



# **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

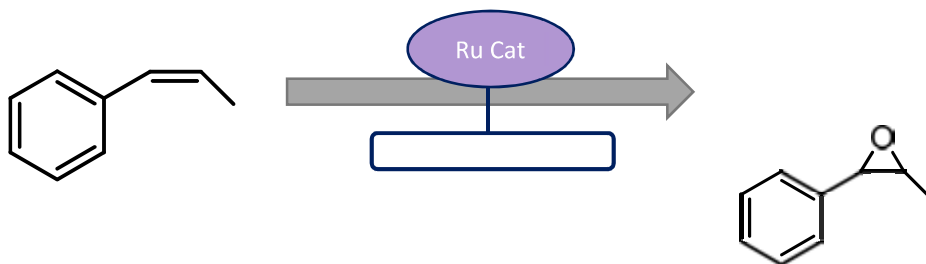
Departament de Química

Facultat de Ciències

**2019**

## CAPÍTULO 5

### *Heterogeneización de Complejos de Rutenio y su Aplicación en la Epoxidación Catalítica de Alquenos*





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

<b>5.1 Introducción .....</b>	<b>213</b>
<b>5.2 Síntesis y Caracterización de los Sistemas Anclados.....</b>	<b>213</b>
5.2.1 Anclaje a óxidos metálicos: TiO <sub>2</sub> .....	213
5.2.2 Caracterización de los Sistemas Soportados en TiO <sub>2</sub> .....	216
5.2.3 Estudio por RMN de la foto-isomerización de los Sistemas Soportados a TiO <sub>2</sub> .....	230
5.2.4 Anclaje a superficies de Carbono .....	232
5.2.5 Caracterización de los Sistemas Soportados a Superficies de Carbono.....	237
5.2.6 Epoxidación de alquenos con complejos híbridos de Ru tipo [RuCl(terpy-F)(bpy)] <sup>+</sup> ...	241
5.2.7 Epoxidación de alquenos de los sistemas híbridos tipo [Ru(terpy-F)(pydic)] .....	244
<b>5.3 Conclusiones.....</b>	<b>247</b>
<b>5.4 Parte Experimental .....</b>	<b>248</b>
<b>5.5 Referencias .....</b>	<b>250</b>





## 5.1 Introducción

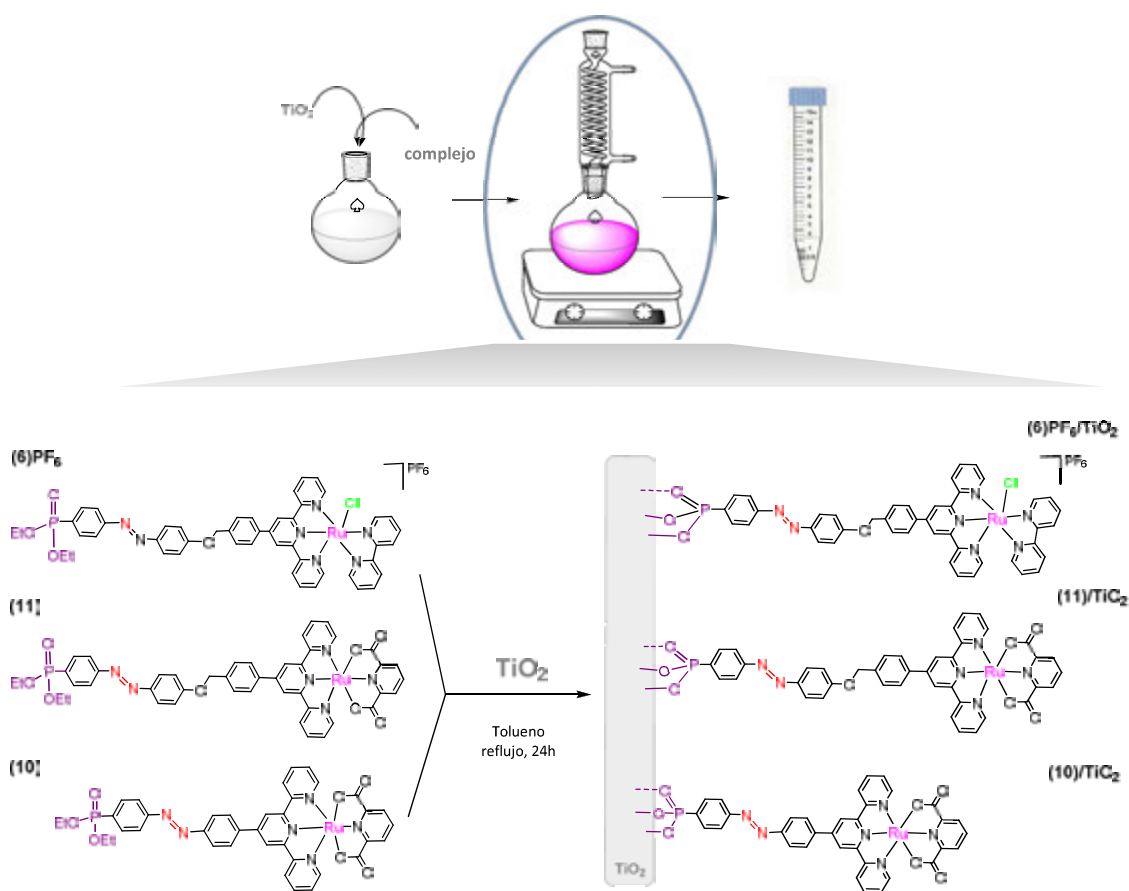
En este capítulo se presentan nuevos materiales híbridos, sintetizados a partir de la funcionalización de las superficies de dos tipos de soportes (basados en carbono u óxidos metálicos) con los dos tipos de complejos de Ru sintetizados en el Capítulo 4: [RuCl(terpy-F)(bpy)]PF<sub>6</sub> y [Ru(terpy-F)(pydic)]. Según la naturaleza de los grupos funcionales de dichos compuestos, éstos favorecen su anclaje ya bien en sólidos basados en carbono, o bien en superficies de óxidos metálicos. Los soportes basados en carbono son: nanotubos de carbono (*SingleWalled Carbon Nanotubes* (SWCNT) o *MultiWalled Carbon Nanotubes* (MWCNT)) y electrodos de carbono (EC). Como soporte basado en óxidos de metales, se ha utilizado el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), así como su forma soportada sobre FTO (*Fluorine-doped Tin Oxide*). Estos tipos de nanomateriales son de alta utilidad a la hora de soportar compuestos organometálicos, gracias a sus excelentes propiedades (estabilidad química y térmica), ya que permiten la construcción de ánodos o fotoánodos, a parte de la función de simple soporte. Todos los anclajes realizados se basan en la formación de un enlace covalente entre el complejo molecular y los grupos de la superficie sólida, intentando con ello asegurar una buena estabilidad del sistema híbrido sintetizado, tal y como se ha explicado anteriormente en el **Capítulo 1**. En ambos casos, tanto las características estructurales como las propiedades electrónicas de los materiales híbridos preparados se han estudiado mediante técnicas espectroscópicas y electroquímicas. Una vez heterogeneizados en ambas superficies, se ha evaluado su actividad catalítica en la epoxidación de alquenos y en el siguiente capítulo (Capítulo 6) se evaluará la capacidad de los complejos tipo [Ru(terpy-F)(pydic)] como catalizadores oxidantes en la oxidación catalítica del agua y su posible aplicación como ánodos para electrocatálisis. Finalmente, se han realizado estudios de su foto-isomerización *cis/trans* mediante técnicas de UV-Vis y RMN del sistema híbrido **(6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>** el cual contiene un grupo azobenceno.

## 5.2 Síntesis y Caracterización de los Sistemas Anclados

### 5.2.1 Anclaje a óxidos metálicos: TiO<sub>2</sub>

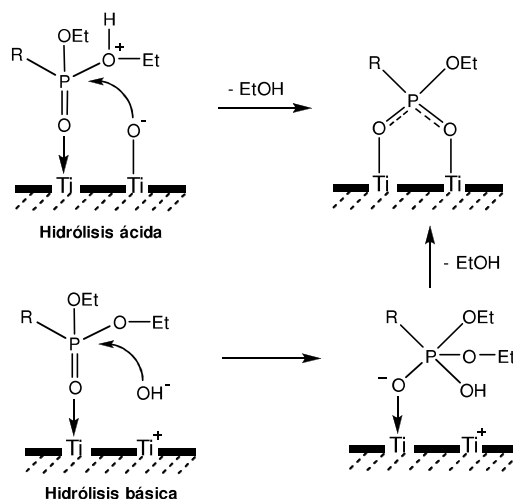
Los óxidos de metales son un soporte inorgánico ampliamente utilizado en la preparación de materiales híbridos, puesto que son química y térmicamente estables y resisten condiciones oxidativas fuertes.<sup>1,2,3</sup>

Es un hecho conocido que los grupos fosfonato son capaces de interactuar fuertemente con los grupos Ti-OH, que actúan como ácidos de Lewis, presentes en este tipo de superficies.<sup>4</sup> En este caso concreto, los compuestos de Ru funcionalizados con grupos fosfonato **(6)PF<sub>6</sub>**, **(10)** y **(11)** se anclaron a TiO<sub>2</sub> de tamaño nanométrico. Previo secado del soporte (12 h, 120 °C, 10<sup>-2</sup> mbar), el anclaje se realizó de forma directa y eficiente mediante reflujo a 120 °C en tolueno seco, sin usar ningún método de desprotección previo, siguiendo una metodología similar a la descrita en la bibliografía<sup>4,5</sup> (**Figura 1**). Los materiales híbridos se lavaron con etanol y centrifugaron varias veces, hasta que el líquido sobrenadante no mostraba color, obteniéndose los complejos de Ru soportados **(6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>**, **(10)/TiO<sub>2</sub>** y **(11)/TiO<sub>2</sub>** como sólidos lila que fueron caracterizados mediante técnicas electroquímicas y analíticas.



**Figura 1:** Proceso de anclaje a TiO<sub>2</sub> para los complejos de Ru **(6)PF<sub>6</sub>**, **(10)** y **(11)**

Tal y como explican G. Guerrero y col.,<sup>5</sup> el anclaje de los fosfonatos sin desprotección previa puede llevarse a cabo sobre óxido de titanio gracias al carácter ácido de Lewis del Ti, que permite la interacción con el grupo oxo del grupo fosfonato, aumentando la electrofilia del átomo de fósforo y facilitando el ataque de los grupos Ti-O<sup>-</sup> o Ti-OH que posteriormente conducen a la eliminación de etanol (**Figura 2**).



*Figura 2: Mecanismo de anclaje de grupos fosfonato sobre  $\text{TiO}_2$ . Imagen adaptada de G. Guerrero y col.<sup>5</sup>*

Puesto que los experimentos de foto-isomerización descritos en el Capítulo 4 descartaron como idóneos los compuestos de Ru con estructura rígida para la construcción de foto-ánodos (complejos **(3)**PF<sub>6</sub>, **(5)**PF<sub>6</sub>, **(8)** y **(10)**), se escoge al compuesto **(6)**PF<sub>6</sub>, dado que su solubilidad es mayor que la de su homólogo **(11)**, como caso de estudio. Para ello, se realiza un anclaje en un soporte semiconductor FTO modificado con una fina capa de TiO<sub>2</sub> sobre su parte conductora. De esta manera éste puede ser funcionalizado utilizando la misma metodología que en el caso del TiO<sub>2</sub> en polvo. Tal y como se ha explicado en la sección introductoria (Capítulo 1), las placas FTO-TiO<sub>2</sub> son comúnmente utilizadas como electrodos en electrocatalisis o como soportes inorgánicos en fotocatalisis como, por ejemplo, en celdas fotoelectroquímicas (PEC, del inglés *photoelectrochemical cells*) por su buena estabilidad en condiciones oxidativas.<sup>1,2,6,7</sup>

En la **Figura 3** se muestra el proceso de preparación de los electrodos funcionalizados utilizados en este trabajo. El soporte de FTO-TiO<sub>2</sub> utilizado se preparó previamente mediante *bar-casting* siguiendo los procedimientos habituales descritos en la bibliografía.<sup>8</sup> Seguidamente, se procedió al anclaje del complejo **(6)**PF<sub>6</sub> siguiendo una metodología similar a la usada en el caso de las partículas de TiO<sub>2</sub>. Finalmente, el dispositivo obtenido se lavó con etanol mediante un sistema Soxhlet, con el fin de eliminar todo el complejo no anclado, y obtener así el electrodo **(6)**PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>-FTO. Este electrodo, que contiene un catalizador de Ru fotosensible, fue evaluado mediante técnicas espectroscópicas (UV-Vis) y electroquímicas (ver **sección 5.2.2**).

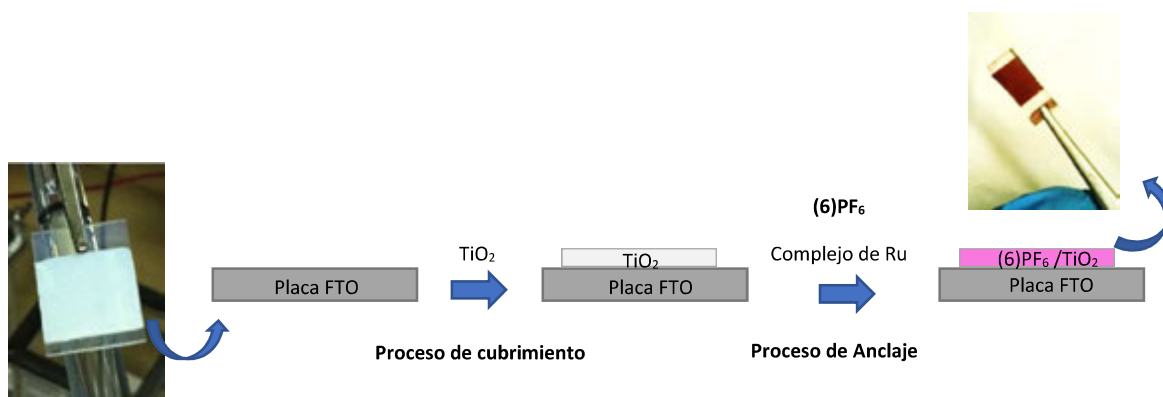


Figura 3: Preparación del electrodo funcionalizado  $(6)\text{PF}_6/\text{TiO}_2\text{-FTO}$

### 5.2.2 Caracterización de los Sistemas Soportados en $\text{TiO}_2$

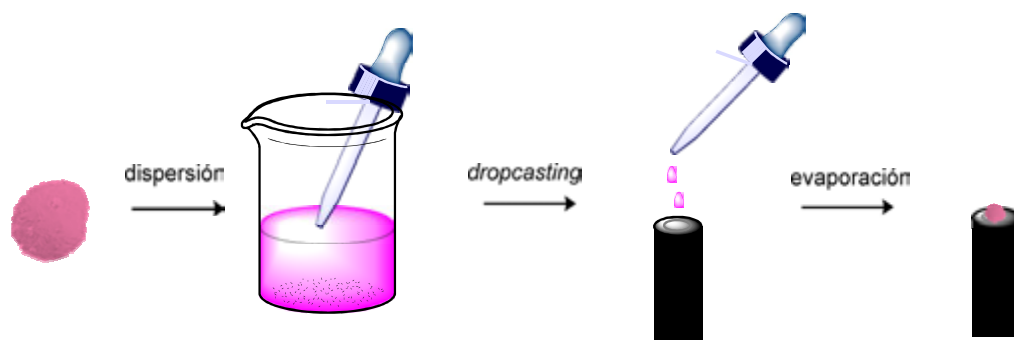
Los sistemas híbridos sintetizados  $(6)\text{PF}_6/\text{TiO}_2$ ,  $(10)/\text{TiO}_2$ ,  $(11)/\text{TiO}_2$  y  $(6)\text{PF}_6/\text{TiO}_2\text{-FTO}$  han sido caracterizados a través de técnicas electroquímicas con el fin de confirmar la presencia de forma inalterada del complejo de Ru en la superficie sólida, y estudiar a la vez sus propiedades redox.

En el caso del sistema  $(6)\text{PF}_6/\text{TiO}_2$  también se han realizado estudios de TEM, espectroscopia UV-VIS en estado sólido y experimentos de RMN, con el fin de establecer el tipo y grado de interacción entre el complejo de Ru y la superficie de dióxido de titanio, así como el modo de anclaje del grupo fosfonato a dicha superficie.

#### 5.2.2.1 Electroquímica

Se han realizado experimentos mediante voltamperometría cíclica (CV) a diferentes velocidades de barrido para todos los sistemas soportados  $(6)\text{PF}_6/\text{TiO}_2$ ,  $(10)/\text{TiO}_2$ ,  $(11)/\text{TiO}_2$  y  $(6)\text{PF}_6/\text{TiO}_2\text{-FTO}$  con el fin de evaluar sus propiedades redox.

Los sistemas  $(6)\text{PF}_6/\text{TiO}_2$ ,  $(10)/\text{TiO}_2$  y  $(11)/\text{TiO}_2$ , se han integrado en electrodos de carbono vitrificado (*glassy carbon*, GC) construidos mediante el método de *drop-casting*, en que se añade, gota a gota, sobre el electrodo de carbono, una suspensión del sistema híbrido a estudiar, hasta crear una fina capa, (Figura 4), y generar los electrodos modificados  $(6)\text{PF}_6/\text{TiO}_2/\text{GC}$ ,  $(10)/\text{TiO}_2/\text{GC}$  y  $(11)/\text{TiO}_2/\text{GC}$ . La placa  $(6)\text{PF}_6/\text{TiO}_2\text{-FTO}$  se ha usado directamente como electrodo. A continuación, todos ellos se han utilizado como electrodos de trabajo en experiencias de CV a diferentes velocidades, en una solución de DCM o DMF (en 0.1M TBAP). Los resultados obtenidos se muestran de forma resumida en la **Tabla 1** y se comentan a continuación.



**Figura 4:** Representación esquemática de la preparación de los electrodos (10)/TiO<sub>2</sub>/GC y (11)/TiO<sub>2</sub>/GC.

**Tabla 1:** Parámetros electroquímicos (vs. NHE) de los compuestos híbridos (6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>/GC, (10)/TiO<sub>2</sub>/GC (11)/TiO<sub>2</sub>/GC y (6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>-FTO registrados a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

	E <sub>a</sub> (V)	E <sub>c</sub> (V)	AE (V)	E <sub>1/2</sub> (V)
(6)PF <sub>6</sub>	1.19	1.08	0.11	1.13
(6)PF <sub>6</sub> /TiO <sub>2</sub> /GC // (6)PF <sub>6</sub> /TiO <sub>2</sub> -FTO	1.18	0.99	0.18	1.10 <sup>a</sup>
(10)	0.88	0.71	0.17	0.80
(10)/TiO <sub>2</sub> /GC	0.90	0.81	0.09	0.86 <sup>b</sup>
(11)	0.87	0.73	0.10	0.82
(11)/TiO <sub>2</sub> /GC	0.93	0.84	0.10	0.89 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Datos recogidos en una solución de DCM + 0.1M TBAP.

<sup>b</sup> Datos recogidos en una solución de DMF + 0.1M TBAP.

Si se comparan los potenciales de onda media entre los complejos anclados y su forma libre, se puede observar que éstos prácticamente no muestran variación, demostrando así que la esfera de coordinación permanece intacta después del proceso de anclaje a TiO<sub>2</sub>.

En la **Figura 5** se muestran dos experimentos de CV registrados con la placa (6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>-FTO. La primera (**a**), corresponde a una CV registrada a baja velocidad de barrido (50 mV/s), mientras que la segunda, (**b**), es de la misma placa a velocidad de barrido alta (500 mV/s).

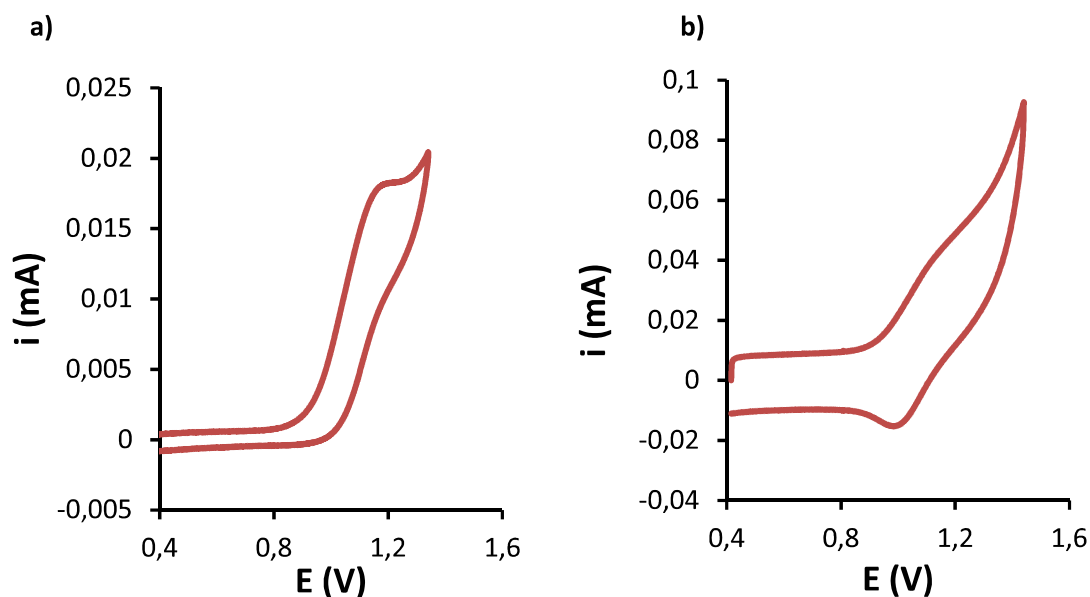
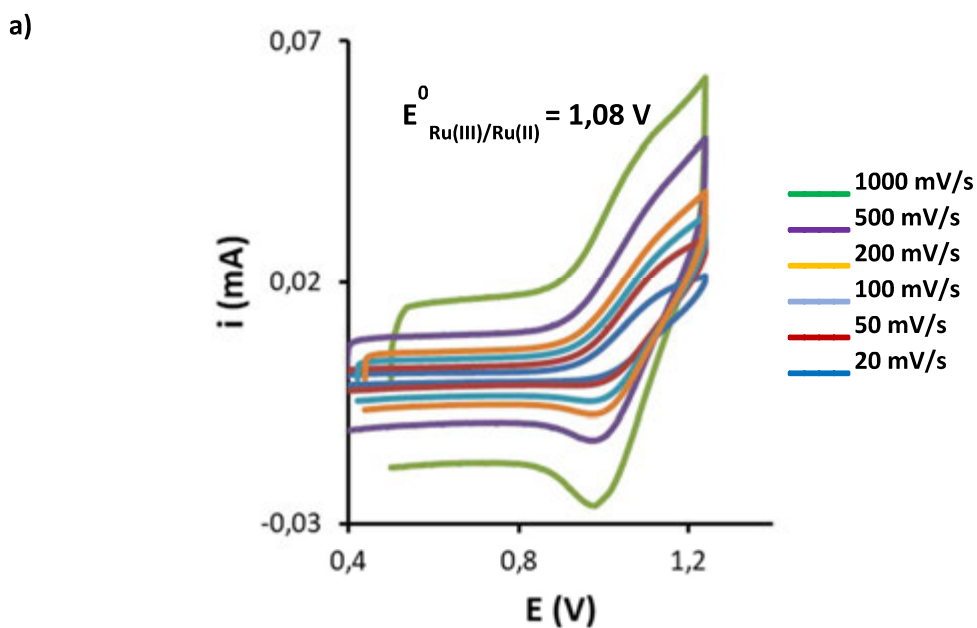


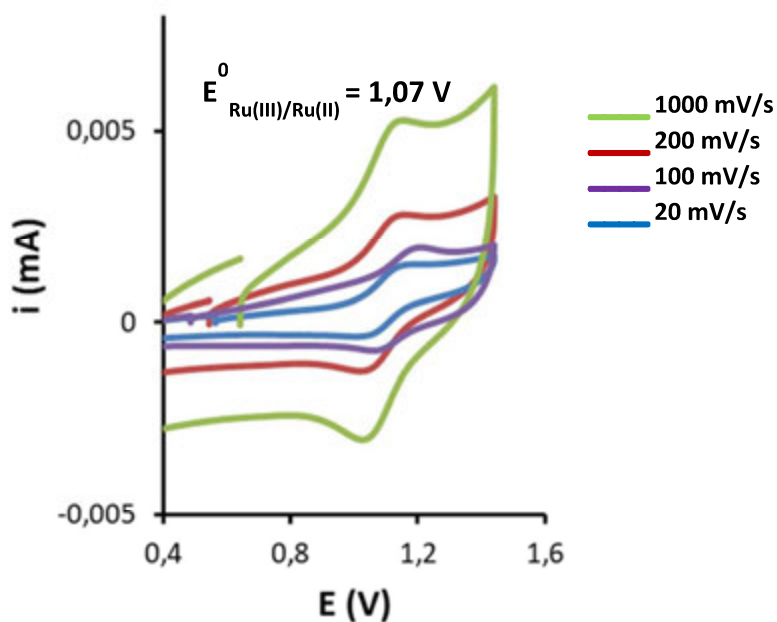
Figura 5: CV de  $(6)PF_6/TiO_2-FTO$  en DCM + 0.1M TBAP, a dos velocidades de barrido diferentes: a) 50 mV/s y b) 500 mV/s. Potenciales referenciados respecto NHE.

Existe pues una clara dependencia del comportamiento electroquímico del sistema respecto a la velocidad de barrido a la que se realiza el experimento. En la primera onda (Figura 5a) se aprecia una pérdida de reversibilidad del proceso  $Ru^{III}/Ru^{II}$  del complejo anclado, mientras que a velocidades altas (Figura 5b), esta reversibilidad parece recuperarse.

Con el propósito de estudiar esta dependencia, se han registrado CV desde 20 a 1000 mV/s en diclorometano (0.1M TBAP), a intervalos de 0.4-1.4 V, y se han comparado con las realizadas con el complejo molecular en disolución  $(6)PF_6$  utilizando una placa FTO no funcionalizada como electrodo de trabajo. Los resultados se muestran en la Figura 6.



b)



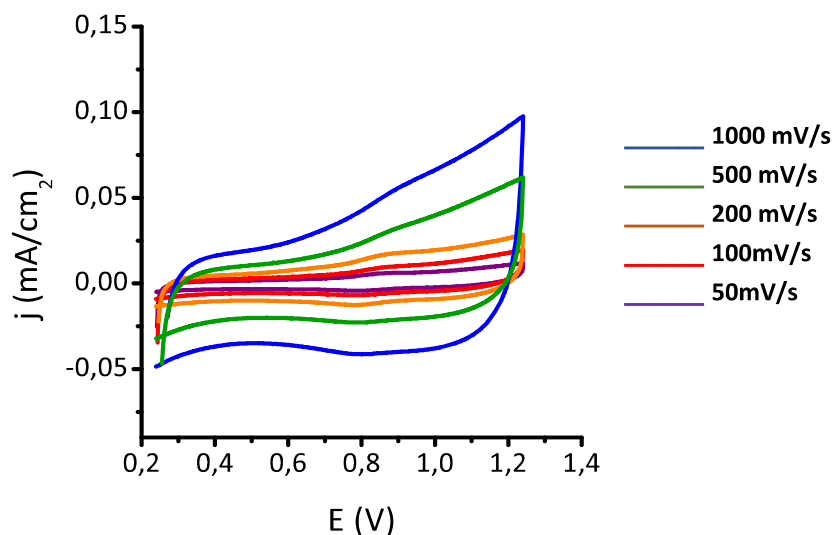
*Figura 6: a) Electrodo (6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>-FTO y b) solución 1mM de (6)PF<sub>6</sub> utilizando una placa FTO no funcionalizada como electrodo de trabajo. Velocidades de barrido: entre 20 mV/s y 1000 mV/s a intervalos de 0.4-1.4 V en DCM (0.1 M TBAP). Potenciales referenciados a NHE*

Estos datos confirman que para el sistema (6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>-FTO la reversibilidad del proceso electroquímico Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup> se observa solo, en cierta medida, a velocidades de barrido elevadas. Esto sugiere que cuando la velocidad de barrido es baja, da tiempo a que suceda otro proceso que elimina la especie oxidada resultante e impide la recuperación del complejo anclado de Ru<sup>II</sup> inicial. Dado que este comportamiento solo se observa cuando el complejo está anclado, no aparece en el complejo (6)PF<sub>6</sub> libre, la explicación más plausible es la de una posible interacción entre la especie oxidada a través del ligando cloro y la superficie del sustrato de dióxido de titanio. Se han encontrado varios ejemplos de complejos anclados con estructura similar que sufren de desactivación de sus centros activos después de su anclaje a óxidos metálicos<sup>9</sup> que dan soporte a esta hipótesis. En la **Figura 7** se muestran los experimentos de CV para el sistema híbrido (11)/TiO<sub>2</sub>/GC a diferentes velocidades de barrido (la baja funcionalización del soporte dificulta la observación clara de las ondas de oxidación-reducción) el cual presenta un potencial de onda media de 0.88 V vs. NHE para el par Ru(III)/Ru(II), similar al encontrado para el complejo libre (11) (0.87 V vs. NHE). A diferencia del sistema híbrido (6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>-FTO, (11)/TiO<sub>2</sub>/GC muestra un comportamiento reversible en todo el rango de velocidades de barrido estudiado (100-1000 mV/s). Estos datos sugieren que la esfera de coordinación se ha mantenido después del proceso de anclaje y que la oxidación a Ru(III) no va asociada a la formación de interacciones irreversibles con el soporte como si ocurría en (6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>-FTO. La coordinación del grupo

V

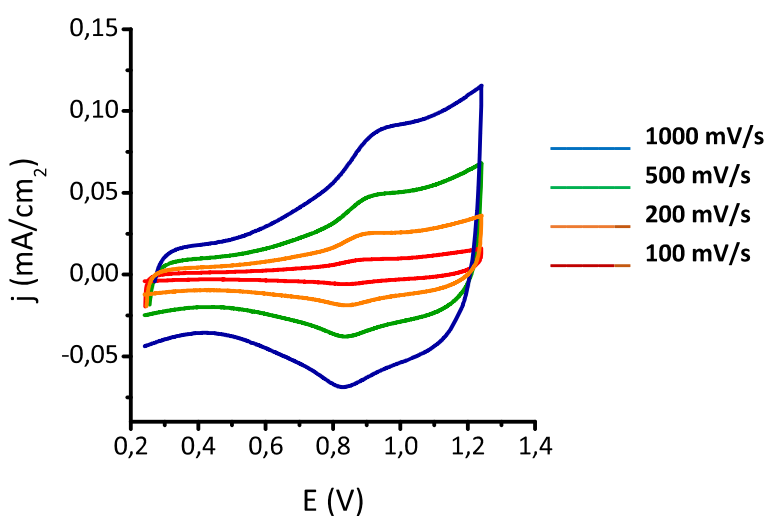


dipicolínico genera un complejo eléctricamente neutro, satura coordinativamente al Ru e impide así la generación de interacciones fuertes con la superficie de dióxido de  $\text{TiO}_2$ . El aumento del potencial observado para el compuesto anclado se atribuye a interacciones débiles de los ácidos carboxílicos del ligando dipicolínico y el  $\text{TiO}_2$ , favorecidas aún más por la flexibilidad de la terpiridina utilizada en **(11)**/ $\text{TiO}_2$ /GC, que permite un mayor acercamiento entre complejo molecular y soporte.



**Figura 7:** CV a diferentes velocidades de barrido del sistema **(11)**/ $\text{TiO}_2$  depositado en GC (superficie:  $0,07 \text{ cm}^2$ ) entre 0.2-1.3 V en DCM + 0.1M TBAP. Potenciales referenciados vs. NHE

El comportamiento anterior también se observa para el sistema **(10)**/ $\text{TiO}_2$ /GC (**Figura 8**). La reversibilidad observada confirma que no existen interacción directa entre la primera esfera de coordinación del complejo y el soporte.



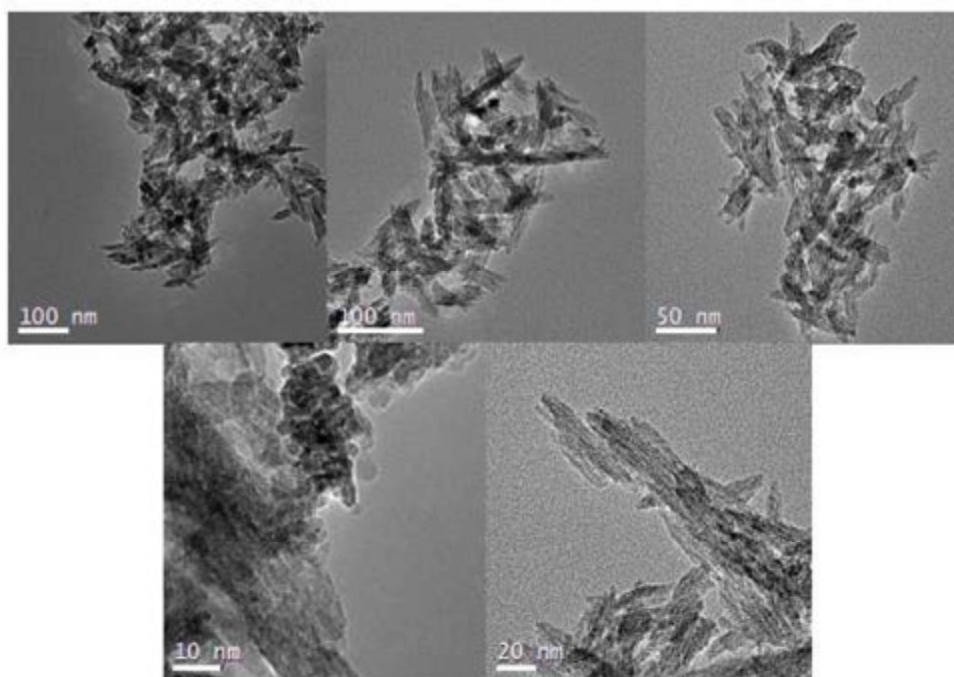
**Figura 8:** CV a diferentes velocidades de barrido del sistema **(10)**/ $\text{TiO}_2$  depositado en GC (superficie:  $0,07 \text{ cm}^2$ ) entre 0.2-1.3 V en DCM + 0.1M TBAP. Potenciales referenciados vs. NHE

En este caso, el potencial redox del par  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  para el sistema híbrido (0.86 V vs. NHE) también es superior al encontrado para su complejo en solución **(10)** (0.75 V vs. NHE), por las mismas razones expuestas para **(11)**/ $\text{TiO}_2$ /GC.

Por lo tanto, el estudio electroquímico realizado a estos sistemas híbridos basados en  $[\text{RuCl}(\text{terpy-F})(\text{bpy})]\text{PF}_6$  y  $[\text{Ru}(\text{terpy-F})(\text{pydic})]$  muestra la diferente interacción de estos con un soporte tipo óxido metálico como el  $\text{TiO}_2$ . Así, ligandos con estructuras flexibles y esferas de coordinación no saturadas tienden a interactuar covalentemente con la superficie del soporte al ser oxidados al estado de oxidación +III, perdiendo su centro potencialmente activo en catálisis. Por contra, los complejos saturados tipo  $[\text{Ru}(\text{terpy-F})(\text{pydic})]$  solo interactúan con el soporte a través de interacciones electrostáticas observables de forma indirecta a partir del incremento de su potencial de onda media. Estas observaciones serán importantes para la futura aplicación de estos sistemas en catálisis y electrocatálisis, ya sea en la oxidación catalítica del agua o en la epoxidación de olefinas.

### 5.2.2.2 Análisis por Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

Con el fin de comprobar si la morfología de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se veía afectada por el proceso de anclaje de los complejos de Ru en su superficie se procedió a realizar un ensayo por TEM del sistema híbrido **(6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>** (**Figura 9**). Para ello se depositaron un par de gotas de una suspensión diluida del material en acetona sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono especial para muestras de TEM y se dejó secar. Después se analizó su tamaño y forma en un equipo Jeol 2011 a diferentes aumentos.

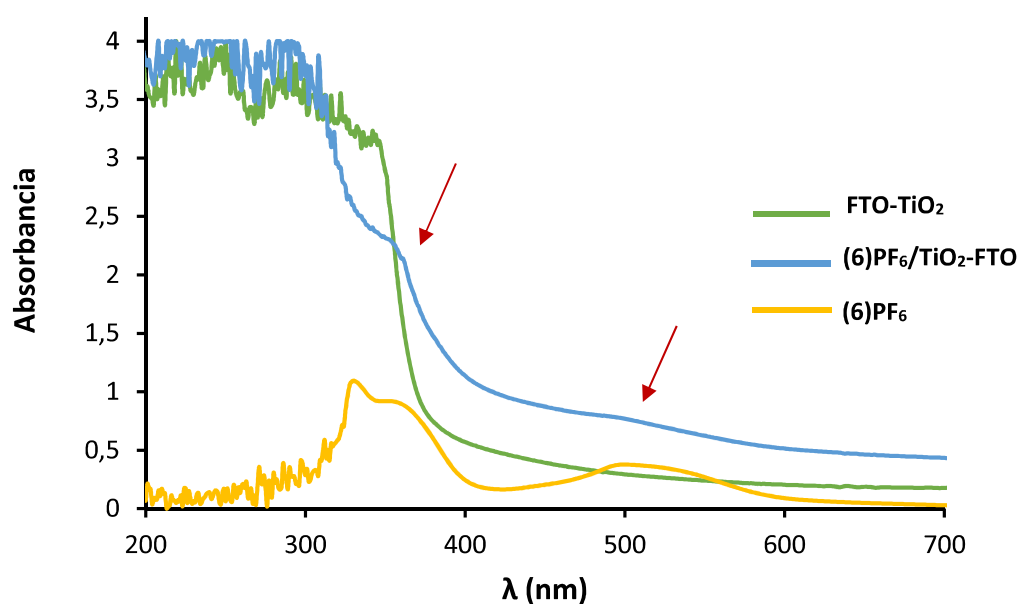


*Figura 9: Imágenes tomadas en TEM del sistema híbrido **(6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>** a diferentes aumentos (x350.000 - x660.000)*

Con estas imágenes se confirma que el óxido de titanio se encuentra en estructura de rutilo, por la forma rómbica de sus nanocristales, y que el tamaño de partícula es de entorno los 100 nm x 20 nm, lo que ofrece un área superficial grande. Además, en las imágenes no se aprecia ningún tipo de degradación o deformación del material después del proceso de funcionalización.

### 5.2.2.3 Espectroscopía UV-Vis

Esta técnica es una herramienta útil para verificar de forma rápida la presencia del complejo de Ru anclado a la superficie. En la **Figura 10** se muestra el espectro UV-Vis del sistema **(6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>-FTO**, y se compara con el complejo no anclado **(6)PF<sub>6</sub>** en solución, junto con el blanco. Para más claridad, se resaltan las bandas asociadas al complejo de Ru con una flecha, dado que el dióxido de titanio absorbe en la región del ultravioleta.



*Figura 10: Espectro UV-Vis del sistema **(6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>-FTO** (en azul) entre 200-700 nm, junto con una placa de FTO-TiO<sub>2</sub> como blanco (en verde) y el complejo **(6)PF<sub>6</sub>** libre registrado en acetona (en amarillo). Las flechas resaltan las bandas del complejo **(6)PF<sub>6</sub>** para más claridad.*

También se ha registrado el espectro UV-Vis por reflectancia difusa en estado sólido para el compuesto híbrido **(6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>**, (**Figura 11**). En él se puede observar como la banda correspondiente a las MLCT del complejo de Ru anclado, las asociadas al grupo azobenceno y las transferencias entre ligandos se solapan con las absorciones correspondientes al TiO<sub>2</sub>, que también absorbe en la misma zona. Sin embargo, se aprecia con claridad la absorción c.a. de 500 nm asociada al complejo de Ru. Estos datos, junto con los anteriores corroboran la efectividad del proceso de anclaje del complejo de rutenio a la superficie del óxido de titanio.

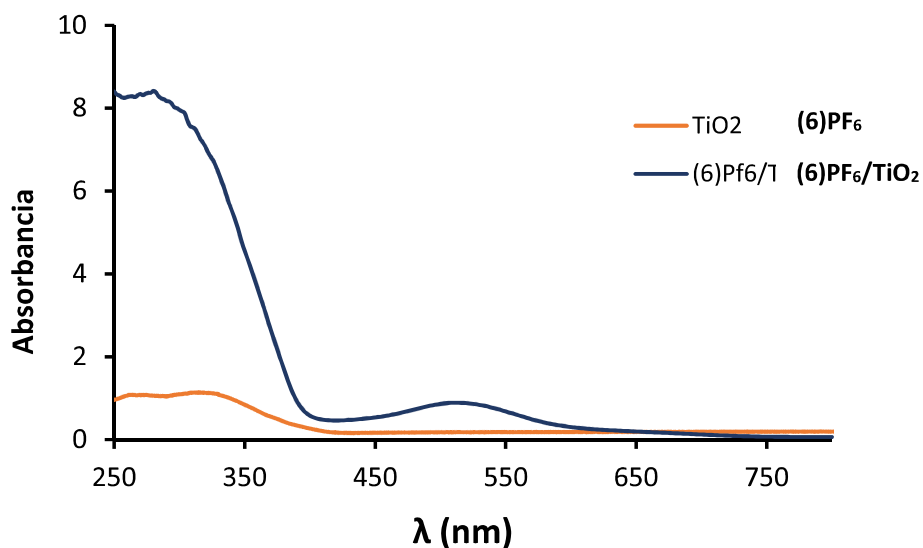


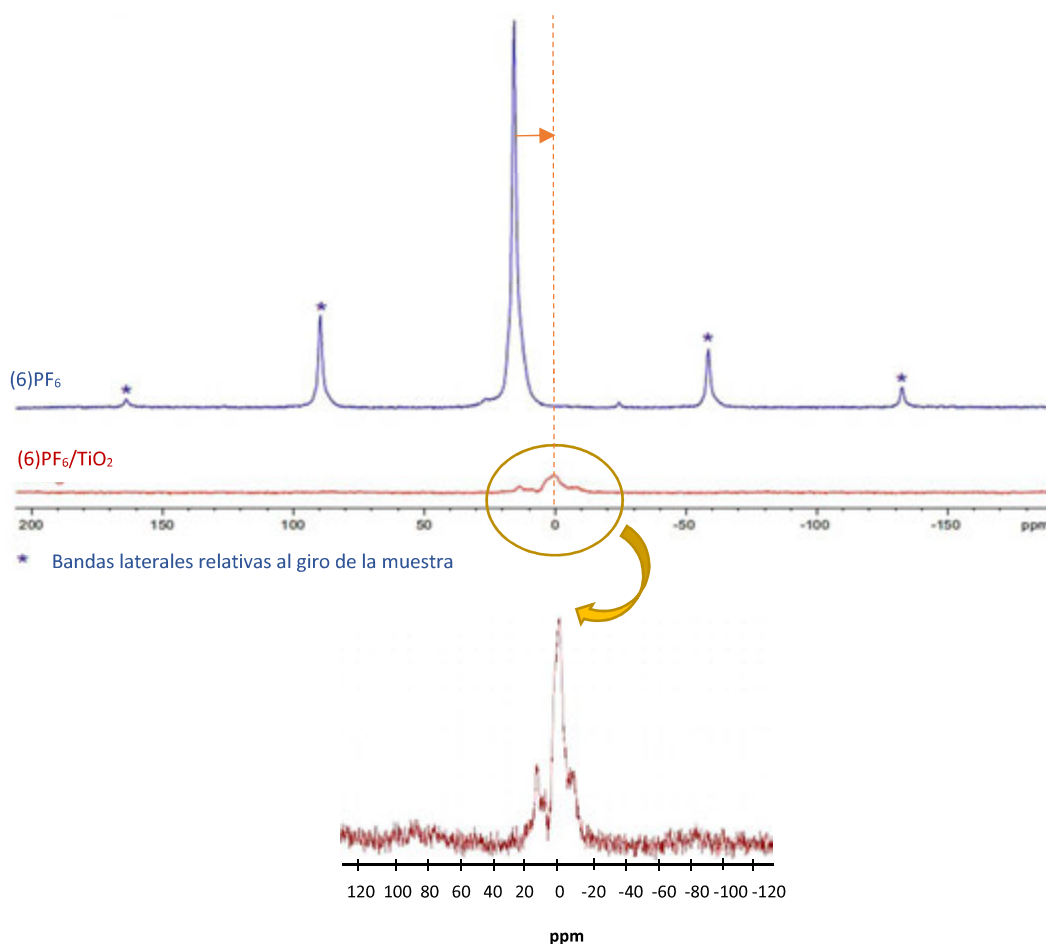
Figura 11: Espectro UV-Vis en estado sólido realizado entre 250 y 800 nm para el sistema híbrido (6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>

#### 5.2.2.4 Experimentos de RMN de los sistemas soportados en TiO<sub>2</sub>

Se han realizado experimentos de RMN en solución y en fase sólida, con el objetivo de asegurar la presencia de los complejos anclados en la superficie del soporte y estudiar de qué manera estos interactúan con la superficie de TiO<sub>2</sub>.

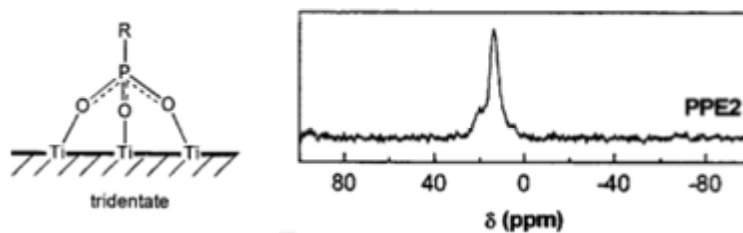
Para ello, se han registrado experimentos de fósforo en estado sólido (<sup>31</sup>P-MAS RMN), RMN de alta resolución en fase sólida (<sup>1</sup>H-HRMAS) y de difusión (DOSY <sup>1</sup>H-RMN), obteniendo de ellos información sumamente útil sobre el tipo de enlace formado entre el grupo fosfonato y los sustratos de TiO<sub>2</sub>.

En la **Figura 12** se muestra el espectro <sup>31</sup>P-MAS RMN obtenido para el sistema híbrido (6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> y para el complejo libre (6)PF<sub>6</sub>, ambos en estado sólido. En dicho espectro (en rojo) se observan tres diferentes señales de fósforo, en comparación con el mismo experimento realizado para el complejo no anclado (en azul) en el que solo se observa una señal.



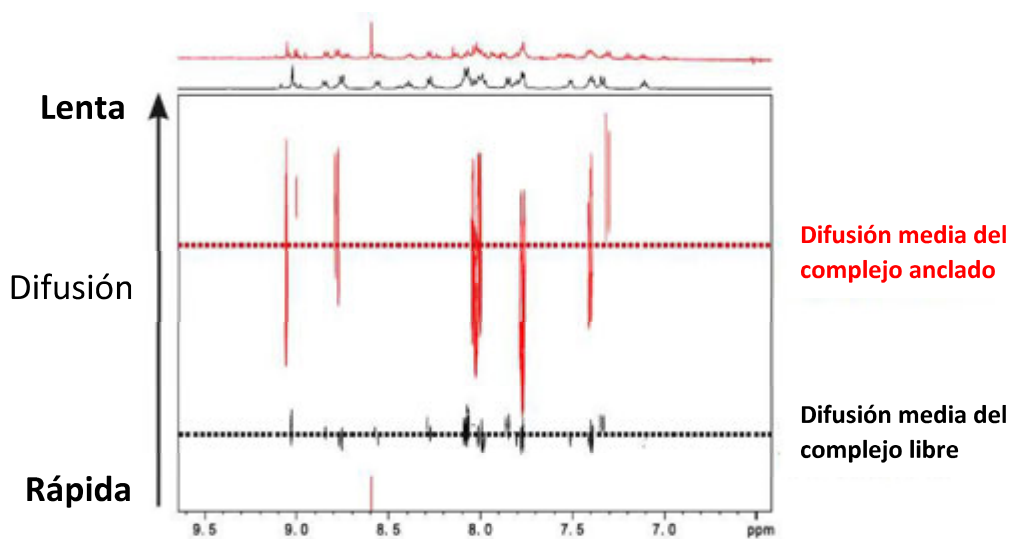
**Figura 12:** Comparativa de los espectros de  $^{31}\text{P}$ -MAS RMN del sistema anclado  $(6)\text{PF}_6/\text{TiO}_2$  (en rojo) y el no anclado  $(6)\text{PF}_6$  (azul)

En la figura anterior se observa un desplazamiento de la señal mayoritaria de fósforo del sistema híbrido respecto al complejo no anclado. Este desplazamiento se debe a un cambio en la estructura del grupo fosfonato promovido por su interacción con la superficie del dióxido de titanio. Además de esta información, del espectro también se obtiene el modo de anclaje en el que se encuentra el fosfonato. Comparando el número de señales observadas con los tipos de anclaje descritos por A. Vioux y col.,<sup>5</sup> podemos asegurar que el complejo  $(6)\text{PF}_6$  se encuentra anclado a la superficie del dióxido de titanio en modo mayoritariamente tridentado, tal y como se muestra en la **Figura 13**.



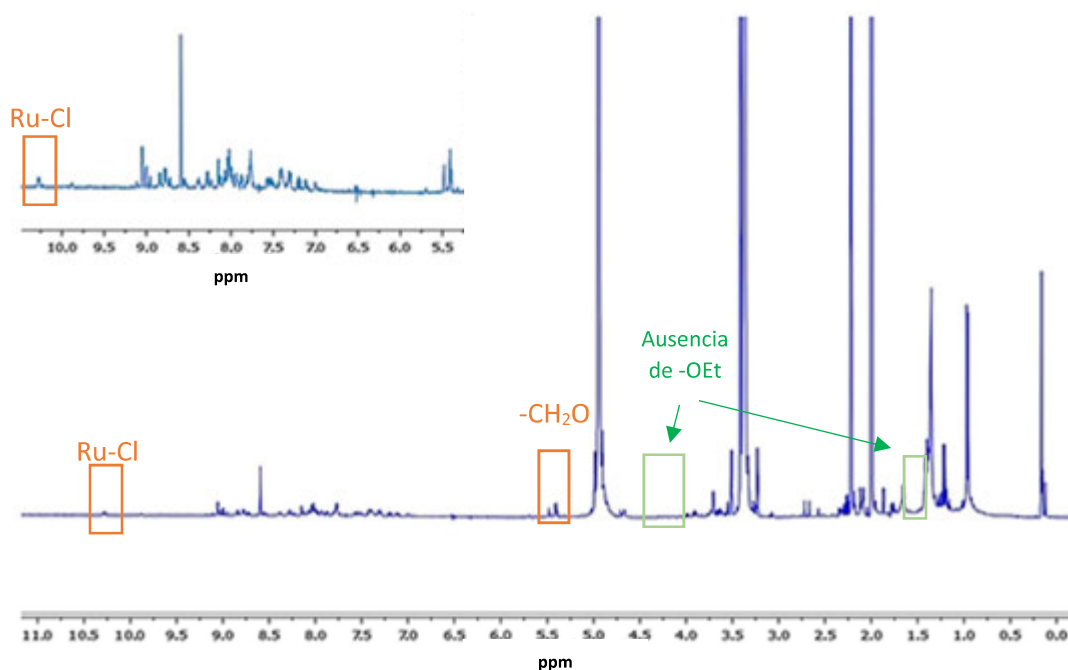
**Figura 13:** A la izquierda, representación esquemática del modo de anclaje tridentado del fosfonato sobre superficies de  $\text{TiO}_2$ , y a la derecha el espectro  $^{31}\text{P}$  MAS NMR asociado a este tipo de anclaje.<sup>5</sup>

Una vez establecido el modo de anclaje, se realizaron experimentos de difusión (DOSY) de una dispersión de  $(6)\text{PF}_6/\text{TiO}_2$  en metanol para asegurar que no existe presencia de complejo no anclado (fisiadsorbido) en la superficie del material híbrido que no se haya eliminado en el proceso de limpieza empleado. En la **Figura 14** se puede observar el espectro obtenido y su comparación con los valores de difusión del complejo libre. A partir de estos resultados, podemos asegurar que no hay presencia de  $(6)\text{PF}_6$  libre en el material, por lo que se valida el método de anclaje/lavado utilizado.



**Figura 14:** Experimento de  $^1\text{H}$ -DOSY comparativo entre  $(6)\text{PF}_6$  (negro) y  $(6)\text{PF}_6/\text{TiO}_2$  (rojo).

Se realizaron también sobre la misma muestra  $((6)\text{PF}_6/\text{TiO}_2)$  experimentos de resonancia de protón de alta resolución  $^1\text{H}$ -HRMAS, cuyo espectro se muestra en la **Figura 15**, y en el que se pueden observar las señales asociadas al complejo de Ru anclado, y la ausencia de resonancias correspondientes a los grupos etilo del grupo fosfonato.



*Figura 15: Espectro  $^1\text{H}$ -HRMAS del sistema híbrido  $(6)\text{PF}_6/\text{TiO}_2$  dispersado en  $\text{MeOD-d}_4$  registrado a 500MHz.*

En conclusión, los dos últimos experimentos confirman el éxito del proceso de anclaje realizado y corroboran que no existe complejo de Ru no anclado en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Estos datos estarían en concordancia con los extraídos anteriormente en los apartados de electroquímica (Sección 5.2.2.1) y espectroscopia UV-Vis (Sección 5.2.2.3).

Por último, aprovechando la buena resolución del espectro de  $^1\text{H}$ -HRMAS del sistema  $(6)\text{PF}_6/\text{TiO}_2$ , se ha obtenido su espectro bidimensional HSQC y se ha comparado con el equivalente registrado para el complejo  $(6)\text{PF}_6$  en disolución (Figura 16). Se pretende con ello establecer como interacciona el fragmento molecular con la superficie sólida de  $\text{TiO}_2$ .

Observando la superposición de espectros se encuentran claras diferencias en los desplazamientos químicos de varias partes del complejo anclado respecto al libre. Las más recalables se encuentran para los protones 26 y 29, asociados a los protones contiguos al enlace  $\text{N}=\text{N}$  (zonas en verde de la Figura 50), los cuales experimentan una desviación de su desplazamiento químico, respecto el complejo no anclado, hacia campos más altos. Los protones 25 y 30, asociados a los otros hidrógenos de anillos azobencénicos, también se ven afectados, aunque en menor medida. Estos cambios sugieren una interacción entre el grupo azobenceno y la superficie, que puede llegar a afectar al proceso de foto-isomerización.



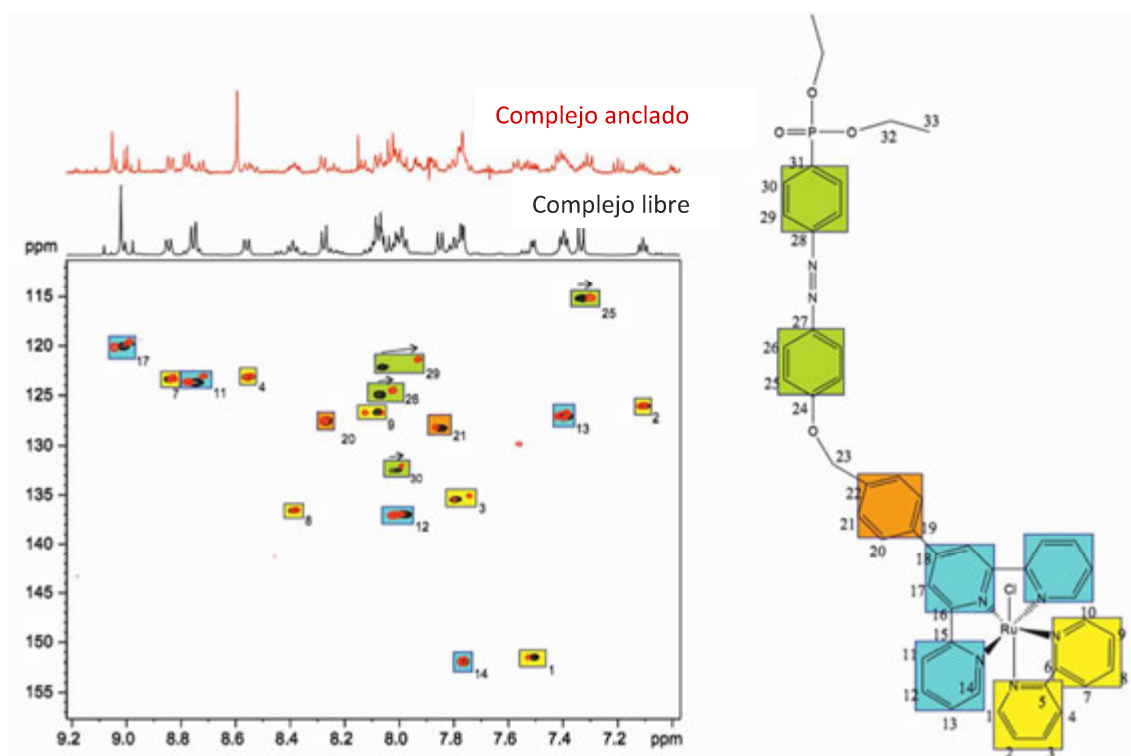


Figura 16: Comparación de los espectros HSQC entre  $(6)PF_6/TiO_2$  y  $(6)PF_6$  (500 MHz, MeOD- $d_4$ )

En cuanto a los protones asociados a la terpiridina y la bipiridina (resaltados en azul y amarillo en la **Figura 16**), se puede observar que el número de señales se duplica para el compuesto anclado (en rojo). En el caso del esqueleto de terpiridina, se ven más afectados los protones externos (11, 12 y 17) que los que están orientados hacia la bipiridina, 13 y 14, que no sufren ningún cambio. Respecto a la bipiridina, son los protones 3 y 9 los que están más influenciados por la superficie y los que vuelven a dar una partición de señales más clara. Este comportamiento se puede explicar suponiendo la existencia de dos posibles orientaciones del ligando cloro respecto a la superficie del dióxido de titanio. Estas dos orientaciones se denominan *in* y *-out*, y se muestran en la **Figura 17**).

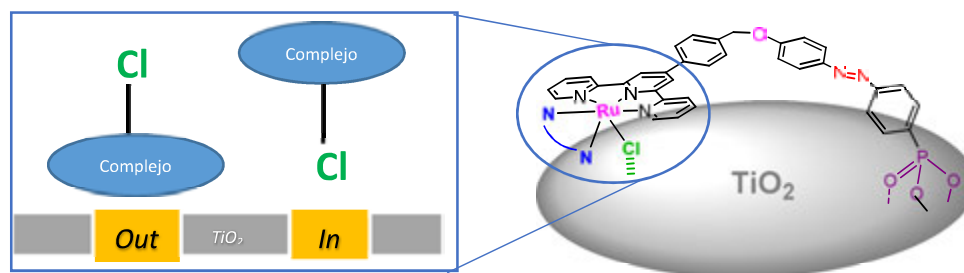


Figura 17: Esquema de los dos isómeros (*-in* y *-out*) propuestos respecto a la superficie para el complejo anclado  $(6)PF_6/TiO_2$ .

Esta última consideración está en concordancia con lo que se ha observado anteriormente en los experimentos electroquímicos por CV, tanto para la placa **(6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>-FTO** como para el **(10)/TiO<sub>2</sub>**. Así pues, la interacción del centro activo con la superficie de TiO<sub>2</sub> observada durante el estudio electroquímico (irreversibilidad del proceso redox Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup>) podría estar asociada a la presencia de este isómero *-in* observado por RMN.

### 5.2.2.5 Análisis por ICP-MS de los Sistemas Soportados en TiO<sub>2</sub>

Se realizaron análisis por ICP-MS de los sistemas de Ru soportados en TiO<sub>2</sub> con el fin de cuantificar la cantidad de complejo molecular anclado a la superficie en tanto por ciento en peso (% p/p).

Los resultados obtenidos se representan en la **Tabla 2**, en % (p/p) de rutenio presente en la muestra, para cada sistema híbrido, y su correspondiente concentración expresada en mg de complejo por cada 100 mg de material.

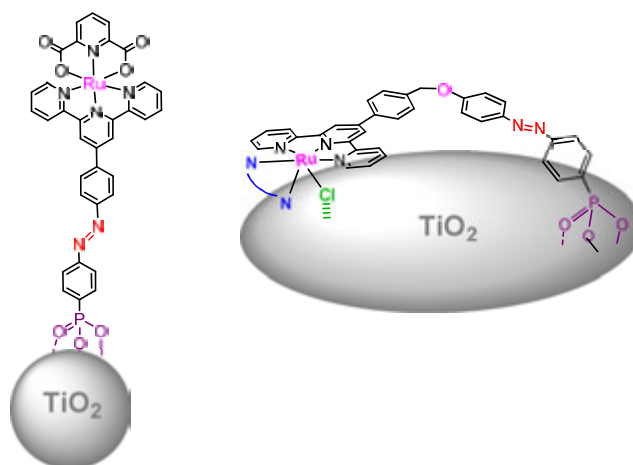
*Tabla 2: Resultados ICP-MS de los complejos de Ru anclados a TiO<sub>2</sub>*

Sistema híbrido Ru-TiO <sub>2</sub>	Ru %(p/p)	mg de complejo de Ru/100 mg
<b>(10)/TiO<sub>2</sub></b>	1.1	8.87
<b>(11)/TiO<sub>2</sub></b>	0.37	3.77
<b>(6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub></b>	0.20	1.78

Observando los resultados representados en la Tabla anterior, el sistema híbrido con más cantidad de rutenio es el **(10)/TiO<sub>2</sub>** con un 1.1% de Ru (p/p), es decir, 8.9 mg de complejo en 100 mg de material.

Los sistemas anclados **(11)/TiO<sub>2</sub>** y **(6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>** presentan un porcentaje de rutenio mucho más bajo, con un 0.37 y 0.20 % de Ru, respectivamente, que implican menos de la mitad de catalizador que para **(10)/TiO<sub>2</sub>**. Este resultado podría deberse a la naturaleza de la terpiridina funcionalizada presente en cada uno de ellos. Mientras que los compuestos **(11)/TiO<sub>2</sub>** y **(6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>**, contienen una terpiridina de dimensiones largas y carácter flexible (Ligando **L5**), el sistema híbrido **(10)/TiO<sub>2</sub>** contiene el ligando **L3**, que es algo más corto y totalmente rígido. Eso parece que permite el anclaje de más unidades de complejo, posiblemente favorecido por la orientación perpendicular a la superficie de este (**Figura 18**) y las interacciones de tipo  $\pi$  que se pueden dar entre moléculas ancladas ( $\pi$ -stacking).

Por contra, la inclusión de una terpiridina flexible parece favorecer las interacciones con la superficie, ocupando cada unidad de complejo mas parte de esta y así restringiendo el número de unidades ancladas a la superficie disponible (**Figura 18**).

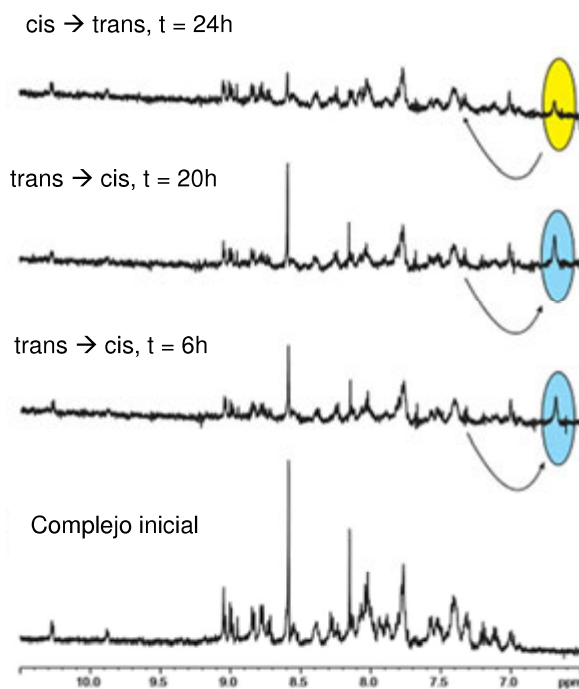


**Figura 18:** Representación esquemática de interacción con la superficie de  $\text{TiO}_2$  propuesta para el sistema **(10)**/ $\text{TiO}_2$  (a la izquierda) y el sistema **(6)** $\text{PF}_6$ / $\text{TiO}_2$  (a la derecha).

### 5.2.3 Estudio por RMN de la foto-isomerización de los Sistemas Soportados a $\text{TiO}_2$

Los resultados anteriores para el compuesto híbrido **(6)** $\text{PF}_6$ / $\text{TiO}_2$  revelaron la existencia de interacciones entre el grupo azobenceno del complejo molecular y la superficie del soporte sólido que podrían llegar a comprometer la capacidad del sistema híbrido para foto-isomerizar.

Para comprobar este punto, se llevaron a cabo experimentos de  $^1\text{H}$ -HRMAS (500 MHz) de una dispersión de **(6)** $\text{PF}_6$ / $\text{TiO}_2$  en MeOD. Esta dispersión se irradió con luz UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) durante 2h y posteriormente se registró un espectro de protón a diferentes tiempos (**Figura 19**), para observar la evolución frente al tiempo de los equilibrios entre los isómeros *cis* y *trans*.

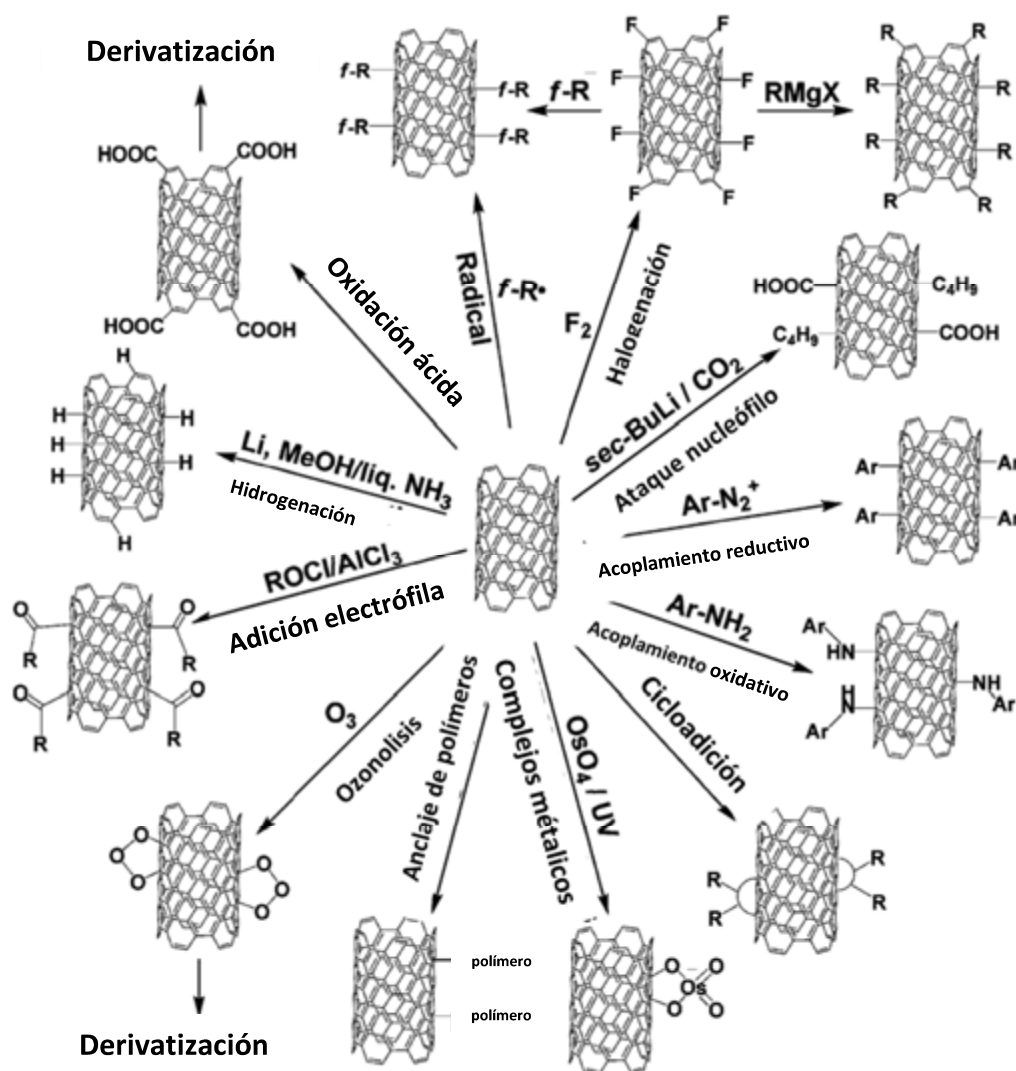


**Figura 19:** Seguimiento de la foto-isomerización del grupo azo de  $(6)PF_6/TiO_2$  por  $^1H$ -HRMAS (500 MHz, MeOD- $d_4$ ). En azul, el proceso  $trans \rightarrow cis$  y en amarillo de relajación  $cis \rightarrow trans$ .

En la **Figura 19** se resalta en azul la señal de protón asociada al isómero *cis* del grupo azo, generado después de la exposición a la luz UV. La intensidad de la señal es máxima a las 20 h de exposición, aunque similar a la que se observa después de tan solo 6h. El proceso inverso se resalta en amarillo en la misma **Figura 19**, es decir, la regeneración del isómero *trans* a partir del isómero *cis* foto-generado previamente después de 24h de oscuridad. En este caso la señal del isómero *cis* disminuye, pero no desaparece completamente. Por lo tanto, aunque la eficacia y rapidez de los procesos es menor, estos experimentos demuestran que la foto-isomerización del grupo azobenceno sigue siendo posible en medio heterogéneo, a pesar de las interacciones con la superficie observadas durante el análisis por HSQC (Sección 5.2.2.4).

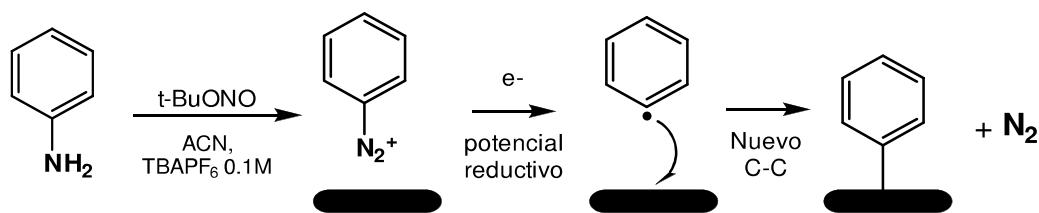
### 5.2.4 Anclaje a superficies de Carbono

Para funcionalizar covalentemente una superficie de carbono existen múltiples posibilidades, tal y como se describe en la **Figura 20**.



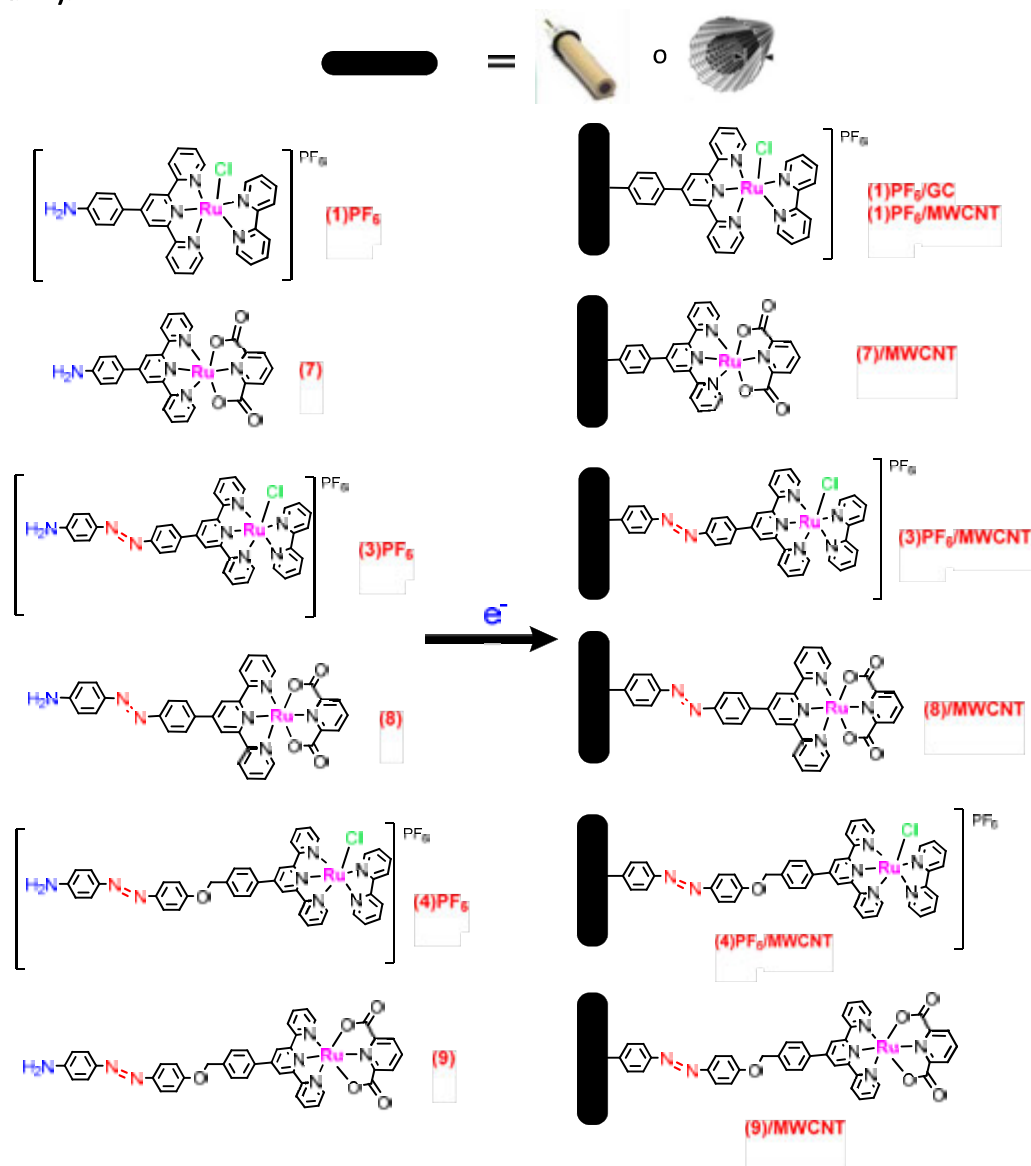
*Figura 20: Diferentes métodos de funcionalización para superficies de carbono, en este caso nanotubos.*

En nuestro caso, el acoplamiento reductivo ha sido el método escogido para llevar a cabo el anclaje de los complejos de Ru en las superficies de carbono antes mencionadas, tal y como J. Pinson y col.<sup>10</sup> y más recientemente A. Tregubov y col.,<sup>11</sup> realizaron para anclar complejos de Rh. Esta metodología electroquímica se basa en la generación de una especie radical y la posterior formación de un nuevo enlace C-C con la superficie de carbono. La generación *in situ* de dicha especie radical se puede conseguir por descomposición electroquímica de una sal de diazonio generada previamente, como se describe en la **Figura 21**.



*Figura 21: Representación esquemática del proceso de electroreducción de la sal de diazonio y la posterior formación de un nuevo enlace C-C.*

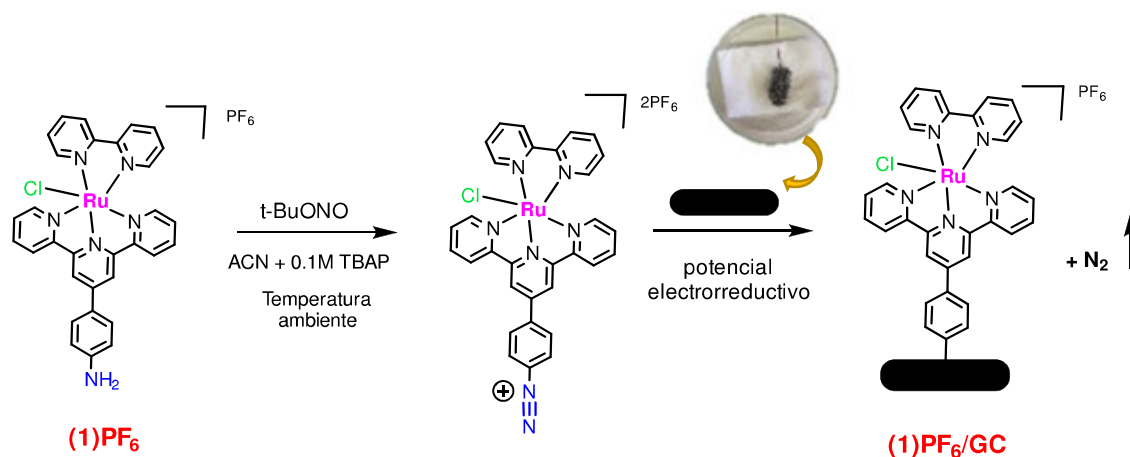
Los complejos mononucleares de rutenio **(1)PF<sub>6</sub>**, **(3)PF<sub>6</sub>**, **(4)PF<sub>6</sub>**, **(7)**, **(8)** y **(9)**, los cuales tienen una amina como grupo funcional, se han anclado a diferentes superficies de carbono (electrodos de carbono, EC, y nanotubos multicapa de carbono, MWCNT) mediante la técnica antes descrita (**Figura 22**).



*Figura 22: Proceso de anclaje a superficies de carbono de los complejos de Ru **(1)PF<sub>6</sub>**, **(3)PF<sub>6</sub>**, **(4)PF<sub>6</sub>**, **(7)**, **(8)** y **(9)***



A continuación se detalla el anclaje del complejo **(1)PF<sub>6</sub>**, que se utiliza a modo de ejemplo, mediante el método detallado en la **Figura 21**. De esta manera se consigue anclar satisfactoriamente el compuesto **(1)PF<sub>6</sub>** a un electrodo de carbono (EC), en este caso una esponja de carbono vítreo, a través de la formación *in situ* de su correspondiente sal de diazonio en medio orgánico por reacción con nitrito de *t*-butilo y su posterior electroreducción (**Figura 23**).

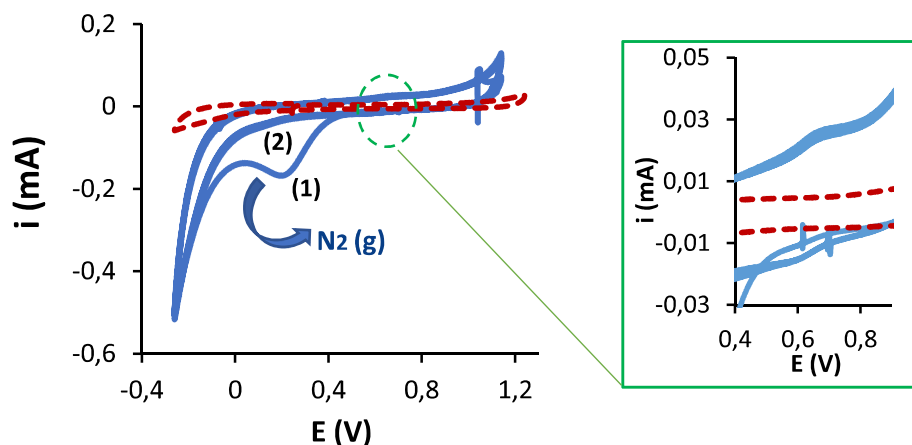


**Figura 23:** Proceso de anclaje de **(1)PF<sub>6</sub>** sobre electrodo de carbono (EC)

En la **Figura 24**, se muestra el proceso de anclaje reductivo de la sal de diazonio generada mediante repetidos ciclos de CV. Estos experimentos mostraron dos comportamientos sucesivos:<sup>10</sup>

(1) en el primer barrido, iniciando el experimento a 1.1 V hacia -0.3 V (vs. NHE), aparece una banda ancha e irreversible entorno los 0.2 V (vs. NHE) que puede asociarse a la reducción de la sal de diazonio del grupo arilo y la generación de nitrógeno gas.

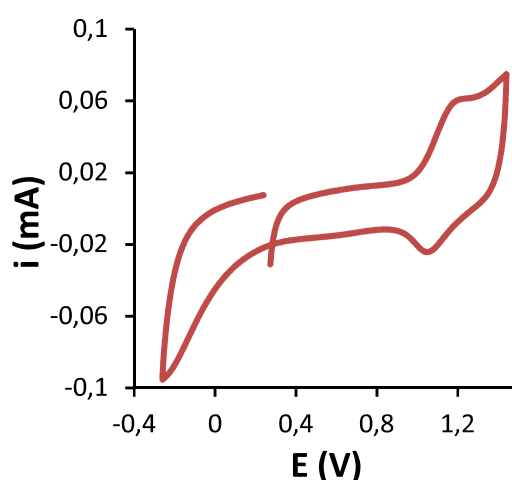
(2) En el segundo barrido y los siguientes no se observa ningún pico reductivo, hecho que significa que la superficie ya está funcionalizada por el complejo de Ru y no existen puntos susceptibles de anclaje. Entorno los 0.7-0.8 V vs. NHE se puede observar el proceso Ru(III)/Ru(II) del complejo anclado (*inset* de la **Figura 24**).



**Figura 24:** CV consecutivas del proceso de anclaje de **(1)PF<sub>6</sub>** a una velocidad de barrido de 100 mV/s en ACN + 0.1M TBAP, utilizando una esponja de carbono vítreo como electrodo de trabajo. En rojo, CV de una esponja de carbono vítreo sin funcionalizar en el mismo disolvente. En el inset se muestra el proceso Ru(III)/Ru(II). Potencial referenciado a NHE.

Una vez finalizado el proceso, el electrodo funcionalizado **(1)PF<sub>6</sub>/GC** se lava varias veces con agua destilada y acetona. Se probó la efectividad del proceso de anclaje, registrando un nuevo voltamperograma (**Figura 25**).

La presencia de una onda redox totalmente reversible entorno a los 1.22 V vs. NHE confirma el anclaje satisfactorio del complejo de Ru a la superficie del electrodo. El ligero desplazamiento hacia potenciales más altos del proceso Ru(III)/Ru(II) del complejo anclado respecto al que no lo está ( $E_{1/2} = 1.14$  V vs. NHE) puede atribuirse a pequeñas modificaciones de la densidad electrónica del centro metálico como consecuencia de la unión covalente con la superficie de carbono a través del ligando terpiridina.



**Figura 25:** CV del compuesto de Ru **(1)PF<sub>6</sub>/GC** realizado a una velocidad de barrido de 100 mV/s en una solución limpia de ACN + 0.1M TBAP. Potenciales referenciados respecto a NHE.



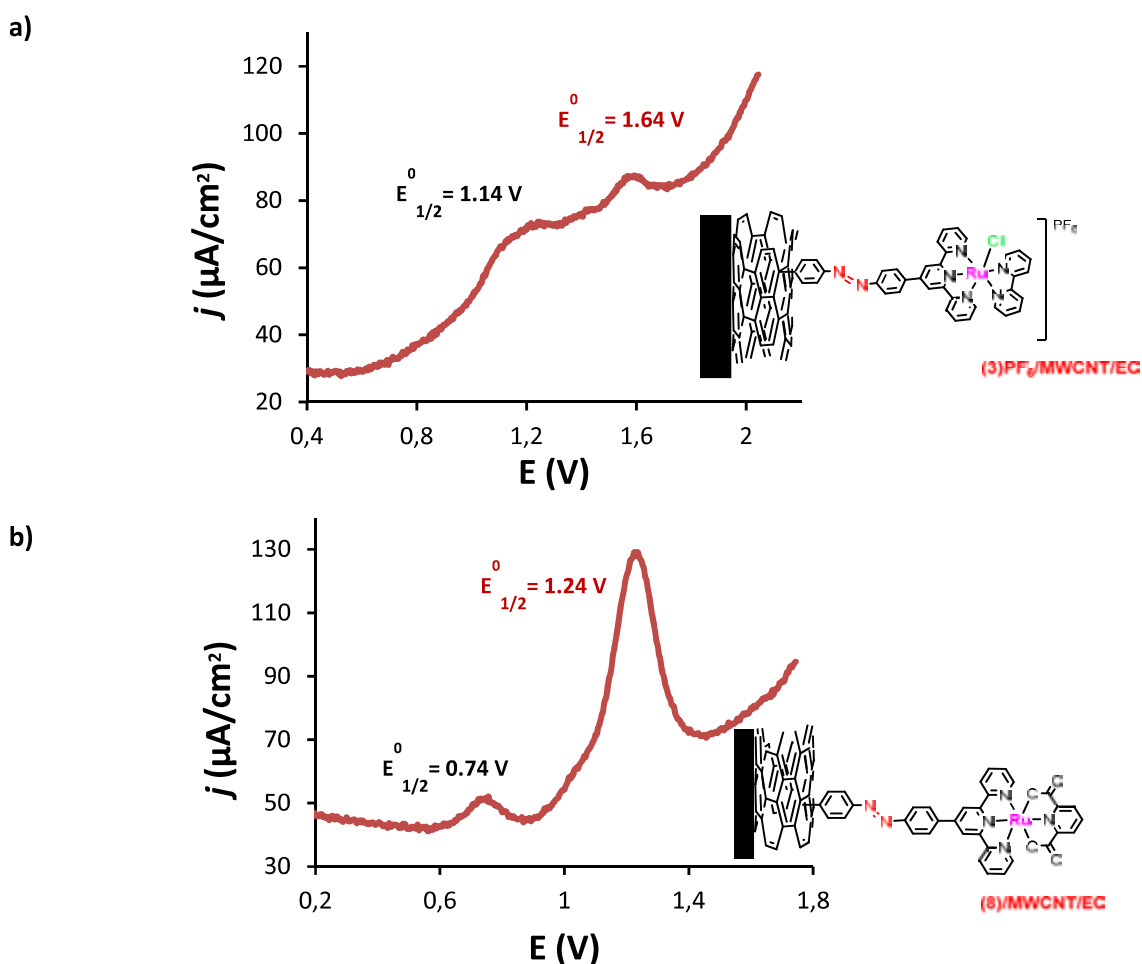
El método desarrollado para los electrodos de carbono puede utilizarse para funcionalizar otras superficies de carbono útiles, como lo son los nanotubos de carbono (CNT), tal y como se ha mostrado en la **Figura 21**. En la literatura se pueden encontrar numerosos ejemplos de funcionalización de nanotubos de carbono con complejos metálicos. El método más utilizado se basa en la unión previa de estos nanotubos a superficies conductoras, como electrodos de carbono o placas de FTO, para luego realizar el anclaje de los complejos mediante procesos electroquímicos<sup>10,12,13</sup>. Este procedimiento de anclaje es complejo y poco eficiente puesto que solo permite la funcionalización de una pequeña cantidad de nanotubos en cada experimento. Además, como se verá más adelante, en caso de utilizar placas de FTO la superficie de este electrodo puede interaccionar con los complejos de Ru (formando enlaces Sn-O-Ru) y bloquear así sus centros catalíticamente activos. Es por ello por lo que durante este trabajo se ha desarrollado una nueva metodología para producir dispositivos conductores basados en nanotubos de carbono funcionalizados con complejos metálicos. Con el fin de aumentar el grado de funcionalización de la superficie de los nanotubos de carbono, se procedió a realizar el proceso de electrorreducción de la sal de diazonio sobre ellos de forma previa a su fijación sobre un soporte sólido conductor.

Para ello utilizamos una celda electroquímica de tres electrodos (**Figura 32, Sección 5.4.2.1**) similar a la usada para las experiencias de CV pero utilizando Pt en el electrodo de trabajo (además de cómo electrodo auxiliar). En el interior de la celda se dispone una disolución del complejo de Ru que se pretende anclar (funcionalizado con un grupo amina) y se genera *in situ* electrolíticamente la sal de diazonio correspondiente. A esta solución se introducen los nanotubos en suspensión y se le aplica un potencial reductivo que da lugar a la eliminación de nitrógeno y al anclaje del complejo sobre la superficie de carbono.

Después de la electrorreducción, se realizan varios ciclos de centrifugación y lavado para eliminar el complejo de Ru que no ha reaccionado o que pueda quedar fisisorbido a la superficie. Finalmente, se depositan 5µL una suspensión de los nanotubos funcionalizadas sobre un electrodo de carbono (EC), que una vez seco da lugar al electrodo funcionalizado que se usará en los ensayos posteriores.

### 5.2.5 Caracterización de los Sistemas Soportados a Superficies de Carbono

Los complejos **(1)PF<sub>6</sub>**, **(3)PF<sub>6</sub>**, **(4)PF<sub>6</sub>**, **(7)**, **(8)** y **(9)** se han anclado satisfactoriamente a nanotubos de carbono multicapa (MWCNT) a través del método explicado anteriormente, generando los materiales **(1)PF<sub>6</sub>/MWCNT**, **(3)PF<sub>6</sub>/MWCNT**, **(4)PF<sub>6</sub>/MWCNT**, **(7)/MWCNT**, **(8)/MWCNT** y **(9)/MWCNT**, que después se han integrado en electrodos de carbono (EC) obteniéndose los sistemas **(1)PF<sub>6</sub>/MWCNT/EC**, **(3)PF<sub>6</sub>/MWCNT/EC**, **(4)PF<sub>6</sub>/MWCNT/EC**, **(7)/MWCNT/EC**, **(8)/MWCNT/EC** y **(9)/MWCNT/EC**. Dichos sistemas se han caracterizado por técnicas electroquímicas (CV y DPV) y analíticas (ICP-MS). Los compuestos de Ru híbridos **(3)PF<sub>6</sub>/MWCNT/EC** y **(8)/MWCNT/EC** se han escogido como ejemplos para la discusión de la caracterización electroquímica de estos sistemas. En la **Figura 26**, se muestran los experimentos de DPV de estos compuestos después del proceso de anclaje y en la **Información Suplementaria** pueden encontrarse los que no se muestran en la presente sección.



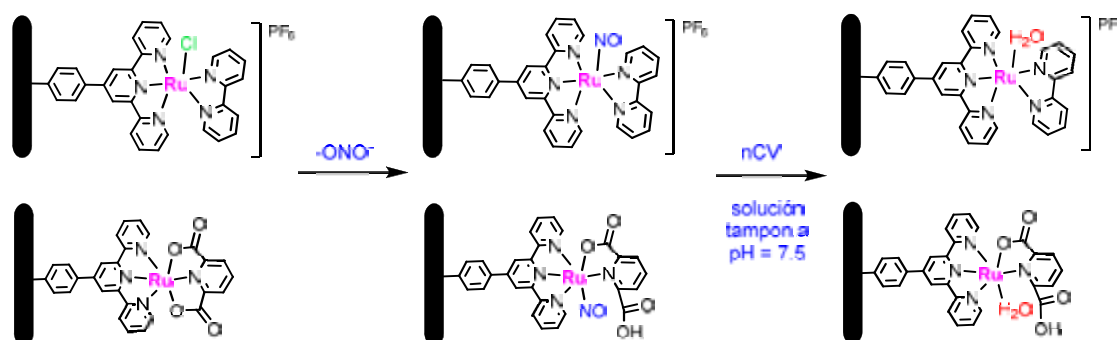
**Figura 26:** Experimentos de DPV de los sistemas a) **(3)PF<sub>6</sub>/MWCNT** realizado en ACN+0.1M TBAP y b) **(8)/MWCNT** realizado en DMF 0.1M TBAP, después del proceso de anclaje.



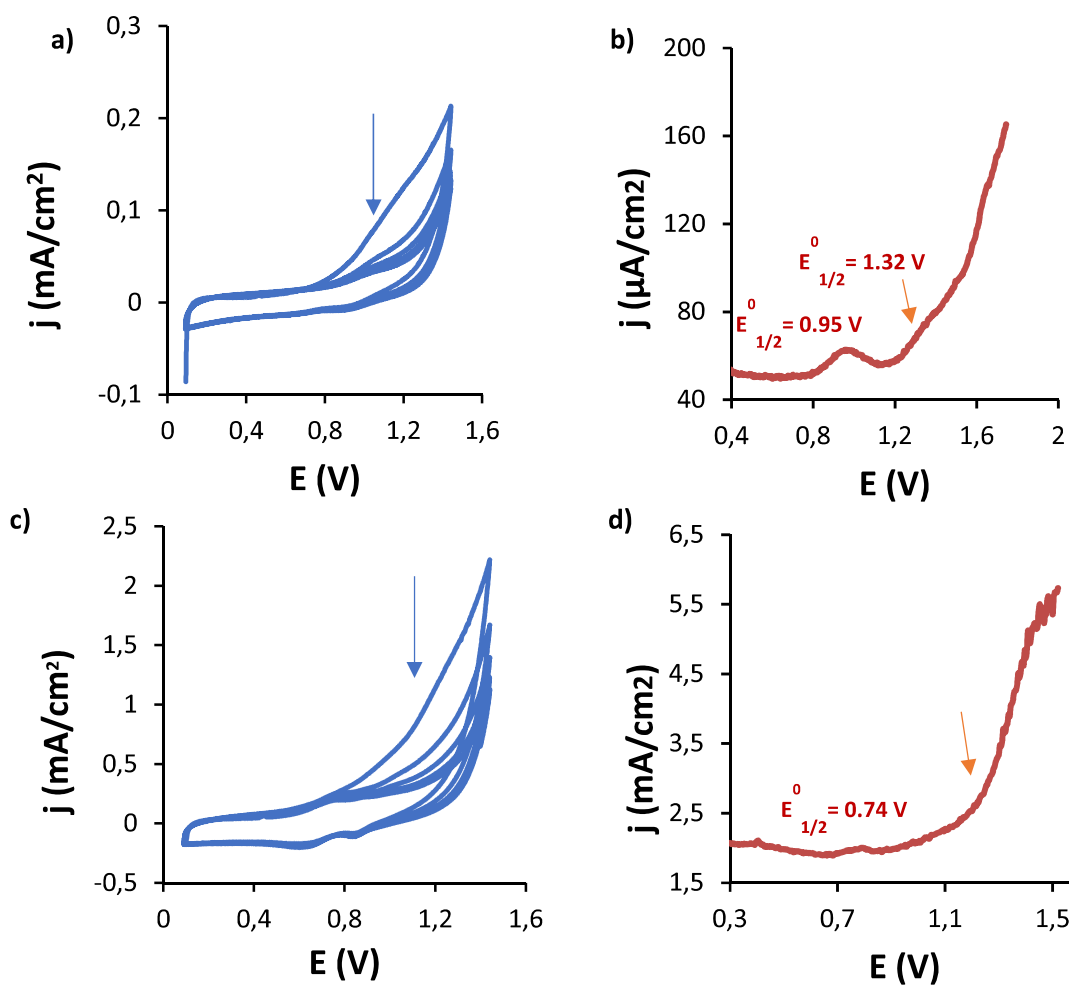
Ambos experimentos muestran, juntamente con el proceso redox asociado a la especie esperada (1.14 V y 0.74 V vs. NHE para **(3)PF<sub>6</sub>/MWCNT/EC** y **(8)/MWCNT/EC**, respectivamente), la formación de una nueva especie a potenciales de oxidación más altos (ver **Figura 26**). En la literatura se han reportado estudios con compuestos de Ru similares<sup>14</sup> a los estudiados en este trabajo en los que se concluye que la formación de esta nueva especie está asociada a la entrada de un ligando -NO a la esfera de coordinación del metal proveniente del proceso de anclaje utilizado.

En el actual estudio, la incidencia de este fenómeno es superior en el sistema que contiene el ligando dipicolínico, **(8)/MWCNT**, que en el sistema que contiene los ligandos bipyridina/cloruro, **(3)PF<sub>6</sub>/MWCNT**. Así pues, parece más favorable la sustitución por -NO de un grupo carboxilato que la sustitución de un ligando cloruro (**Figura 27**).

Sin embargo, este ligando -NO puede substituirse electroquímicamente por un ligando -H<sub>2</sub>O, activo catalíticamente en epoxidación (entre muchas otras reacciones en catálisis redox) mediante la aplicación de CVs consecutivas en una solución tampón de fosfato a pH=7.5<sup>15</sup>, tal y como se muestra en el esquema de la **Figura 27** y en los experimentos de CV y DPV de la **Figura 28**.



**Figura 27:** Formación de las especies -NO de los complejos de Ru anclados y la posterior generación del correspondiente aquo-complejo en medio tampón neutro.



**Figura 28:** a) y c) Generación de su especie *aquo* en medio neutro (tampón fosfato) para los compuestos **(3)PF<sub>6</sub>/MWCNT** y **(8)/MWCNT**, respectivamente, por CV consecutivas a 100mV/s; b) y d) DPV en medio neutro después de las CV consecutivas y donde ha disminuido el pico asociado a la especie -NO; Potenciales referenciados a NHE.

En La **Figura 28**, se puede observar cómo después del tratamiento electroquímico la especie nitrosilo ha desaparecido, especialmente para **(8)/MWCNT**, y se ha generado la especie *aquo* de los complejos de Ru anclados, que es activa para la catálisis de reacciones de interés de esta tesis doctoral, tales como la epoxidación de olefinas o la oxidación del agua.

### 5.2.5.1 Análisis por ICP-MS de los Sistemas Soportados

Igual que en el caso de los complejos de Ru anclados a TiO<sub>2</sub>, se obtuvo la cantidad de rutenio presente en los nanotubos de carbono modificados por IPC-MS. En la **Tabla 3** se representan las cantidades de Ru encontradas en %, y en mg de complejo por 100 mg de material modificado para los sistemas híbridos **(7)/MWCNT**, **(8)/MWCNT** y **(9)/MWCNT**.

Tabla 3: Resultados de los análisis por ICP-OES de los complejos de Ru anclados a MWCNT

<u>Compuesto</u>	<u>Ru % (p/p)</u>	<u>mg complejo /100 mg de material híbrido</u>
<u><b>(7)/MWCNT</b></u>	<u>1</u>	<u>5.84</u>
<u><b>(8)/MWCNT</b></u>	<u>0.10</u>	<u>0.69</u>
<u><b>(9)/MWCNT</b></u>	<u>0.18</u>	<u>0.8</u>

El compuesto híbrido que muestra unos mejores resultados en cuanto a cantidad de Ru anclada es el sistema **(7)/MWCNT**, con un 1% de Ru presente en el material híbrido. Los otros dos sistemas analizados, los cuales tienen un esqueleto de terpiridina más largo, muestran valores similares de Ru entre ellos, pero muy por debajo del primer valor. Por lo tanto, deben de existir efectos estéricos durante el proceso de funcionalización de los nanotubos que entorpecen el anclaje de las moléculas más voluminosas, puesto que solo el complejo con menor tamaño ha sido capaz de conseguir un grado de funcionalización relativamente alto. Es posible que los compuestos híbridos **(8)/MWCNT** y **(9)/MWCNT**, al tener un mayor volumen, dificulten pues la funcionalización.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos para los compuestos anclados a TiO<sub>2</sub>, todos ellos presentan un grado menor de funcionalización superficial.

### 5.2.6 Epoxidación de alquenos con complejos híbridos de Ru tipo $[RuCl(terpy-F)(bpy)]PF_6$

Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en los casos de los sistemas homogéneos (Capítulo 4, sección 4.2.5), tal y como se expone en la **Tabla 4**. La cantidad de Ru se ha estimado según los resultados de ICP-OES.

**Tabla 4:** Condiciones experimentales de la reacción de epoxidación para los complejos híbridos de Ru tipo  $[RuCl(terpy-F)(bpy)]PF_6$

	<u>Reactivos</u>	<u>Cantidad (mmol)</u>
<b>Substrato</b>	<i>cis</i> - $\beta$ -metilestireno	2.5
<b>Oxidante</b>	PhIOAc <sub>2</sub>	5
	H <sub>2</sub> O destilada	5
<b>Cat-Ru</b>	-	3 mg (0.025*)
<b>Patrón Interno</b>	Bifenilo	1
<b>Disolvente</b>	1,2-dicloroetano	12.6

\*mmoles estimados según los resultados de ICP-OES.

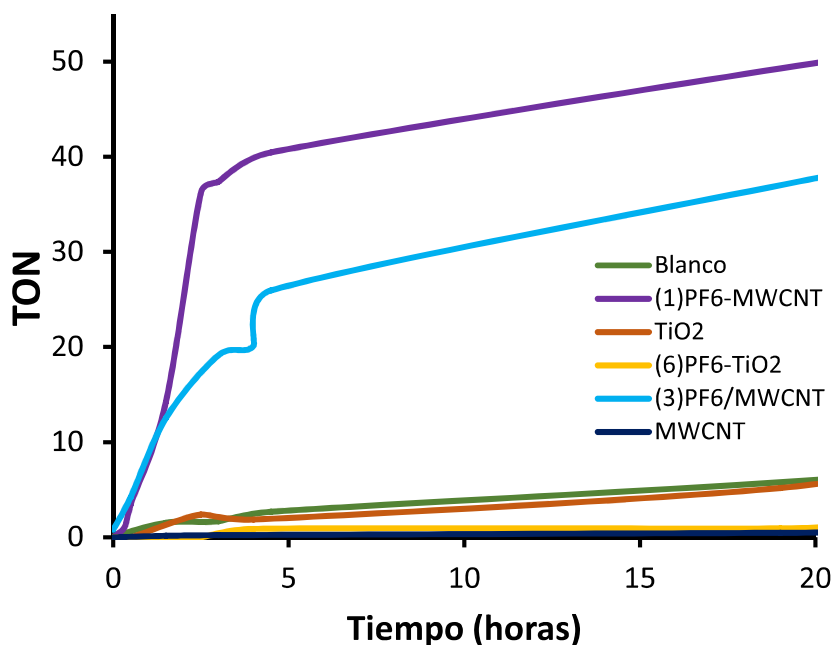
Después de un periodo de incubación, el cual consiste en mantener durante 2h a temperatura ambiente la mezcla de reacción compuesta por el sistema híbrido de Ru (0.025 mmol), el oxidante (5 mmol), el patrón interno (1 mmol) y agua destilada (5 mmol) en 1 mL de 1,2-dicloroetano (12.6 mmol) previamente desgasificado con N<sub>2</sub>, se añade el sustrato, *cis*- $\beta$ -metilestireno (2.5 mmol), y se recogen muestras a diversos tiempos de reacción. Estas se analizan mediante cromatografía de gases (GC) para estudiar la generación del correspondiente epóxido.

En la **Tabla 5** se muestran los resultados obtenidos para cada sistema estudiado, así como para los correspondientes blancos basados en dióxido de titanio puro (TiO<sub>2</sub>), MWCNT limpios y una muestra sin ningún tipo de catalizador (blanco). En la **Figura 29** se puede observar de forma gráfica la cinética de cada sistema (evolución del TON vs. tiempo para cada uno de ellos).

**Tabla 5:** Resultados de la epoxidación catalítica de *cis*- $\beta$ -metilestireno para los complejos híbridos con estructura  $[RuCl(terpy-F)(bpy)]^+$

Entrada	Ru-CAT	Conversión %	Rendimiento (%)			Tiempo (h)	TON
			<i>cis</i> -Epóxido <sub>cis</sub>	<i>trans</i> -Epóxido <sub>trans</sub>	Benzaldehído		
1	Blanco	3	1	0	2	75	16
2	TiO <sub>2</sub>	60	45	2	6	65	80
3	(6)PF <sub>6</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	1	1	3	65	5
4	MWCNT	1	0,8	0	0	65	1
5	(1)PF <sub>6</sub> /MWCNT	22	16	2	2	68	54
6	(3)PF <sub>6</sub> /MWCNT	19	13	1	2	68	51

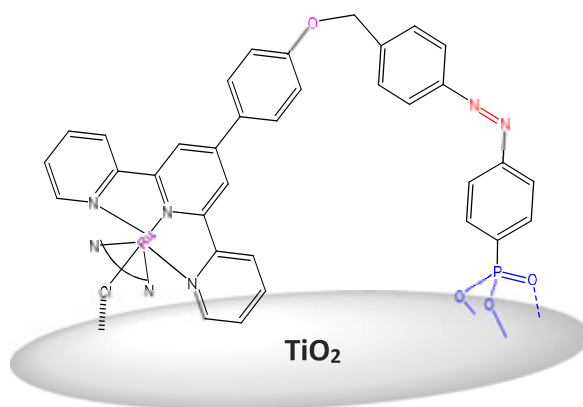
\*TON calculado a partir de los mmols de *cis*-epóxido generado y teniendo en cuenta la cantidad de Ru de cada sistema calculada por ICP-MS.



**Figura 29:** Gráfico comparativo de la evolución del TON vs. tiempo para la reacción de epoxidación del *cis*- $\beta$ -metilestireno.

A partir de los datos anteriores y del gráfico de la **Figura 29**, se puede observar que los complejos anclados a superficies de carbono **(1)PF<sub>6</sub>/MWCNT** y **(3)PF<sub>6</sub>/MWCNT** son los que mantienen una actividad catalítica apreciable en la epoxidación del alqueno (entradas 5 e 6), mientras que el complejo anclado a TiO<sub>2</sub>, **(6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>** (entrada 3), sorprendentemente no muestra prácticamente ninguna actividad, tanto que el epóxido generado por este sistema es claramente menor que el que produce el TiO<sub>2</sub> puro (entrada 2) o incluso que el blanco de la reacción (entrada 1).

Los datos anteriores parecen corroborar los recopilados anteriormente en las secciones de electroquímica y resonancia magnética nuclear **5.2.2.1** y **5.2.2.4** de este **Capítulo 5**, sobre la interacción Ru-Cl-TiO<sub>2</sub> y como esta puede llegar a bloquear el centro activo del catalizador, al forzar la adopción de una disposición similar a la mostrada en la **Figura 30**.



**Figura 30:** Explicación esquemática del bloqueo del centro activo del catalizador híbrido **(6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>** por interacciones entre el grupo Ru-Cl y la superficie del TiO<sub>2</sub>

Los resultados catalíticos obtenidos (**Tabla 5** y **Figura 29**) sugieren que se produce dicho bloqueo, y que este no existe o no tiene afectación en la actividad catalítica de los complejos anclados a superficies de carbono. Así, estos últimos mantienen su capacidad catalítica después del anclaje. No se han detectado diferencias significativas entre los sistemas **(1)PF<sub>6</sub>/MWCNT** y **(3)PF<sub>6</sub>/MWCNT** (**Tabla 5**, entradas 5, y 6), por lo que se deduce que la introducción de una unidad azobencénica no incurre en ninguna ventaja o desventaja sobre la actividad del catalizador en epoxidación.



### 5.2.7 Epoxidación de alquenos de los sistemas híbridos tipo [Ru(terpy-F)(pydic)]

Las reacciones de epoxidación con los sistemas híbridos de tipo [Ru(terpy-F)(pydic)] sintetizados en este trabajo (7)/MWCNT, (8)/MWCNT, (10)/TiO<sub>2</sub> y (11)/TiO<sub>2</sub> se llevaron a cabo en las mismas condiciones que sus homólogos moleculares (Capítulo 4, sección 4.2.5). Dichas condiciones se muestran en la **Tabla 6**. Tal y como se ha explicitado anteriormente, la cantidad de Ru en los sistemas híbridos se ha evaluado por ICP-MS, por lo que la cantidad de catalizador se ha ajustado según estos valores.

**Tabla 6:** Condiciones experimentales de la reacción de epoxidación para los complejos híbridos de Ru tipo [Ru(terpy-F)(pydic)].

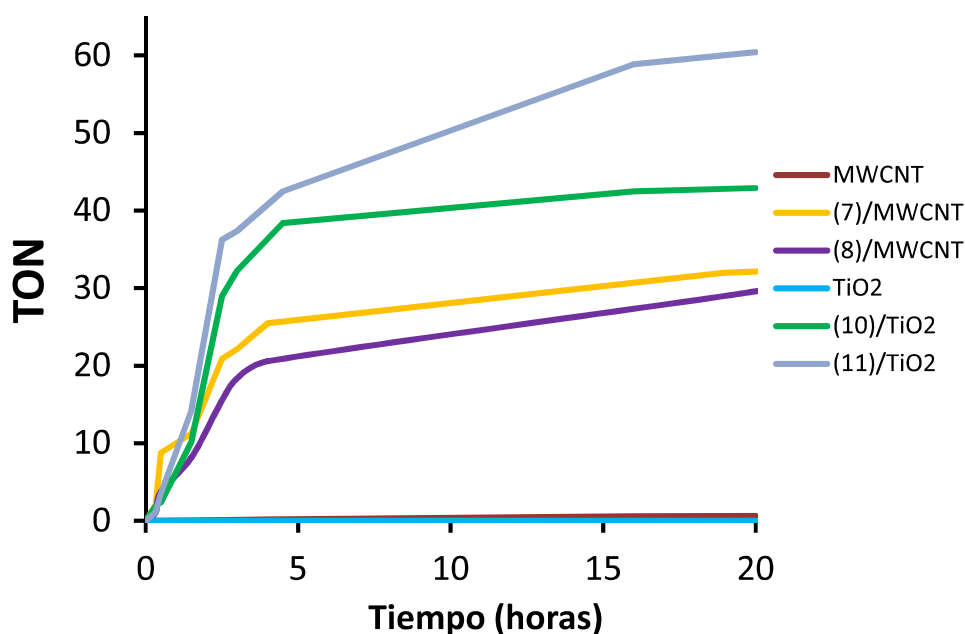
	<u>Reactivos</u>	<u>Cantidad (mmol)</u>
<b>Sustrato</b>	<i>cis</i> -β-metilestireno	2.5
<b>Oxidante</b>	Peróxido de hidrógeno aq. 30 %	5
<b>Cat-Ru</b>	-	0.1-1%
<b>Patrón Interno</b>	Bifenilo	1
<b>Disolvente</b>	Alcohol <i>tert</i> -amílico	9.2

En un tubo Schlenk de 10 mL, se agita bajo atmosfera inerte una dispersión del complejo anclado de Ru en alcohol *tert*-amílico (9 mL) junto con el patrón interno (91 mg, 1 mmol) durante 10 min. Después se añade *cis*-β-metilestireno (0.5 mmol) y seguidamente la solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% (170 μL, 1.5 mmol) en alcohol *tert*-amílico (9.2 mmol, 830 μL) durante un periodo de 12 h con una bomba de jeringa (volumen final de 1mL). Después de dicho periodo de tiempo, las reacciones se paran añadiendo 1 mL de una solución acuosa al 10% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, y la mezcla se extrae tres veces con 5 mL de acetato de etilo. Las muestras se analizaron mediante cromatografía de gases (GC-FID) y los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 7** y en el gráfico de la **Figura 31**.

**Tabla 7:** Resultados de la epoxidación catalítica de *cis*- $\beta$ -metilestireno para los complejos híbridos anclados a nanotubos de carbono (7)/MWCNT - (8)/MWCNT y a óxido de titanio (10)/TiO<sub>2</sub> - (11)/TiO<sub>2</sub>, junto con los datos obtenidos para el complejo no anclado [Ru(*terpy*)(*pydic*)] con fines comparativos.

Entrada	Ru-CAT	Conversión %	Rendimiento (%)			TON
			Epóxido <sub>cis</sub>	Epóxido <sub>trans</sub>	Benzaldehído	
1	[Ru( <i>terpy</i> )( <i>pydic</i> )]	100	80	0	0	161
2	MWCNT	0.6	0	0	0	0.5
3	(7)/MWCNT	10	8	0	1	32
4	(8)/MWCNT	6	5	0	1	29
5	TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0
6	(10)/TiO <sub>2</sub>	15	13	0	1	42
7	(11)/TiO <sub>2</sub>	32	30	0	1	61

Ratio (cat:sustr:ox:PI): 1:200:600:176. Tiempo final: 16h



**Figura 31:** Gráfico comparativo de la evolución del TON vs. tiempo para la reacción de epoxidación del *cis*- $\beta$ -metilestireno.



Los datos presentados en la **Tabla 7** (y en la **Figura 31**) muestran que los complejos anclados (tanto a TiO<sub>2</sub> como a MWCNTs) mantienen su capacidad catalítica para epoxidar *cis*- $\beta$ -metilestireno, si bien los valores de conversión y TON obtenidos (entradas 3, 4, 6 y 7) son inferiores a los del complejo molecular de referencia (entrada 1). Remarcablemente, la selectividad hacia el *cis*-epóxido se mantiene en los materiales híbridos, siendo el benzaldehído el principal (aunque muy minoritario) subproducto de la reacción. Cabe destacar que en este caso no se observa la desactivación/bloqueo del centro catalítico en ningún caso, efecto observado para los complejos tipo [Ru(terpy-F)(bpy)]PF<sub>6</sub> anclados a TiO<sub>2</sub>.

### 5.3 Conclusiones

Durante este capítulo se han sintetizado dos nuevas familias de compuestos híbridos basados en complejos mononucleares de rutenio. Dichos complejos **[RuCl(terpy-F)(bpy)]PF<sub>6</sub>** y **[Ru(terpy-F)(pydic)]** se han sido sujetos a procesos de anclaje a dióxido de titanio y superficies de carbono, los cuales se han caracterizado por técnicas electroquímicas (CV and DPV) y analíticas (IPC-MS). Estos estudios corroboraron la presencia de dichos complejos de Ru en la superficie, y gracias a la técnica de ICP-MS se pudo cuantificar el grado de funcionalización del material conseguido, siendo más alto en los sistemas híbridos de dióxido de titanio, mientras que en el caso de los complejos anclados a nanotubos de carbono es de menos del 1%. El complejo anclado **(6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>** ha podido ser caracterizado por experimentos de 1D y 2D RMN, y por espectroscopia UV-Vis en estado sólido. Estos estudios de RMN han confirmado la hipótesis planteada durante los estudios electroquímicos, sobre la existencia de interacciones entre el ligando del centro de Ru y los óxidos superficiales del TiO<sub>2</sub> para los complejos tipo **[RuCl(terpy-F)(bpy)]PF<sub>6</sub>**, mientras que los de tipo **[Ru(terpy-F)(pydic)]** anclados a TiO<sub>2</sub> no se ha observado dicho comportamiento. Además, se han realizado estudios de foto-isomerización aplicando luz UV, mediante técnicas 1D y 2D de RMN para el complejo modelo **(6)PF<sub>6</sub>** y su forma híbrida **(6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>**, en los que se corroboró la existencia del isómero *cis* y se detectaron interacciones entre el azobenceno y la superficie del TiO<sub>2</sub> que no bloquean el proceso de foto-isomerización *cis/trans*. Como aplicación, finalmente, los sistemas híbridos sintetizados se han evaluado como catalizadores en la epoxidación de alquenos, donde el compuesto **(6)PF<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>** no mostró ninguna actividad catalítica frente a la epoxidación del alqueno utilizado, sustentando las evidencias discutidas anteriormente sobre la existencia de interacciones Ru-TiO<sub>2</sub> a estados de oxidación altos que bloquea el centro activo e impide la evolución correcta de la catálisis. Por otro lado, el resto de los sistemas híbridos estudiados, tanto los anclados a TiO<sub>2</sub> como a carbono, sí que muestran actividad catalítica. Respecto a los compuestos tipo **[Ru(terpy)(pydic)]** anclados, los compuestos **(10)/TiO<sub>2</sub>** y **(11)/TiO<sub>2</sub>**, lograron un 42 (15% de *cis*-isómero) de TON y un 61 (32% de *cis*-isómero) de TON, respectivamente, lo que indica que en estos casos, al no existir interacciones fuertes entre el centro metálico y la superficie del óxido de titanio (tal y como se ha evidenciado electroquímicamente) no se ve bloqueada la actividad catalítica. La disminución del TON respecto al no anclado se debe primordialmente a la dificultad del sustrato de llegar al centro activo, y el mismo comportamiento se observa en el caso de los complejos híbridos anclados a nanotubos de carbono.

## 5.4 Parte Experimental

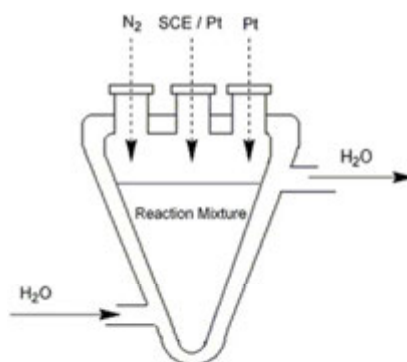
### 5.4.1 Instrumentación y materiales

Los reactivos comerciales utilizados en este trabajo se han adquirido Sigma-Aldrich, Scharlau, ACROS, Alfa Aesar y Cymit Química. Todos los disolventes orgánicos utilizados son de grado sintético y se han obtenido en Scharlab y Sigma-Aldrich. Los experimentos electroquímicos se han llevado a cabo en un potenciostato BioLogic modelo SP-150. Los espectros de RMN se han registrado en los espectrómetros Bruker de 250MHz, 360MHz and 400MHz pertenecientes al *Servei de Resonància Magnètica Nuclear* de la Universidad Autónoma de Barcelona (UAB). La cantidad de complejo de Ru finalmente anclado a los distintos materiales se calculó mediante ICP-OES con un equipo Perkin-Elmer, modelo Optima 430000V, del *Servei d'Anàlisi Química* de la Universidad Autónoma de Barcelona (UAB) y el UV-Vis en estado sólido en el *Institut Català d'Investigació Química* (ICIQ, Tarragona). Las partículas de TiO<sub>2</sub> (P25 Degussa) se han adquirido en Sigma Aldrich y se han secado previamente al vacío por 12h a 120°C previamente a su uso para eliminar el agua residual del material. Los nanotubos de carbono empleados son de tipo *MultiWalled* y se han obtenido del grupo de investigación de la Dra. Carme Claver (Universidad Rovira i Virgili de Tarragona). Finalmente, la cantidad de *cis*-epóxido y otros subproductos provenientes de los estudios catalíticos de epoxidación se han obtenido mediante cromatografía de gases en un equipo HP/5890 series II con detector de llama FID, y con una columna Agilent J&W GC (30 m x 0.320 mm x 0.25 µm) HP-5. Las muestras (1 µL) son inyectadas manualmente con una jeringa Hamilton 701 en el modo de inyección con split (ratio: 1:100). Como gas portador se usa Helio con una presión de 69.6 kPa, un flujo de 2.1 ml/min y una velocidad de 35 cm/sec. Para permitir la suficiente separación de los compuestos de interés, la temperatura inicial es de 80 °C durante 2 minutos, y a partir de ese momento se incrementa continuamente hasta los 140 °C a una velocidad de 10 °C/min donde se mantiene durante 3 minutos, para finalmente subir la temperatura hasta 280 °C a una velocidad de 30 °C/min. La temperatura del inyector y del detector es de 250 °C y 280 °C, respectivamente. El software para la obtención y tratamiento de los cromatogramas es el HP GC ChemStation. La identificación de los productos de reacción se realiza mediante la comparación con los tiempos de retención de los productos puros inyectados en las mismas condiciones, y el tratamiento de los datos obtenidos de los cromatogramas se realizaron mediante rectas de calibrado, representando el área de pico del producto/ área PI vs. concentración producto/ concentración PI. De esta manera, mediante interpolación del área experimental en las rectas se obtiene la cuantificación de los productos.

## 5.4.2 Procesos de anclaje a superficies

### 5.4.2.1 Anclaje electroquímico sobre nanotubos de carbono multicapa (MWCNT)

El complejo de Ru que se desea anclar (1mM) se disuelve en 3 mL de una solución 1mM de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  dentro de una celda de 5 entradas, refrigerada a 4.6 °C y bajo un flujo continuo de nitrógeno, tal y como se muestra en la **Figura 31**.



**Figura 32:** Esquema representativo del montaje utilizado para el proceso de electrografting en nanotubos de carbono

A la disolución anterior del complejo se le añade con micropipeta tert-butil nitrito (1  $\mu\text{L}$ , 0.045 mmol, 1.5 eq) y se deja reaccionar por 10 minutos. Una vez generada la sal de diazonio correspondiente, los nanotubos de carbono (*multiwalled*, 3 mg) se añaden a la solución anterior previamente dispersados en el mismo disolvente (DMF o ACN). Después, de montar los electrodos (Calomeroanos como referencia y Pt como de trabajo y auxiliar) se aplica un potencial reductor (-0.3 V vs. NHE) para promover la descomposición de la sal de diazonio mediante cronopotenciometría (CP) durante 45 min. Una vez funcionalizados, los nanotubos se someten a ciclos de lavado/centrifugación (2500 rpm) con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , etanol y éter dietílico en forma de polvo, el cual se seca al vacío.

### 5.4.2.2 Anclaje a nanopartículas de $\text{TiO}_2$

El  $\text{TiO}_2$  nanocristalino (P25 Degussa), de un tamaño de partícula medio de 100 nm y de estructura seca previamente a su uso a 120°C en vacío durante 12 horas. El complejo de Ru al que realizar el anclaje se dispersa en tolueno seco junto con el polvo de óxido de titanio tratado. La suspensión resultante se deja reaccionar a reflujo durante 24 h bajo atmósfera inerte y una agitación vigorosa. Después las partículas de  $\text{TiO}_2$  funcionalizadas se recogen por centrifugación y se lavan sucesivamente con metanol, acetona y éter dietílico, con el objetivo de eliminar el complejo de Ru no reaccionado o físicamente adsorbido en la superficie, y finalmente secadas al vacío a 120 °C durante 2h.

## 5.5 Referencias

- (1) Young, K. J.; Martini, L. A.; Milot, R. L.; Iii, R. C. S.; Victor, S.; Schmuttenmaer, C. A.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. **2014**, *256* (1), 2503–2520.
- (2) Spampinato, V.; Tuccitto, N.; Quici, S.; Calabrese, V.; Marletta, G.; Torrisi, A.; Licciardello, A. *Langmuir* **2010**, *26* (11), 8400–8406.
- (3) Constable, E. C.; Harverson, P.; Ramsden, J. J. *Chem. Commun.* **1997**, *1* (17), 1683–1684.
- (4) Ding, W.; Negre, C. F. A.; Palma, J. L.; Durrell, A. C.; Allen, L. J.; Young, K. J.; Milot, R. L.; Schmuttenmaer, C. A.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H.; Batista, V. S. *ChemPhysChem* **2014**, *15* (6), 1138–1147.
- (5) Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (11), 4367–4373.
- (6) Browne, W. R.; Feringa, B. L. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 407–428.
- (7) Katsonis, N.; Lubomska, M.; Pollard, M. M.; Feringa, B. L.; Rudolf, P. *Prog. Surf. Sci.* **2007**, *82* (7), 407–434.
- (8) Raghavender, A. T.; Samantilleke, A. P.; Sa, P.; Almeida, B. G.; Vasilevskiy, M. I.; Hong, N. H. *Mater. Lett.* **2012**, *69*, 59–62.
- (9) Francàs, L.; Richmond, C.; Garrido-Barros, P.; Planas, N.; Roeser, S.; Benet-Buchholz, J.; Escriche, L.; Sala, X.; Llobet, A. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22* (15), 5261–5268.
- (10) Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Saveant, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (14), 5883–5884.
- (11) Tregubov, A. A.; Vuong, K. Q.; Luais, E.; Gooding, J. J.; Messerle, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (44), 16429–16437.
- (12) Gheorghiu, C. C.; Machado, B. F.; Salinas-Martínez de Lecea, C.; Gouygou, M.; Román-Martínez, M. C.; Serp, P. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (20), 7455.
- (13) Wu, Z. Y.; Wang, W. *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures* **2015**, *23* (2), 131–141.
- (14) Matheu, R.; Francàs, L.; Chernev, P.; Ertem, M. Z.; Batista, V.; Haumann, M.; Sala, X.; Llobet, A. *ACS Catal.* **2015**, *5* (6), 3422–3429.
- (15) 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.