



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

6.2.3.4 Estudio de la especie activa de (12)/MWCNT/GC mediante análisis de FOWA

El análisis electroquímico de la actividad catalítica del sistema híbrido (12)/MWCNT/GC en su forma activada y no activada se realiza mediante el método FOWA (Figuras 31-32).

En la Figura 31 se muestran los resultados para el electrodo (12)/MWCNT/GC a pH= 7 y pH = 10 en su forma no activada. Los valores de k_{obs} y por lo tanto de TOF máximos son de unos 7650 s^{-1} para pH neutro y de 10740 s^{-1} para pH básico. Para la obtención de estos datos se han calculado previamente las cargas asociadas a las ondas $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$, utilizando el método explicado anteriormente (ver Sección 6.2.3.2). Los valores de $\text{TOF}_{\text{máx}}$ obtenidos son particularmente relevantes si se tiene en cuenta que la activación del sistema es requisito indispensable para observar actividad electrocatalítica en el caso del sistema híbrido basado en Ru-tda mostrado en la Figura 30 (ver más arriba).³¹

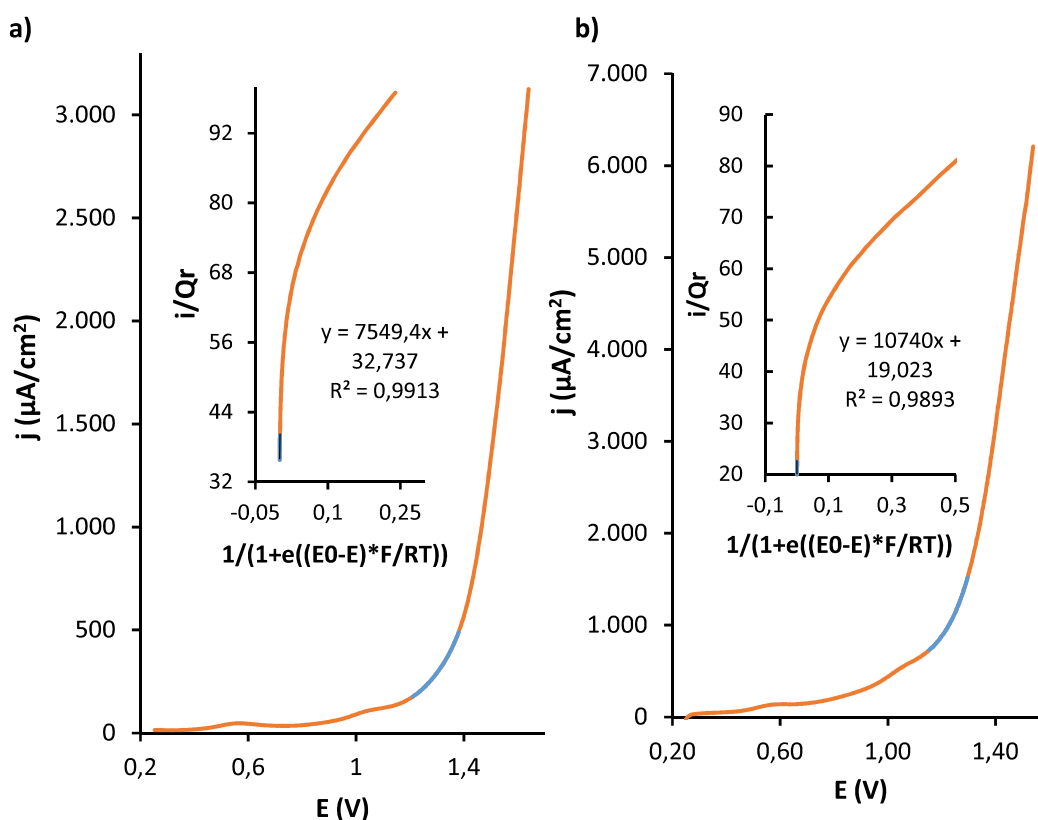


Figura 31: Análisis por FOWA y CV del electrodo (12)/MWCNT/GC sin realizar ningún proceso de activación en dos pH diferentes. a) pH= 7 y b) pH= 10. Potenciales referenciados respecto NHE.

El mismo procedimiento se ha seguido para obtener los valores de $\text{TOF}_{\text{máx}}$ del electrodo una vez realizada la activación del mismo en medio básico. En este caso, para obtener los datos se tienen en cuenta las cargas eléctricas asociadas a las ondas $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OH}$. En la **Figura 32** se representan los resultados a pH neutro (a) y básico (b).

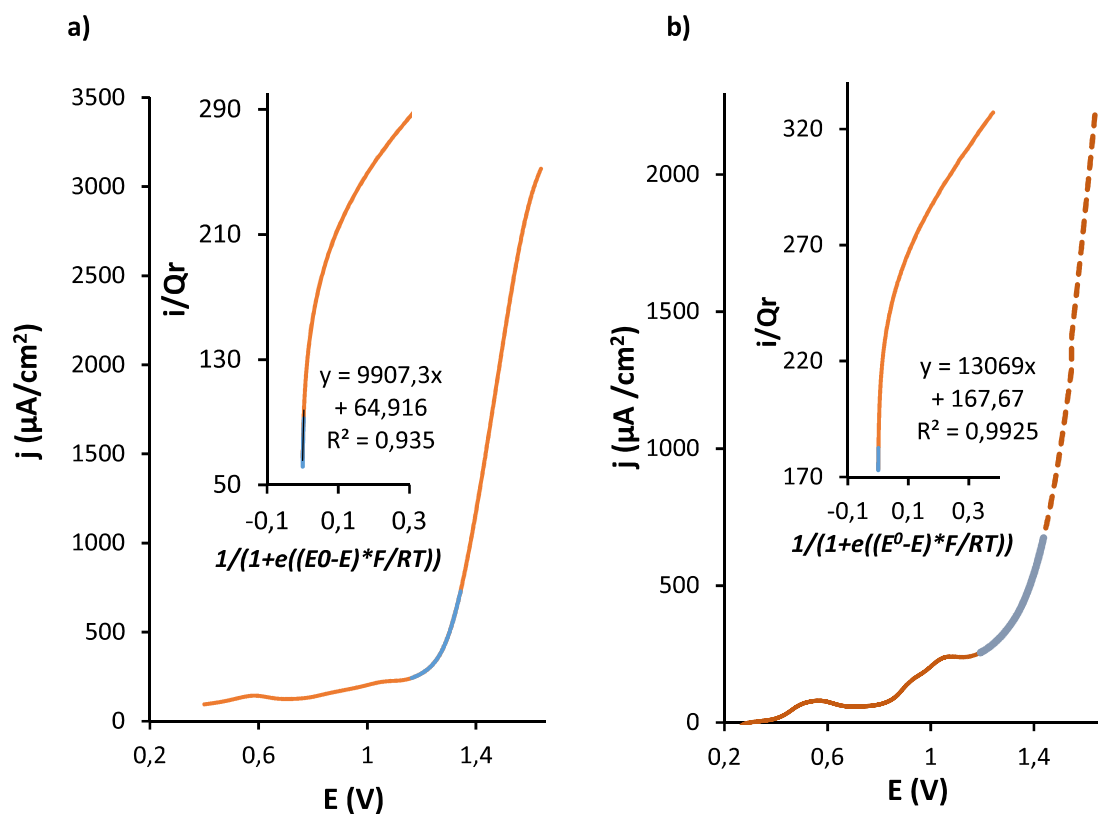


Figura 32: Análisis por FOWA y CV del electrodo (12)/MWCNT/GC activado en dos pH diferentes. a) pH= 7 y b) pH= 10. Potenciales referenciados respecto NHE.

En este caso, los valores de $\text{TOF}_{\text{máx}}$ son de 9907 s^{-1} para pH neutro y de 13070 s^{-1} para pH básico, estando en sintonía con el comportamiento observado para el sistema no activado y, por ende, con los valores reportados en la literatura.^{23,31} Con la activación, la concentración de especie activa aumenta en ambos pH y con ello la capacidad catalítica observada.

6.2.3.5 Estudios electroquímicos de estabilidad del sistema híbrido (12)/MWCNT/GC

Para caracterizar de forma completa el sistema híbrido (12)/MWCNT/GC se han llevado a cabo experimentos de estabilidad con el fin de calcular los TON del catalizador y descubrir cuan de robusto es el sistema.³⁰ Para ello se han realizado dos tipos de experimentos:

- Electrólisis a 1.45 V (vs NHE) en un tampón a pH=7, utilizando como electrodo de trabajo el mismo electrodo **(12)/MWCNT/GC**, de manera continuada durante 8000 s y fraccionada (intervalos de 1000 s, 4000 s y 7000 s de duración).
- Realización de CVs consecutivas (1000 ciclos), también a pH=7.

Antes de iniciar estos experimentos el material se ha activado aplicando 1.15 V en una solución tampón a pH=10 durante 10 minutos. Luego se ha lavado con agua destilada y se ha sumergido en la disolución acuosa a pH=7. Para fines comparativos, se han repetido los mismos experimentos con el electrodo sin realizar ningún procedimiento de activación.

En la **Figura 35** se muestra la evolución del electrodo antes, durante y después de la aplicación del potencial oxidativo a 1.45 V durante 8000 s.

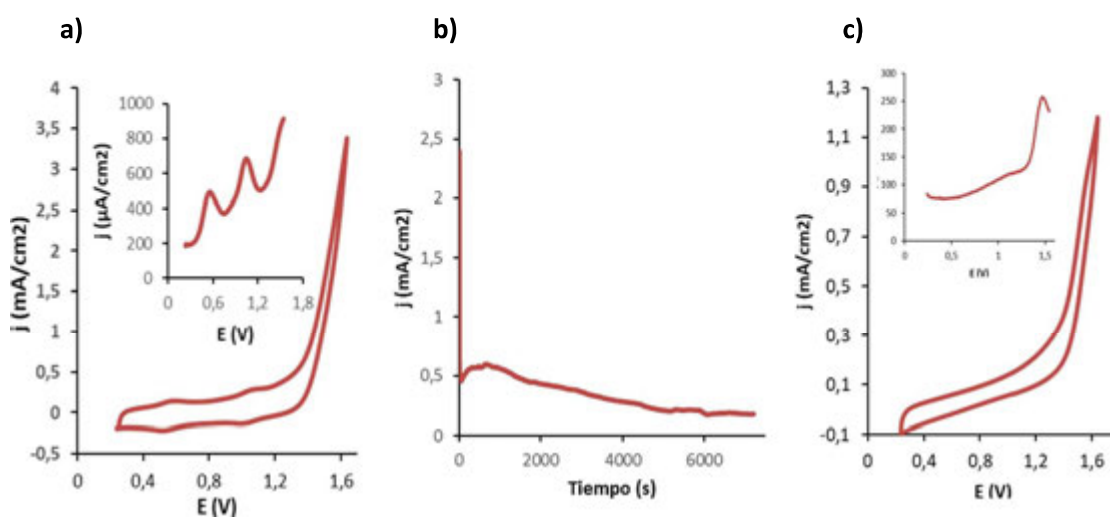


Figura 35: Evolución de **(12)/MWCNT/GC** sin activar durante la aplicación de 1.45V durante 8000s. a) CV y DPV (inset) del electrodo inicial, b) densidad de corriente vs. tiempo durante la electrólisis a 1.45 V vs. NHE y c) CV y DPV del electrodo final. Potenciales referenciados respecto NHE.

En la **Figura 35a** se muestra el electrodo funcionalizado (CV y DPV) donde se aprecian claramente los dos procesos redox no catalíticos asociados al complejo, junto con la onda asociada al proceso $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OH}$ de la especie activa en mucha menor proporción (ver sección **6.2.3.3** más arriba). En la **Figura 35b** se muestra la evolución de la densidad de corriente respecto al tiempo durante el proceso electrolítico aplicado. El aumento inicial de la densidad de corriente (primeros 300-400 s) se puede atribuir a un incremento de la proporción de especie activa presente en el electrodo. Pasado este tiempo, y a medida que la electrólisis avanza, la densidad

de corriente disminuye progresivamente, indicando una degradación del complejo molecular. Esta hipótesis se confirma en la **Figura 35c**, donde CV y DPV del electrodo final muestran una pérdida total de las ondas asociadas a la especie compleja molecular. Aún y sin especie molecular, se aprecia un corriente catalítico (menor que el inicial) que podría estar asociado a una nueva especie activa originada a partir de la degradación del complejo anclado, potencialmente RuO_2 .

El mismo procedimiento se realizó parando y reanudando la electrólisis en el mismo electrodo en dos ocasiones, aplicando 1.45 V de 0 a 1000 s, de 1000-4000 s y de 4000 a 7000 s, y se muestra en la **Figura 36**:

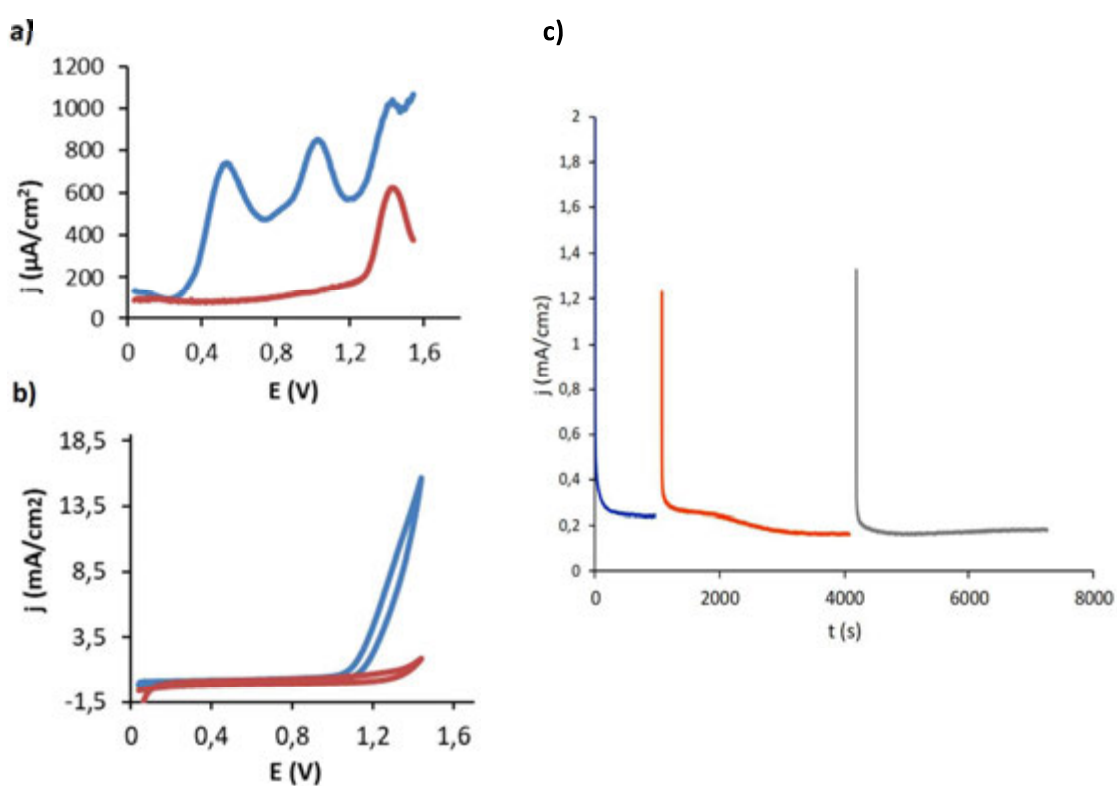


Figura 36: Evolución de (12)/MWCNT/GC sin activar durante la aplicación de 1.45V durante 1000 s, luego 3000 s y finalmente 3000 s más a un mismo electrodo. a) DPV antes (azul) y después (rojo) de la electrólisis; b) CV antes (azul) y después (rojo) de la electrólisis y c) Evolución de la densidad de corriente del electrodo respecto al tiempo (s). Potenciales referenciados respecto NHE.

Observando la evolución de la electrólisis (**Figura 36c**), se observa que a partir de los 1000 s hay un descenso de la densidad de corriente que podría deberse, como en el caso anterior, a la descomposición del complejo. Esto también se evidencia en las gráficas **a)** y **b)** de la **Figura 36** donde se muestran las DPV y CV antes (azul) y después (rojo) del proceso. Las ondas del complejo

molecular desaparecen, quedando solo una banda ancha en torno a 1 V vs. NHE y otra onda a 1.5 V vs. NHE. La actividad catalítica en este caso decrece drásticamente.

En la **Figura 37** se muestra la realización del mismo estudio para el electrodo activado (proceso de activación descrito en la Sección **6.2.3.3**), iniciando la electrólisis, parando y reanudándola a 900 s y 1800 s y parando a los 2200 s, junto con la DPV inicial y las tomadas al final de cada etapa de de electrólisis.

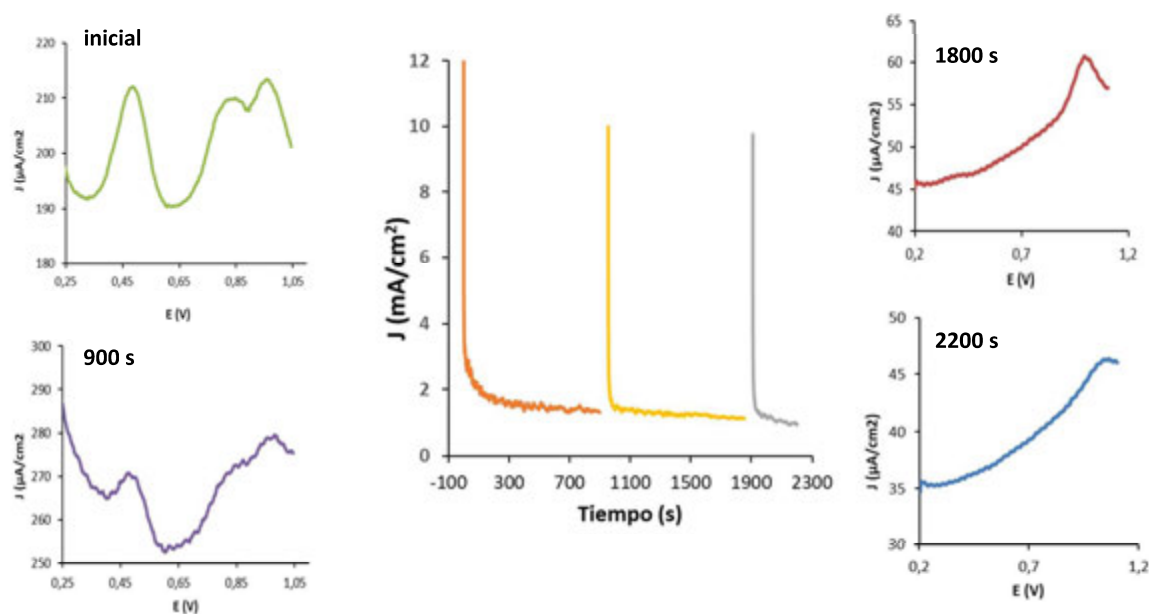


Figura 37: Evolución de (12)/MWCNT/GC activado durante la aplicación de 1.45 V durante 900 s tres veces, junto a las DPV realizadas durante el proceso después de cada período de tiempo. Potenciales referenciados respecto NHE.

Se observa un comportamiento similar al descrito para el electrodo no activado. Las ondas del complejo anclado desaparecen al aplicar un tiempo largo de electrólisis, formándose también en este caso una onda en torno a 1-1.1 V. Al partir ya de un sistema activado, la densidad de corriente decrece en este caso de forma gradual desde el inicio del proceso electrolítico.

Los valores de TON respecto a la especie activa de catalizador anclado se calcularon a partir de la cantidad de carga (Q) obtenida, utilizando la Ley de Faraday. De esta manera, se obtuvo que en los primeros 900 se logran hasta 8 millones de TON, los cuales son potencialmente atribuibles a la especie molecular, que sigue apreciándose en el electrodo en la correspondiente DPV a 900 s de la **Figura 37**. Estos valores de TON estarían en concordancia con los reportados en la literatura para sistemas similares donde el anclaje del complejo tipo Ru-tda se realiza a través de los ligandos axiales.³⁰ A los 1800 s de electrólisis las ondas del complejo molecular ya no aparecen en la correspondiente DPV (**Figura 37**), evidenciando la degradación de este en las condiciones electrocatalíticas utilizadas. La degradación acaba con la generación de una nueva

especie con un proceso redox centrado a 1-1.2 V vs. NHE capaz de generar cierta corriente catalítica (ver **Figura 35** mas arriba). Estudios realizados por Sala, Llobet et al.²⁹ en 2015 con el compuesto $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{py})_2]$ anclado covalentemente a electrodos de carbono indican la formación de nanopartículas de óxido de rutenio por degradación del complejo de molecular, las cuales son electrocatalíticamente activas respecto a la oxidación de agua a O_2 . A falta de un estudio detallado de las especies formadas, en vista del comportamiento electrocatalítico observado, es razonable proponer que en el sistema aquí planteado pueda llegar a ser de una naturaleza similar. Así, partiendo de un complejo molecular de rutenio anclado muy activo en oxidación de agua, este se degradaría rápidamente en nanopartículas de RuO_2 que seguirían siendo activas. Para intentar corroborar este hecho se han realizado análisis de XPS a las secciones de un electrodo **(12)/MWCNT/GC** antes y después de aplicar la electrólisis, pero a causa de la poca cobertura de complejo sobre la superficie alcanzada no se han podido obtener resultados concluyentes.

Finalmente, también se han llevado a cabo CVs consecutivas entre los mismos potenciales para establecer la estabilidad del electrodo. Para ello se realizaron y registraron 1000 CVs sucesivas a $\text{pH} = 7$ desde 0 a 1.6 V (vs NHE), tanto para el electrodo no activado (**Figura 38**) como para el activado (**Figura 39**).

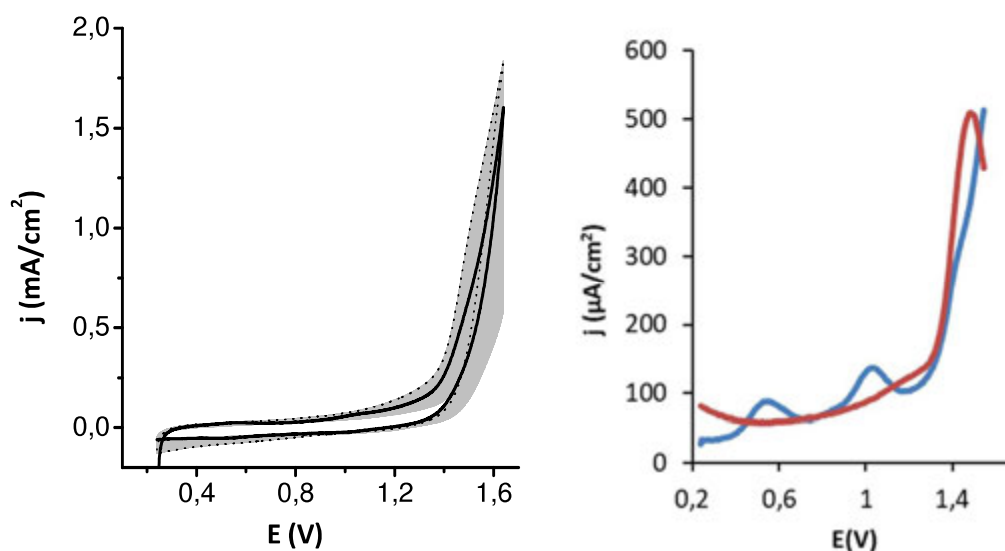


Figura 38: a) CVs consecutivas (1000 ciclos) de **(12)/MWCNT/GC** no activado. En negro el primer ciclo, en trazo punteado el último y en gris los ciclos 2-999. b) DPV antes (azul) y después (rojo) del proceso. Potenciales referenciados respecto NHE.

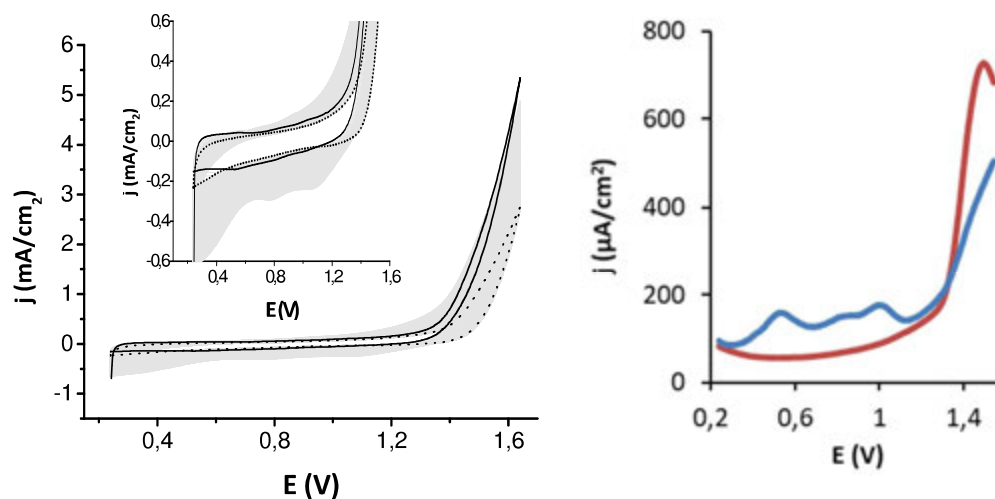


Figura 39: a) CVs consecutivas (1000 ciclos) de (12)/MWCNT/GC activado. En negro el primer ciclo, en trazo punteado el último y en gris los ciclos 2-999. b) DPV antes (azul) y después (rojo) del proceso. Potenciales referenciados respecto NHE.

De forma semejante a lo observado en el proceso de electrólisis (ver mas arriba), las ondas correspondientes al complejo molecular anclado desaparecen en ambos electrodos (con o sin activación) después de los 1000 ciclos de potencial aplicados. También siguiendo la tendencia observada electrolíticamente, una nueva especie catalítica parece aflorar en el electrodo a partir de la degradación molecular, observándose CVs/DPVs con un claro corriente catalítico atribuible a la oxidación de agua a oxígeno molecular. La densidad de corriente generada por esta nueva especie catalítica es muy similar en ambos electrodos (cercana a 2 mA/cm^2 , ver **Figuras 38 y 39**), hecho que indicaría su misma naturaleza, potencialmente atribuible a RuO_2 según los precedentes en la literatura.

6.3 Conclusiones

Se han realizado estudios para determinar la capacidad catalítica frente la oxidación del agua a oxígeno molecular de los complejos de Ru de tipo **[Ru(terpy-F)(pydic)]** sintetizados en el Capítulo 5. Para ello, se ha probado su eficacia en disolución mediante el uso del Ce^{IV} como oxidante de sacrificio en medio ácido (pH 1). Los resultados obtenidos indican que cuanto menos ramificado es el ligando terpiridina presente en el complejo, mayor es la actividad obtenida. En este caso el complejo que ha mostrado ser más eficaz es el compuesto más sencillo y sin funcionalizar, **[Ru(terpy)(pydic)]**, con un TON = 20 (TON_{máx} = 25), seguido de los que contienen terpiridinas funcionalizadas con un sistema π conjugado: **(8)** y **(10)** con TON = 12 y TON = 5, respectivamente. Los complejos que muestran eficiencias menores son los que contienen una cadena más basada en un enlace éter fácilmente hidrolizable en medio ácido, **(9)** y **(11)**.

Experimentos catalíticos similares (Ce^{IV} como oxidante de sacrificio en medio ácido) se han llevado a cabo con los correspondientes sistemas híbridos basados en TiO₂ y MWCNTs. Estos han mostrado una disminución drástica de la actividad catalítica (máximo TON = 3 para **(8)/MWCNT**) respecto a la registrada para los homólogos moleculares iniciales. Los sistemas híbridos menos activos han resultado ser los anclados a TiO₂, hecho que se atribuye a la desactivación del centro activo por interacción de este con el soporte sólido.

Finalmente, se ha sintetizado y caracterizado extensamente por las técnicas espectroscópicas y electroquímicas habituales un nuevo complejo mononuclear de rutenio, **[Ru(L2)(py)₂] (12)**, relacionado con el complejo **[Ru(tda)(py)₂] (11)**, el cual cataliza la oxidación del agua mediante el mecanismo de ataque nucleófilo (WNA), con el fin de anclarlo a electrodos de carbono y nanotubos de carbono. Para ello, se ha introducido un grupo fenilamina en la posición 4' del ligando terpiridina que permite dicho anclaje mediante la formación de un nuevo enlace C-C. Una vez anclado, se ha cuantificado la cantidad de complejo **(12)** inmovilizado en los diferentes soportes sólidos y se ha demostrado mediante análisis de ICP-MS que los métodos ensayados (en disolución orgánica o acuosa) proporcionan las mismas coberturas de Ru en superficie. La cobertura alcanzada es cercana a los 0.2 nmoles/cm², valor en sintonía con los obtenidos en trabajos similares. Además, se han realizado estudios electroquímicos con el fin de determinar la naturaleza de su centro activo, logrando determinar la formación de la especie Ru^{IV}=O reportada en la literatura para este tipo de complejos, después de generarla aplicando un potencial oxidativo en medio básico. Durante la realización de dichos estudios, se ha comprobado en el caso de los sistemas híbridos basados en carbono que existe una cantidad dicha especie justo después del proceso de anclaje y sin aplicar ningún proceso de activación. Al

realizar el anclaje en un medio no acuoso se ha evidenciado que no se observa dicha especie, por lo que la entrada de un ligando *aquo* debe estar favorecida por una sustitución de un grupo nitrosilo, coordinado inicialmente en la esfera de coordinación durante el proceso de anclaje. Finalmente, se ha evaluado la actividad catalítica frente la oxidación del agua, así como la estabilidad del catalizador y del sistema. En dichos estudios, se han obtenidos valores de TOF de 9907 s^{-1} a pH =7 y de 13070 s^{-1} a pH =10 para el sistema anclado a MWCNT una vez activado, y de entorno de 7650 s^{-1} a pH =7 y de 10740 s^{-1} a pH = 10 en el caso de no aplicar ningún proceso de activación. Estos valores de TOF obtenidos se encuentran dentro del orden esperado según los datos publicados para sistemas similares,³⁰ observando que el proceso de activación realizado mejora la capacidad catalítica del sistema (dado que hace que se genere más especie activa). Respecto a la estabilidad del sistema, esta los estudios realizados concluyen en la existencia de una degradación del complejo, que avoca a la generación de una nueva especie química, presumiblemente nanopartículas de RuO_2 , que mantiene la actividad catalítica.

6.4 Parte Experimental

6.4.1 Materiales e Instrumentaciones

Todos los reactivos comerciales que se han utilizado en la realización de este trabajo han sido adquiridos en Sigma-Aldrich, Scharlau, ACROS, Alfa Aesar y Cymit Química. Todos los solventes orgánicos son de calidad sintética y fueron adquiridos en Scharlab y Sigma-Aldrich. Los espectros de RMN se registraron en los equipos Bruker 250MHz, 360MHz y 400MHz pertenecientes al *Servei de Resonancia Magnética* de la Universidad Autónoma de Barcelona (UAB). El análisis de espectroscopía de masas (ESI-MS) y el análisis elemental (AE) fueron realizados por *el Servei d'Anàlisi Química* de la Universidad Autónoma de Barcelona (UAB), así como las mediciones de ICP-OES (Perkin-Elmer, modelo Optima 4300DV). Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en un potenciostato monocanal BioLogic SP-150.

6.4.2 Síntesis

6.4.2.1 Síntesis del complejo (**12NO₂**)

En un matraz Schlenk se disuelve en MeOH desgasado (6 mL) el precursor de rutenio [RuCl₂(dmsO)₄] (109.5 mg, 0.23 mmol) en atmósfera de N₂, junto con el ligando ácido 4'-(4-nitrofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarboxílico (**L2NO₂**) (100 mg, 0.23 mmol) y la trietilamina (0.2 mL) como base. La mezcla de reacción se deja evolucionar a reflujo durante toda la noche y el precipitado marrón obtenido se filtra en placa porosa y se redisuelve en agua destilada desgasada (5 mL) y piridina (15 mL). Luego se refluje toda la noche obteniéndose una solución rojiza, que después de enfriar a temperatura ambiente, se extrae con diclorometano (3 x 30mL), desechando la fracción orgánica. La fase acuosa rojiza se evapora entonces a la mitad de su volumen, precipitando un sólido de color rojizo. Este se purifica mediante disolución en MeOH y precipitación con éter dietílico (75 mg, 47%).

¹H NMR (400 MHz, MeOD-d₄) δ(ppm)= 9.07 (s, 2H), 8.70 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.54 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.44 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.22 (d, *J* = 5.2 Hz, 4H), 8.10 (dd, *J* = 11.7, 8.3 Hz, 4H), 7.64 – 7.53 (t, 2H), 7.21 – 7.03 (d, 2H). (Ver Información Suplementaria para más información).

6.4.2.2 Síntesis del complejo (**12**)

En un matraz Schlenk se disuelve en EtOH (30 mL) el complejo (**12NO₂**) (25 mg, 0.04 mmol) bajo N₂. Una vez disuelto se añade el SnCl₂ (40 mg, 0.18 mmol) y la mezcla se deja reaccionar a reflujo durante 3h. Al finalizar la reacción se añade sobre hielo picado (100 g) y se neutraliza con NaHCO₃. La mezcla se filtra y se evapora al vacío. El residuo se disuelve en el mínimo volumen

de MeOH y se vuelve a filtrar y evaporar y redissolver en MeOH hasta que no quedan residuos de sales (aprox. 3 veces), obteniéndose un sólido púrpura rojizo (20 mg, 77% de rendimiento).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, MeOD- d_4) $\delta(\text{ppm})$ = 8.87 (s, 2H), 8.68 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 8.33 – 8.17 (m, 6H), 8.06 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 7.99 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.60 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.22 – 7.06 (m, 4H), 6.93 (d, J = 8.7 Hz, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$ = 161.8, 160.1, 158.5, 156.4, 152.4, 136.7, 136.6, 128.2, 127.2, 126.8, 124.8, 124.2, 120.0, 114.7. **ESI-MS (MeOH)**: m/z : *calc*: 671,09; *exp*: 671,09 (MS+nH). **FT-IR (ATR)**: 3360 (NH_2) 3068 (CH_2), 1590 (COOH), 1434 (CN), 1377-1342 (NH_2). (Consultar la Información Suplementaria para más información).

6.4.2.3 Anclaje del complejo (12) a soportes de carbono: GC y MWCNT

Anclaje sobre electrodo de carbono (EC) y formación del electrodo (12)/GC: En un baño de hielo se añadieron 200 μL de una solución 100 mM de NaNO_2 en HCl 0.5 mM, a 3 mL de una solución 2 mM del complejo (12) desgasificada en 0.5 mM de HCl. La mezcla se dejó reaccionar 10 min a 0°C y después se aplicó un potencial reductivo de -0.26 V (vs. NHE) en el ánodo (electrodo de carbono) durante 45 min para que la sal de diazonio se descompusiera y generara el nuevo enlace carbono-carbono sobre el electrodo. Una vez finalizado el proceso, el electrodo de carbono funcionalizado (12)/GC se lava con agua destilada y con acetona. En el caso del anclaje sobre sobre MWCNT, el procedimiento es muy similar, pero cambiando el electrodo de trabajo de carbono por uno de platino y formando una suspensión de nanotubos (4 mg) en el medio de reacción. Al finalizar a reacción los nanotubos se centrifugan y se lavan dos veces con agua destilada, una con etanol y finalmente una vez con éter dietílico. Una punta de espátula del material se dispersa en THF con la ayuda de un baño de ultrasonidos y se añaden 2 μL de la suspensión, tres veces y dejando secar, sobre un electrodo de carbono limpio, obteniendo el electrodo funcionalizado 12/MWCNT/GC.

6.4.2.4 Métodos electroquímicos

Los valores de $E_{1/2}$ reportados durante este capítulo se han estimado de los experimentos de CV (E_p , + E_p , 2) o de la DPV. El electrodo de referencia (RE) utilizado es el saturado de calomérano (SCE) y los potenciales obtenidos se han convertido a NHE sumando 0.24 V; como contraelectrodo se utiliza un hilo de platino, y como electrodo de trabajo se utilizan electrodos de carbono (ϕ = 0.3 cm, S = 0.07 cm^2) de celda para realizar los experimentos, los cuales se pulen sucesivamente con 1.0, 0.3, and 0.05 μm de alúmina (Al_2O_3). Como celdas electroquímicas se han utilizado viales de vidrio de 30 mL. Los experimentos (CV) se han registrado a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ no ser que sea expresado explícitamente. Por otro lado, para la realización de los experimentos

de DPV, los parámetros utilizados son los siguientes: $\Delta E = 4$ mV, Amplitud = 0mV, amplitud de pulso = 5 s, amplitud de muestreo = 0.0167 s, periodo de pulsos = 80s.

6.4.2.5 Experimentos catalíticos de WOC utilizando Ce^{IV} como oxidante para los complejos de Ru tipo [Ru(terpy)(pydic)].

En una celda encamisada de 18 mL a 25°C se añade una solución 1 mM del complejo de Ru en ácido tríflico 0.1 M (pH = 1) desgasificado con agitación magnética. La celda se sella con un septum, se conecta una sonda selectiva de oxígeno (electrodo de Clark) y se elimina el oxígeno presente burbujeando nitrógeno gas. Una vez desgasificado, se añade 1 mL de una solución 100 mM de $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ mediante jeringa y se inicia la catálisis la cual se monitorea hasta que la evolución de oxígeno se estabiliza.

6.4.2.6 Experimentos electrocatalíticos de WOC utilizando del complejo (12)

En una celda encamisada de doble compartimento, conectada por una placa porosa a modo de puente salino y a 25 °C, se añade una solución 1 mM del complejo de Ru (12) (8 mL) en una solución buffer a pH = 7 o pH = 10 en uno de los compartimentos y en el otro se rellena de la misma solución buffer. El contraelectrodo de Pt se en ácido tríflico 0.1 M (pH = 1) desgasificado con agitación magnética. La celda se sella con un septum, se conecta una sonda selectiva de oxígeno (electrodo de Clark) y se elimina el oxígeno presente con nitrógeno. Una vez desgasificado, se añade 1 mL de una solución 100 mM de $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ mediante jeringa y se inicia la catálisis la cual se monitorea hasta que la evolución de oxígeno se estabiliza.

6.4.2.7 Análisis por FOWA

La metodología utilizada se ha extraído de la literatura.^{20,23,30} Para ello, se ha determinado la pseudoconstante k_{obs} (s^{-1}) a partir de una solución 1.7 mM de complejo (12) a pH = 7 o pH = 10 (solución tampón ajustada de fosfato). Esta k_{obs} corresponde con el valor de $TOF_{m\acute{a}x}$ del complejo y se extrae a partir de la recta obtenida de la siguiente fórmula (1):

$$\frac{i}{i_p} = \frac{8.97 \sqrt{\left(\frac{R \cdot T}{F \cdot v}\right) \cdot k_{obs}}}{1 + \exp\left(\frac{F(E^0 - E)}{RT}\right)} \quad (1)$$

Donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura, E y E^0 corresponden a los potenciales de los procesos anteriores a al proceso de transferencia electrónica. El valor de E^0 se extrae de la DPV de la misma solución (Ru^V/Ru^{IV}). La intensidad de la onda anódica $Ru^{II}-OH_2/Ru^{III}-OH$ se utiliza como aproximación del valor de i_p . En el caso de los experimentos heterogéneos se han llevado a cabo los mismos cálculos.

6.5 Referencias

- (1) Nocera, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (3), 616–619.
- (2) 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.
- (3) Detz, R. J.; Reek, J. N. H.; van der Zwaan, B. C. C. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (7), 1653–1669.
- (4) Gallagher, J. *Nat. Energy* **2016**, *1* (6), 16082–16085.
- (5) Lrie, M. In *Mol. Switch.*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, FRG; pp 37–62.
- (6) Cogdell, R. J.; Gardiner, A. T.; Yukihiro, N.; Hashimoto, H. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2018**, *353*, 645–653.
- (7) Barelli, L.; Bidini, G.; Gallorini, F.; Servili, S. *Energy* **2008**, *33* (4), 554–570.
- (8) Kalamaras, C. M.; Efstathiou, A. M. *Conf. Pap. Energy* **2013**, *2013*, 1–9.
- (9) Hauch, A.; Ebbesen, S. D.; Jensen, S. H.; Mogensen, M. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (20), 2331–2340.
- (10) Sala, X.; Maji, S.; Bofill, R.; García-Antón, J.; Escriche, L.; Llobet, A. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (2), 504–516.
- (11) Sala, X.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Escriche, L.; Llobet, A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (16), 2842–2852.
- (12) Matheu, R.; Garrido-Barros, P.; Gil-Sepulcre, M.; Ertem, M. Z.; Sala, X.; Gimbert-Suriñach, C.; Llobet, A. *Nat. Rev. Chem.* **2019**, *3* (5), 331–341.
- (13) Duan, L.; Bozoglian, F.; Mandal, S.; Stewart, B.; Privalov, T.; Llobet, A.; Sun, L. *Nat. Chem.* **2012**, *4* (5), 418–423.
- (14) Bucci, A.; Dunn, S.; Bellachioma, G.; Menendez Rodriguez, G.; Zuccaccia, C.; Nervi, C.; Macchioni, A. *ACS Catal.* **2017**, *7* (11), 7788–7796.
- (15) Blakemore, J. D.; Schley, N. D.; Balcells, D.; Hull, J. F.; Olack, G. W.; Incarvito, C. D.; Eisenstein, O.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (45), 16017–16029.
- (16) Gil-Sepulcre, M.; Böhrer, M.; Schilling, M.; Bozoglian, F.; Bachmann, C.; Scherrer, D.; Fox, T.; Spingler, B.; Gimbert-Suriñach, C.; Alberto, R.; Bofill, R.; Sala, X.; Luber, S.; Richmond, C. J.; Llobet, A. *ChemSusChem* **2017**, *10* (22), 4517–4525.
- (17) Blakemore, J. D.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (23), 12974–13005.
- (18) Tong, L.; Thummel, R. P. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (11), 6591–6603.
- (19) An, J.; Duan, L.; Sun, L. *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 267–275.

- (20) Matheu, R.; Neudeck, S.; Meyer, F.; Sala, X.; Llobet, A. *ChemSusChem* **2016**, *9* (23), 3361–3369.
- (21) Busch, M.; Fabrizio, A.; Luber, S.; Hutter, J.; Corminboeuf, C. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (23), 12404–12412.
- (22) Couchman, S. M.; Dominguez-Vera, J. M.; Jeffery, J. C.; McKee, C. A.; Nevitt, S.; Pohlman, M.; White, C. M.; Ward, M. D. *Polyhedron* **1998**, *17* (20), 3541–3550.
- (23) 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.
- (24) Tong, L.; Inge, A. K.; Duan, L.; Wang, L.; Zou, X.; Sun, L. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (5), 2505–2518.
- (25) Tse, M. K.; Klawonn, M.; Bhor, S.; Döbler, C.; Anilkumar, G.; Hugl, H.; Mägerlein, W.; Beller, M. *Org. Lett* **2005**, *7* (6), 987–990.
- (26) Wang, Y.; Duan, L.; Wang, L.; Chen, H.; Sun, J.; Sun, L.; Ahlquist, M. S. G. *ACS Catal.* **2015**, *5* (7), 3966–3972.
- (27) Duan, L.; Xu, Y.; Gorlov, M.; Tong, L.; Andersson, S.; Sun, L. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (15), 4659–4668.
- (28) Daniel, Q.; Duan, L.; Timmer, B. J. J.; Chen, H.; Luo, X.; Ambre, R.; Wang, Y.; Zhang, B.; Zhang, P.; Wang, L.; Li, F.; Sun, J.; Ahlquist, M.; Sun, L. *ACS Catal.* **2018**, *8* (5), 4375–4382.
- (29) Matheu, R.; Francàs, L.; Chernev, P.; Ertem, M. Z.; Batista, V.; Haumann, M.; Sala, X.; Llobet, A. *ACS Catal.* **2015**, *5* (6), 3422–3429.
- (30) 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.
- (31) Govindarajan, N.; Tiwari, A.; Ensing, B.; Meijer, E. J. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (21), 13063–13066.
- (32) Matheu, R.; Moreno-Hernandez, I. A.; Sala, X.; Gray, H. B.; Brunschwig, B. S.; Llobet, A.; Lewis, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (33), 11345–11348.
- (33) Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (27), 11235–11242.

6.6 Información Suplementaria

6.6.1 Experimentos catalíticos WOC de los complejos anclados de rutenio tipo [Ru(terpy)(dcp)]

En la **Figura S1** se muestran la evolución de oxígeno (mV) respecto al tiempo para los experimentos catalíticos de oxidación de agua con los complejos tipo [Ru(terpy)(dcp)]. En **a)** una comparación entre la actividad de los nanotubos funcionalizados **(8)/MWCNT** y los que no (**MWCNT**) respecto a la oxidación catalítica del agua. En **b)** se muestra la misma comparativa, pero en el caso de los complejos anclados a TiO_2 (**10/TiO₂** y **11/TiO₂**).

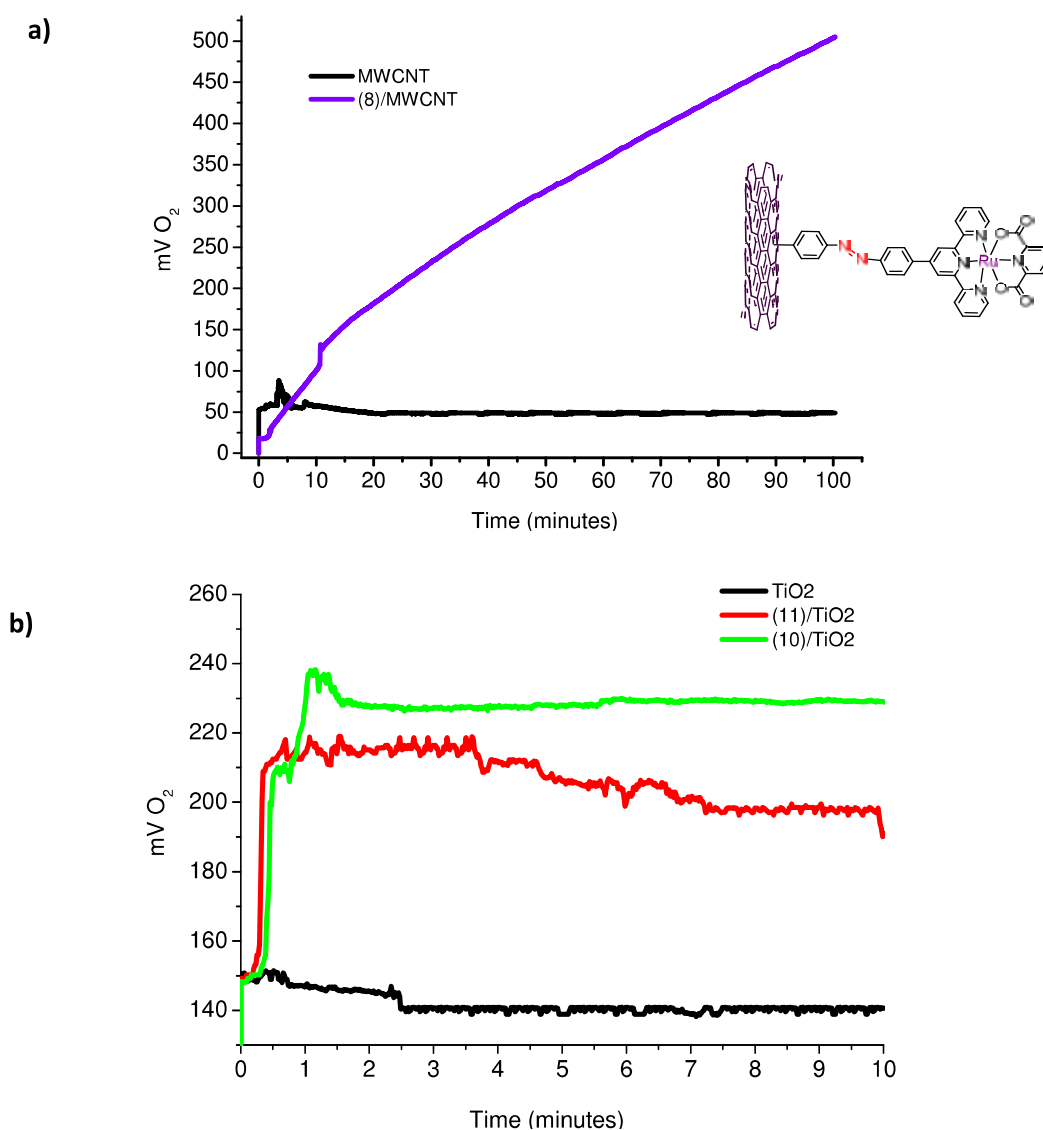


Figura S1: Evolución de la generación de O₂ (mV) respecto al tiempo para a) complejos anclados a MWCNT y b) complejos anclados a TiO₂.

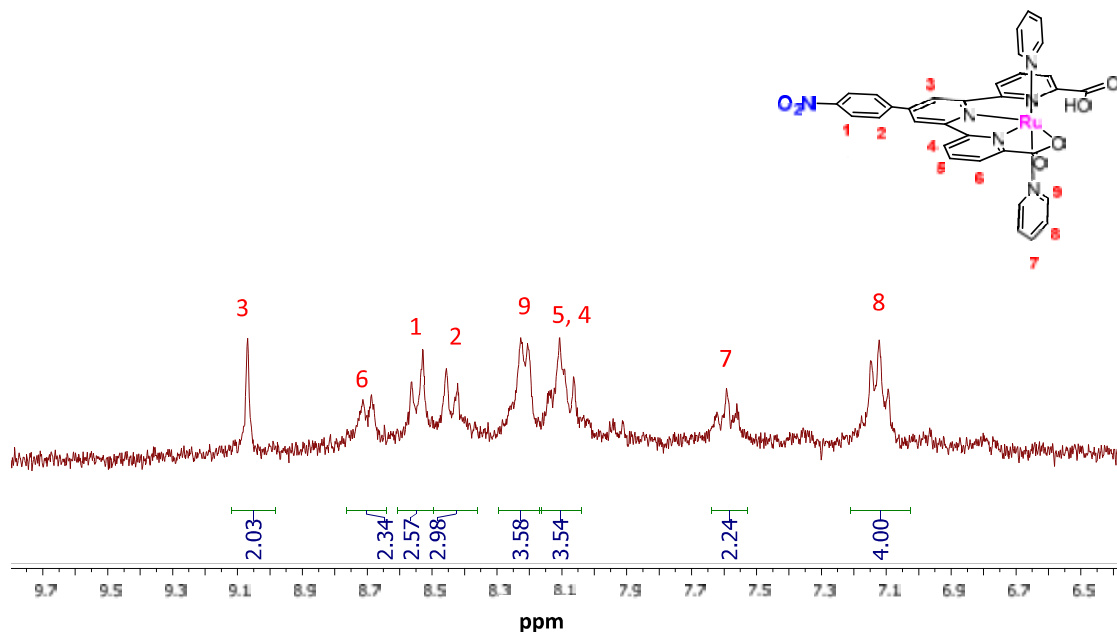
6.6.2 Caracterización por RMN de los nuevos complejos de rutenio tipo $[\text{Ru}(\text{tda})(\text{py})_2]$ 6.6.2.1 Complejo de Ru (12NO_2)

Figura S2: Espectro de ^1H -RMN del complejo (12NO_2) en la zona aromática (250 MHz, MeOD-d_4)

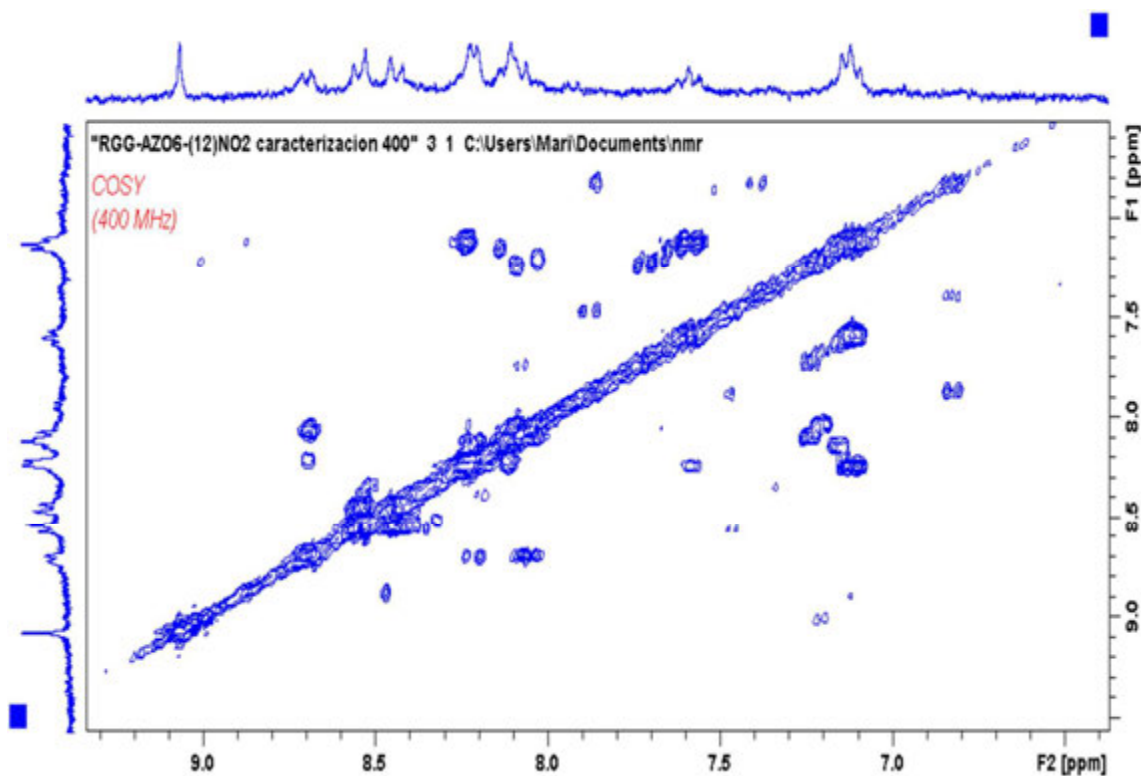


Figura S3: Espectro de COSY-RMN del complejo (12NO_2) en la zona aromática (400 MHz, MeOD-d_4)

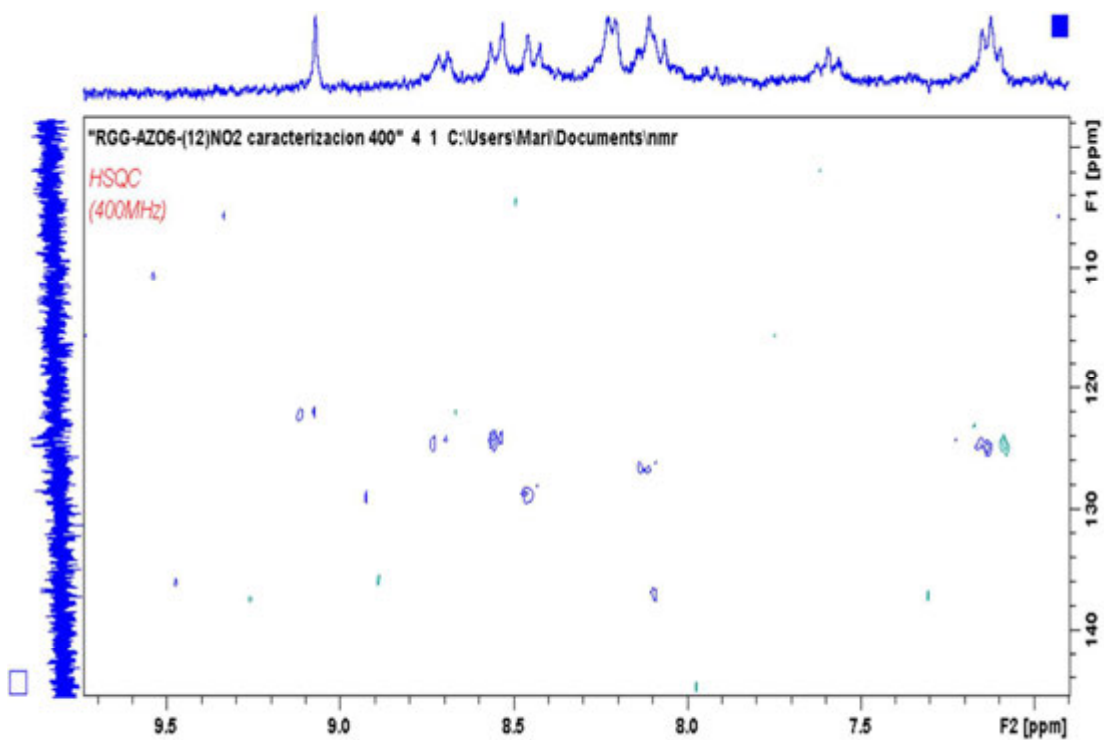


Figura S4: Espectro de HSQC-RMN del complejo (12NO₂) en la zona aromática (400 MHz, MeOD-d₄)

6.6.2.2 Complejo de Ru (12)

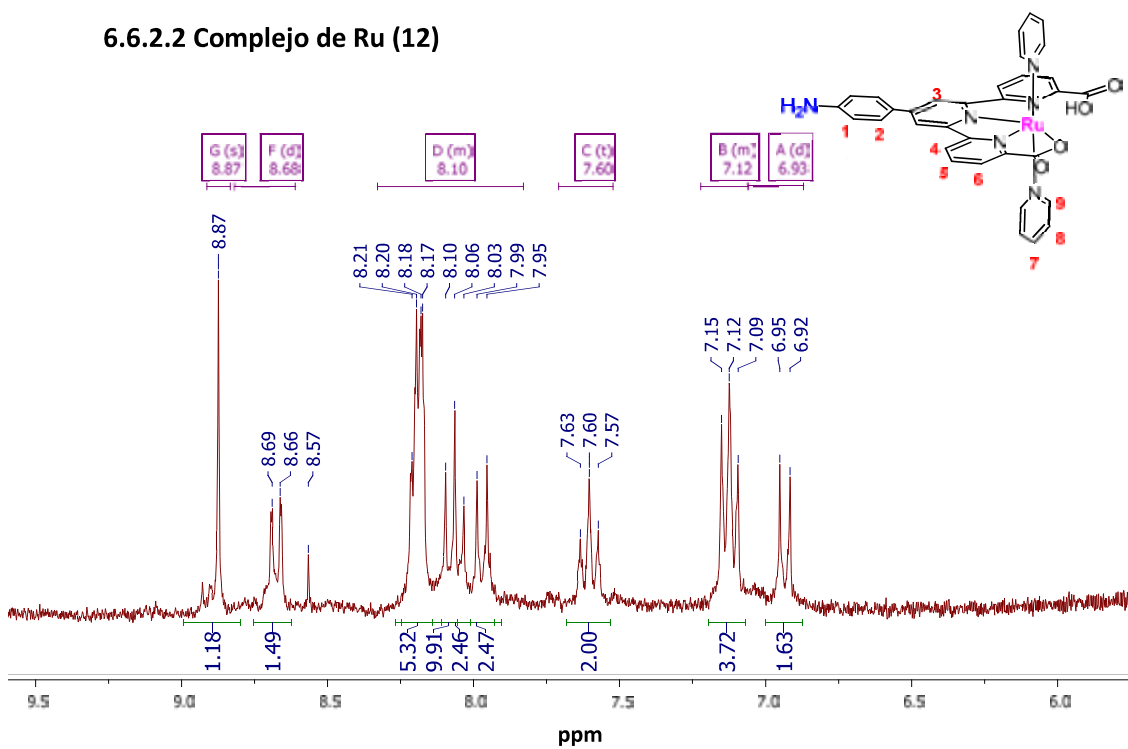


Figura S5: Espectro de ¹H-RMN del complejo (12) en la zona aromática (400 MHz, MeOD-d₄)

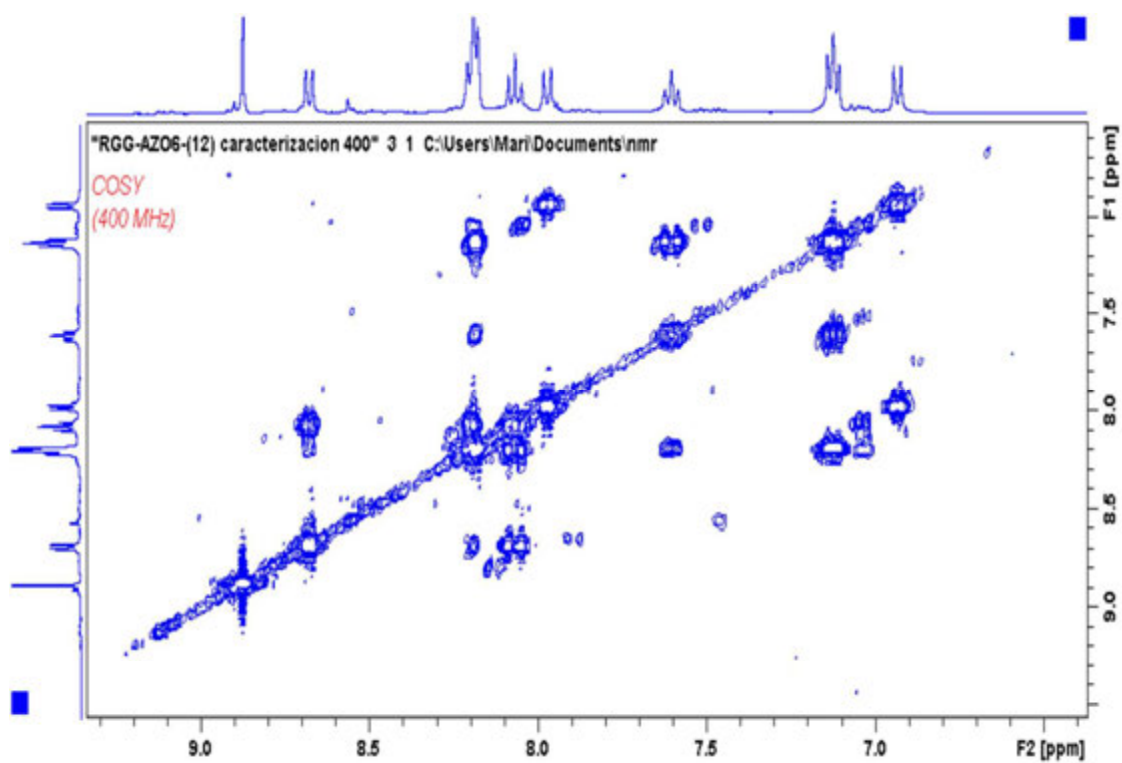


Figura S6: Espectro de COSY-RMN del complejo (12) en la zona aromática (400 MHz, MeOD-*d*₄)

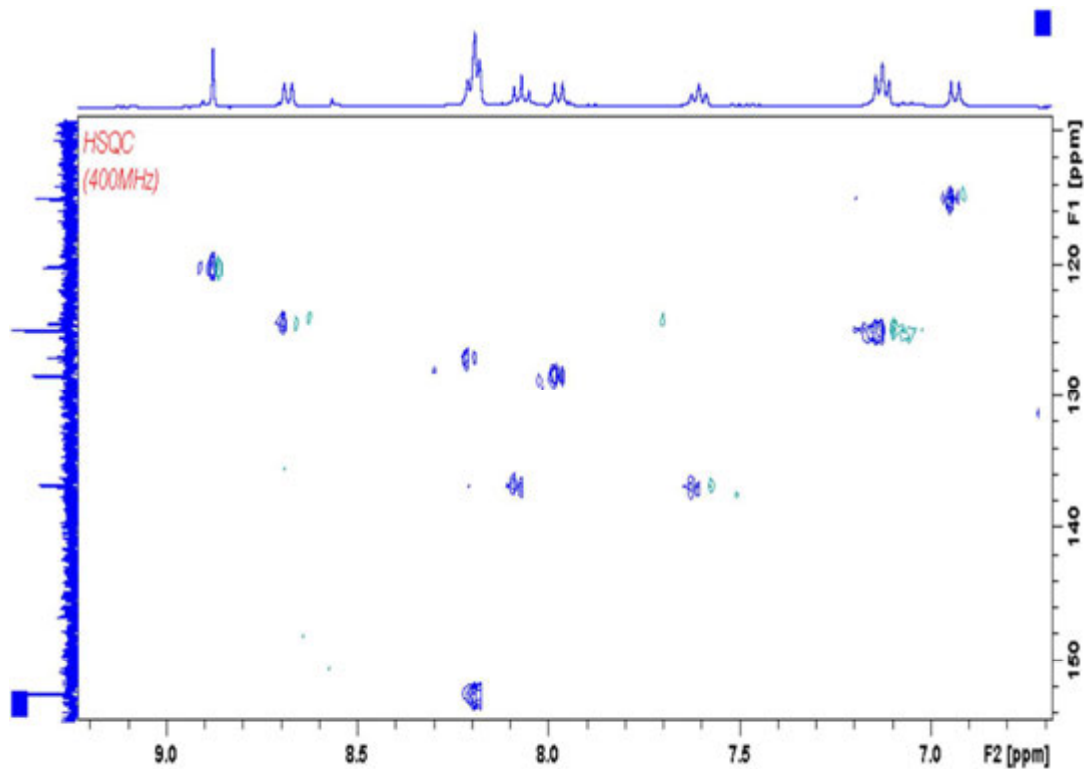


Figura S7: Espectro de HSQC-RMN del complejo (12) en la zona aromática (400 MHz, MeOD-*d*₄)

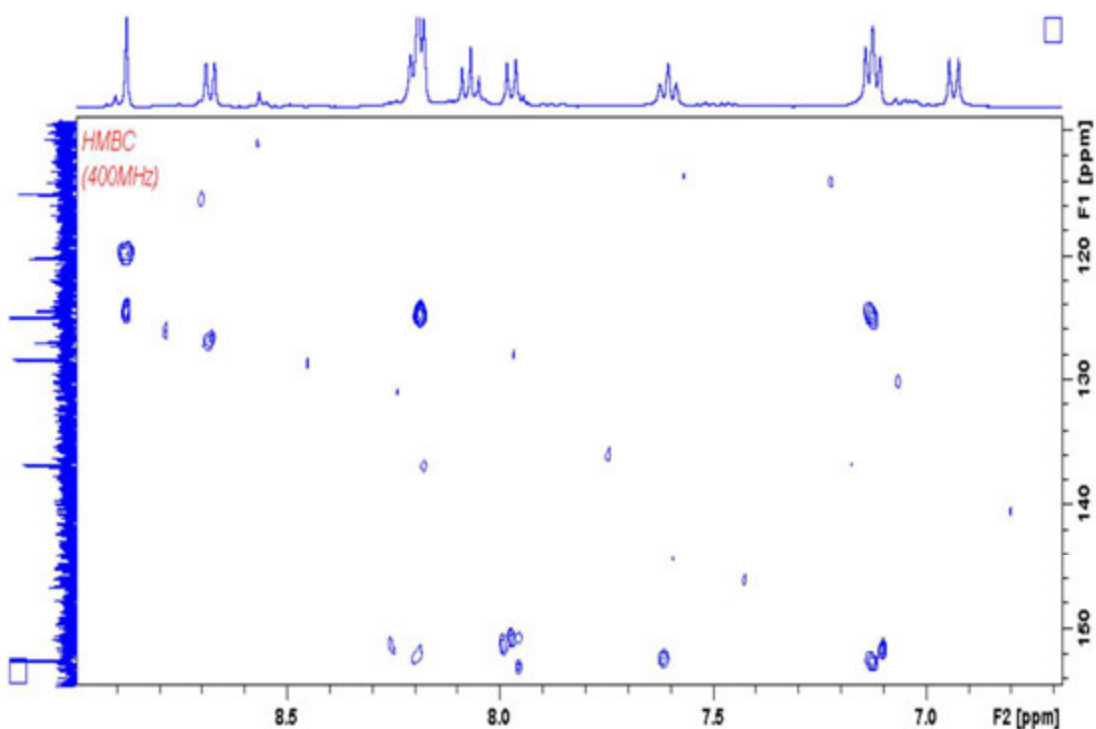


Figura S8: Espectro de HMBC-RMN del complejo (12) en la zona aromática (400 MHz, MeOD- d_4)

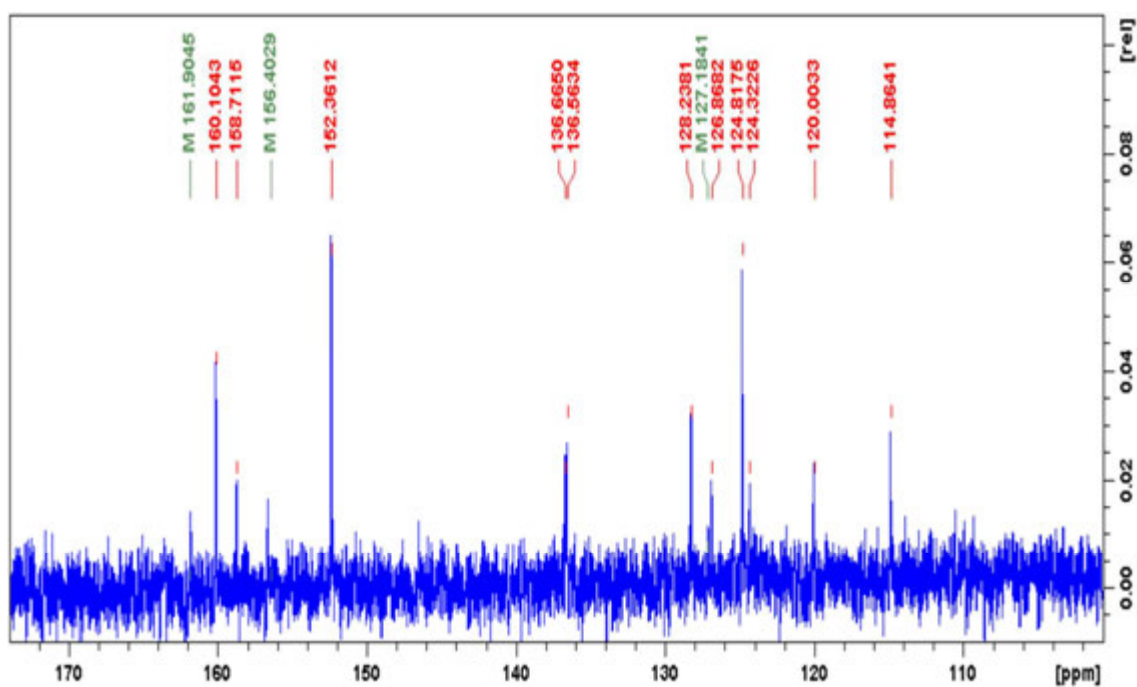


Figura S9: Espectro de ^{13}C -RMN del complejo (12) (400 MHz, MeOD- d_4)

6.6.3 Espectroscopía ESI-MS

6.6.3.1 Complejo de Ru (12)

Servei d'Anàlisi Química

Universitat Autònoma de Barcelona

Àrea de Cromatografia i Espectrometria de Masses

Registre d'alta resolució

Analysis Info

Analysis Name 18EM027(RGG_(12)_MS)_1-A.3_01_23416.d

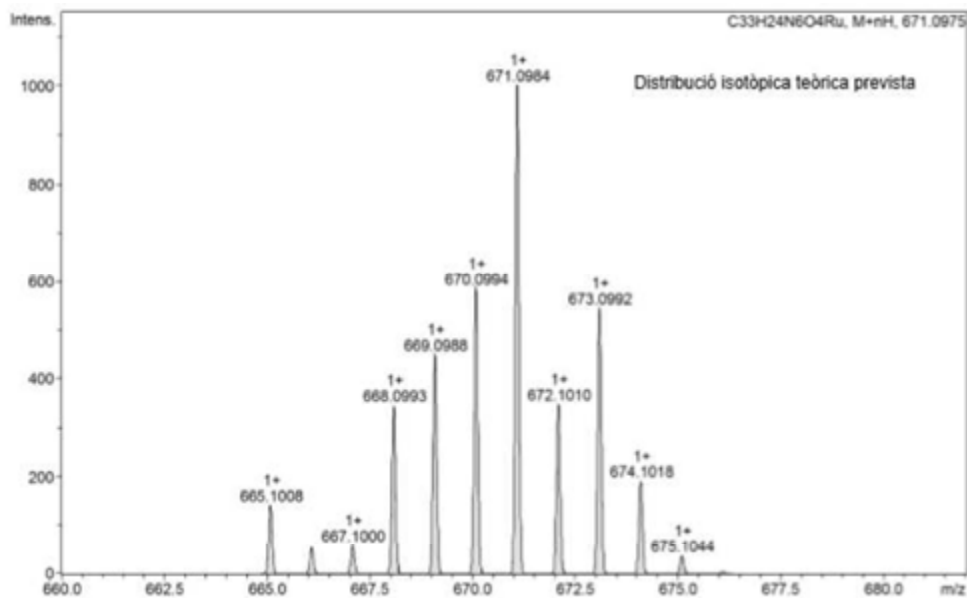
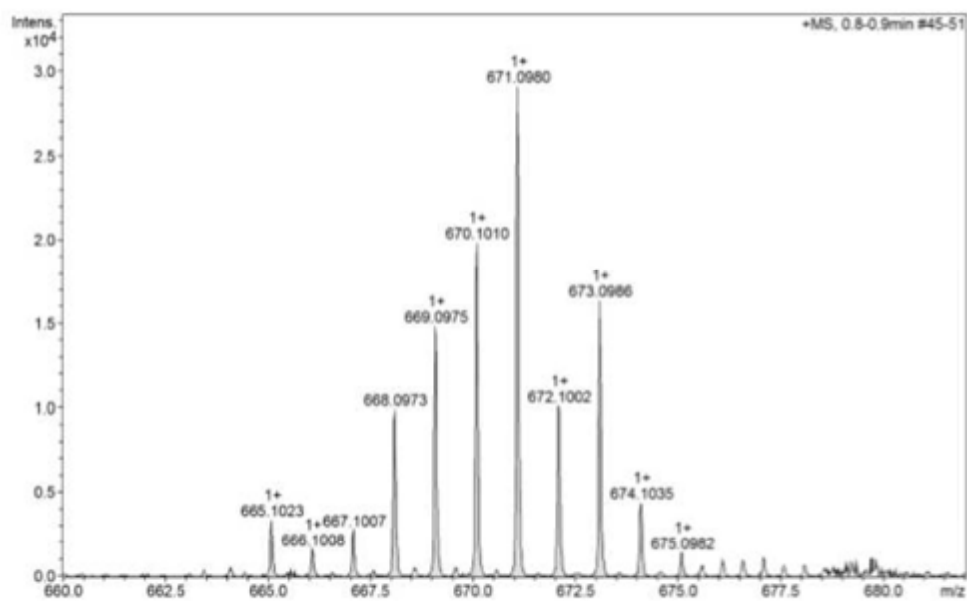
Acquisition Date 20/02/2018 10:38:23

Method _FI_low_pos_2016-06-20.m

Operator SAQ

Sample Name 18EM027(RGG_(12)_MS)

Instrument micrOTOF-Q

Comment AER-OPR // ESI+ / Dó en MeOH μ filtrada // Rosa González - QIFigura S10: Espectro de ¹H-RMN del complejo (12) en la zona aromática (400 MHz, MeOD-d₄)

6.6.4 Espectroscopía IR

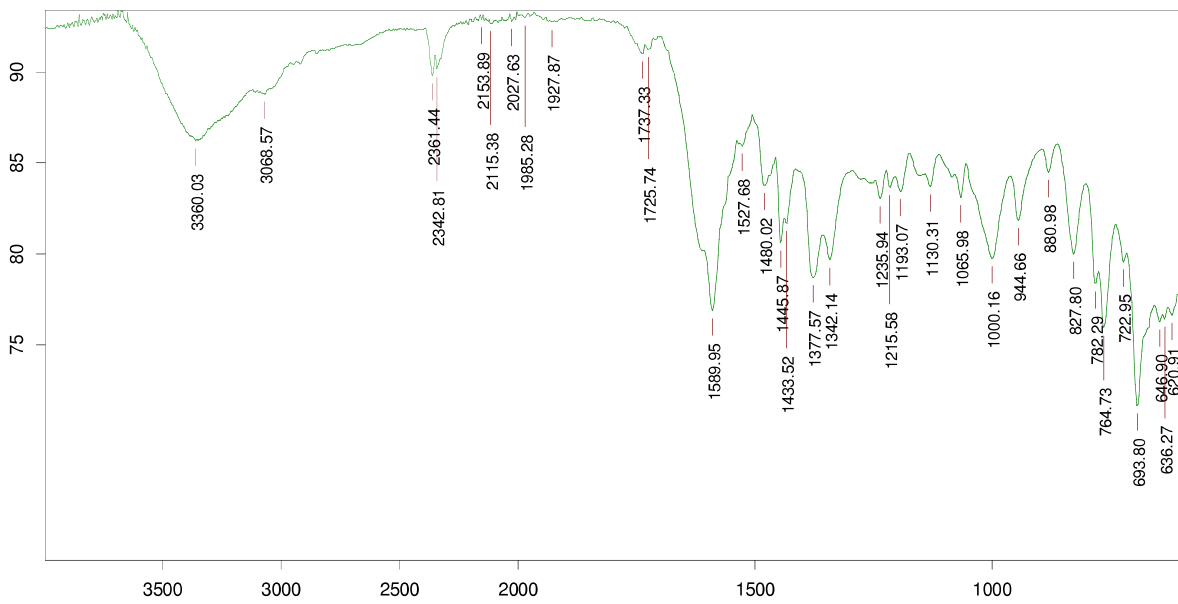


Figura S11: Espectro de IR-ATR del complejo (12) realizado en polvo

CAPÍTULO 7

Conclusiones Generales



CAPÍTULO 7. Conclusiones Generales

Las conclusiones generales de esta tesis doctoral pueden resumirse en los siguientes puntos:

- 1) Se han sintetizado y estudiado una nueva familia de terpiridinas funcionalizadas (**L1-L6**) con diferentes longitudes y propiedades electrónicas. Estos nuevos ligandos incorporan un grupo de anclaje del tipo amina o fosfonato, con el fin de heterogeneizar sus correspondientes complejos de metales de transición (Ru en esta memoria) en diferentes superficies. En primer lugar, sobre superficies de carbono mediante los grupos amino y, en segundo lugar, sobre superficies formadas de óxido metálico con los grupos fosfonato. Además, cuatro de estos nuevos ligandos (**L3-L6**) incluyen en su estructura una unidad azobenceno con la finalidad de estudiar su aplicación como fotointerruptor molecular. Todos estos nuevos ligandos (**L1-L6**) y sus intermedios sintéticos (**1-14**) se han caracterizado mediante espectroscopias de resonancia magnética (1D y 2D), UV-Vis e IR y analíticas (ESI-MS y AE).
- 2) Los ligandos **L2, L3, L4, L5** y **L6** son todos ellos nuevos y no se habían reportado previamente en la literatura. El ligando **L1** ya estaba reportado y en este trabajo se ha modificado su síntesis y mejorado su rendimiento.
- 3) Se han estudiado los procesos de fotoisomerización de los ligandos **L3-L6** mediante espectroscopia UV-Vis. Los ligandos que contienen un grupo aminoazobenceno (**L3 y L6**) han presentado un comportamiento diferente de **L4 y L5**. La presencia del isómero *cis* en **L3** no pudo confirmarse en estos estudios, probablemente debido a la presencia del grupo aminobenceno y su estructura conjugada con el grupo azo, pero sí para su homólogo no conjugado **L6** y para las terpiridinas que contienen azobencenos no modificados con grupos fenilamina (**L4 y L5**). Para los tres últimos se calcularon sus constantes de velocidad para el proceso de foto-isomerización *cis*→*trans* y los tiempos de vida media de su estado *cis*.
- 4) Se han obtenido dos nuevas familias de complejos mononucleares de rutenio, a partir de las terpiridinas funcionalizadas obtenidas en el capítulo 3 (**L1-L6**). Estos nuevos compuestos, que no se habían reportado previamente en la literatura, se han caracterizado, junto con sus intermedios, mediante técnicas espectroscópicas como 1D y 2D RMN y UV-Vis, además de las electroquímicas y analíticas usuales.
- 5) Los complejos (**3**)PF₆-(**6**)PF₆ y (**8**)-(**11**) contienen un grupo azobenceno en su estructura con la finalidad de su aplicación como foto-interruptores, por lo que se han realizado estudios de foto-isomerización por aplicación de luz UV. Se ha observado que los complejos con una terpiridina rígida y π-conjugada, como **L3** o **L4**, no mostraban evolución hacia su isómero *cis*, incluso a exposiciones largas de luz UV. Sin embargo, sí que se observó dicha evolución en

los complejos con una estructura más flexible y no totalmente conjugada (**L5** y **L6**). Para estos complejos la foto-isomerización del azobenceno transcurrió normalmente. La causa de este diferente comportamiento es la existencia de comunicación electrónica entre los orbitales π del grupo azobenceno y los orbitales no enlazantes del centro de Ru (MLCT), que inhiben el proceso, tal y como se ha referenciado previamente en los estudios de Nishihara et al. (**Cap. 4**). En cambio, cuando se utilizan ligandos terpiridina no conjugados como en el caso de **(4)PF₆**, **(6)PF₆**, **(9)** y **(11)**, esta conexión se rompe y la foto-isomerización *cis/trans* vuelve a ser posible.

- 6) Los nuevos complejos de Ru sintetizados en este trabajo se han evaluado como catalizadores moleculares en la epoxidación del alqueno *cis*- β -metilestireno como sustrato modelo. En el caso de los complejos tipo $[\text{RuCl}(\text{terpy-F})(\text{bpy})]^+$, el oxidante utilizado es el diacetilodobenceno y en el caso del tipo $[\text{Ru}(\text{terpy-F})(\text{pydic})]$, el oxidante escogido es el peróxido de oxígeno. Los complejos **(4)PF₆** y **(6)PF₆** son los que presentan unos mejores resultados en el caso de la utilización de ioduros hipervalentes como oxidante, alcanzando un 40% y un 48% de *cis*-epóxido con un TON de 420 y 477, respectivamente (de un máximo de 1000) en un tiempo de 8 a 24h. Respecto a los complejos de Ru que utilizaron H₂O₂ como oxidante, el complejo sin modificar **[Ru(terpy)(pydic)]**, junto con **(9)** y **(11)** son los que logran unos mejores resultados, con un 80%, 83% y 48% de rendimiento de *cis*-epóxido, respectivamente, con unos valores de TON de 167, 168 y 97, respectivamente (de un máximo de 200) en 16 horas. Cabe notar que la selectividad hacia la formación del isómero *cis* es alta en ambos casos.
- 7) Se ha llevado a cabo la formación de dos nuevas familias de compuestos híbridos basados en la heterogeneización de los complejos mononucleares de rutenio sintetizados en el **Capítulo 4**, los cuales han sido anclados a dióxido de titanio o a superficies de carbono, mediante la formación de enlaces covalentes. Los complejos que incluyen un grupo amino como grupo de anclaje se han anclado a electrodos de carbono (EC) y a nanotubos de carbono (MWCNT) mediante la descomposición electroquímica de su sal de diazonio. En cambio, los que incluyen un grupo fosfonato como grupo de anclaje se han anclado covalentemente con éxito a dióxido de titanio y placas de FTO-TiO₂ por reacciones de condensación.
- 8) Estos nuevos sistemas híbridos 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 TiO₂. El grado de funcionalización de los complejos anclados a nanotubos de carbono es menor al

1% por lo que la técnica empleada debería ser perfeccionada en el futuro para lograr obtener una mejor cobertura, aunque esta pequeña cantidad ya permite ofrecer propiedades catalíticas del material.

- 9) De la misma manera que en el **Capítulo 4** con el complejo molecular **(6)PF₆**, el complejo anclado **(6)PF₆/TiO₂** se ha caracterizado tanto por experimentos de 1D y 2D RMN (en suspensión y en fase sólida), como por espectroscopia UV-Vis en estado sólido. Estos estudios de RMN han confirmado la hipótesis planteada durante los estudios electroquímicos del **Capítulo 5**, sobre la existencia de interacciones entre el ligando cloro del centro de Ru y los óxidos superficiales del TiO₂ para los complejos tipo [RuCl(terpy-F)(bpy)]⁺, las cuales no habían sido observadas para los complejos de tipo [Ru(terpy-F)(pydic)] anclados a TiO₂. Además, se han realizado estudios de foto-isomerización por aplicación de luz UV por técnicas 1D y 2D de RMN del complejo modelo **(6)PF₆** y su forma híbrida **(6)PF₆/TiO₂**, corroborándose en ambos sistemas la existencia del isómero *cis*, y detectándose además interacciones entre el azobenceno y la superficie del TiO₂, pero que no bloquean el proceso de isomerización.
- 10) Los sistemas híbridos obtenidos también se han evaluado como catalizadores moleculares en la epoxidación de alquenos. El complejo anclado a dióxido de titanio **(6)PF₆/TiO₂** no mostró ninguna actividad catalítica frente a la epoxidación del alqueno utilizado, lo que sustenta las evidencias discutidas anteriormente sobre la existencia de interacciones Ru-TiO₂ a estados de oxidación elevados que bloquean el centro activo e impiden la correcta evolución de la catálisis. Por otro lado, el resto de los sistemas híbridos estudiados, tanto los anclados a TiO₂ como a carbono, sí que muestran actividad catalítica. Los complejos de Ru tipo [Ru(terpy)(pydic)] anclados, **(10)/TiO₂** y **(11)/TiO₂**, 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 entre el centro metálico y la superficie del óxido de titanio, no se ve bloqueada la actividad catalítica. La disminución del valor de TON respecto a los complejos no anclados se debe primordialmente a la dificultad del sustrato en llegar al centro activo. Este comportamiento se ve también reflejado en el caso de los complejos híbridos anclados a nanotubos de carbono. En todos los casos, tanto para un tipo de complejo de Ru ([RuCl(terpy-F)(bpy)]⁺), como para el otro ([Ru(terpy-F)(pydic)]), se ha mantenido la capacidad catalítica del complejo una vez anclado. Los mejores resultados se han conseguido para el caso de los complejos tipo *terpy-bpy* en términos de TON, aunque la selectividad es parecida en todos los casos.

- 11) Además de la epoxidación de olefinas, también se han realizado estudios para determinar la capacidad catalítica frente a la oxidación del agua de los complejos de Ru de tipo **[Ru(terpy-F)(pydic)]** sintetizados en el **Capítulo 4**, probada su eficacia en solución mediante el uso del Ce^{IV} como oxidante de sacrificio en medio ácido. Los resultados obtenidos indican que cuanto menos ramificado es el ligando terpiridina presente en el complejo, mayor es la actividad obtenida. En este caso, el complejo que ha mostrado ser más eficaz es el compuesto más sencillo y sin funcionalizar **[Ru(terpy)(pydic)]** con un rendimiento de 20 TON (de 25 TON máximos posibles). Se ha comprobado que los complejos que muestran a continuación mejor actividad son los que contienen terpiridinas funcionalizadas con una cadena algo más larga y con un sistema π conjugado: **(8)** y **(10)** con 12 y 5 TON, respectivamente, y que los menos eficaces son los que contienen una cadena más compleja **(9)** y **(11)**, al contar en ella con un enlace éter fácilmente hidrolizable en medio ácido. En el caso del complejo **(7)**, aunque su estructura es la segunda más sencilla, es el tercero respecto a lo que a actividad catalítica se refiere. Una posible justificación a este hecho puede deberse a los problemas de solubilidad en agua que presentan estos compuestos. Se han llevado a cabo los mismos experimentos catalíticos con los sistemas híbridos creados a partir de estos complejos en nanotubos de carbono y en dióxido de titanio del **Capítulo 5**. En ambos casos, se observa una disminución drástica de la actividad catalítica, obteniéndose como máximo 3 TON para el sistema **(8)/MWCNT**, y siendo los más perjudicados los compuestos anclados a TiO_2 , que pueden presentar además problemas de desactivación del centro activo. Esta disminución drástica en la eficiencia catalítica puede ser atribuido a que el posible mecanismo de la reacción por el que tiene lugar la oxidación de agua sea el de tipo intramolecular (I2M), que, en este caso, al encontrarse las unidades de catalizador ancladas se dificultaría la interacción entre ellas, disminuyendo la actividad. Sin embargo, estudios recientes de Hankins et al. y Gimbert et al. (referenciados en el **Cap 6**) avalarían que el sistema funcione por un mecanismo WNA, en que solo participara una sola molécula de catalizador a partir de la labilización del carboxilato (del ligando *pydic*) para permitir la entrada de una molécula de agua y así formar la especie activa $Ru^{IV}=O$. La entrada de una nueva molécula de agua generaría una molécula de oxígeno y protones, cerrando el ciclo. La causa de la disminución de la actividad catalítica resultaría pues en una combinación de una menor cantidad de complejo y en las dificultades de difusión hasta los centros activos.
- 12) Se ha sintetizado y caracterizado por las técnicas habituales un nuevo complejo mononuclear de rutenio relacionado con el complejo $[Ru(tda)(py)_2]$, el cual cataliza la oxidación del agua mediante el mecanismo de ataque nucleófilo (WNA). Con el fin de

anclarlo a una superficie de carbono, se le ha añadido a su estructura un grupo fenilamina en la posición 4' del ligando terpiridina, obteniéndose el complejo $[\text{Ru}(\text{L2})(\text{py})_2]$ (**12**). Para ello, se ha sintetizado el complejo precursor $[\text{Ru}(\text{C4})(\text{py})_2]$ (**12NO₂**), el cual se ha reducido para obtener el compuesto (**12**). Ambos complejos se han caracterizado mediante técnicas espectroscópicas, electroquímicas y analíticas habituales.

- 13) Se ha conseguido anclar el complejo (**12**) a superficies de carbono, tales como electrodos de carbono (EC) y nanotubos de carbono de multicapa (MWCNT) generando los sistemas (**12/GC** y (**12/MWCNT/GC**, respectivamente en diferentes condiciones mediante la descomposición electroquímica de su sal de diazonio creada *insitu*, y se ha cuantificado la cantidad anclada mediante análisis de ICP-MS, alcanzando una cobertura de entorno los 0.2 nmoles/cm, que está en sintonía con trabajos similares.
- 14) Se han estudiado extensamente el nuevo sistema en solución y el de los compuestos híbridos funcionalizados utilizando técnicas electroquímicas para determinar la naturaleza de su centro activo. Se ha logrado determinar la formación de la especie $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}$, reportada en la literatura para este tipo de complejos, después de generarla aplicando un potencial oxidativo en medio básico, y se ha comprobado que, en el caso de los sistemas híbridos basados en carbono, existe una cantidad de la especie $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}$ justo después del proceso de anclaje y sin aplicar ningún proceso de activación, mientras que al realizar el anclaje en un medio no acuoso no se evidencia la presencia de dicha especie. Este hecho evidenciaría que, al realizar el proceso en un medio acuoso, la entrada de un grupo *aquo* está favorecida por una sustitución con un grupo nitrosilo insertado inicialmente en la esfera de coordinación durante la formación de la sal de diazonio.
- 15) Se han desarrollado experimentos electrocatalíticos, para el sistema molecular y el híbrido, con el fin de determinar tanto la actividad catalítica frente la oxidación del agua, como la estabilidad del catalizador y del sistema. En dichos estudios, se ha evidenciado que el sistema en fase homogénea es activo una vez generada la especie activa por oxidación en medio básico, obteniendo valores de TOF de entorno 1000 s^{-1} , y que el hecho que dicho valor sea menor que el reportado en la literatura se atribuiría a la presencia del grupo amina y el aumento del esqueleto de carbono, lo que favorece la degradación. En el caso del complejo anclado a superficies de carbono, se han obtenido valores de TOF de 9907 s^{-1} para $\text{pH} = 7$ y de 13070 s^{-1} para $\text{pH} = 10$ para el sistema anclado a MWCNT, después de activarlo mediante la aplicación de un potencial oxidativo, y de entorno de 7650 s^{-1} para $\text{pH} = 7$ y de 10740 s^{-1} para $\text{pH} = 10$, en el caso de no aplicar ningún proceso de activación inicial. Los valores de TOF obtenidos son del orden esperado según los datos reportados en la literatura, obteniendo valores mejores a $\text{pH} = 10$, en ambos casos. La activación del

catalizador aumenta su capacidad catalítica en ambos pH, siendo este incremento asignable a una mayor presencia de la especie $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}$.

- 16) Finalmente, se ha estudiado la estabilidad del electrodo **(12/MWCNT/GC)** mediante dos técnicas electroquímicas: la aplicación de un gran número de ciclos consecutivos de voltamperometrías y la aplicación de un potencial oxidativo durante un determinado período de tiempo. Estos estudios concluyeron que existe degradación del complejo, pero que en cambio la actividad catalítica del sistema se mantiene por lo que se sugiere la formación de nanopartículas de RuO_2 en la superficie del carbono por la degradación electroquímica del complejo **(12)** en la superficie. Intentos de corroborar dicha suposición no ha sido posible por la poca cantidad de Ru presente en el electrodo.
- 17) A modo de trabajo futuro, se debería mejorar el sistema de anclaje del complejo **(12)** a los nanotubos de carbono, ya sea a través del anclaje mediante el uso de sales de diazonio cambiando el solvente (o mezclas de solventes) o el potencial aplicado, o a través de otro método de anclaje, como el uso de interacciones Van der Wals utilizando pirenos como grupo de anclaje (**Figura 1**). Para ello, se debería modificar la amina en posición 4' de terpiridina mediante la formación de un enlace amida con un grupo pireno modificado con cloruros de ácido.

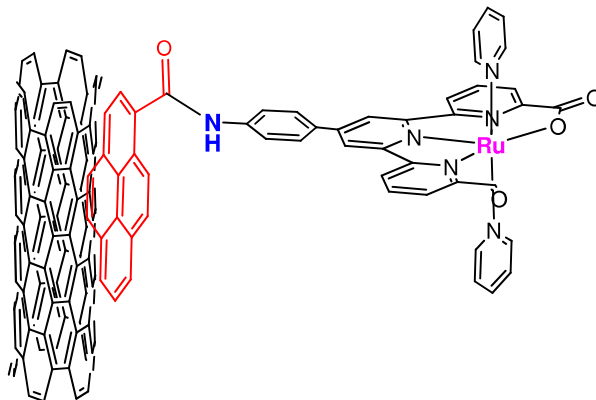


Figura 1: Nueva modificación propuesta del complejo **(12)** para su inmovilización sobre nanotubos de carbono.

NOTAS
