$ -stacking de un derivado tipo pireno y los anillos aromáticos de nanotubos de carbono (CNT), alcanzando en el caso de sistemas  $[(\text{Ru}(\text{bda})(\text{py-Pyr})_2)]/\text{CNT}$ <sup>78</sup> (**24**, **Figura 29**) y  $[(\text{Ru}(\text{tda})(\text{py-Pyr})_2)]/\text{CNT}$ <sup>173</sup> (**25**, **Figura 29**) una eficiencia faradaica superior al 90% y valores de TOF de  $0.6 \text{ s}^{-1}$  y  $8900 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente, al aplicarles un potencial de aprox. 1.5 V vs NHE.

Este tipo de anclaje de catalizadores moleculares se describe pues como una buena opción para el diseño de materiales electrocatalíticos eficientes, puesto que conserva las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono intactas.



**Figura 29:** Ejemplos de WOCs anclados a CNTs  $[Ru(bda)(py-Pyr)_2]/CNT$  (**24**);  $[Ru(tda)(py-Pyr)_2]/CNT$  (**25**)

- **Electropolimerización**

Otra manera eficaz de anclaje de compuestos moleculares a superficies de carbono a partir de interacciones no covalentes es su encapsulación en capas poliméricas. El grupo de A. Llobet reportó en 2008, la inmovilización en superficies de carbono y FTO del complejo dinuclear  $[Ru^{II}_2(\mu-bpp)(H_2O)_2(t-trpy)_2]^{2+}$ , donde t-trpy es el ligando terpiridina modificado con sustituyentes pirrólicos<sup>79</sup> (**26**, **Figura 30**). Dicho anclaje se llevó a cabo con éxito mediante un proceso de electropolimerización vía acoplamiento catión-radicalario de los grupos pirrol. Se encontró que este nuevo material híbrido polimérico era capaz de catalizar la oxidación del agua utilizando  $Ce^{IV}$  como oxidante. Comparando con su homólogo homogéneo, la producción de oxígeno molecular es menos eficiente pero más duradera, alcanzando electroquímicamente con la aplicación de 1.41 V vs. NHE un TON de 120 después de 5000s de electrolisis.

Sun y colaboradores también se basaron en esta técnica para anclar un derivado del compuesto  $[Ru(bda)(py)_2]$ ,<sup>174</sup> modificado también con sustituyentes pirrólicos (**27**, **Figura 30**), a electrodos de carbono (EC). Estos electrodos funcionalizadas se ensayaron a pH neutro (pH=7.2), obteniendo un valor de TOF inicial de  $10.5 s^{-1}$  con un sobrepotencial de 0.77 V y 31.000 TON con un 90% de eficiencia después de una hora de electrolisis.

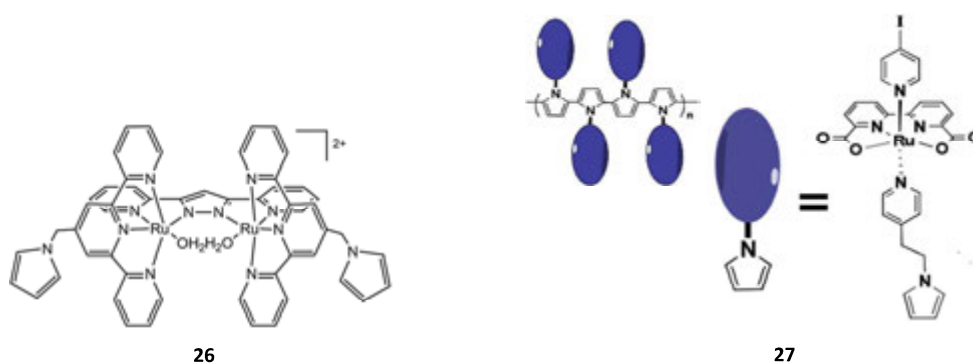
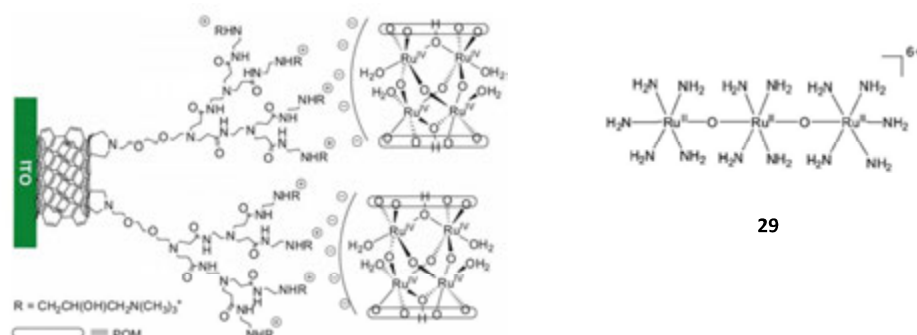


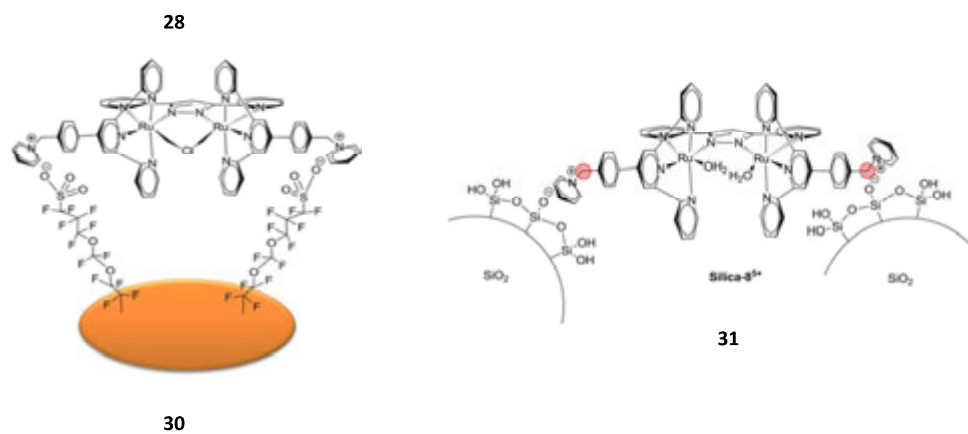
Figura 30: Ejemplos de WOCs anclados  $[Ru_2(\mu\text{-bpp})(H_2O)_2(pp\text{-}tpy)_2]^{2+}$  (26);  $[Ru(bda)(l\text{-}py)(4\text{-}(pirrol)propilpy)_2]/EC$  (27)

- **Interacciones electrostáticas**

Finalmente, las interacciones electrostáticas también presentan propiedades interesantes a la hora de construir sistemas híbridos que muchos grupos de investigación han sabido aprovechar. Un ejemplo de ello lo encontramos en el 2011, cuando Bonchio y colaboradores, teniendo en cuenta la alta carga negativa del  $Ru_4\text{-POM}$   $[Ru_4(H_2O)_4(\mu\text{-}O)_4(\mu\text{-}OH)_2(g\text{-}SiW_{10}O_{36})_2]$ , lo anclaron a nanotubos de carbono recubiertos con un dendrímero cargado positivamente<sup>175</sup> (28, Figura 31). A pH=7 y aplicando un potencial de 1.17 V (vs NHE), este compuesto alcanza un valor de TOF de  $0.6\text{ s}^{-1}$ .

Igualmente, compuestos cargados positivamente pueden anclarse en superficies cargadas negativas. Por ejemplo, Yang y colaboradores anclaron el compuesto Ru-red a una matriz Nafion® (29, Figura 31),<sup>176,177</sup> produciendo para la oxidación electrocatalítica del agua un TON de 11 después de un proceso de electrólisis de una hora a 1.16 V (vs. NHE). La misma técnica se empleó en el caso del compuesto  $[Ru^{II}_2(\mu\text{-}bpp)(H_2O)_2(t\text{-}trpy)_2]^{2+}$ , reportado por Sala y colaboradores, donde t-trpy es el ligando terpiridina modificado con sal de pirididio, que al estar cargada positivamente puede interactuar con los residuos sulfonato del Nafion® y con los  $SiO^-$  de la sílica, respectivamente (30 y 31, Figura 31). A pH= 1 y utilizando  $Ce^{IV}$  como oxidante de sacrificio, se obtiene oxígeno molecular con unos valores de TON de 1 y 1.8 , debido a la descomposición de los catalizadores en  $CO_2$  por oxidación de sus grupos metileno.<sup>88</sup>





**Figura 31:** Ejemplos de WOCs anclados  $Ru_4$ -POM/MWCNT/ITO (28), Ru-red (29),  $[Ru_2(\mu$ - $bpp)(H_2O)_2(t$ - $trpy)_2]^{2+}$ /Nafion (30);  $[Ru_2(\mu$ - $bpp)(H_2O)_2(t$ - $trpy)_2]^{2+}$ /SiO<sub>2</sub> (31)

## 1.5 Referencias

- (1) V. N. Pitchkov. *Platin. Met. Rev* **1996**, *40* (4), 181.
- (2) Weeks, M. E. *J. Chem. Educ.* **1932**, *9* (6), 1017.
- (3) Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Ruthenium Catalysts and Fine Chemistry*; Bruneau, C., Dixneuf, P. H., Eds.; Topics in Organometallic Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; Vol. 11.
- (4) Powell, C. E.; Cifuentes, M. P.; Morrall, J. P.; Stranger, R.; Humphrey, M. G.; Samoc, M.; Luther-Davies, B.; Heath, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (2), 602–610.
- (5) Coe, B. J.; Foxon, S. P.; Harper, E. C.; Helliwell, M.; Raftery, J.; Swanson, C. A.; Brunschwig, B. S.; Clays, K.; Franz, E.; Garín, J.; Orduna, J.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (5), 1706–1723.
- (6) Chao, H.; Li, R.-H.; Ye, B.-H.; Li, H.; Feng, X.-L.; Cai, J.-W.; Zhou, J.-Y.; Ji, L.-N. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, *0* (21), 3711–3717.
- (7) Zhang, Y.; Liu, Z.; Yang, K.; Zhang, Y.; Xu, Y.; Li, H.; Wang, C.; Lu, A.; Sun, S. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 8172.
- (8) Payne, S. J.; Fiore, G. L.; Fraser, C. L.; Demas, J. N. *Anal. Chem.* **2010**, *82* (3), 917–921.
- (9) Peña, R. C.; Silva, V. O.; Quina, F. H.; Bertotti, M. *J. Electroanal. Chem.* **2012**, *686*, 1–6.
- (10) Shlyk, L.; Kryukov, S.; Schüpp-Niewa, B.; Niewa, R.; De Long, L. E. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (7), 1315–1320.
- (11) Kuang, D.; Ito, S.; Wenger, B.; Klein, C.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Michael, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (12), 4146–4154.
- (12) Li, F.; Yang, H.; Li, W.; Sun, L. *Joule* **2018**, *2* (1), 36–60.
- (13) Gill, M. R.; Harun, S. N.; Halder, S.; Boghozian, R. A.; Ramadan, K.; Ahmad, H.; Vallis, K. A. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 31973.
- (14) Richards, A. D.; Rodger, A. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (3), 471–483.
- (15) Tong, L.; Thummel, R. P. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (11), 6591–6603.
- (16) Dhiman, R.; Singh, N.; Ugale, B.; Nagaraja, C. M. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 39325.
- (17) Wienhöfer, G.; Schröder, K.; Möller, K.; Junge, K.; Beller, M. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352* (10), 1615–1620.
- (18) Moyer, B. A.; Thompson, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (7), 2310–2312.
- (19) Ohzu, S.; Ishizuka, T.; Hirai, Y.; Fukuzumi, S.; Kojima, T. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (5), 1563–1567.
- (20) Ujwaldev, S. M.; Sindhu, K. S.; Thankachan, A. P.; Anilkumar, G. *Tetrahedron* **2016**, *72* (41), 6175–6190.
- (21) Dwyer, F.; Gyarfas, E.; Rogers, W.; Koch, J. *Nature* **1952**, *170*, 190–191.
- (22) Eggleston, D. S.; Goldsby, K. A.; Hodgson, D. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (26), 4573–4580.
- (23) Moyer, B. A.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (11), 3601–3603.
- (24) Moyer, B. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20* (2), 436–444.
- (25) Binstead, R. A.; Moyer, B. A.; Samuels, G. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (10), 2897–

- 2899.
- (26) Che, C.-M.; Yam, V. W.-W. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *39*, 233–325.
- (27) Huynh, M. H. V.; Meyer, T. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (11), 5004–5064.
- (28) Wasylenko, D. J.; Palmer, R. D.; Berlinguette, C. P. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (3), 218–227.
- (29) Masllorens, E.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Roglans, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J.; Poyatos, M.; Llobet, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (16), 5306–5307.
- (30) Meyer, T. J. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131* (7), 221C.
- (31) Seok, W. K.; Dobson, J. C.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27* (1), 3–5.
- (32) Bowden, W. L.; Little, W. F.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1879**, *96* (17), 5605–5607.
- (33) Roecker, L.; Dobson, J. C.; Vining, W. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (5), 779–781.
- (34) Moyer, B. A.; Sipe, B. K.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20* (5), 1475–1480.
- (35) Stultz, L. K.; Binstead, R. A.; Reynolds, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (9), 2520–2532.
- (36) Roecker, L.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (14), 4066–4073.
- (37) Roecker, L.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (3), 746–754.
- (38) Wilkinson, L. A.; Pike, J. A.; Walton, J. W. *Organometallics* **2017**, *36* (22), 4376–4381.
- (39) Amit, P.; Jonathan, H.; Chen, Z.; Meyer, T. J. *ACS National Meeting Book of Abstracts*. American Chemical Society December 1, 2010.
- (40) van Leeuwen, P. *Homogeneous catalysis : understanding the art*; Kluwer Academic Publishers, 2004.
- (41) Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S.-I. *Chem. Rev.*, **1998**, *98* (7), 2599–2660.
- (42) Barf, G. A.; Sheldon, R. A. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1995**, *102* (1), 23–39.
- (43) Srour, H.; Le Maux, P.; Chevance, S.; Simonneaux, G. *e. Coord. Chem. Rev. Elsevier* **2013**, *257* (21–22), 3030–3050.
- (44) Hamelin, O.; Ménage, S.; Charnay, F.; Chavarot, M.; Pierre, J.-L.; Pécaut, J.; Fontecave, M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (14), 6413–6420.
- (45) vom Stein, T.; den Hartog, T.; Buendia, J.; Stoychev, S.; Mottweiler, J.; Bolm, C.; Klankermayer, J.; Leitner, W. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (20), 5859–5863.
- (46) Kalutharage, N. *Dissertations* **2015**, *2009* (506).
- (47) Campos, J. L.; De Giovanni, W. F.; Romero, J. R. *ChemInform* **1990**, *21* (51).
- (48) Murahashi, S.-I.; Naota, T.; Taki, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, *0* (9), 613.
- (49) Ray, R.; Hazari, A. S.; Lahiri, G. K.; Maiti, D. *Chem. - An Asian J.* **2018**, *13* (17), 2138–2148.
- (50) Sala, X.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Escriche, L.; Llobet, A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (16), 2842–2852.
- (51) Rabten, W.; Kärkäs, M. D.; Åkermark, T.; Chen, H.; Liao, R.-Z.; Tinnis, F.; Sun, J.; Siegbahn, P. E. M.; Andersson, P. G.; Åkermark, B. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (10), 4611–4620.
- (52) Duan, L.; Xu, Y.; Gorlov, M.; Tong, L.; Andersson, S.; Sun, L. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (15), 4659–4668.
- (53) Ranga, S. *Comparative Analysis of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*; 2017.



- (54) Bullock, R. M.; Das, A. K.; Appel, A. M. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23* (32), 7626–7641.
- (55) Hübner, S.; de Vries, J. G.; Farina, V. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358* (1), 3–25.
- (56) Kirschning, A. *Immobilized catalysts : solid phases, immobilization, and applications*; Springer, 2004.
- (57) Kuźniarska-Biernacka, I.; Lisinska-Czekaj, A.; Czekaj, D.; Alves, M. J.; Fonseca, A. M.; Neves, I. C. *Arch. Metall. Mater.* **2016**, *61* (3), 1477–1482.
- (58) In, J.-H.; Park, S.-E.; Song, R.; Nam, W. *Inorganica Chim. Acta* **2003**, *343*, 373–376.
- (59) Yang, Y.; Guan, J.; Qiu, P.; Kan, Q. *Transit. Met. Chem.* **2010**, *35* (3), 263–270.
- (60) Liang, J.; Zhang, Q.; Wu, H.; Meng, G.; Tang, Q.; Wang, Y. *Catal. Commun.* **2004**, *5* (11), 665–669.
- (61) Oldroyd, R. D.; Thomas, J. M.; Maschmeyer, T.; MacFaul, P. A.; Snelgrove, D. W.; Ingold, K. U.; Wayner, D. D. M. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1996**, *35* (2324), 2787–2790.
- (62) Guidotti, M.; Ravasio, N.; Psaro, R.; Gianotti, E.; Marchese, L.; Coluccia, S. *Green Chem.* **2003**, *5* (4), 421.
- (63) Moradi-Shoeili, Z.; Zare, M.; Bagherzadeh, M.; Özkar, S.; Akbayrak, S. *J. Coord. Chem.* **2016**, *69* (4), 668–677.
- (64) Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Tangestaninejad, S.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Javadi, M. M. *Polyhedron* **2010**, *29* (1), 648–654.
- (65) Bagherzadeh, M.; Mohammadabadi, H.; Abednatanzi, S.; Abbasi, A.; Amini, M. *Nanochemistry Res.* **2017**, *2* (2), 179–187.
- (66) Błaż, E.; Pielichowski, J. *Molecules* **2006**, *11* (1), 115–120.
- (67) Tabrizi, L.; Chiniforoshan, H.; Mcardle, P. *J. Coord. Chem.* **2015**, *68* (6), 980–992.
- (68) Banerjee, D.; Jagadeesh, R. V.; Junge, K.; Pohl, M.-M.; Radnik, J.; Brückner, A.; Beller, M. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53* (17), 4359–4363.
- (69) Kumar, G.; Kumar, G.; Gupta, R. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (6), 2603–2615.
- (70) Eftekhari-Sis, B.; Akbari, M.; Amini, M.; Ashouri, F.; Bagherzadeh, M. *J. Coord. Chem.* **2017**, *70* (2), 328–339.
- (71) Amini, M.; Haghdoost, M. M.; Bagherzadeh, M. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *268*, 83–100.
- (72) Ardakani, M. H.; Moghadam, M.; Saeednia, S.; Pakdin-Parizi, Z. *J. Iran. Chem. Soc.* **2016**, *13*, 631–636.
- (73) Dakkach, M.; Fontrodona, X.; Parella, T.; Atlamsani, A.; Romero, I.; Rodríguez, M. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (26), 9916–9923.
- (74) Ferrer, Í.; Fontrodona, X.; Roig, A.; Rodríguez, M.; Romero, I. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23* (17), 4096–4107.
- (75) Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41* (23), 4538–4542.
- (76) Zhao, H.; Chen, Q.; Wei, L.; Jiang, Y.; Cai, M. *Tetrahedron* **2015**, *71* (46), 8725–8731.
- (77) Samanta, S.; Das, S.; Samanta, P. K.; Dutta, S.; Biswas, P. *RSC Adv.* **2013**, *3* (42), 19455.
- (78) Li, F.; Zhang, B.; Li, X.; Jiang, Y.; Chen, L.; Li, Y.; Sun, L. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (51), 12276–12279.
- (79) Mola, J.; Mas-Marza, E.; Sala, X.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Viñas, C.; Parella, T.; Llobet, A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47* (31), 5830–5832.

- (80) Garrido-Barros, P.; Gimbert-Suriñach, C.; Moonshiram, D.; Picón, A.; Monge, P.; Batista, V. S.; Llobet, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (37), 12907–12910.
- (81) Zhao, Y.; Yang, K. R.; Wang, Z.; Yan, X.; Cao, S.; Ye, Y.; Dong, Q.; Zhang, X.; Thorne, J. E.; Jin, L.; Materna, K. L.; Trimpalis, A.; Bai, H.; Fakra, S. C.; Zhong, X.; Wang, P.; Pan, X.; Guo, J.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; Brudvig, G. W.; Batista, V. S.; Wang, D. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2018**, *115* (12), 2902–2907.
- (82) Materna, K. L.; Rudshiteyn, B.; Brennan, B. J.; Kane, M. H.; Bloomfield, A. J.; Huang, D. L.; Shopov, D. Y.; Batista, V. S.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. *ACS Catal.* **2016**, *6* (8), 5371–5377.
- (83) Barbaro, P.; Liguori, F. *Heterogenized homogeneous catalysts for fine chemicals production : materials and processes*; Springer, 2010.
- (84) Fraile, J. M.; García, J. I.; Mayoral, J. A.; Pires, E. In *Heterogenized Homogeneous Catalysts for Fine Chemicals Production. Catalysis by Metal Complexes*; Springer, Dordrecht, 2010; pp 65–121.
- (85) Wang, J.; Yang, M.; Dong, W.; Jin, Z.; Tang, J.; Fan, S.; Lu, Y.; Wang, G. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (1), 161–168.
- (86) Suib, S. L. *New and future developments in catalysis : hybrid materials, composites, and organocatalysts*; Elsevier Ltd, 2013.
- (87) Constable, E. C.; Harverson, P.; Ramsden, J. J. *Chem. Commun.* **1997**, *1* (17), 1683–1684.
- (88) Aguiló, J.; Francàs, L.; Liu, H. J.; Bofill, R.; García-Antón, J.; Benet-Buchholz, J.; Llobet, A.; Escriche, L.; Sala, X. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (1), 190–199.
- (89) Guo, S.; Matsukawa, K.; Miyata, T.; Okubo, T.; Kuroda, K.; Shimojima, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (49), 15434–15440.
- (90) Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (11), 4367–4373.
- (91) Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Saveant, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (14), 5883–5884.
- (92) Sienel, G.; Rieth, R.; Rowbottom, K. T.; Sienel, G.; Rieth, R.; Rowbottom, K. T. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000.
- (93) Liu, X.; Friend, C. M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (11), 5141–5147.
- (94) Adam, W.; Pechtl, F.; Richter, M. J.; Smerz, A. K. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34* (52), 8427–8430.
- (95) Wong-Wah-Chung, P.; Mailhot, G.; Pilichowski, J.-F.; Bolte, M. *New J. Chem.* **2004**, *28* (4), 451–456.
- (96) Dali, A.; Rekkab-Hammoumraoui, I.; Choukchou-Braham, A.; Bachir, R. *RSC Adv.* **2015**, *5* (37), 29167–29178.
- (97) Zhou, J.; Cao, S.; Yang, X.; Chen, Q.; Luo, X.; Zheng, M. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2017**, *120* (2), 567–578.
- (98) Chun-Jing Liu; Wing-Yiu Yu; Shou-Gui Li, and; Che\*, C.-M. **1998**.
- (99) Angueira, E. J.; Bevy, L. P. *Leading edge catalysis research*; Nova Science Publ, 2005.
- (100) Sen, R.; Bera, R.; Bhattacharjee, A.; Gütlich, P.; Ghosh, S.; Mukherjee, A. K.; Koner, S. *Langmuir* **2008**, *24* (11), 5970–5975.
- (101) Rebsdats, S.; Mayer, D.; Rebsdats, S.; Mayer, D. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2001.
- (102) Klaas, M. R. gen.; Warwel, S. J. *Mol. Catal. A Chem.* **1997**, *117* (1–3), 311–319.
- (103) Bach, R. D.; Canepa, C.; Winter, J. E.; Blanchette, P. E. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5191–5197.

- (104) Plesniar, B. *Org. Chem.* **1978**, *5*, 211–294.
- (105) Xia, Q.-H.; Ge, H.-Q.; Ye, C.-P.; Liu, Z.-M.; Su, K.-X. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1603–1662.
- (106) Lyons, J. E.; Turner, J. O. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13* (29), 2903–2906.
- (107) End, N.; Pfaltz, A. *Chem. Commun.* **1998**, *105* (5), 589–590.
- (108) Hill, J. G.; Sharpless, K. B.; Exon, C. M.; Regenye, R. **1985**, *63*, 66.
- (109) Katsuki, T.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (18), 5974–5976.
- (110) Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (7), 2801–2803.
- (111) Sheldon, R. A.; Bekkum, H. van.; Wiley InterScience. *Fine chemicals through heterogeneous catalysis*; Wiley-VCH, 2001.
- (112) Sheldon, R. .; Arends, I. W. C. .; Dijkman, A. *Catal. Today* **2000**, *57* (1–2), 157–166.
- (113) Che, C.-M.; Ho, C.; Lau, T.-C. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1991**, *15* (8), 1901–1907.
- (114) Bailey, C. L.; Drago, R. S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, *0* (3), 179.
- (115) Drago, R. S.; Beer, R. H. *Inorganica Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 359–367.
- (116) Cundari, T. R.; Drago, R. S. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (12), 2303–2308.
- (117) Groves, J. T.; Quinn, R. *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (24), 3844–3846.
- (118) Groves, J. T.; Quinn, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (20), 5790–5792.
- (119) Linker, T. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, *36* (19), 2060–2062.
- (120) Yongmei, Z.; Hongjun, Y. *Open Fuels Energy Sci. J.* **2011**, *4*, 9–11.
- (121) Fung, W.-H.; Yu, W.-Y.; Che, C.-M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63* (22), 7715–7726.
- (122) Lee, D. G.; van den Engh, M. *Org. Chem.* **1973**, *5*, 177–227.
- (123) Balavoine, G.; Eskenazi, C.; Meunier, F.; Rivière, H. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25* (30), 3187–3190.
- (124) Francàs, L.; González-Gil, R. M.; Poater, A.; Fontrodona, X.; García-Antón, J.; Sala, X.; Escriche, L.; Llobet, A. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (15), 8025–8035.
- (125) Wang, Y.; Duan, L.; Wang, L.; Chen, H.; Sun, J.; Sun, L.; Ahlquist, M. S. G. *ACS Catal.* **2015**, *5* (7), 3966–3972.
- (126) Chatterjee, D.; Sengupta, A.; Mitra, A. *Polyhedron* **2007**, *26* (1), 178–183.
- (127) Francàs, L.; González-Gil, R. M.; Moyano, D.; Benet-Buchholz, J.; García-Antón, J.; Escriche, L.; Llobet, A.; Sala, X. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (19), 10394–10402.
- (128) Aguiló, J.; Francàs, L.; Bofill, R.; Gil-Sepulcre, M.; García-Antón, J.; Poater, A.; Llobet, A.; Escriche, L.; Meyer, F.; Sala, X. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (14), 6782–6791.
- (129) Nishiyama, H.; Motoyama, Y.; Barf, G. A. *Chem. Commun.* **1997**, *102* (19), 1863.
- (130) Tse, M. K.; Klawonn, M.; Bhor, S.; Döbler, C.; Anilkumar, G.; Hugl, H.; Mägerlein, W.; Beller, M. *Org. Lett* **2005**, *7* (6), 987–990.
- (131) Tse, M. K.; Bhor, S.; Klawonn, M.; Anilkumar, G.; Jiao, H.; Spannenberg, A.; Döbler, C.; Mägerlein, W.; Hugl, H.; Beller, M. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12* (7), 1875–1888.
- (132) Di Giovanni, C.; Poater, A.; Benet-Buchholz, J.; Cavallo, L.; Solà, M.; Llobet, A. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (14), 3898–3902.

- (133) BP. *BP Energy Outlook – 2018 edition*.
- (134) Cogdell, R. J.; Gardiner, A. T.; Yukihiro, N.; Hashimoto, H. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2018**, *353*, 645–653.
- (135) Young, K. J.; Martini, L. A.; Milot, R. L.; Ili, R. C. S.; Victor, S.; Schmuttenmaer, C. A.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. **2014**, *256* (1), 2503–2520.
- (136) Nocera, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (3), 616–619.
- (137) Gao, Y.; Zhang, L.; Ding, X.; Sun, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (24), 12008.
- (138) Ciamician, G. *Science* **1912**, *36* (926), 385–394.
- (139) Su, J.; Vayssieres, L. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1* (1), 121–135.
- (140) Rau, S.; Walther, D.; Vos, J. G. *Dalt. Trans.* **2007**, *353* (9), 915–919.
- (141) Blakemore, J. D.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (23), 12974–13005.
- (142) Wydrzynski, T. J.; Hillier, W.; Royal Society of Chemistry (Great Britain). *Molecular solar fuels*; Royal Society of Chemistry, 2011.
- (143) Brudvig, G. W. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.* **2008**, *363* (1494), 1211–8; discussion 1218–9.
- (144) Duan, L.; Tong, L.; Xu, Y.; Sun, L. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (9), 3296.
- (145) Matsumoto, Y.; Sato, E. *Mater. Chem. Phys.* **1986**, *14* (5), 397–426.
- (146) Shao, Q.; Yang, J.; Huang, X. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (57), 15143–15155.
- (147) Sala, X.; Maji, S.; Bofill, R.; García-Antón, J.; Escriche, L.; Llobet, A. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (2), 504–516.
- (148) Matheu, R.; Ertem, M. Z.; Benet-Buchholz, J.; Coronado, E.; Batista, V. S.; Sala, X.; Llobet, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (33), 10786–10795.
- (149) Shaffer, D. W.; Xie, Y.; Concepcion, J. J. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (20), 6170–6193.
- (150) Matheu, R.; Neudeck, S.; Meyer, F.; Sala, X.; Llobet, A. *ChemSusChem* **2016**, *9* (23), 3361–3369.
- (151) Busch, M.; Fabrizio, A.; Luber, S.; Hutter, J.; Corminboeuf, C. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (23), 12404–12412.
- (152) Matheu, R.; Francàs, L.; Chernev, P.; Ertem, M. Z.; Batista, V.; Haumann, M.; Sala, X.; Llobet, A. *ACS Catal.* **2015**, *5* (6), 3422–3429.
- (153) Gersten, S. W.; Samuels, G. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (14), 4029–4030.
- (154) Sens, C.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (25), 7798–7799.
- (155) Zong, R.; Thummel, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (37), 12802–12803.
- (156) Polyansky, D. E.; Muckerman, J. T.; Rochford, J.; Zong, R.; Thummel, R. P.; Fujita, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (37), 14649–14665.
- (157) Tseng, H.-W.; Zong, R.; Muckerman, J. T.; Thummel, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (24), 11763–11773.
- (158) Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (49), 16462–16463.
- (159) Sartorel, A.; Carraro, M.; Scorrano, G.; Zorzi, R. De; Geremia, S.; McDaniel, N. D.; Bernhard, S.; Bonchio, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (15), 5006–5007.

- (160) Geletii, Y. V.; Botar, B.; Kagerler, P.; Hillesheim, D. A.; Musaev, D. G.; Hill, C. L. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47* (21), 3896–3899.
- (161) Sartorel, A.; Bonchio, M.; Campagna, S.; Scandola, F. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (6), 2262–2280.
- (162) Duan, L.; Bozoglian, F.; Mandal, S.; Stewart, B.; Privalov, T.; Llobet, A.; Sun, L. *Nat. Chem.* **2012**, *4* (5), 418–423.
- (163) Lu, Z.; Gao, Y.; Chen, H.; Liu, Z.; Chen, L.; Sun, L. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (46), 18459–18464.
- (164) Duan, L.; Xu, Y.; Zhang, P.; Wang, M.; Sun, L. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (1), 209–215.
- (165) An, J.; Duan, L.; Sun, L. *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 267–275.
- (166) Tong, L.; Inge, A. K.; Duan, L.; Wang, L.; Zou, X.; Sun, L. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (5), 2505–2518.
- (167) Tong, L.; Göthelid, M.; Sun, L. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (80), 10025.
- (168) Francàs, L.; Sala, X.; Benet-Buchholz, J.; Escriche, L.; Llobet, A. *ChemSusChem* **2009**, *2* (4), 321–329.
- (169) Liu, F.; Cardolaccia, T.; Hornstein, B. J.; Schoonover, J. R.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (9), 2446–2447.
- (170) Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Brennaman, M. K.; Hoertz, P. G.; Patrocinio, A. O. T.; Murakami Iha, N. Y.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (12), 1954–1965.
- (171) Sherman, B. D.; Xie, Y.; Sheridan, M. V.; Wang, D.; Shaffer, D. W.; Meyer, T. J.; Concepcion, J. J. **2017**.
- (172) Méndez, M. A.; Alibabaei, L.; Concepcion, J. J.; Meyer, T. J. *ACS Catal.* **2013**, *3* (8), 1850–1854.
- (173) Creus, J.; Matheu, R.; Peñafiel, I.; Moonshiram, D.; Blondeau, P.; Benet-Buchholz, J.; García-Antón, J.; Sala, X.; Godard, C.; Llobet, A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55* (49), 15382–15386.
- (174) Wang, L.; Fan, K.; Daniel, Q.; Duan, L.; Li, F.; Philippe, B.; Rensmo, H.; Chen, H.; Sun, J.; Sun, L. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (37), 7883–7886.
- (175) Toma, F. M.; Sartorel, A.; Carraro, M.; Bonchio, M.; Prato, M. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83* (8), 1529–1542.
- (176) Yagi, M.; Nagoshi, K.; Kaneko, M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (26), 5143–5146.
- (177) Yagi, M.; Syouji, A.; Yamada, S.; Komi, M.; Yamazaki, H.; Tajima, S. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8* (2), 139–147.

## CAPÍTULO 2

### *Objetivos Generales*





## CAPÍTULO 2. Objetivos Generales

Los objetivos de esta tesis doctoral se pueden resumir en los siguientes puntos:

- 1) Sintetizar y caracterizar una nueva familia de ligandos terpiridínicos que contengan diferentes grupos de anclaje: fosfonatos o aminas, y que además incluyan un grupo azobencénico en su estructura con el fin de obtener ligandos foto-isomerizables y con una modulabilidad electrónica.
- 2) Sintetizar y caracterizar un nuevo ligando terpiridínico derivado del diácido 6',6''-dicarboxílico-2',2'':6',2''-terpidina ( $H_2tda$ ), funcionalizado con un grupo amino como grupo de anclaje.
- 3) Sintetizar y caracterizar una nueva familia de complejos de rutenio basados en los ligandos funcionalizados anteriores. Estudiar el fenómeno de la foto-isomerización en los nuevos compuestos que contengan un grupo azobenceno en su estructura.
- 4) Conseguir heterogeneizar dichos compuestos a superficies de carbono (como electrodos o nanotubos de carbono) o a óxidos metálicos semiconductores, como el  $TiO_2$ , mediante interacciones covalentes, y estudiar si se mantiene el fenómeno de isomerización *cis/trans*.
- 5) Estudiar la habilidad de los nuevos compuestos de Ru, tanto en versión molecular (homogénea) como en su fase anclada (heterogénea), como catalizadores en la epoxidación catalítica de olefinas.
- 6) Estudiar la habilidad de los nuevos compuestos de Ru, tanto desde el punto de vista molecular como la su fase anclada, como catalizadores de la oxidación catalítica del agua, mediante métodos químicos o electroquímicos.





