

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA  
(UPV-CSIC)**



**INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA**



**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA**

**NANOMATERIALES HÍBRIDOS BASADOS EN COMPLEJOS  
DE METALES DE TRANSICIÓN ANCLADOS SOBRE ÓXIDO  
DE GRAFENO. APLICACIONES CATALÍTICAS.**

**TESIS DOCTORAL**

Autora:

**MARTA PUCHE PANADERO**

Dirigida por:

**Dra. MARTA FELIZ RODRÍGUEZ**

Valencia, Julio 2017



## **AGRADECIMIENTOS**

Estas primeras palabras simbolizan las últimas de un gran reto personal y profesional, el cual no habría sido posible sin el apoyo de la gente que ha estado a mi lado. Por ello, QUIERO AGRADECER a todas las personas que han catalizado esta tesis doctoral, que se ha llevado a cabo en el seno del Instituto de Tecnología Química-UPV-CSIC.

Para evitar reacciones secundarias de olvidos o prioridades, no nombraré específicamente a nadie. Sin embargo, Sí quiero hacer un símil con la presente tesis, en el que me presento como el óxido de grafeno, el soporte principal al que se le unen mediante diferentes tipos de anclaje: Padres, Directora, Jefes, Hermano, Amigos profesionales, Amigos personales, Compañeros, Ex-compañeros, Familia, Evaluadores y Colaboradores, para proporcionar Híbridos, que en duras condiciones de reacción, han catalizado selectivamente como único producto de reacción, con un rendimiento del 100%, la presente tesis.

**!!!Muchas Gracias a Tod@s, de Corazón!!!**



# RESUMEN

Los materiales híbridos basados en grafeno y complejos de metales de transición juegan un papel importante en la ciencia de materiales y catálisis, así como en otros campos tecnológicos, según se destaca en la literatura. En esta tesis doctoral se han desarrollado nuevos nanomateriales híbridos basados en complejos metálicos de transición de diferente índole (mono- y multimetálicos) anclados en la superficie del óxido de grafeno u óxido de grafeno modificado con grupos orgánicos.

Esta memoria doctoral constituye un trabajo “clásico” desde el punto de vista de estructura de contenidos, los cuales se distribuyen a lo largo de siete capítulos. En el primer capítulo, se exponen las consideraciones generales y aplicaciones de los grafenos y de los materiales híbridos asociados, junto con una clasificación de estrategias de síntesis y estructura química de los óxidos de grafeno objeto de estudio. A continuación, el capítulo segundo aborda los objetivos del presente trabajo de investigación centrados en el estudio de nanomateriales híbridos basados en metales de transición y grafenos. El tercer y cuarto capítulo se centran en la síntesis de óxido de grafeno deslaminado modificando el método de Hummers convencional, que proporciona el soporte laminar sobre el que se anclan covalentemente grupos oxígeno y nitrógeno dadores. Estos grupos permiten la inmovilización coordinativa o axial de un complejo de Mn (III)-salen quiral, para proporcionar nanocatalizadores híbridos dirigidos a la epoxidación enantioselectiva de alquenos proquirales. En el quinto capítulo de esta memoria, se describe la modificación química del óxido de grafeno mediante reacciones de amidación y de acilación de los grupos carboxílicos, y mediante el anclaje covalente de un complejo organometálico de rutenio (II). Los nanomateriales híbridos se estudian en la racemización catalítica del (*S*)-1-feniletanol, y el catalizador multifuncional enzima (CALB)-Ru-OG en la resolución cinética del 1-feniletanol. El sexto capítulo se centra, en la inmovilización coordinativa de nanoclústeres hexanucleares de haluros de molibdeno (II) en óxido de grafeno, para proporcionar nanohíbridos que se han investigado en el campo de la fotoca-

tálisis y cuya actividad se ha comparado con la obtenida en condiciones homogéneas. Concretamente, se ha abordado la fotorreducción de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{H}_2$  y la fotooxidación de determinados sustratos orgánicos, aprovechando las propiedades fotoluminiscentes de los clústeres de molibdeno (II) y las propiedades electrónicas de los materiales grafénicos. La caracterización de los complejos moleculares y de los nanomateriales sintetizados a lo largo de los capítulos 3-6 de la presente tesis se lleva a cabo, mediante técnicas de análisis químico y estructural, espectroscópicas, cromatográficas, de superficie y de imagen. En el último capítulo y no por ello el menos importante, destacan las conclusiones obtenidas en este trabajo de investigación.

# RESUM

Els materials híbrids basats en grafè i complexos de metalls de transició juguen un paper important en la ciència de materials i catàlisi, així com en altres camps tecnològics, segons es destaca en la literatura. En aquesta tesi doctoral s'han desenvolupat nous nanomaterials híbrids basats en complexos metàl·lics de transició de diferent índole (mono- i multimetàl·lics) ancorats en la superfície de l'òxid de grafè o òxid de grafè modificat amb grups orgànics.

Aquesta memòria doctoral constitueix un treball "clàssic" des del punt de vista d'estructura de continguts, els quals es distribueixen al llarg de set capítols. En el primer capítol, s'exposen les consideracions generals i aplicacions dels grafenos i dels materials híbrids associats, juntament amb una classificació d'estratègies de síntesi i estructura química dels òxids de grafè objecte d'estudi. A continuació, el capítol segon aborda els objectius del present treball d'investigació centrats en l'estudi de nanomaterials híbrids basats en metalls de transició i grafenos. El tercer i quart capítol se centren en la síntesi d'òxid de grafè deslaminat modificant el mètode de Hummers convencional, que proporciona el suport laminar sobre el qual s'ancoren covalentment grups oxigen i nitrogen donadors. Aquests grups permeten la immobilització coordinativa o axial d'un complex de Mn (III) -salen quirals, per proporcionar nanocatalitzadors híbrids dirigits a l'epoxidació enantioselectiva d'alquens proquirals. En el cinquè capítol d'aquesta memòria, es descriu la modificació química de l'òxid de grafè mitjançant reaccions de amidació i de acilació dels grups carboxílics, i mitjançant l'ancoratge covalent d'un complex organometàl·lic de ruteni (II). Els nanomaterials híbrids s'estudien a la racemització catalítica del (*S*)-1-feniletanol, i el catalitzador multifuncional enzim (CALB)-Ru-OG en la resolució cinètica de l'1-feniletanol. El sisè capítol es centra, en la immobilització coordinativa de nanoclústers hexanuclears de molibdè (II) amb halògens en òxid de grafè, per proporcionar nanohíbrids que s'han investigat en el camp de la fotocatalisi i l'activitat s'ha comparat amb l'obtinguda en condicions homogènies. Concretament, s'ha abordat la fotoreducció d'H<sub>2</sub>O a H<sub>2</sub> i la fotooxidació de determinats substrats orgànics, aprofitant les propietats foto-

luminiscents dels clústers de molibdè (II) i les propietats electròniques dels materials gràfics. La caracterització dels complexos moleculars i dels nanomaterials sintetitzats al llarg dels capítols 3-6 de la present tesi es du a terme, mitjançant tècniques d'anàlisi química i estructural, espectroscòpiques, cromatogràfiques, de superfície i d'imatge. L'últim capítol i no per això menys important, destaca les conclusions obtingudes en aquest treball de recerca.



# SUMMARY

Graphene-based hybrid materials and transition metal complexes play an important role in the science of materials and catalysis, as well as in other technological fields, as highlighted in the literature. In this doctoral thesis new hybrid nanomaterials based on different transition metal complexes (mono- and multimetallic) anchored on the surface of graphene oxide or graphene oxide modified with organic groups have been developed.

This doctoral memory constitutes a "classic" work from the point of view of content structure, which are distributed over seven chapters. In the first chapter, the general considerations and applications of graphene and associated hybrid materials are presented together with a classification of strategies of synthesis and chemical structure of graphene oxides under study. Next, the second chapter addresses the objectives of this research work focused on the study of hybrid nanomaterials based on transition metals and graphene. The third and fourth chapter focuses on the synthesis of delaminated graphene oxide by modifying the conventional Hummers method, which provides the laminar support on which donor oxygen and nitrogen groups are covalently anchored. These groups allow the coordinating or axial immobilization of a chiral Mn (III) -salen complex, to provide hybrid nanocatalysts directed to the enantioselective epoxidation of prochiral alkenes. In the fifth chapter of this specification, the chemical modification of graphene oxide is described by amidation and acylation reactions of the carboxylic groups and by the covalent anchoring of a ruthenium (II) organometallic complex. Hybrid nanomaterials are studied in the catalytic racemization of (*S*)-1-phenylethanol, and the multifunctional enzyme catalyst (CALB)-Ru-OG in the kinetic resolution of 1-phenylethanol. The sixth chapter focuses on the coordinating immobilization of hexanuclear molybdenum (II) nanoclusters with halogens in graphene oxide to provide nanohybrids that have been investigated in the field of photocatalysis and whose activity has been compared with that obtained under homogeneous conditions. Specifically, photoreduction of H<sub>2</sub>O to H<sub>2</sub> and photooxidation of certain organic substrates has been approached, taking advantage of the photoluminescent properties of the molybdenum (II) clusters and the electronic properties of the graphite materials. The characterization of the molecular complexes and nanomaterials

synthesized throughout chapters 3-6 of the present thesis is carried out using chemical and structural analysis techniques and spectroscopic, chromatographic, surface and image techniques. The last chapter, and not the least important, highlights the conclusions obtained in this research.

# ABREVIATURAS

|            |   |
|------------|---|
| AE         | Análisis elemental  |
| AFM        | Microscopia de fuerza atómica   |
| ATD        | Análisis térmico diferencial  |
| ATG        | Análisis termogravimétrico  |
| BET        | Brunnauer-Emmet-Teller  |
| BE         | Energías de enlace  |
| BD         | Bond Decoupling   |
| <i>ca.</i> | <i>Circa</i> (aproximadamente)  |
| CG-EM      | Cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas de ionización por impacto electrónico |
| CG         | Cromatografía de gases  |
| col.       | Colaboradores   |
| CP         | Polarización cruzada  |
| CSIC       | Consejo Superior de Investigaciones Científicas   |
| CVD        | Deposición química en fase vapor  |
| d          | Espaciado interlaminar  |
| DRX        | Difracción de rayos X en polvo  |

|               |  |
|---------------|--|
| DKR           | Resolución cinética dinámica   |
| <i>et al.</i> | <i>Et alii</i> (y otros autores)   |
| ee            | Exceso enantiomérico   |
| FID           | Detector de ionización en llama  |
| FRX           | Fluorescencia de rayos X   |
| FTIR          | Espectroscopia infrarrojo de transformada de Fourier                         |
| HPLC          | Cromatografía líquida de alta resolución                                     |
| HRTEM         | Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución                    |
| ICP           | Espectroscopia de emisión óptica acoplada a plasma de acoplamiento inductivo |
| ITQ           | Instituto de Tecnología Química  |
| KR            | Resolución cinética  |
| MB            | Azul de metileno   |
| MS-ESI        | Espectrometría de masas mediante ionización por electrospray                 |
| MS-Q          | Espectrometría de masas acoplado a un cuádruplo                              |
| nm            | Nanómetro  |
| PTD           | Terapia fotodinámica   |
| PTFE          | Filtros de membrana politetrafluoroetileno.                                  |
| RMN           | Espectroscopia de resonancia magnética nuclear                               |

|                |  |
|----------------|--|
| RMN-MAS        | Espectroscopia de resonancia magnética nuclear en estado sólido    |
| ROS            | Generación de especies reactivas de oxígeno                        |
| S <sub>0</sub> | Estado fundamental   |
| S <sub>1</sub> | Estado excitado  |
| SEM-EDX        | Microscopia de barrido electrónico por dispersión de energía de RX |
| TCD            | Cromatografía de gases con un conductor térmico                    |
| TCL            | Cromatografía de capa fina   |
| TEM            | Microscopía de transmisión electrónica                             |
| TOF            | Turnover frequency   |
| TON            | Turnover Number  |
| u.a.           | Unidades arbitrarias   |
| UPV            | Universitat Politècnica de València                                |
| UV-Vis         | Ultravioleta-visible   |
| XPS            | Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X              |



# ABREVIATURAS DE COMPUESTOS

|                       |  |
|-----------------------|--|
| ABDA                  | 9,10-antracendiilo-bis(metileno)dimalónico |
| ADPA                  | Ácido 9,10-antracenodipropinoico           |
| Ag/AgCl               | Plata/cloruro de plata                     |
| 3APTES                | 3-amino propil trietoxisilano              |
| 3APTES-BOC            | 3-(Trietoxisilil)propil-BOC                |
| BOC                   | <i>tert</i> -butiloxicarbonilo             |
| CALB                  | <i>Candida antarctica</i> lipasa B         |
| CH <sub>3</sub> CN    | Acetonitrilo                               |
| Cp                    | Ciclopentadienilo                          |
| DDS                   | Dodecilsulfato sodico                      |
| DMA                   | 9,10-dimetilantraceno                      |
| DMF                   | dimetilformamida                           |
| DMSO                  | dimetilsulfóxido                           |
| DPA                   | 9,10-difenilantraceno                      |
| EG                    | etilenglicol                               |
| (Fc <sup>+</sup> /Fc) | ferrocenio/ferroceno                       |

|                |   |
|----------------|---|
| GCC            | Grafeno convertido químicamente   |
| GMC            | Grafeno modificado químicamente   |
| <i>m</i> -CPBA | ácido <i>meta</i> -cloroperbenzoico   |
| NMO            | N-óxido de metilmorfolina   |
| NMP            | N-metil pirrolidona   |
| OG             | Óxido de grafeno  |
| OGD            | Óxido de grafeno deslaminado a 15000 rpm secado en estufa a 60 °C             |
| OGD4000Liof.   | Óxido de grafeno deslaminado a 4000 rpm liofilizado                           |
| OGD15000Liof.  | Óxido de grafeno deslaminado a 15000 rpm liofilizado                          |
| OGD-OXID       | Óxido de grafeno deslaminado menos oxidado con el tiempo                      |
| OGD+OXID       | Óxido de grafeno deslaminado más oxidado con el tiempo                        |
| OGD4000OX      | Óxido de grafeno deslaminado a 4000 rpm más oxidado con el KMnO <sub>4</sub>  |
| OGD15000OX     | Óxido de grafeno deslaminado a 15000 rpm más oxidado con el KMnO <sub>4</sub> |
| OGD4000OX2     | Óxido de grafeno deslaminado a 4000 rpm más oxidado en 2 etapas               |
| OGD15000OX2    | Óxido de grafeno deslaminado a 15000 rpm más oxidado en 2 etapas              |
| OGMD           | Óxido de grafeno mejorado Hummers deslaminado a 15000 rpm                     |
| OGMT           | Óxido de grafeno mejorado Hummers torta                                       |
| OGMT+OX        | Óxido de grafeno mejorado Hummers torta más oxidado con el tiempo             |



|                   |  |
|-------------------|--|
| OGTorta           | Óxido de grafeno torta                 |
| OGr               | Óxido de grafeno reducido térmicamente |
| Salen             | N,N'-etilenbis(salicilimina)           |
| Salen*            | ligando salen ópticamente activo       |
| TBA               | Tetrautilamonio                        |
| <sup>t</sup> BuOK | <i>tert</i> -butóxido potásico         |
| TEA               | Trietilamina                           |
| THF               | Tetrahidrofurano                       |



# SIMBOLOGIA

- $\theta$  Ángulo
- $\delta$  Desplazamiento químico
- $\nu$  Frecuencia de onda
- $\lambda$  Longitud de onda



# ÍNDICE

|  | <b>Pág.</b> |
|--|-------------|
| <b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b>  | <b>1</b>    |
| 1.1. Introducción  | 3           |
| 1.2. Referencias bibliográficas  | 15          |
| <b>CAPÍTULO 2: OBJETIVOS</b>   | <b>23</b>   |
| <b>CAPÍTULO 3: SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE GRAFENO Y<br/>ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO</b> | <b>27</b>   |
| 3.1. Introducción y objetivos  | 29          |
| 3.2. Resultados y discusión  | 40          |
| 3.2.1. Síntesis y caracterización del OG   | 40          |
| 3.2.1.1 Síntesis mediante el método de Hummers                                   | 43          |
| 3.2.1.2 Síntesis mediante el método mejorado de Hummers                          | 65          |
| 3.2.2. Síntesis y caracterización de Grafenos reducidos                          | 77          |
| 3.2.2.1 Modificación química del OGD   | 77          |
| 3.2.2.2 Reducción térmica del OGD  | 81          |
| 3.3. Conclusiones  | 99          |
| 3.4. Sección experimental  | 101         |

|   |            |
|---|------------|
| 3.4.1. Síntesis del óxido de grafeno. Método de Hummers   | 101        |
| 3.4.2. Síntesis del óxido de grafeno. Método Mejorado de Hummers  | 104        |
| 3.4.2.1 Lavado básico del OGMD  | 105        |
| 3.4.3. Síntesis y caracterización del grafeno   | 106        |
| 3.4.3.1. Síntesis de grafeno a partir de óxido de grafeno usando hidracina como agente reductor   | 106        |
| 3.4.3.2. Síntesis de grafeno a partir de óxido de grafeno mediante reducción térmica en nitrógeno en reactor tubular vertical de cuarzo | 107        |
| 3.4.3.3. Síntesis de grafeno a partir de óxido de grafeno mediante reducción térmica en reactor horizontal                              | 107        |
| 3.4.3.4. Síntesis de grafeno a partir de óxido de grafeno mediante reducción térmica a vacío  | 108        |
| 3.4.3.5. Medidas de área de superficie específica mediante la técnica de azul de metileno   | 108        |
| 3.5. Referencias bibliográficas   | 110        |
| <b>CAPÍTULO 4: GRAFENOS MODIFICADOS QUÍMICAMENTE DIRIGIDOS A LA INMOVILIZACIÓN AXIAL DEL CATALIZADOR (R,R) DE JACOBSEN</b>              | <b>119</b> |
| 4.1. Introducción y objetivos   | 121        |
| 4.2. Resultados y discusión   | 126        |
| 4.2.1. Síntesis de los materiales grafénicos modificados químicamente   | 126        |

|  |            |
|--|------------|
| 4.2.1.1. Materiales con átomos de oxígeno coordinantes   | 126        |
| 4.2.1.2. Materiales con átomos de nitrógeno coordinantes   | 128        |
| 4.2.2. Obtención de los materiales híbridos. Inmovilización del catalizador ( <i>R,R</i> ) de Jacobsen                                   | 145        |
| 4.2.3. Pruebas catalíticas: epoxidación enantioselectiva de estireno   | 160        |
| 4.3. Conclusiones  | 163        |
| 4.4. Sección experimental  | 165        |
| 4.4.1. Síntesis y caracterización  | 165        |
| 4.4.2. Reacción del G-(Si)-NH <sub>2</sub> con 2-piridil carboxaldehido  | 171        |
| 4.4.3. Reacción de OGD con trietoxisilano  | 171        |
| 4.4.4. Reacción de OGD con octadecilamina y propilamina  | 172        |
| 4.4.5. Ensayos catalíticos   | 173        |
| 4.5. Referencias bibliográficas  | 174        |
| <b>CAPÍTULO 5: COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS DE RU (II) INMOVILIZADOS COVALENTEMENTE SOBRE SUPERFICIES DE GRAFENO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA</b> | <b>179</b> |
| 5.1. Introducción y objetivos  | 181        |
| 5.2. Resultados y discusión  | 186        |
| 5.2.1. Síntesis y caracterización de los materiales  | 186        |

|   |            |
|---|------------|
| 5.2.2. Ensayos catalíticos de racemización del (S)-1-feniletanol  | 199        |
| 5.2.3. Ensayos catalíticos de la KR del 1-feniletanol   | 207        |
| 5.3. Conclusiones   | 209        |
| 5.4. Sección experimental   | 212        |
| 5.4.1. Síntesis y caracterización de los materiales   | 212        |
| 5.4.2. Ensayos catalíticos de racemización y KR   | 217        |
| 5.4.2.1. Estudios con los catalizadores 4, 5, 4@OG, 5@OG  | 217        |
| 5.4.2.2. Estudios de la influencia del OGD en la eficiencia del catalizador molecular 3   | 218        |
| 5.4.2.3. Estudio del OGD  | 219        |
| 5.4.2.4. Estudio de KR  | 219        |
| 5.4.3. Determinación estructural  | 220        |
| 5.4.3.1. Estructura de 4  | 221        |
| 5.4.3.2. Estructura de 5  | 226        |
| 5.5. Referencias bibliográficas   | 231        |
| <b>Capítulo 6: CLÚSTERES HEXANUCLEARES DE MOLIBDENO (II), INMOVILIZACION COORDINATIVA EN SUPERFICIES DE OG Y APLICACIONES CATALÍTICAS</b> | <b>235</b> |
| 6.1. Introducción y objetivos   | 237        |
| 6.2. Resultados y discusión   | 244        |



|  |     |
|--|-----|
| 6.2.1. Propiedades fotofísicas y redox de los clústeres de unidad $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ( $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )                               | 244 |
| 6.2.2. Propiedades catalíticas de los clústeres $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ( $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) en la fotorreducción de agua en $\text{H}_2$    | 249 |
| 6.2.3. Estudio cinético de la reacción de generación de $\text{H}_2$ catalizada por $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$   | 254 |
| 6.2.4. Inmovilización de clústeres de unidad $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ( $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) en superficies de OGD                              | 265 |
| 6.2.5. Propiedades fotocatalíticas del nanocompuesto $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@OG$ en la generación de $\text{H}_2$ a partir de agua                         | 277 |
| 6.2.6. Síntesis y caracterización de los nanocompuestos $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})_6@OG$ y su papel en la fotooxigenación catalítica de sustratos | 285 |
| 6.3. Conclusiones  | 295 |
| 6.4. Sección experimental  | 298 |
| 6.4.1. Síntesis y caracterización de los materiales  | 298 |
| 6.4.2. Adquisición de datos y descripción de la estructura de $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$                             | 301 |
| 6.4.3. Medidas electroquímicas   | 301 |
| 6.4.4. Ensayos catalíticos   | 302 |
| 6.4.4.1 Procedimiento fotocatalítico de la reacción de generación de $\text{H}_2$ a partir de agua   | 303 |

|   |            |
|---|------------|
| 6.4.4.2 Procedimiento fotocatalítico de la fotooxigenación de ADPA y ABDA | 303        |
| 6.5. Referencias bibliográficas   | 305        |
| <b>Capítulo7: CONCLUSIONES</b>  | <b>313</b> |
| <b>ANEXO I</b>  | <b>319</b> |
| Técnicas experimentales   | 321        |
| <b>ANEXO II</b>   | <b>333</b> |
| Índice de figuras   | 335        |
| Índice de tablas  | 343        |
| <b>ANEXO III</b>  | <b>345</b> |
| Publicaciones   | 347        |





# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN



## 1.1. INTRODUCCIÓN

El grafeno es un material de nanoestructura laminar o bidimensional de un átomo de espesor, que contiene átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  dispuestos en forma de panel de abeja. El término grafeno proviene de “grafito” y “alqueno”, este término fue utilizado por primera vez por Boehm para describir una única lámina bidimensional componente del grafito y fue en 2004 cuando los físicos Geim y Novoselov aislaron láminas individuales de grafeno mediante exfoliación micromecánica del grafito.<sup>1,2</sup> Desde que en 2010 estos investigadores, obtuvieron el Premio Nobel por sus novedosos experimentos sobre el grafeno, no han parado de sucederse numerosas investigaciones en torno al grafeno y sus derivados. El grafeno posee una excepcional capacidad de transporte de electrones y excelentes propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y electrónicas. Estas propiedades, junto con su elevada área superficial, convierten al grafeno en un candidato prometedor para nuevos dispositivos. Además, este material emerge como un material revolucionario con un gran potencial en diversas aplicaciones tales como en la preparación de composites, almacenaje y conversión de energía, aplicaciones fotoquímicas, liberación de fármacos, bioaplicaciones, eliminación de contaminantes, como antibactericida, así como en el desarrollo de sensores y electrodos, baterías, films transparentes conductores y circuitos de alta frecuencia, tal y como se ilustra en la figura 1.1.<sup>3-23</sup>

Hasta el momento, los métodos más utilizados para la obtención de grafeno consisten en la exfoliación del grafito mediante métodos mecanomecánicos y químicos, deposición química a partir de hidrocarburos en fase vapor (CVD), crecimiento epitaxial sobre sustratos de carburo de silicio, o bien a partir de la reducción química, electroquímica, térmica o fotocatalítica del óxido de grafeno (OG). El OG es un material de nanoestructura laminar basado en el grafeno que contiene grupos oxigenados anclados en su superficie. El material resultante de la reducción térmica o química del OG da lugar a grafenos (OGr o GCC, respectivamente) con grupos oxigenados remanentes y con la presencia de defectos en su estructura.

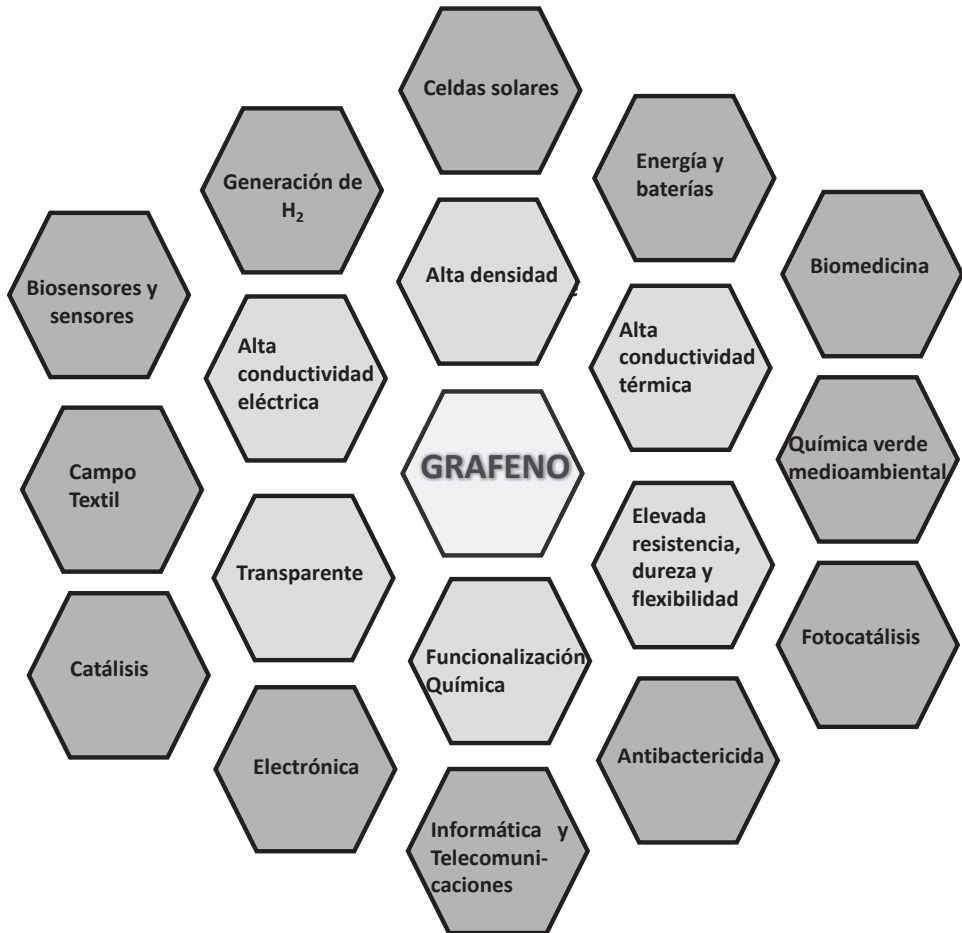


Figura 1.1. Propiedades y aplicaciones del grafeno.

No obstante, la escasa solubilidad del grafeno limita su manipulación y procesamiento, por lo que es necesaria la funcionalización química del grafeno. Esta funcionalización provee al grafeno de grupos reactivos para futuras modificaciones, de forma que cada tipo de funcionalización del grafeno se puede dirigir a la obtención de un nanomaterial con una aplicación específica. Hasta el momento, existen dos estrategias generales de modificación química



mica de la superficie del grafeno para proporcionar grafenos modificados químicamente (GMC): a) mediante funcionalización de las láminas individuales del grafeno y b) mediante modificación química de los grupos funcionales del OG y su posterior reducción. Los grupos funcionales introducidos en los materiales GMC pueden tener tanto carácter ácido (tales como carboxilos, lactonas o fenoles), como básico (por ejemplo, éteres, carbonilos, pironas o aminas) y en muchas ocasiones, la funcionalización de estos materiales o del grafeno implica la inmovilización de otros sustratos, como son los complejos de metales de transición, nanopartículas metálicas, polímeros, biomacromoléculas o materiales semiconductores.

La funcionalización del grafeno (estrategia (a)) incluye tanto la incorporación de heteroátomos o de grupos funcionales en la nanoestructura del grafeno, así como de semiconductores. Por una parte, la formación de materiales híbridos grafeno-nanomaterial semiconductor resultan atractivos por sus aplicaciones en el campo electrónico, óptico y energético (celdas solares, baterías de Li y supercondensadores). Los materiales semiconductores, tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CdSe}$  o  $\text{CdS}$ , se pueden inmovilizar sobre OG u OGr mediante métodos de cristalización *in situ*, crecimiento asistido por microondas, deposición electroquímica y deposición por vapor, entre otros.<sup>24-37</sup> Por otra parte, la funcionalización del grafeno con heteroátomos o grupos funcionales puede ser covalente o no covalente, y únicamente la funcionalización covalente causa la distorsión del sistema  $\pi$ - $\pi$  del plano y cambia la hibridación de los átomos de carbono de  $\text{sp}^2$  a  $\text{sp}^3$ .

La funcionalización no covalente de las láminas de grafeno contempla interacciones  $\pi$ - $\pi$ , hidrofóbicas, enlaces de hidrógeno o interacciones electrostáticas, las cuales mantienen la estructura electrónica y atómica del grafeno. Se trata de una funcionalización mediada por procesos físicos de adsorción. Este es el caso de determinados compuestos que contienen uno o varios grupos aromáticos (tales como naftaleno, antraceno, pireno, porfirina y derivados), los cuales reaccionan con la red de átomos de carbono del grafeno mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$  y estabilizan las láminas de grafeno en solventes evitando su agregación. Este tipo de interacciones tiene lugar, por ejemplo, entre las láminas de OGr y el 5, 10, 15, 20,-tetrakis (1-metilo-4-piridinio) porfirina (TMPyP) para proporcionar un material híbrido

que es estable en agua y que se emplea para detectar rápida y selectivamente la presencia de los iones  $\text{Cd}^{2+}$ .<sup>38</sup> Recientemente, se ha inmovilizado pireno funcionalizado con carbenos N-heterocíclicos coordinados a rutenio y paladio sobre la superficie del OGr para dar lugar a un material híbrido eficaz en la hidrodefluorinación catalítica de fluoroarenos.<sup>39,40</sup> También en el campo de catálisis, Ren y col. han sintetizado híbridos de óxido de cobalto-polipirrol (PPY) inmovilizados en láminas de grafeno, y que han resultado ser catalizadores comparables con los de Pt/C en reacciones de reducción de oxígeno (ORR) en medio básico.<sup>41</sup> En algunos casos, la inmovilización de biomacromoléculas o biomoléculas, tales como algunos enzimas, células, ácidos nucleicos y proteínas en el grafeno y derivados, tiene lugar mediante funcionalización no covalente.<sup>42-44</sup>

El dopaje o incorporación de un heteroátomo mediante quimisorción a la estructura del grafeno modifica su estructura electrónica, para dar lugar a un grafeno dopado con propiedades tipo “n” o “p”.<sup>45</sup> El boro y el nitrógeno son dopantes naturales en las estructuras de carbono, y la incorporación del azufre y fósforo, así como su efecto en las propiedades del material resultante, están investigándose en los últimos años.<sup>46-49</sup> Los grafenos dopados con nitrógeno muestran una mejora en las propiedades de intercambio aniónico y una mejora de la actividad catalítica redox, los materiales dopados con fósforo muestran un aumento de la acidez y una mejora de las propiedades de intercambio catiónico, y los grafenos dopados con azufre muestran una mayor resistencia a alta temperatura.<sup>50-52</sup> Además, el grafeno dopado con nitrógeno reacciona con complejos zirconocenos vía interacciones  $\pi$  simples, entre los anillos Cp del metaloceno y la superficie grafitica, generando materiales híbridos que catalizan la generación de polietilenos.<sup>53</sup> Los materiales híbridos CpFe/B-Grafeno mejoran las propiedades redox de la molécula de ferroceno y derivados y presentan una elevada actividad electrocatalítica en la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>54,55</sup>

En general, la funcionalización covalente del grafeno implica: i) el uso de reactivos con alta energía, tales como átomos de hidrógeno o flúor, para formar enlaces C-H (grafano) o C-F (fluorografano), respectivamente; ii) la incorporación de radicales orgánicos al plano basal del grafeno, mediante la adición de sales de aril diazonio o benzoil peróxido; iii) reacciones de cicloadición, en las que se forman anillos de 3 a 6 miembros; iv) la funcionaliza-

ción asimétrica sobre las dos superficies de la lámina de grafeno, que puede atribuir al grafeno un comportamiento supramolecular; y v) la oxidación del grafeno con oxidantes fuertes, tales como ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico concentrado o permanganato potásico, la oxidación de grafito a través del método de Hummers, Brodie o Staudenmaier o la oxidación mediante métodos electroquímicos, para proporcionar en todos los casos OG.<sup>56-63</sup>

El OG se caracteriza principalmente por la diversidad de grupos funcionales oxigenados anclados en su superficie, su inestabilidad térmica y su baja conductividad está modulada por sus propiedades químicas y estructurales, de forma que su conductividad aumenta drásticamente tras someter el OG a un tratamiento reductor para proporcionar OGr o grafeno. El OG es un material anfifílico, con un plano basal hidrofóbico y cuya naturaleza hidrofílica se debe a la abundancia de grupos funcionales que contienen oxígeno en los bordes de las láminas. Estos grupos funcionales y la presencia de defectos convierten al OG en un material susceptible de ser modificado químicamente, de forma covalente, no covalente, coordinativa o con nanopartículas, con el fin de obtener materiales con aplicaciones potenciales en ciencias de los materiales y aplicaciones tecnológicas. El OG abre una puerta a un sinfín de aplicaciones tales como el desarrollo de composites, films, sensores, células fotovoltaicas, almacenamiento de energía, catálisis, así como aplicaciones en el área de la fotocatalisis, biotecnología, biomedicina y bioingeniería. El conocimiento de los mencionados grupos funcionales oxigenados, su ubicación en la estructura del OG y de la presencia de defectos en su estructura es un requisito a la hora de diseñar una estrategia específica de funcionalización del OG (estrategia (b), planteada anteriormente). No obstante, las propuestas estructurales del OG han sido objeto de debate en las últimas décadas, a pesar del uso de técnicas de identificación de vanguardia (tales como EXAFS, RMN de <sup>13</sup>C, SAXS, HRTEM y STEM) para intentar identificar su estructura, de su inestabilidad térmica (descompone a 80-100 °C en aire o a vacío) y de la dificultad de proporcionar una fórmula molecular exacta para el OG (ya que su estequiometría depende de las condiciones de preparación).

Se han propuesto varios modelos que representan la estructura del OG (ver figura 1.2), de entre los que destaca el de Lerf-Klinowski, que es el modelo más aceptado. La evolución de los modelos estructurales data desde 1939, cuando Hofmann y col. propusieron un modelo en el que sólo los grupos epóxido del OG se situaban en la superficie de las láminas de OG, pero no proporcionaba información sobre los demás grupos oxigenados ni sobre los átomos de hidrógeno.<sup>64</sup> Años después, en 1947, Ruess sugirió que además de los grupos epóxido existían también los grupos hidroxilo y éter, que establecen puentes de oxígeno entre átomos de carbono 1 y 3, por lo que la estructura aparece fuertemente distorsionada y las láminas arrugadas.<sup>65</sup> En 1969, Scholz-Boehm, revisaron el modelo de Ruess y añadieron que los grupos cetónicos están presentes en el OG y que las láminas de carbono tienen una morfología ondulada.<sup>66</sup> El modelo posterior de Nakajima-Matsuo difiere de los anteriores en que los átomos de oxígeno de los grupos epóxido unen capas adyacentes.<sup>67</sup> En 1998, Lerf y Klinowski propusieron un modelo estructural que se refinó apoyándose en técnicas de RMN. En este modelo se describen los grupos epóxido e hidroxilos anclados en el plano basal del OG y en los bordes de las láminas los grupos carbonilo y ácidos carboxílicos. Esta distribución se atribuyó a la introducción al azar de los grupos oxofuncionales en las láminas de grafito durante el proceso de oxidación, para formar átomos de  $Csp^3$ , mientras que aproximadamente un 50% de los  $Csp^2$  permanecen inalterados.<sup>68-70</sup> Este modelo no logró explicar todas las dudas que surgen acerca de la estructura del OG y debido al gran interés que en los últimos años está despertando este material, se ha seguido investigando su estructura y desarrollando diferentes hipótesis. En 2006, surgió el modelo de Dékán que propone una mezcla del modelo de Ruess y el de Scholz-Boehm.<sup>71</sup> Y en 2009, Gao *et al.* propusieron, a partir de estudios de RMN de  $^{13}C$  del OG, un modelo en el que el OG contiene grupos cetónicos, grupos hidroxilos y epóxidos en el plano basal y en la periferia de las láminas del OG existen anillos lactoles de 5 y 6 miembros, alcoholes terciarios, ácidos carboxílicos y ocasionalmente anhídrido 2-hidroxinaftálico.<sup>72</sup> La presencia de alcoholes terciarios en el OG proporciona la posibilidad de que muchos de ellos reaccionen con ácidos carboxílicos de la periferia de láminas adyacentes y que se generen grupos éster. En el 2010, Erickson *et al.* estudiaron las láminas de OG mediante HRTEM y observaron tres regiones en el OG: una región grafitica con un orden estructural asociado a las regiones que

no han sido oxidadas y que representan un 16 % del área, frente al *ca.* 80 % que ocupan las regiones funcionalizadas con los grupos oxofílicos, y una tercera región de *ca.* 2 % asignada a agujeros de 1 nm de diámetro. Los autores propusieron que estos agujeros son generados por la eliminación del CO y CO<sub>2</sub> durante la oxidación del grafito y la exfoliación de las láminas.<sup>73</sup> Gomez-Navarro y col. propusieron diversas estructuras atómicas para la explicación de estas regiones desordenadas funcionalizadas.<sup>74</sup>

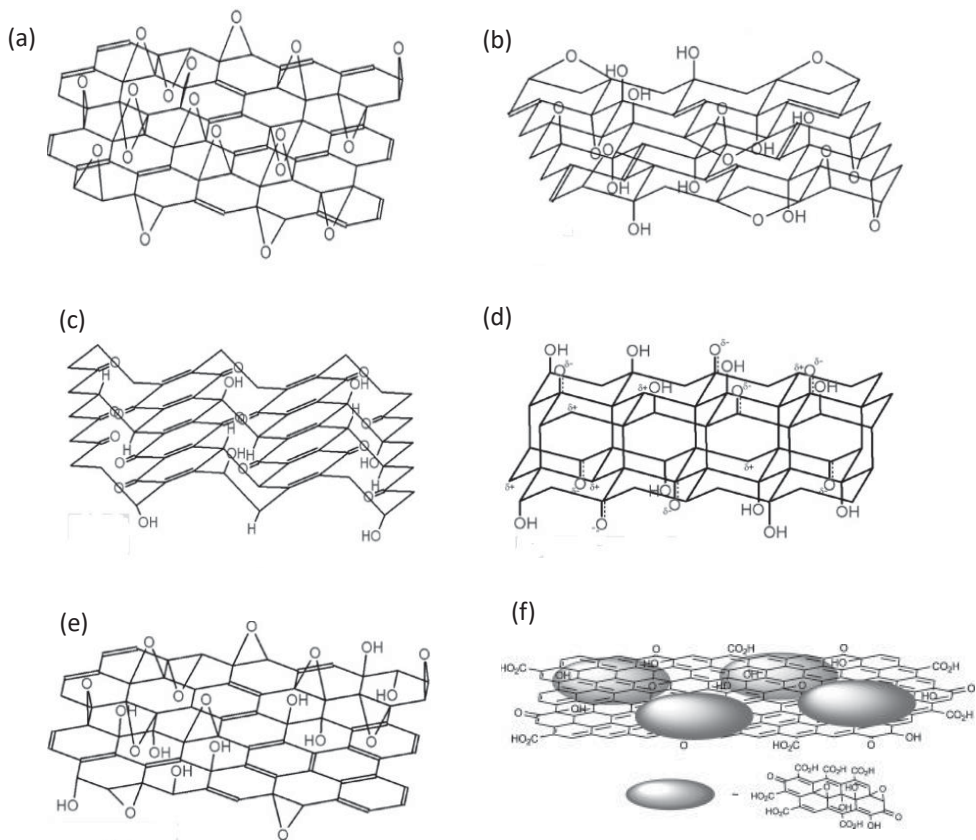


Figura 1.2. Modelos estructurales más relevantes del OG: (a) modelo de Hofmann, (b) de Ruess, (c) de Sholtz-Boehm, (d) de Nakajima-Matsuo, (e) de Lerf-Klinowski y (f) de Rourke.

Figura adaptada de las referencias 70 y 74, con permiso de las editoriales.

En 2011, Rourke y col. sugirieron que el OG está formado por dos zonas principales: una región grafitica con un bajo grado de oxidación y una región desordenada-amorfa con un alto grado de oxidación en la que se incluyen los oxidativos de Debris, que se producen como consecuencia de la sobreoxidación del grafito a OG. Actualmente se sigue investigando y revisando el modelo estructural atómico del OG que explique su comportamiento.<sup>75,76</sup>

Según el modelo de Lerf-Klinowski, el OG presenta en los bordes de las láminas grupos carboxilos y en el plano basal los grupos epóxido e hidroxilo, que permiten su funcionalización mediante formación de nuevos enlaces químicos con los átomos de oxígeno del OG o mediante interacciones no covalentes para proporcionar nuevos materiales gráfenicos. Respecto a la funcionalización mediante formación de enlaces covalentes, la reacción de amidación o de acoplamiento entre un grupo carboxilo y un amino es una de las rutas más efectiva para la modificación de las láminas de grafeno. Se han anclado satisfactoriamente ligandos de coordinación y polímeros con grupos amino terminales (tales como poli-etilenglicol, polimetil metacrilato y poliestireno), grupos cromóforos (politiofenos o oligotiofenos con grupos amino terminales, porfirinas, ftalocianinas y azobenceno, entre otros) y biomoléculas (heparina). Por ejemplo, de la formación de enlaces amida entre porfirinas funcionalizadas con grupos amino y los grupos carboxílicos del OG ha resultado un nanocompuesto eficaz en la desactivación de la fluorescencia tras la fotoexcitación de la porfirina.<sup>77,78</sup> La inmovilización de enzimas también ha resultado atractiva en el campo de la biomedicina. Así, la enzima glucosa oxidasa se ha inmovilizado sobre el OG a través de enlaces amida y el nanocomposite que se forma actúa como biosensor para la determinación de glucosa, mostrando una alta sensibilidad, reproducibilidad en las medidas y biocompatibilidad con las células humanas.<sup>79</sup> El acoplamiento entre los grupos carboxílicos y alcoholes para proporcionar ésteres se ha utilizado ampliamente para la funcionalización de las láminas de OG. Por ejemplo la reacción entre el poli(3-hexiltiofeno)hidroxil (P3HT) y el OG ha proporcionado un material híbrido (OG-P3HT) que es soluble en disolventes orgánicos comunes y que ha resultado eficiente en dispositivos fotovoltaicos.<sup>80</sup> El tratamiento del OG con isocianatos orgánicos, favorece la funcionalización de los grupos carboxílicos de los bordes de las láminas y los grupos hidroxilo vía formación de amidas o ésteres carbama-

tos. En este contexto, se han preparado nanocomposites de OG modificados con poliestireno y su posterior reducción ha proporcionado materiales con una mejorada conductividad eléctrica.<sup>81,82</sup> Finalmente, cabe señalar que los grupos epóxido del OG se han funcionalizado con éxito mediante reacciones de sustitución nucleofílica con aminas alifáticas, aminoácidos y aminosilanos.<sup>83</sup>

En lo que a inmovilización no covalente sobre OG se refiere, existen determinadas enzimas y proteínas que interactúan con los grupos funcionales anclados en la superficie del OG mediante interacciones electrostáticas o enlaces de hidrógeno como es el caso de la enzima peroxidasa, la lipasa y la lisozima.<sup>84</sup> Existen otros tipos de inmovilización no covalente sobre superficies de OG y que implica átomos metálicos en forma de nanopartículas, generalmente de metales nobles, tales como Pd, Pt, Au y Ag. Los nanocomposites grafeno-nanopartículas se pueden sintetizar mediante reducción química, síntesis fotoquímica, síntesis asistida por microondas o evaporación térmica, entre otros métodos.<sup>42,85-87</sup> Por ejemplo, se puede sintetizar mediante reducción química el material híbrido grafeno-nanopartículas de Au, en la que el  $\text{AuCl}_4^-$  se reduce con  $\text{NaBH}_4$  en una disolución de OGr con octadecilamina. Estos nanocomposites actúan como catalizadores en una gran variedad de reacciones catalíticas tales como reacciones de reducción de oxígeno (ORR), en reacciones de evolución de  $\text{H}_2$  (HER) o en la oxidación de metanol y generación de hidrógeno a partir de ácido fórmico para celdas de combustible.<sup>88-91</sup> Recientemente se han desarrollado nuevas estrategias en la síntesis de híbridos de OG con nanopartículas de óxidos metálicos encapsuladas. Como por ejemplo, nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con carga positiva modificadas con aminopropiltrimetoxisilano, las cuales reaccionan electrostáticamente con las láminas de OG y posteriormente se reducen químicamente para dar un nanocomposite que se utiliza en las baterías de Li.<sup>36</sup> En los últimos años, se ha abordado la inmovilización no covalente entre complejos de metales de transición y el OG o sus derivados (GMC) como una estrategia simple y eficiente para el desarrollo de nanocomposites. Generalmente, ello implica el uso de complejos con grupos poliaromáticos (como son los pirenos, porfirinas, ftalocianinas, naftaleno, etc.) que interactúan electrostáticamente con el soporte o mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$ .<sup>92-95</sup>

De entre los procedimientos más empleados de inmovilización de complejos metálicos sobre superficies de OG y de GMC, destacan la inmovilización covalente y la coordinativa. El primer tipo de inmovilización, consiste en que el complejo reacciona directamente con el soporte a través de los grupos funcionales del ligando coordinado al metal, mientras que el segundo tipo consiste en la coordinación directa del átomo metálico a uno o varios grupos funcionales del soporte. El anclaje covalente y el coordinativo de complejos metálicos en soportes grafénicos favorece la estabilidad, recuperación y reciclaje del catalizador durante una transformación química, así como el control de la quimio-, regio- y estereoselectividad, que generalmente viene regido por el entorno de coordinación del metal. Además, el empleo de derivados grafénicos para la inmovilización de complejos metálicos en los últimos años está cada vez cobrando más fuerza en la química, dadas las ventajas que presentan estos soportes tales como su estabilidad, resistencia mecánica, alta área superficial y la presencia de grupos oxigenados en su superficie que permite la inmovilización de complejos de metales de transición.<sup>96</sup>

La inmovilización covalente y la coordinativa de complejos metálicos sobre OG y GMC puede ocurrir mediante anclaje directo a los grupos funcionales anclados en el plano basal y en los bordes del soporte grafénico, o a través de las moléculas bifuncionales previamente ancladas en el soporte y que actúan como espaciadores entre el plano basal del grafeno y el complejo metálico. Por ejemplo, los grupos -OH y -COOH del OG pueden actuar como ligando después de la desprotonación para conseguir la inmovilización coordinativa de complejos metálicos, tales como porfirinas y ftalocianinas de Zr (IV), para proporcionar materiales con aplicaciones fotoelectrónicas (figura 1.3).<sup>97</sup> En otro caso, se ha descrito la acilación de Friedel-Crafts entre los grupos carboxilo del OG y los ciclos aromáticos del ferroceno, lo que permite generar un nanocomposite con propiedades magnéticas.<sup>98</sup> Wang y Wang han descrito el anclaje de un complejo de Pd coordinado a un carbeno N-heterocíclico vía reacción entre una sal imidazonio funcionalizada con grupos amino y las funcionalidades epóxido del OG y el material resultante se ha aplicado en reacciones de acoplamiento de Suzuki.<sup>99</sup> Los grupos epóxido o carboxilo del OG, reaccionan con ftalocianinas de Zn funcionalizadas con aminas primarias, para dar lugar a nanocompo-



sites con aplicaciones electroquímicas, como es en la reacción de reducción de oxígeno.<sup>100,101</sup>

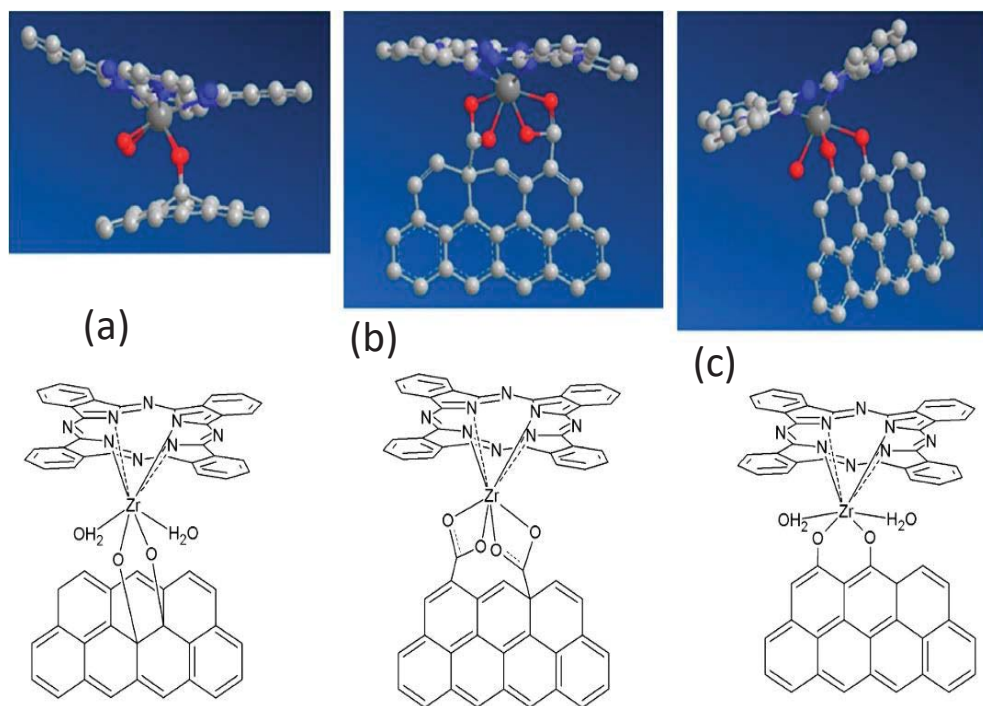


Figura 1.3. Inmovilización del complejo de ftalocianina de  $Zr^{IV}$  sobre el OG, a través de dioles internos (a), de grupos carboxilos (b) y de los dioles situados en los bordes de las láminas de OG. Representación 3D de los nanohíbridos, átomos grises: C, átomos rojos: O, azul: N, gris oscuro: Zr. Imagen reproducida de la referencia 95 con permiso de la American Chemical Society.

De entre las moléculas bifuncionales más utilizadas para llevar a cabo el anclaje de complejos metálicos, destacan los organosilanos funcionalizados, muchos de los cuales se anclan en el soporte grafénico mediante reacción del grupo silano y del grupo hidroxilo del OG,

mientras que el grupo que permanece sin anclar (amino, haluro, ácido, tiol) puede reaccionar con los grupos funcionales del complejo a través del ligando o mediante coordinación al átomo metálico. Baez y Fan han inmovilizado un complejo de rutenio o paladio en el OG previamente funcionalizado con N-(3-(trimetoxisilil)propil) etilendiamina, para proporcionar nanomateriales que se han aplicado en reacciones de hidrogenación o de acoplamiento de Suzuki, respectivamente.<sup>102,103</sup> La sililación del OG con (3-aminopropil)trimetoxisilano o con (3-aminopropil)trietoxisilano (3APTES) ha proporcionado ligandos monodentados de tipo  $-NH_2$ , que permiten anclar rutenio o cobre sobre el OG modificado y que proporcionan materiales híbridos eficaces en reacciones de hidrogenación y de acoplamiento aldehído-alquino-amino,  $A^3$ , respectivamente.<sup>104-107</sup> Se han descrito diversos complejos de metales de transición con bases de Schiff que se han inmovilizado covalentemente sobre el OG con aplicaciones catalíticas, como por ejemplo, los complejos de tipo salen que se utilizan en la epoxidación de alquenos. Los complejos con base schiff de Co(II), Fe(III) o oxovanadio (II) se han inmovilizado covalentemente sobre OG previamente funcionalizado con 3APTES, y los nanohíbridos obtenidos han resultado ser buenos catalizadores en la conversión de estireno.<sup>108,109</sup> Nasserí y col. han empleado clorosilanos para la inmovilización covalente de un complejo quiral de Mn(III), a través de una reacción entre el soporte funcionalizado y las funcionalidades OH del complejo Mn(III)-salen\*, y que ha resultado en un nanocompuesto de alta enantioselectividad en la epoxidación de alquenos.<sup>110</sup>

La obtención de materiales híbridos derivados de OG y de GMC con complejos de metales de transición es un campo que está avanzando rápidamente debido a su progresión en numerosas aplicaciones catalíticas y fotocatalíticas (la oxidación del agua, como electrocatalizadores, sustituyendo a catalizadores de metales preciosos, en la epoxidación de olefinas, reducción de metano a metanol, generación de polietilenos, etc.) y como biosensores (la detección de glucosa y la detección de dióxido de carbono, actividad antitumoral, etc.). Los nanomateriales híbridos obtenidos se contemplan como materiales multifuncionales con propiedades que mejoran la simple suma de las partes implicadas.<sup>96</sup>

## 1.2. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Boehm, H. P.; Setton, R.; Stumpp, E. *Carbon* **1986**, *24*, 241.
- (2) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666.
- (3) Quan, Q.; Lin, X.; Zhang, N.; Xu, Y.-J. *Nanoscale* **2017**, *9*, 2398.
- (4) Loh, K. P.; Bao, Q.; Eda, G.; Chhowalla, M. *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 1015.
- (5) Georgakilas, V.; Tiwari, J. N.; Kemp, K. C.; Perman, J. A.; Bourlinos, A. B.; Kim, K. S.; Zboril, R. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 5464.
- (6) Rodriguez-San-Miguel, D.; Amo-Ochoa, P.; Zamora, F. *Chemical Communications* **2016**, *52*, 4113.
- (7) Dreyer, D. R.; Todd, A. D.; Bielawski, C. W. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5288.
- (8) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 228.
- (9) Dreyer, D. R.; Ruoff, R. S.; Bielawski, C. W. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 9336.
- (10) Georgakilas, V.; Perman, J. A.; Tucek, J.; Zboril, R. *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 4744.
- (11) Kong, L.; Chen, W. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 1025.
- (12) Zhou, G.; Li, F.; Cheng, H.-M. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 1307.
- (13) Wu, Q.; Xu, Y.; Yao, Z.; Liu, A.; Shi, G. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1963.
- (14) Li, X.; Zhu, Y.; Cai, W.; Borysiak, M.; Han, B.; Chen, D.; Piner, R. D.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Nano Letters* **2009**, *9*, 4359.
- (15) Zhang, L.; Zhou, L.; Yang, M.; Liu, Z.; Xie, Q.; Peng, H.; Liu, Z. *Small* **2013**, *9*, 1134.
- (16) Rana, K.; Singh, J.; Ahn, J.-H. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 2646.
- (17) Shichao, Z.; Sumedh, P. S.; Zhiting, L.; Haitao, L. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 355703.
- (18) Wei, D.; Wu, B.; Guo, Y.; Yu, G.; Liu, Y. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46*, 106.

- (19) Koninti, R. K.; Sengupta, A.; Gavvala, K.; Ballav, N.; Hazra, P. *Nanoscale* **2014**, *6*, 2937.
- (20) Tiwari, J. N.; Vij, V.; Kemp, K. C.; Kim, K. S. *ACS Nano* **2016**, *10*, 46.
- (21) Gu, W.; Deng, X.; Gu, X.; Jia, X.; Lou, B.; Zhang, X.; Li, J.; Wang, E. *Analytical Chemistry* **2015**, *87*, 1876.
- (22) Hou, W.-C.; Chowdhury, I.; Goodwin, D. G.; Henderson, W. M.; Fairbrother, D. H.; Bouchard, D.; Zepp, R. G. *Environmental Science & Technology* **2015**, *49*, 3435.
- (23) Hong, G.; Diao, S.; Antaris, A. L.; Dai, H. *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 10816.
- (24) Zhang, Y.; Tang, Z.-R.; Fu, X.; Xu, Y.-J. *ACS Nano* **2010**, *4*, 7303.
- (25) Du, J.; Lai, X.; Yang, N.; Zhai, J.; Kisailus, D.; Su, F.; Wang, D.; Jiang, L. *ACS Nano* **2011**, *5*, 590.
- (26) Li, B.; Zhang, X.; Li, X.; Wang, L.; Han, R.; Liu, B.; Zheng, W.; Li, X.; Liu, Y. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 3499.
- (27) Wu, S.; Yin, Z.; He, Q.; Huang, X.; Zhou, X.; Zhang, H. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 11816.
- (28) Wang, Z.; Zhang, H.; Li, N.; Shi, Z.; Gu, Z.; Cao, G. *Nano Research* **2010**, *3*, 748.
- (29) Wu, Z.-S.; Ren, W.; Wen, L.; Gao, L.; Zhao, J.; Chen, Z.; Zhou, G.; Li, F.; Cheng, H.-M. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3187.
- (30) Lin, Y.; Zhang, K.; Chen, W.; Liu, Y.; Geng, Z.; Zeng, J.; Pan, N.; Yan, L.; Wang, X.; Hou, J. G. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3033.
- (31) Guo, C. X.; Yang, H. B.; Sheng, Z. M.; Lu, Z. S.; Song, Q. L.; Li, C. M. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 3014.
- (32) Dufaux, T.; Boettcher, J.; Burghard, M.; Kern, K. *Small* **2010**, *6*, 1868.
- (33) Miao, F.; Ruiqing, S.; Hongbing, Z.; Yu, C. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 075601.
- (34) Tang, Y.-B.; Lee, C.-S.; Xu, J.; Liu, Z.-T.; Chen, Z.-H.; He, Z.; Cao, Y.-L.; Yuan, G.; Song, H.; Chen, L.; Luo, L.; Cheng, H.-M.; Zhang, W.-J.; Bello, I.; Lee, S.-T. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3482.
- (35) Yan, J.; Fan, Z.; Wei, T.; Qian, W.; Zhang, M.; Wei, F. *Carbon* **2010**, *48*, 3825.
- (36) Yang, S.; Feng, X.; Ivanovici, S.; Müllen, K. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 8408.

- 
- (37) Yin, Z.; Wu, S.; Zhou, X.; Huang, X.; Zhang, Q.; Boey, F.; Zhang, H. *Small* **2010**, *6*, 307.
- (38) Xu, Y.; Zhao, L.; Bai, H.; Hong, W.; Li, C.; Shi, G. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 13490.
- (39) Sabater, S.; Mata, J. A.; Peris, E. *Organometallics* **2015**, *34*, 1186.
- (40) Sabater, S.; Mata, J. A.; Peris, E. *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 2038.
- (41) Ren, G.; Li, Y.; Guo, Z.; Xiao, G.; Zhu, Y.; Dai, L.; Jiang, L. *Nano Research* **2015**, *8*, 3461.
- (42) Xu, C.; Wang, X.; Zhu, J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 19841.
- (43) Yang, K.; Zhang, S.; Zhang, G.; Sun, X.; Lee, S.-T.; Liu, Z. *Nano Letters* **2010**, *10*, 3318.
- (44) Liu, Z.; Robinson, J. T.; Sun, X.; Dai, H. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10876.
- (45) Chen, W.; Chen, S.; Qi, D. C.; Gao, X. Y.; Wee, A. T. S. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 10418.
- (46) Duclaux, L. *Carbon* **2002**, *40*, 1751.
- (47) Kiciński, W.; Szala, M.; Bystrzejewski, M. *Carbon* **2014**, *68*, 1.
- (48) Paraknowitsch, J. P.; Thomas, A. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 2839.
- (49) Latorre-Sánchez, M.; Primo, A.; García, H. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 11813.
- (50) Huan, T. N.; Van Khai, T.; Kang, Y.; Shim, K. B.; Chung, H. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 14756.
- (51) Long, D.; Li, W.; Ling, L.; Miyawaki, J.; Mochida, I.; Yoon, S.-H. *Langmuir* **2010**, *26*, 16096.
- (52) Lv, R.; Terrones, M. *Materials Letters* **2012**, *78*, 209.
- (53) Choi, B.; Lee, J.; Lee, S.; Ko, J.-H.; Lee, K.-S.; Oh, J.; Han, J.; Kim, Y.-H.; Choi, I. S.; Park, S. *Macromolecular Rapid Communications* **2013**, *34*, 533.
- (54) Zhang, Z.; Turner, C. H. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 24633.
- (55) Fan, L.; Zhang, Q.; Wang, K.; Li, F.; Niu, L. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 6165.

- (56) Li, Y.; Zhou, Z.; Shen, P.; Chen, Z. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 15043.
- (57) Pumera, M.; Wong, C. H. A. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 5987.
- (58) Robinson, J. T.; Burgess, J. S.; Junkermeier, C. E.; Badescu, S. C.; Reinecke, T. L.; Perkins, F. K.; Zhalutdniov, M. K.; Baldwin, J. W.; Culbertson, J. C.; Sheehan, P. E.; Snow, E. S. *Nano Letters* **2010**, *10*, 3001.
- (59) Chua, C. K.; Pumera, M. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 3222.
- (60) Subrahmanyam, K. S.; Vivekchand, S. R. C.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 1517.
- (61) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 1339.
- (62) Hudson, M. J.; Hunter-Fujita, F. R.; W. Peckett, J.; Smith, P. M. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, *7*, 301.
- (63) Salavagione, H. J. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 7138.
- (64) Hofmann, U.; Frenzel, A.; Csalán, E. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1934**, *510*, 1.
- (65) Ruess, G. *Monatsh. chem.* **1947**, *76*.
- (66) Scholz, W.; Boehm, H. P. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1969**, *369*, 327.
- (67) Nakajima, T.; Matsuo, Y. *Carbon* **1994**, *32*, 469.
- (68) Lerf, A.; He, H.; Riedl, T.; Forster, M.; Klinowski, J. *Solid State Ionics* **1997**, *101–103, Part 2*, 857.
- (69) He, H.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lerf, A. *Chemical Physics Letters* **1998**, *287*, 53.
- (70) Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 4477.
- (71) Szabó, T.; Berkesi, O.; Forgó, P.; Josepovits, K.; Sanakis, Y.; Petridis, D.; Dékány, I. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2740.
- (72) Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M. *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 403.

- (73) Erickson, K.; Erni, R.; Lee, Z.; Alem, N.; Gannett, W.; Zettl, A. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 4467.
- (74) Gómez-Navarro, C.; Meyer, J. C.; Sundaram, R. S.; Chuvilin, A.; Kurasch, S.; Burghard, M.; Kern, K.; Kaiser, U. *Nano Letters* **2010**, *10*, 1144.
- (75) Rourke, J. P.; Pandey, P. A.; Moore, J. J.; Bates, M.; Kinloch, I. A.; Young, R. J.; Wilson, N. R. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 3173.
- (76) Bonanni, A.; Ambrosi, A.; Chua, C. K.; Pumera, M. *ACS Nano* **2014**, *8*, 4197.
- (77) Liu, Z.-B.; Xu, Y.-F.; Zhang, X.-Y.; Zhang, X.-L.; Chen, Y.-S.; Tian, J.-G. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 9681.
- (78) Xu, Y.; Liu, Z.; Zhang, X.; Wang, Y.; Tian, J.; Huang, Y.; Ma, Y.; Zhang, X.; Chen, Y. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1275.
- (79) Liu, Y.; Yu, D.; Zeng, C.; Miao, Z.; Dai, L. *Langmuir* **2010**, *26*, 6158.
- (80) Yu, D.; Yang, Y.; Durstock, M.; Baek, J.-B.; Dai, L. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5633.
- (81) Stankovich, S.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Carbon* **2006**, *44*, 3342.
- (82) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, *442*, 282.
- (83) Bourlinos, A. B.; Gournis, D.; Petridis, D.; Szabó, T.; Szeri, A.; Dékány, I. *Langmuir* **2003**, *19*, 6050.
- (84) Zhang, J.; Zhang, F.; Yang, H.; Huang, X.; Liu, H.; Zhang, J.; Guo, S. *Langmuir* **2010**, *26*, 6083.
- (85) Lightcap, I. V.; Kosel, T. H.; Kamat, P. V. *Nano Letters* **2010**, *10*, 577.
- (86) Hassan, H. M. A.; Abdelsayed, V.; Khder, A. E. R. S.; AbouZeid, K. M.; Ternier, J.; El-Shall, M. S.; Al-Resayes, S. I.; El-Azhary, A. A. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 3832.
- (87) Zhou, H.; Qiu, C.; Liu, Z.; Yang, H.; Hu, L.; Liu, J.; Yang, H.; Gu, C.; Sun, L. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 944.
- (88) Duan, J.; Chen, S.; Dai, S.; Qiao, S. Z. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 2072.
- (89) He, C.; Tao, J. *Chemical Communications* **2015**, *51*, 8323.

- (90) Chen, Y.; Zhu, Q.-L.; Tsumori, N.; Xu, Q. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 106.
- (91) Muszynski, R.; Seger, B.; Kamat, P. V. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 5263.
- (92) Maligaspe, E.; Sandanayaka, A. S. D.; Hasobe, T.; Ito, O.; D'Souza, F. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 8158.
- (93) K. C, C. B.; Das, S. K.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; D'Souza, F. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 11859.
- (94) Roth, A.; Ragoussi, M.-E.; Wibmer, L.; Katsukis, G.; Torre, G. d. l.; Torres, T.; Guldi, D. M. *Chemical Science* **2014**, *5*, 3432.
- (95) Mahyari, M.; Laeini, M. S.; Shaabani, A. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 7855.
- (96) Kharisov, B. I.; Kharissova, O. V.; Vázquez Dimas, A.; Gómez De La Fuente, I.; Peña Méndez, Y. *Journal of Coordination Chemistry* **2016**, *69*, 1125.
- (97) Jurow, M.; Manichev, V.; Pabon, C.; Hageman, B.; Matolina, Y.; Drain, C. M. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 10576.
- (98) Avinash, M. B.; Subrahmanyam, K. S.; Sundarayya, Y.; Govindaraju, T. *Nanoscale* **2010**, *2*, 1762.
- (99) Shang, N.; Gao, S.; Feng, C.; Zhang, H.; Wang, C.; Wang, Z. *RSC Advances* **2013**, *3*, 21863.
- (100) Zhu, J.; Li, Y.; Chen, Y.; Wang, J.; Zhang, B.; Zhang, J.; Blau, W. J. *Carbon* **2011**, *49*, 1900.
- (101) Karousis, N.; Ortiz, J.; Ohkubo, K.; Hasobe, T.; Fukuzumi, S.; Sastre-Santos, Á.; Tagmatarchis, N. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 20564.
- (102) Dongil, A. B.; Bachiller-Baeza, B.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodríguez-Ramos, I. *Journal of Catalysis* **2011**, *282*, 299.
- (103) Bai, C.; Zhao, Q.; Li, Y.; Zhang, G.; Zhang, F.; Fan, X. *Catalysis Letters* **2014**, *144*, 1617.
- (104) Zhao, Q.; Li, Y.; Liu, R.; Chen, A.; Zhang, G.; Zhang, F.; Fan, X. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 15039.



- (105) Xiong, X.; Chen, H.; Zhu, R. *Catalysis Communications* **2014**, *54*, 94.
- (106) Dongil, A. B.; Bachiller-Baeza, B.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodríguez-Ramos, I. *Catalysis Communications* **2012**, *26*, 149.
- (107) Rao, F.; Deng, S.; Chen, C.; Zhang, N. *Catalysis Communications* **2014**, *46*, 1.
- (108) Su, H.; Wu, S.; Li, Z.; Huo, Q.; Guan, J.; Kan, Q. *Applied Organometallic Chemistry* **2015**, *29*, 462.
- (109) Zhao, Q.; Bai, C.; Zhang, W.; Li, Y.; Zhang, G.; Zhang, F.; Fan, X. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 4232.
- (110) Nasseri, M. A.; Allahresani, A.; Raissi, H. *RSC Advances* **2014**, *4*, 26087.



## **Capítulo 2**

### **OBJETIVOS**



La inmovilización de complejos de metales de transición sobre soportes sólidos tales como sílice, alúmina, zeolitas, polímeros orgánicos, óxidos metálicos, carbón activo, y más recientemente sobre nanotubos de carbono es ampliamente conocida. A lo largo de la historia, el anclaje de los complejos en la superficie de los soportes mediante formación de enlaces químicos ha proporcionado materiales híbridos eficaces en transformaciones catalíticas en fase heterogénea. En cambio, la inmovilización sobre soportes deslaminados y, más concretamente sobre materiales grafénicos y sus derivados, es un campo que ha despertado un gran interés en los últimos años. Las propiedades emergentes del grafeno como material deslaminado, su elevada área superficial y su capacidad extraordinaria de transporte de electrones y excelentes propiedades mecánicas, lo convierten en un candidato prometedor como soporte para la inmovilización de complejos de metales de transición. El anclaje de complejos metálicos permite introducir funciones tales como acidez, basicidad, luminiscencia o quiralidad en el soporte, que son útiles en aplicaciones catalíticas. El objetivo principal de esta tesis doctoral plantea la obtención de materiales grafénicos modificados con complejos mono- y multimetálicos de transición anclados en sus superficies, su caracterización y su aplicación catalítica en transformaciones de interés industrial. Los objetivos concretos de este trabajo son los siguientes:

- (i) Optimización de los procedimientos de síntesis de óxidos de grafeno (OG) deslaminados y de OG reducido y su funcionalización con grupos funcionales orgánicos para la obtención de grafenos modificados químicamente.
- (ii) Incorporación de complejos monometálicos ( $M = \text{Mn}, \text{Ru}$ ) y hexametálicos de tipo clúster ( $M = \text{Mo}$ ) en la superficie de materiales grafénicos, mediante inmovilización covalente y coordinativa sobre las funcionalidades ancladas en el soporte laminar grafénico, dirigida a la obtención de nanomateriales híbridos. Obtención de materiales multifuncionales mediante inmovilización de enzimas en la superficie de los nanohíbridos con rutenio.
- (iii) Caracterización e identificación de las propiedades texturales y estructurales de los nanomateriales obtenidos mediante el uso combinado de técnicas de análisis, espectroscópicas, rayos X y de imagen.
- (iv) Estudio del comportamiento catalítico de los nanomateriales híbridos obtenidos en transformaciones químicas específicas, tales como epoxidación enantioselectiva de alquenos, resolución enzimáticas de alcoholes, fotoreducción de agua a  $\text{H}_2$  y fotooxigenación de sustratos orgánicos, que implican procesos de oxidación estereoselectiva, de transferencia de hidrógeno y activación fotoquímica.

## **Capítulo 3**

# **SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE GRAFENO Y DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO**





### 3.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

El grafito es la fuente de carbono más abundante, natural y barata que se encuentra en la naturaleza. La unidad básica estructural en las nanoestructuras de carbono son láminas gráficas que están formadas por átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  enlazados covalentemente entre ellos y dispuestos en una disposición hexagonal. El grafito es una nanoestructura de carbono que contiene las láminas del panel gráfico apiladas y unidas por fuerzas débiles de Van der Waals formando una estructura 3D. Cuando las láminas de grafito forman una esfera, la estructura 0D resultante se corresponde con los fullerenos (1985, H.Kroto), si las láminas se enrollan respecto a su eje, formando una estructura 1D cilíndrica se forman los nanotubos de carbono (1991, S.Lijima) y cuando la unión débil entre las láminas gráficas permite que las capas se puedan separar entre ellas, se obtiene una estructura 2D que se llama grafeno (2004, Konstantín Novoselov y Andrew Geim), como se representa en la figura 3.1. El grafeno puede definirse como una lámina de un átomo de espesor, en la que los átomos de carbono de hibridación  $sp^2$  están situados en el plano gráfico y están unidos con enlaces de tipo  $\sigma$ . Fuera del plano cada átomo de carbono tiene un orbital  $\pi$  que contribuye a una nube de deslocalización electrónica. El grafeno se puede clasificar en función del número de láminas: una lámina gráfica se conoce como una monolámina de grafeno, dos o tres láminas de grafeno se conocen como “biláminas” y “triláminas” de grafeno, respectivamente, 5-10 láminas se corresponden con varias láminas de grafeno y sobre 20-30 láminas de grafeno se denomina grafeno multilaminar, grafeno grueso o grafito delgado.

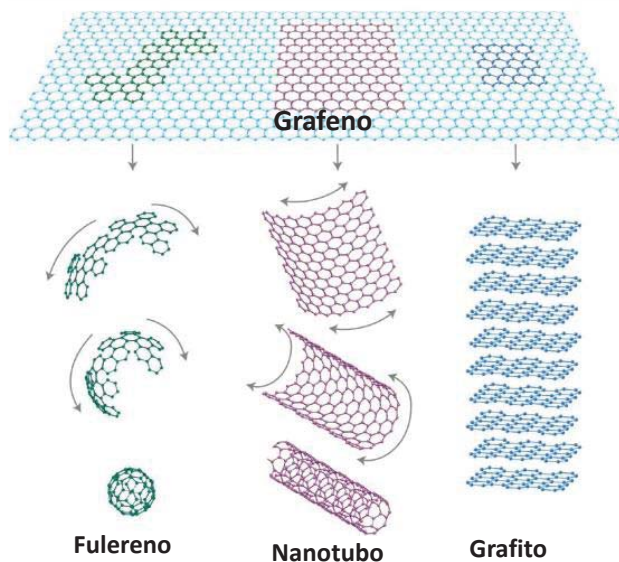


Figura 3.1. Formación de estructuras de carbono a partir del grafeno bidimensional. Reproducido de la referencia 1 con permiso de la editorial.

En 1975 se sintetizaron varias láminas de grafeno sobre una superficie de platino por métodos de descomposición química, pero no se identificaron como láminas de grafeno debido a las limitadas posibilidades de aplicación y de caracterización del material.<sup>2</sup> En los años 90 Ruoff y col. intentan aislar láminas delgadas de grafito sobre sustratos de  $\text{SiO}_2$  por roce mecánico sobre grafito pirolítico altamente orientado (HOPG).<sup>3</sup> Se sintetizó el material, sin embargo no se estudiaron sus propiedades eléctricas y fue realmente en el 2004 cuando Geim y Novoselov aislaron el grafeno mediante exfoliación mecánica del HOPG y desde entonces el grafeno ha despertado un gran interés en la comunidad científica debido a sus extraordinarias propiedades.<sup>4</sup> En la actualidad existen numerosos métodos de producción de grafeno, se podría decir que ninguno es perfecto, ya que los que proporcionan láminas de alta calidad estructural presentan un rendimiento bajo, lo que los hace inadecuados para la producción de grafeno a gran escala para usos prácticos, y los que generan altos rendimientos de producción dan lugar a grafenos con un mayor número de defectos presentes en su estructura.

Los principales métodos de síntesis del grafeno se agrupan en dos categorías principales que se ilustran en la figura 3.2: métodos *top-down* o descendentes y métodos *bottom-up* o ascendentes.<sup>5,6</sup> Los métodos *top-down* hacen referencia a la exfoliación del grafito (el precursor) en láminas de grafeno mediante procesos mecánicos o químicos, en esos procedimientos se rompen los enlaces débiles de Van der Waals y como consecuencia aparecen defectos superficiales durante la exfoliación y las láminas separadas se pueden reaglomerar después. Estos métodos *top-down* producen estructuras muy pequeñas a partir de materiales de mayores dimensiones. Generalmente, los métodos *top-down* proporcionan bajos rendimientos, se generan láminas con defectos y son procedimientos tediosos. Los métodos *bottom-up*, generan estructuras de mayor dimensionalidad, y normalmente se parte de átomos de carbono generados mediante la descomposición de precursores moleculares u orgánicos, generalmente a altas temperaturas. Los métodos *bottom-up* ofrecen la posibilidad de obtener materiales de buena calidad electrónica y permiten obtener *nano-ribbons* de grafeno y *nanoflakes* de grafeno.<sup>7</sup>

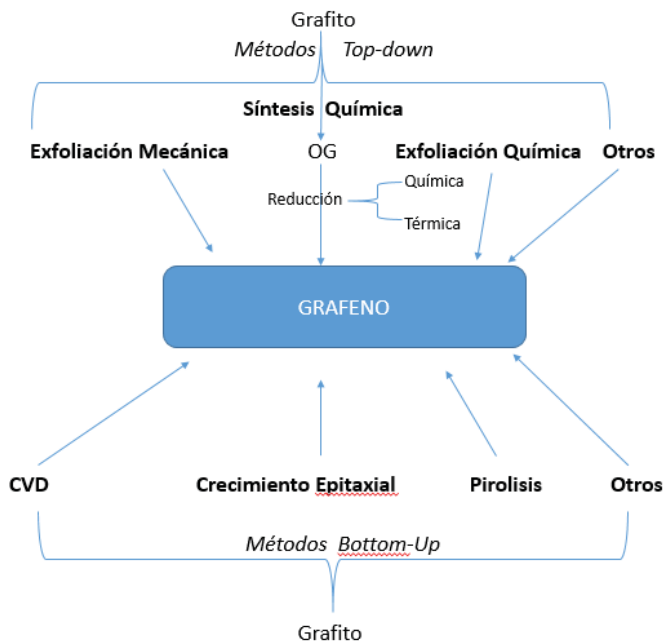


Figura 3.2. Clasificación de los métodos de síntesis de grafeno.

Los métodos *bottom-up* más relevantes descritos hasta la actualidad incluyen la deposición química en fase vapor (CVD), crecimiento epitaxial sobre sustratos de carburo de silicio (CSi), la pirólisis y otros métodos *bottom-up* de preparación de grafeno. A continuación se describen con mayor detalle estos métodos de obtención de grafeno:

La CVD se basa en la descomposición a alta temperatura de hidrocarburos (metano, etileno, etc.) sobre un sustrato metálico (níquel o cobre), de tal forma que los átomos resultantes de la descomposición se reorganizan difundándose o adsorbiéndose sobre el metal. El enfriamiento del sustrato proporciona una o varias láminas de grafeno que se separan finalmente del sustrato metálico. Se distinguen dos tipos de CVD: CVD térmica que es la más tradicional y la CVD por plasma (PECVD). El método térmico requiere temperaturas elevadas del orden de 1000 °C mientras que la PECVD permite trabajar a temperaturas más bajas de 680 °C.<sup>8</sup> Recientemente, Yamada y col. han mejorado el método PECVD mediante el empleo de radiaciones microondas, para proporcionar grafeno más rápidamente y a menor temperatura.<sup>9</sup> Estos métodos CVD permiten obtener láminas de grafeno de grandes dimensiones y de buena calidad estructural, sin embargo son técnicas de elevado coste económico, debido a las altas temperaturas y al alto vacío que se requiere.

El crecimiento epitaxial sobre sustratos de carburo de silicio (CSi) a elevada temperatura para proporcionar grafeno tiene lugar por grafitización térmica (1250-1450 °C) del sustrato, el cual se calienta a temperaturas superiores a 1100 °C a ultra alto vacío, o en atmósfera inerte (Ar) a presión atmosférica. A estas temperaturas se induce la sublimación de los átomos de silicio y la reorganización de los átomos de carbono, que permanecen sobre el sustrato formando láminas de grafeno.<sup>10</sup> Este procedimiento se considera un método prometedor para la producción de grafeno con aplicaciones electrónicas. La desventaja de este método es que no es aplicable a escala industrial debido a que se obtiene un rendimiento de producto muy bajo, necesita temperaturas muy elevadas y, además, es un procedimiento muy caro por el uso del sustrato de CSi.

Es posible obtener grafeno de una gran perfección cristalina efectuando una pirólisis de hidrocarburos a elevadas temperaturas (>2000 °C), seguido de un tratamiento térmico de

grafitización del carbono pirolítico resultante a temperaturas que superan los 2700 °C y generalmente a elevada presión.<sup>11</sup> La Dra. Rosa Menéndez, del Grupo de Materiales Compuestos del INCAR-CSIC, de Oviedo, ideó un método más económico para producir grafeno por pirólisis a partir de coque. Esta técnica de obtención del grafeno se realiza en sólo tres pasos: oxidar el coque, exfoliar el óxido de grafeno obtenido para tener láminas y, por último, llevar a cabo la reducción térmica del material, eliminando los átomos de oxígeno y fabricar grafeno.

Recientemente en el ITQ, Primo y col. han descrito que la pirólisis de biopolímeros naturales, como el alginato, carragenano o quitosán, puede dar lugar a la formación de películas de grafeno sobre sustratos arbitrarios o a residuos de carbono turbostrático fáciles de exfoliar. Una de las ventajas de este método es la posibilidad de preparar grafenos dopados con varios heteroátomos.<sup>12-15</sup> Otro método *bottom-up* de obtención de grafeno consiste en un método solvotermal en el que se prepara etóxido de sodio en un reactor de acero cerrado herméticamente a 220 °C durante 72 horas, que posteriormente se piroliza a elevada temperatura y en ausencia de oxígeno para proporcionar grafeno. Es un método escalable en producción y económico, sin embargo el rendimiento es bajo y el grafeno resultante presenta impurezas.<sup>16</sup> Otros métodos *bottom-up* menos utilizados en la síntesis de grafeno consisten en el empleo de arco de descarga de grafito, la fusión térmica de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y la conversión de nanodiamante en atmósfera inerte o atmósfera reductora.<sup>17-22</sup>

En los métodos *top-down*, el grafeno se forma mediante el procesado (mecánico, químico, etc.) de fases condensadas (tipo *bulk*) de materiales carbonosos que contienen el grafeno como su unidad estructural básica. Se pueden agrupar en métodos de exfoliación mecánica, exfoliación química, métodos de síntesis química y otros métodos *top-down* de preparación de grafeno. A continuación se describen estos métodos de forma más detallada para la obtención de grafeno.

La exfoliación mecánica o micromecánica es el primer método reconocido de los métodos *top-down* para obtener grafeno. Mediante este método se consigue separar (exfoliar) las láminas de grafito para producir grafeno mediante el empleo de una fuerza mecánica. Los

físicos Geim y Novoselov (quienes fueron galardonados con el Premio Nobel en 2010 por su contribución en el estudio de las propiedades del grafeno) obtuvieron en 2004 láminas individuales de grafeno mediante el método *Schotch tape*, o exfoliación por cinta adhesiva.<sup>23</sup> Con este método se sintetiza grafeno de muy alta calidad, libre de defectos y de gran tamaño (200  $\mu\text{m}$ ). Sin embargo es un método costoso y se obtiene grafeno en pequeñas cantidades por lo que resulta un método interesante únicamente desde el punto de vista científico. En el marco de la exfoliación mecánica, se contempla otro método de producción de grafeno a partir de pulsos cortos de irradiación láser (pulsos de femtosegundos) sobre superficies gráficas.

El proceso de exfoliación química del grafito tiene lugar en dos pasos: un primer paso en el que se aumenta la distancia entre láminas reduciendo las fuerzas de Van der Waals y un segundo paso en el que el grafeno se exfolia en pocas láminas con un rápido calentamiento con sonicación o incluso con métodos electroquímicos.<sup>24</sup> En el proceso de exfoliación química se producen suspensiones coloidales de grafenos a partir de grafito y compuestos de intercalación de grafito. Las láminas de grafito se pueden separar aumentando su distancia interlaminar desde 0.34 nm hasta incluso más de 1 nm, mediante la intercalación de pequeñas moléculas (cloruros o fluoruros metálicos, NaCl, SbF<sub>5</sub>, KC<sub>8</sub>, entre otras) o polímeros para producir Compuestos de Intercalación del Grafito (CIG) que son exfoliados por calentamiento, radiaciones microondas o por ultrasonidos.<sup>25-27</sup> Penicaud y col. han observado que la intercalación de iones potasio en el grafito favorece su exfoliación espontáneamente en N-metilpirrolidona (NMP), sin necesidad de ultrasonidos.<sup>28</sup> Como consecuencia del carácter hidrófobo del grafito, los disolventes orgánicos se consideran los más adecuados para preparar dispersiones estables de grafito.<sup>29</sup> El grafito se exfolia químicamente en pocas o muchas láminas de grafeno por sonicación en presencia de ciertos solventes orgánicos tales como polivinilpirrolidona (PVP), NMP, DMF o incluso en líquidos iónicos.<sup>30-34</sup> En estos métodos de solución-ultrasonicación el rendimiento y la concentración de grafeno que se obtiene es relativamente baja, (la concentración de las dispersiones es del orden de 0.01 mg mL<sup>-1</sup>) y presentan el inconveniente de la dificultad de la eliminación de estos disolventes de elevado punto de ebullición. Además, debido a la reagregación de las láminas exfoliadas de grafeno, estas exfoliaciones en fase líquida necesitan tiempos largos de sonicación. Las dispersiones

resultantes pueden ser utilizadas para depositar láminas por *spray coating* o *drop casting* útiles para aplicaciones como films transparentes o composites de sensores y electrodos.<sup>30,31</sup> A pesar del carácter hidrófobo del grafito, cuando se añaden surfactantes a las disoluciones acuosas se forman dispersiones coloidales estables y se mejoran los rendimientos de exfoliación del grafito aumentando su concentración. El grafeno se obtiene en mayor concentración por sonicación en soluciones acuosas de surfactantes tales como cholate sódico o dodecilbenzenosulfonato sódico y se logra aumentar la concentración a  $0.3 \text{ mg mL}^{-1}$  tras 400 horas de sonicación.<sup>35,36,37</sup>

Además de utilizar la sonicación como fuente de energía para romper los enlaces de Van der Waals existentes entre las láminas de grafito se puede utilizar la aplicación de un voltaje en un proceso electroquímico. En un típico proceso electroquímico, se utiliza una mezcla de agua y un líquido iónico (1-octil-3-metil-imidazolio hexafluorofosfato) como electrolito y se somete a un potencial estático de 15 V entre las dos varillas de grafito durante 6 horas a temperatura ambiente para proporcionar un precipitado negro de láminas de grafeno funcionalizadas con grupos imidazolio.<sup>34,38</sup>

La exfoliación de grafito también tiene lugar en superácidos, como es el ácido clorosulfónico permiten obtener dispersiones coloidales de concentración más alta que en otros disolventes. Sin embargo esta metodología es poco viable debido a la peligrosidad de manipular superácidos y al elevado coste que implica el tratamiento para eliminarlos en el proceso de lavado.<sup>39</sup>

Debido al grado bajo de exfoliación y al bajo rendimiento obtenido por los métodos *top-down* de exfoliación del grafito, existen otros procedimientos alternativos que modifican químicamente el grafito para sintetizar un nuevo material mediante el cual se puede obtener grafeno. Este procedimiento de síntesis química consiste en oxidar el grafito con oxidantes químicos y en medio ácido para proporcionar óxido de grafito. En una etapa posterior, este material se exfolia para dar lugar al óxido de grafeno (OG), tal y como se ilustra en la figura 3.3.

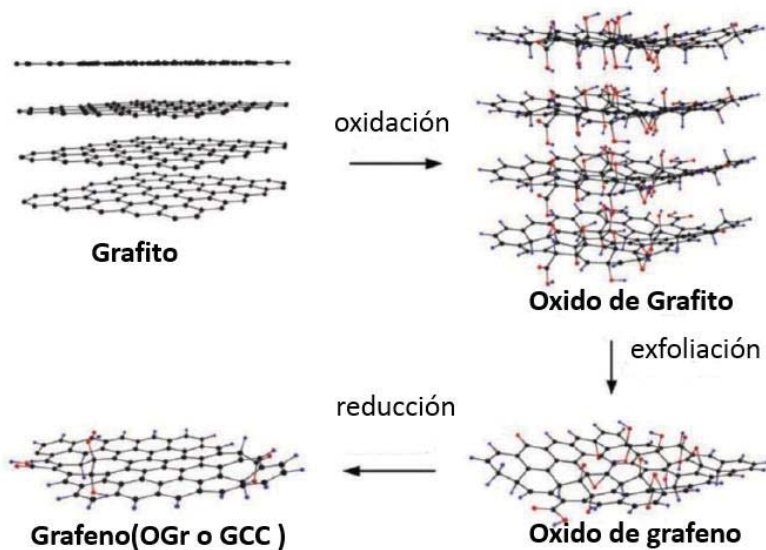


Figura 3.3. Síntesis de OG y de grafeno. Reproducida de la referencia 40 con permiso de la editorial.

Después de la oxidación, el OG sigue manteniendo una estructura laminar como el grafito pero en su estructura se han introducido grupos oxigenados que dotan al OG de ciertas propiedades electrónicas, mecánicas y electroquímicas. El contenido en oxígeno del OG y su grado de oxidación depende de los agentes oxidantes utilizados y del método de oxidación utilizado. Los principales métodos de síntesis son el de Brodie, Staudenmaier y Hummers.<sup>41-43</sup> El OG es un compuesto de carbono, metaestable y no estequiométrico. Mientras que el grafito y el grafeno están formados sólo por átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , el OG contiene átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$ , donde los átomos de carbono están covalentemente unidos a grupos funcionales oxigenados tales como carboxílos, epóxidos, hidroxilos, cetónicos, fenoles, quinonas y ésteres.<sup>44,36,45</sup> Según el modelo de Lerf, la estructura del OG se describe con un plano basal donde se encuentran los grupos epóxido e hidroxilo y en los bordes de las láminas están los grupos carboxílos y derivados.<sup>46</sup> El OG es un



material anfílico, con un plano basal hidrofóbico y los bordes hidrófilos, puede atraer o repeler el agua. Su carácter hidrófilo, como consecuencia de los grupos hidroxilo, epóxido y carbonilo presentes en su estructura, favorece la adsorción de moléculas de agua entre las láminas mediante enlaces por puentes de hidrógeno entre los grupos oxigenados y las moléculas de agua, de forma que la distancia interlaminar característica del OG se puede definir en el rango entre *ca.* 8-10 Å, en función del grado de secado y de los grupos oxigenados que presente el OG. Esta distancia interlaminar es mucho más alta comparada con la del grafito ( $d=3.4$  Å), en el cual las láminas están unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals sin la presencia de grupos oxofílicos.

Las láminas de OG pueden exfoliarse mediante ultrasonidos o en agitación prolongada en agua y disolventes polares como el etilenglicol, DMF, NMP y THF formando suspensiones coloidales estables con concentraciones de  $0.5-1$  mg mL<sup>-1</sup>. Por ejemplo la mezcla de DMF/agua (9:1) produce monoláminas de grafeno y el espacio interlaminar aumenta de 3.7 a 9.5 Å. Pero el material resultante es aislante eléctricamente o poco conductor por lo que debe ser reducido por tratamientos químicos para aumentar su conductividad.<sup>47,48</sup> Las medidas de la carga superficial del OG (potencial zeta) muestran que las láminas del OG poseen carga negativa cuando están dispersas en agua. Esto sugiere que la repulsión electrostática entre las láminas de OG cargadas negativamente genera una suspensión acuosa estable.<sup>49</sup>

El OG es un material potencialmente activo que permite la producción a gran escala de elevadas cantidades de materiales grafénicos. El OG actúa como precursor para obtener grafeno reducido químicamente (GCC) u óxido de grafeno reducido térmicamente (OGr) mediante procesos de reducción química o reducción térmica, respectivamente, los cuales consisten en la eliminación de los grupos oxigenados del OG precursor. La dispersión de OG en disolventes polares proporciona láminas de grafeno, estas láminas de grafeno se pueden tratar con diferentes agentes reductores químicos como la hidracina o dimetilhidracina para proporcionar GCC.<sup>50,51</sup> La hidracina es el agente reductor más utilizado, pero su toxicidad tanto para la salud humana como para el medio ambiente hacen que cada vez más sea inapropiado su uso para la síntesis de GCC en grandes cantidades, por ello se utilizan otros reductores tales como el borohidruro sódico, urea, soluciones acuosas alcalinas, hidroquinona, o

recientemente se está utilizando pirrol, y ácido ascórbico (Vitamina C), que no es tóxico y permite alcanzar relaciones atómicas C/O semejantes a las alcanzadas con la hidracina.<sup>52-57</sup> Después de la eliminación parcial de los grupos que contienen oxígenos, las láminas de GCC precipitan en el seno de la reacción, aglomerándose por su nueva naturaleza hidrofóbica y siendo insolubles en disolventes orgánicos y en el agua. La presencia de estabilizantes tales como polielectrolitos, derivados de pirenos, surfactantes (bromuro de dodecildimetilammonio, dodecilsulfato sódico, etc.) ayudan a obtener dispersiones coloidales estables de GCC.<sup>58-60</sup> El principal inconveniente de la reducción química es que mediante estos procedimientos se pueden introducir heteroátomos en la estructura del grafeno, como es el caso del nitrógeno cuando se emplea hidracina o urea como agente reductor.

Además de la reducción química, los grupos oxofílicos del OG pueden ser eliminados parcialmente por tratamiento térmico para proporcionar OGr, figura 3.3.<sup>61,62</sup> En los primeros tiempos de las investigaciones con grafeno, se observó que calentando OG en atmósfera inerte y a temperaturas muy elevadas (*ca.* 1000-2000 °C) con rampas de temperatura muy rápidas, se obtenían láminas de OGr.<sup>61,63-65</sup> La exfoliación se lleva a cabo cuando la presión generada por los gases (CO<sub>2</sub> o CO) debido a la descomposición de los grupos epóxido e hidroxilos del OG es superior a las fuerzas de Van der Waals existentes entre el apilamiento de las láminas del OG. Una pérdida de peso entre un 30-40 % se asocia a la descomposición de los grupos oxigenados y a la evaporación del agua, como consecuencia se generan vacantes atómicas y huecos en la estructura carbonosa. La exfoliación produce un material con una baja densidad y un volumen de expansión mayor que el del OG. Debido a los defectos estructurales causados por la pérdida de CO y CO<sub>2</sub>, estas láminas gráficas se presentan muy arrugadas y son de pequeño tamaño. La atmósfera de calcinación es importante y la reducción se puede llevar a cabo a alta temperatura y a vacío, en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>, Ar), o en atmósfera reductora (H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>).<sup>20,55,65-68</sup> La reducción de OG a elevada temperatura es altamente efectiva, pero las altas temperaturas alcanzadas suponen un gasto energético elevado y el tratamiento implica condiciones críticas y de seguridad del trabajo. Por estos motivos recientemente se ha reducido el OG térmicamente a temperaturas mucho más bajas (*ca.* 300-400 °C), temperaturas a las que se elimina la gran mayoría de oxígenos sin ser preciso alcanzar temperaturas del orden de 1000 °C.<sup>69-71</sup> La alta densidad de los grupos oxigenados en el OG

permite eliminarlos a temperaturas inusualmente bajas para un material carbonoso. No obstante una vez eliminada una gran parte de estos grupos oxigenados, el oxígeno restante está en la estructura carbonosa probablemente en forma de grupos más o menos aislados y requiere por tanto temperaturas más elevadas para su eliminación.<sup>72,73</sup> La elevada presión resultante de la acumulación de los gases (CO y CO<sub>2</sub>) en los espacios interlaminares separa unas láminas de otras, y permite reducir y exfoliar térmicamente el óxido de grafeno en un solo paso todo sin necesidad de exfoliar previamente el material por otros métodos físicos o químicos. El método de reducción térmica del OG es el más utilizado para producir grafeno, proporciona láminas de grafeno de alta calidad y es un método para producir grafeno en cantidad. Los principales inconvenientes de la reducción térmica son las vacantes de átomos de carbono que se generan en el plano basal y la creación de defectos topológicos producidos durante la eliminación de los grupos funcionales. En consecuencia, las láminas de grafeno resultan dañadas y se obtienen láminas de grafeno de menor tamaño y con el plano del carbono distorsionado.<sup>66,63,74</sup>

Otros métodos para obtener láminas de grafeno son los métodos hidrotermales (la reducción se lleva a cabo en agua) y solvotermiales (la reducción se lleva a cabo en etilenglicol, etanol, 1-butanol, etc.). Estos métodos consisten en introducir el OG en un autoclave cerrado herméticamente donde la alta temperatura y la presión autógena generada promueven la desoxigenación de los grupos hidroxilo y epóxido del OG.<sup>75,76</sup>

El OG también puede ser fotorreducido mediante el uso de fotocatalizadores (partículas de materiales semiconductores como son el dióxido de titanio, óxido de zinc o vanadato de bismuto). El mecanismo consiste en que el semiconductor absorbe la radiación UV, genera huecos electrónicos en su banda de valencia y electrones fotoexcitados en su banda de conducción, los cuales pueden ser transferidos del semiconductor al OG, donde son utilizados para su reducción, siempre que esta reacción se realice en presencia de una especie química aceptora de huecos y una especie sacrificante (por ejemplo etanol).<sup>77</sup>

Al igual que se ha visto en el apartado anterior que se puede obtener grafeno a partir de grafito mediante exfoliación electroquímica, también se puede obtener a partir de la reducción electroquímica del OG.<sup>78</sup> La reducción electroquímica del OG se produce al pasar

una corriente eléctrica a través de una celda electroquímica formada por un cátodo de óxido de grafeno (un film de OG depositado sobre un sustrato como por ejemplo óxido de estaño e indio) y un electrodo inerte que actúa como ánodo, ambos sumergidos en un electrolito que puede ser acuoso u orgánico.<sup>79,80</sup>

En esta tesis doctoral se parte del método de Hummers descrito en la literatura con el **objetivo** de optimizar el método de síntesis y lograr un OG más deslaminado con un buen rendimiento de producto y que proporcione buenas dispersiones en diferentes disolventes.<sup>43</sup> Para lograr nuestro principal objetivo: (I) Se sintetizan óxidos de grafeno con diferentes grados de oxidación y con diferentes métodos de purificación y secado. (II) Una vez sintetizado el OG se optimiza el método para lograr óxido de grafeno reducido, mediante un procedimiento con características controladas, económicamente viable, rápido y limpio en el que se obtenga grafeno en cantidad, con buena calidad estructural y el producto obtenido presente un elevado grado de exfoliación entre las láminas de grafeno. (III) Se caracterizan e identifican los materiales que se obtienen mediante técnicas de análisis y espectroscópicas: ATG/ATD, AE, DRX, FTIR, Raman, RMN-MAS, XPS y técnicas microscópicas TEM y AFM.

## 3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.2.1. Síntesis y caracterización del óxido de grafeno

El químico británico B.C. **Brodie** (1855) fue el primero en sintetizar el OG. Se añadió clorato potásico a una mezcla de grafito con ácido nítrico fumante a 60 °C durante 4 días y se obtuvo un sólido marrón con composición de carbono, hidrógeno y oxígeno que tenía una masa superior al grafito. Brodie comprobó que este material se dispersaba en agua básica o neutra pero no en medio ácido, lo que le llevó a denominarlo ácido grafitico.<sup>81</sup> Años después, en 1898, **Staudenmaier** optimizó el método de síntesis en dos etapas de síntesis: una primera etapa de oxidación del grafito mediante una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico fumante, de tal forma que la acidez de la reacción aumentaba y una segunda etapa de adición del clorato potásico en múltiples alícuotas durante la reacción para posteriormente

centrifugar el material resultante y dispersarlo en HCl para eliminar los iones sulfato.<sup>82</sup> Se obtuvo un compuesto que presentaba una estequiometría diferente a la que años atrás había obtenido Brodie. En el año 1937 **Hoffman** utilizó ácido nítrico concentrado, ácido sulfúrico concentrado y clorato potásico para la síntesis del OG.<sup>83</sup> En 1909, **Charpy** describió la síntesis del óxido en un solo paso en la que el grafito se dispersaba en ácido sulfúrico oxidándose con permanganato potásico a temperatura menor de 45 °C para evitar sobreoxidaciones y pérdidas de carbono como CO<sub>2</sub>. En 1950 **Hummers y Offeman** publicaron un método escalable de síntesis del OG en el que sustituían el HNO<sub>3</sub> fumante por el ácido nítrico concentrado. Posteriormente, en el año 1958, Hummers y Offeman desarrollaron un método comúnmente conocido como “método de Hummers”, en el que se hace reaccionar el grafito con una mezcla de permanganato potásico, nitrato sódico y ácido sulfúrico concentrado y a continuación se trata la mezcla con peróxido de hidrógeno para eliminar las impurezas del permanganato remanente y del dióxido de manganeso.<sup>43</sup> Después de este trabajo pionero los protocolos para aumentar la calidad y el rendimiento en la síntesis del óxido de grafeno no han parado de sucederse.<sup>84-88</sup> El método de Hummers, es el más utilizado para la síntesis de OG porque utiliza oxidantes menos peligrosos que los métodos como el de Hoffman y de Staudenmaier, que aparte de generar los gases NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> generan dióxido de cloro que es un gas tóxico y peligroso. Además, con el método de Hummers la síntesis del OG es más rápida, se desarrolla en unas pocas horas sin necesidad de que transcurra en días, como ocurre en los otros dos métodos, debido a la afinidad del KMnO<sub>4</sub> en oxidar los átomos de carbono en el grafito y a la formación del heptóxido de dimanganeso que es un potente oxidante. No obstante, el OG que se obtiene mediante el método de Hummers presenta impurezas de K, S y Mn. Recientemente, en 2010, Marcano y Tour describieron un método, denominado “método mejorado de Hummers” en el que se sustituye el NaNO<sub>3</sub>, por una mezcla de ácido sulfúrico y fosfórico en diferentes proporciones.<sup>89</sup> Con este método se mejora el rendimiento del OG, la calidad del óxido de grafeno obtenido (menos defectos en el plano basal), se obtiene un OG con un grado de oxidación mayor que el obtenido con el método Hummers y se evita la emisión de gases tóxicos y peligrosos (NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y ClO<sub>2</sub>). Este OG tiene más anillos aromáticos contenidos en el plano basal, es decir posee una estructura más regular. La explicación del mecanismo de esta estructura más regular podría estar basado en la formación de anillos cíclicos

de 5 miembros entre los grupos fosfato del ácido fosfórico y dos dioles vecinos formados sobre el plano basal del grafito. Además, con este método se obtiene un OG más rico en oxígenos (más oxidado) que en todos los métodos anteriores.

A continuación, se describe la preparación de diferentes métodos de OG mediante el método de Hummers convencional y mediante el método mejorado de Hummers.<sup>43,89</sup> Se han modificado las diferentes variables que intervienen en el proceso de síntesis del OG como son: el tiempo de oxidación, la cantidad de oxidante, el método de purificación así como el secado del material, para determinar su influencia en la síntesis y conseguir el objetivo del capítulo. En la figura 3.4 se representan esquemáticamente los diferentes materiales que se han obtenido en función del método de síntesis del OG.

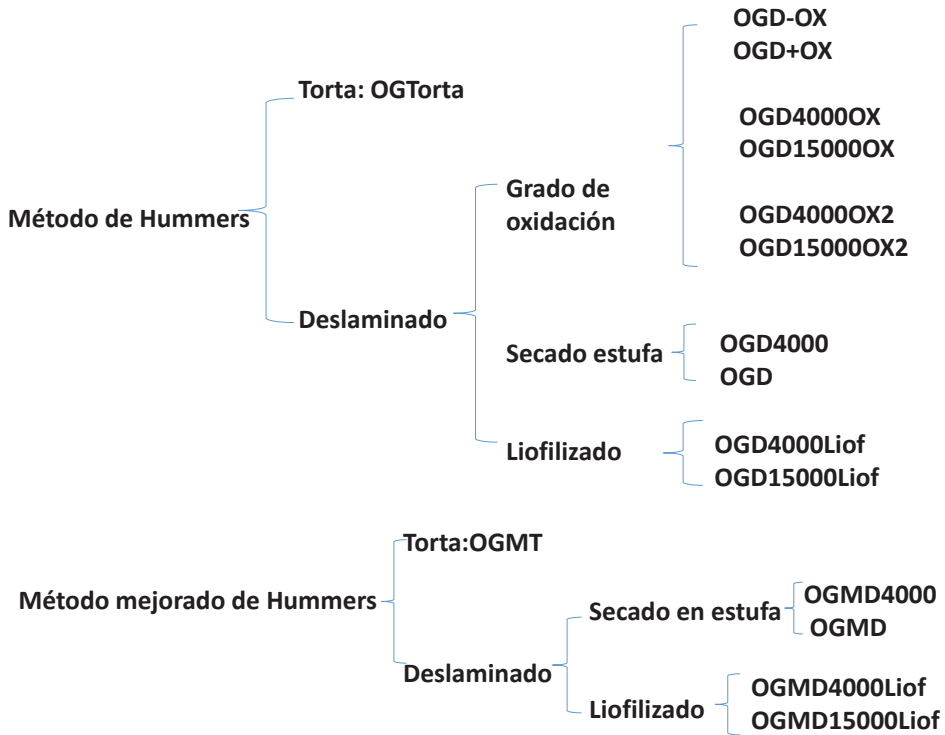
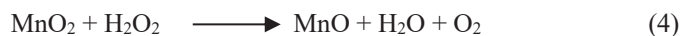
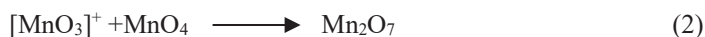
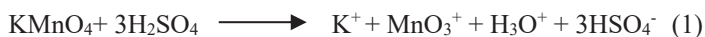


Figura 3.4. Esquema de la síntesis de los diferentes OG preparados mediante el método de Hummers y el método mejorado de Hummers

### 3.2.1.1. Síntesis del óxido de grafeno mediante el método de Hummers

La preparación del OG se ha llevado a cabo mediante el método de Hummers descrito en la literatura.<sup>43</sup> Para ello el grafito se ha tratado con  $\text{KMnO}_4$  (en la relación 1:3 en peso) en ácido sulfúrico concentrado (1:23 v/v) con  $\text{NaNO}_3$  (1:0.5 w/w). En estas condiciones se genera ácido nítrico que junto con el permanganato y la elevada concentración de protones produce la oxidación del grafito, (ecuaciones 1 y 3) y el ácido sulfúrico actúa también intercalándose entre las láminas de grafito, separándolas para favorecer la expansión del grafito, se forma un compuesto de intercalación del grafito (CIG), un sulfato de grafito. El  $\text{KMnO}_4$  y el hep-

tóxido de dimanganeso formado *in situ* (ecuación 2) son oxidantes muy potentes que difunden entre las láminas de sulfato de grafito con la formación de ésteres de manganeso. Este proceso hay que controlarlo con el fin de que la temperatura permanezca por debajo de 5-10 °C para evitar sobreoxidaciones y la formación de CO<sub>2</sub>. Por estas razones, la reacción se ha iniciado a 0 °C (se enfría la mezcla en baño de hielo porque podría resultar explosiva) y se ha completado la reacción a temperatura ambiente. La suspensión se ha mantenido a 35 °C durante 1 hora. La mezcla ha adquirido una coloración marrón verdosa debido a las especies oxidadas del Mn (principalmente el heptóxido de dimanganeso proporciona esta coloración) que se han ido generando. La hidrólisis de los ésteres de manganeso y la solubilización de las especies oxo-manganeso se controla con la adición de agua y con la adición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se reduce el MnO<sub>2</sub> a iones manganeso (II), MnO, (ecuación 4). La formación del MnSO<sub>4</sub> puede ser debida a la reducción del permanganato potásico que se ha quedado sin reaccionar en disolución ácida. Como resultado se obtiene una mezcla marrón, (figura 3.44 de la sección 3.4) que contiene láminas de óxido de grafito y láminas exfoliadas de óxido de grafito junto con material grafitico no oxidado y los restos de los agentes oxidantes que se emplean en la síntesis. Se ha filtrado el material y se ha lavado con HCl para eliminar los iones metálicos, cationes (K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) que queden en la disolución y a continuación se lava con abundante agua destilada hasta pH=7. Estos sucesivos lavados con agua solubilizan las sales generadas (MnSO<sub>4</sub>, KSO<sub>4</sub>) y eliminan el KMnO<sub>4</sub> residual.<sup>90</sup> Una vez se ha lavado el sólido, éste se ha secado en estufa a 60 °C durante 24 horas y se ha obtenido un sólido marrón chocolate en forma de torta que se denomina **OGTorta** y que se ha caracterizado mediante AE y DRX.



Mediante la técnica de AE se ha determinado el contenido en % en peso de carbono, nitrógeno y azufre del **OGTorta** que se muestra en la tabla 3.1. El contenido en O no se ha



podido determinar en el ITQ debido a que el equipo no está habilitado para ello. La cuantificación del carbono nos ha ayudado a interpretar el grado de oxidación del OG sintetizado. Como se observa en la tabla 3.1, el contenido de carbono en el **OGTorta** es menor que en el grafito, como consecuencia de los grupos oxigenados que se han introducido durante la oxidación mediante el método de Hummers. En la composición del **OGTorta** se identifican bajos porcentajes de N y de S, que se atribuyen a la presencia de nitratos y sulfatos ( $K_2SO_4$ ,  $MnSO_4$ ), que se introducen en el procedimiento de síntesis y quedan retenidos en el material.<sup>91</sup>

Tabla 3.1. Datos de análisis elemental del grafito comercial y del **OGTorta**

| Muestra                    | % C  | % N  | %S  | % H |
|----------------------------|------|------|-----|-----|
| Grafito (polvo 20 $\mu$ m) | 99.6 | 0    | 0   | 0   |
| <b>OGTorta</b>             | 47.4 | 0.07 | 1.2 | 0.1 |

Se ha cuantificado mediante la técnica de análisis de ICP el contenido de Mn presente en el **OGTorta** en dos muestras. Se comprueba cierta heterogeneidad en las muestras y se obtiene un contenido en Mn de 149 y de 461 ppm. La técnica de FRX confirma la baja presencia de Mn en las muestras, con la aparición de una banda a 6 KeV que corresponde a la  $\alpha$  del Mn y a 6.75 KeV correspondiente a la  $K\beta$  del Mn.

En la figura 3.5 se observan los difractogramas del grafito y del **OGTorta**. En el difractograma del grafito comercial, se observa un pico estrecho muy intenso y bien definido a  $2\theta = 26.45^\circ$  que se asigna al plano con orientación (002) del grafito y corresponde a una distancia interlaminar de  $d = 3.36 \text{ \AA}$ . Este pico a  $26.45^\circ$  se asigna a las láminas altamente organizadas de grafito con estructura cristalina. En el difractograma del **OGTorta** representado en la figura 3.5 (a) aparece un pico nuevo a  $2\theta = 11.5^\circ$  que se asigna al plano (001) del material y que corresponde a una distancia interlaminar de  $d = 7.64 \text{ \AA}$ . La larga separación entre las láminas se correlaciona con el grado de oxidación alcanzado en las muestras de OG y la

anchura de este pico es el resultado de un empaquetamiento de las láminas de OG menos ordenado que en el grafito, se dice que las láminas son empaquetadas turbostáticamente. En función del grado de desorden de las láminas con los grupos funcionales introducidos entre las láminas, el pico correspondiente al plano (001) aparece más o menos ancho.<sup>92</sup> En el **OGTorta** se puede observar desplazamientos del pico  $2\theta=$  desde  $8-12^\circ$  en los que la distancia interlamina del **OGTorta** puede oscilar entre  $6.5-10 \text{ \AA}$  según la cantidad de moléculas de agua y de grupos funcionales oxigenados introducidos entre las láminas, concretamente los grupos epóxido e hidroxilos de acuerdo con la estructura del OG.<sup>91,93,94</sup> La ausencia del pico (002) a la posición de  $2\theta= 26.45^\circ$  en el difractograma (a) del **OGTorta** es indicativo del grado de oxidación del OG, cuando no aparece indica la completa oxidación del grafito.<sup>91</sup>

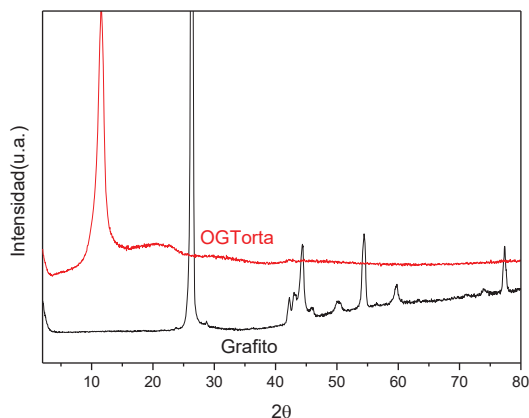


Figura 3.5. Difractogramas del grafito comercial y del **OGTorta**

Recientemente, se han descrito diversas variables con el fin de optimizar el método de síntesis del OG y alcanzar un mayor grado de oxidación y deslaminación del OG.<sup>95,88,96, 97</sup> Para optimizar el método de síntesis del **OGTorta**, en nuestro caso se estudia la influencia de las siguientes variables en las propiedades finales del OG, tales como: a) influencia del

grado de deslaminación, b) influencia del grado de oxidación, c) influencia del proceso de secado.

*a) Influencia del grado de deslaminación.*

Con el objetivo de sintetizar el OG más deslaminado que el **OGTorta**, se ha modificado la metodología de síntesis del OG en la etapa de purificación del material, mediante el lavado por centrifugado que es un proceso más rápido que el filtrado convencional en forma de torta y que nos va a proporcionar dispersiones más estables y fácilmente reducibles a grafeno. El procedimiento que se ha seguido es el siguiente: una vez se ha lavado el OG con HCl se lava con agua destilada hasta pH=7 mediante centrifugación a 15000 rpm durante 15 minutos (3 veces) y a continuación se dispersa el material obtenido en agua y se sonica durante 30 minutos en ultrasonidos de varilla (Sonics vibracell). Tras sonicar el OG se centrifuga el material, en una primera centrifugación a 4000 rpm durante 4 horas, se precipitan las láminas menos exfoliadas del OG, se aíslan y se secan en estufa a 60 °C durante 24 horas, este material se denomina **OGD4000**. A continuación se centrifuga el sobrenadante a 15000 rpm durante 1 hora, se separan las láminas más exfoliadas, se secan en estufa a 60 °C y el sólido resultante se denomina **OGD**. El sobrenadante del **OGD** proporciona dispersiones estables en agua y las láminas más deslaminadas de OG, este material se presenta en suspensión acuosa. En estas dispersiones se pueden encontrar monoláminas o paquetes de pocas láminas de OG pero el principal inconveniente que presentan estas dispersiones es que se obtienen en una concentración muy baja ( $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ). En la figura 3.6 se observa a simple vista la morfología laminar del **OGD** que se ha obtenido tras centrifugarlo y secarlo.



*Figura 3.6. Imagen de las láminas de OGD que se obtienen tras centrifugar.*

Los materiales deslaminados que se han obtenido se caracterizan mediante AE, (tabla 3.2), y se observa que el contenido en carbono es el mismo en las dos fracciones obtenidas tanto a 4000 rpm como a 15000 rpm (**OGD 4000 y OGD**) y a su vez, el mismo que el que se ha obtenido en el **OGTorta**. En todos los casos el resultado de AE indica un contenido en carbono entre un 47-48 %C, resultado que sugiere que el grado de oxidación alcanzado en los tres materiales es el mismo independientemente del grado de dispersión del OG.

Tabla 3.2. AE del **OGTorta** y del **OGD**

| Muestra        | % C  | % N   | %S    | % H |
|----------------|------|-------|-------|-----|
| <b>OGTorta</b> | 47.4 | 0.069 | 1.2   | 0.1 |
| <b>OGD</b>     | 48.2 | 0.06  | 1.6-2 | 2.2 |

Los resultados de los difractogramas que se obtienen de las dos fracciones centrifugadas a 4000 y 15000 rpm, son similares al difractograma del **OGTorta**, no se observa ningún desplazamiento de picos ni ningún pico adicional, como se observa en la figura 3.7.

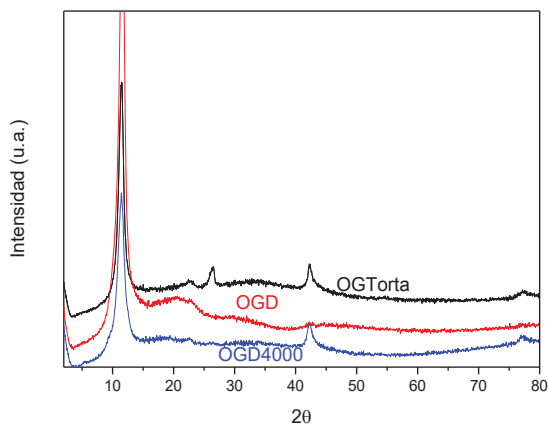


Figura 3.7. Difractogramas de los materiales **OGTorta**, **OGD** y **OGD4000**

*b) Influencia del grado de oxidación*

Con el fin de obtener materiales **OGD** de distinto grado de oxidación, se han investigado diferentes estrategias: (i) modificación del tiempo de reacción en la síntesis del **OGD**, (ii) incremento de la cantidad de oxidante añadida ( $\text{KMnO}_4$ ) y (iii) oxidación mediante dos etapas.

En una primera estrategia, (i), se ha variado el tiempo de reacción de 1 hora a 30 minutos a  $35\text{ }^\circ\text{C}$  de la mezcla de grafito,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  y se ha obtenido el óxido de grafito que se denomina: OG menos oxidado, **OGD-OX**. En otro ensayo se ha mantenido la disolución a  $35\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas y 30 minutos para proporcionar el material que se denomina OG más oxidado, **OGD+OX**.

Los resultados de AE que se obtienen en ambos materiales, indican que apenas hay diferencias de composición química frente a los análisis del **OGD**. El contenido de carbono en peso en la muestra **OGD-OX** es de un 46 % y en **OGD+OX** es de un 49 %, diferencias no significativas con respecto al **OGD** que presenta un contenido en carbono de 47-48 % en peso, el resto de componentes se mantiene. Estos resultados son coherentes con los que se obtienen mediante la caracterización de los materiales por DRX, figura 3.8. El difractograma de la muestra **OGD+OX** es similar al del **OGD**, en cambio en la muestra **OGD-OX** muestra un ligero desplazamiento del pico a  $2\theta=12.57^\circ$  frente a la posición en el **OGD**, que aparece a  $2\theta=11.72^\circ$ . Este ligero desplazamiento puede ser debido a que presente menos cantidad de agua adsorbida entre las láminas de **OGD** o también se puede atribuir a un menor grado de oxidación de este **OGD** y por ello se observa además en el difractograma la presencia del pico a  $2\theta=42.5^\circ$  más intenso y definido que en el **OGD**, indicativo del grafito remanente sin oxidar.<sup>88,95</sup>

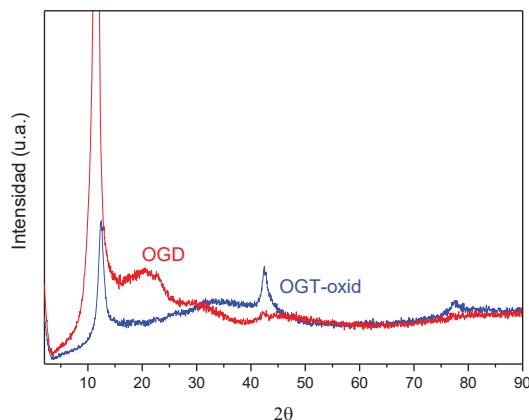


Figura 3.8. Diffractogramas del **OGD** y **OGD-OX**

La siguiente estrategia (ii) que se ha investigado ha sido aumentar la cantidad de oxidante añadido. Para ello se sintetizó una muestra con más cantidad de  $\text{KMnO}_4$ , 1.5 veces más que en el método convencional de Hummers (2 g grafito-9.5g  $\text{KMnO}_4$ ) y se ha seguido todo el procedimiento de síntesis análogo al **OGD**. Se han obtenido los materiales que se denominan **OGD4000OX**, **OGD15000OX**, y que se han caracterizado mediante AE y DRX.

Los resultados de AE de estas muestras proporcionan una composición de carbono en peso de un 43 % frente a un 48 % que se obtiene en el **OGD**. Estos resultados sugieren un ligero incremento en el grado de oxidación del **OGD** mediante esta variación, no obstante la cantidad de oxidante añadida no es proporcional al grado de oxidación del material obtenido.

Otra estrategia (iii) que se ha utilizado para modificar el grado de oxidación del material consiste en sintetizar el **OGD** en dos pasos. Para ello el **OGD** que se obtiene a 4000 rpm (**OGD4000**) se ha sometido a un segundo procedimiento de oxidación similar al método de Hummers y al material resultante se le denomina **OGD4000OX2**, **OGD15000OX2**.<sup>95,98</sup> Se han caracterizado los materiales mediante AE y los resultados que se han obtenido no indican ningún cambio significativo en la composición del OG sintetizado, es decir, se sigue manteniendo un contenido en carbono del 48 % en peso similar al que se obtiene en la síntesis

del **OGD**. Los difractogramas de los materiales son similares a los difractogramas del **OGD**. Por tanto, esta estrategia en dos etapas no es viable.

*c) Influencia del método de secado. Liofilización*

Tras centrifugar el material a 4000 rpm y a 15000 rpm, en los procedimientos que se han visto hasta ahora, se seca el **OGD** en la estufa a 60 °C aproximadamente unas 24-48 horas. En este apartado, se ha investigado la variable de secado del OG mediante el proceso de liofilización, en el que primero se congela la muestra a -80 °C y luego se liofiliza durante 24 horas. Los materiales que se han obtenido se denominan **OGD4000Liof**, **OGD15000Liof**. Estos materiales liofilizados presentan un aspecto muy esponjoso y ocupan mucho volumen. Se han caracterizado los materiales liofilizados mediante las técnicas habituales.

Los resultados de AE se muestran un contenido en carbono del 46 % en peso en el **OGD15000Liof**. El grado de oxidación es prácticamente el mismo que en el **OGD** (47-48 %C) secado en estufa. Tal y como cabría esperar el método de secado no afecta al grado de oxidación del OG. El difractograma de **OGD15000Liof**, figura 3.9, muestra únicamente un ligero desplazamiento a ángulo más bajo del pico asociado al plano (001) a  $2\theta=10.79^\circ$  frente al **OGD** en el que el pico está centrado en  $2\theta=11.57^\circ$ , este desplazamiento puede ser debido a un mayor número de moléculas de agua en la muestra. Por lo tanto, el método de liofilización presenta los mismos resultados que el secado convencional en estufa a 60 °C y no se considera viable económicamente.

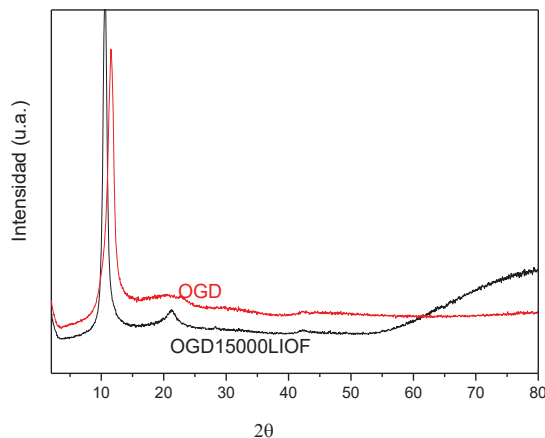


Figura 3.9. Diffractogramas del **OGD** y del **OGD15000LIOF**

Llegados a este punto, de entre los diferentes OG que se han sintetizado en esta primera parte del capítulo, el material que se ha elegido como óptimo para futuras aplicaciones (modificación química, térmica, inmovilización, etc.) es el **OGD**. Este material se ha caracterizado más exhaustivamente con técnicas adicionales, tal como se describe a continuación.

Las pérdidas en peso del **OGD** mediante análisis termogravimétrico y análisis termogravimétrico diferencial (ATG/ATD) en aire desde 50 °C hasta 800 °C se muestran en la figura 3.10. En el **OGD** se pueden distinguir tres pérdidas de peso que se describen a continuación: (I)- Una primera pérdida de peso gradual desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 150 °C que se corresponde aproximadamente a un intervalo del 9-12% de la masa total del OG. Esta pérdida se asigna a la evaporación de las moléculas de agua de hidratación presentes en el **OGD**. Una segunda pérdida (II) a la temperatura entre 150-400 °C donde se observa una gran pérdida de peso que representa entre un 32-40 % del total de la masa de **OGD** y que se asigna a la pérdida de la mayoría de los grupos funcionales oxigenados presentes en el **OGD**. Esta descomposición térmica va acompañada de una vigorosa eliminación



de gases CO y CO<sub>2</sub>, de agua y de una expansión térmica del material, por ello a este intervalo de temperatura se le denomina también región de exfoliación.<sup>99</sup> McAllister y col. destacaron que el producto mayoritario de esta descomposición es el gas CO<sub>2</sub>.<sup>61,100</sup> Por último se observa una tercera región (III) en torno a 450-620 °C que representa aproximadamente una pérdida del 42-50 % en peso de la masa total del **OGD**, donde se produce la pirólisis total del **OGD**, la desorción de los grupos funcionales oxigenados más estables y la combustión del carbono en aire. Si el ATG del OG se realiza en atmósfera de N<sub>2</sub>, los resultados de las muestras no muestran esta última región, como cabría esperar ya que no hay atmósfera oxidante. Si se compara el comportamiento térmico del **OGD** con el del grafito en N<sub>2</sub>, este último prácticamente aparece inalterado sin pérdida de masa durante el calentamiento de la muestra hasta aproximadamente 550 °C, la masa residual del grafito que queda después del calentamiento es prácticamente del 99% lo cual confirma que el grafito no contiene grupos funcionales que eliminar que podrían formar gases tales como CO y CO<sub>2</sub> como resultado del calentamiento. Los resultados del ATG del **OGTorta** y del **OGD15000Liof** son similares a los obtenidos en el **OGD**.

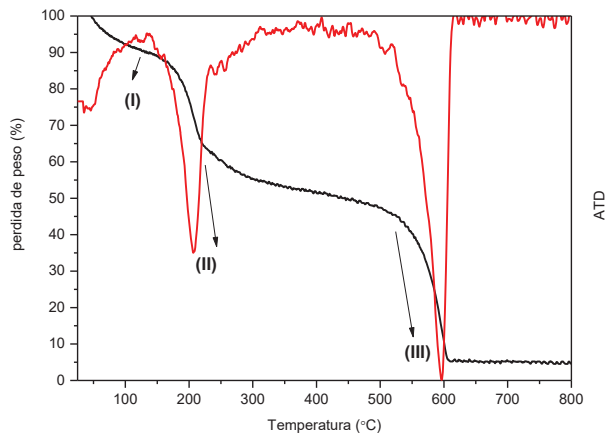


Figura 310. ATG y ATD del **OGD** adquirido desde 50 hasta 800 °C en aire.

La interpretación de los espectros de las bandas de absorción del **OGD** en el infrarrojo, está influenciada por el solapamiento de muchas bandas debido a interacciones inter- o intramoleculares de los grupos funcionales presentes. El método de preparación de la muestra para la medida de FTIR, consiste en la molturación de KBr con el **OGD**, para proporcionar una pastilla negra heterogénea, lo cual se traduce en unas bandas menos definidas y más anchas de lo habitual, en las que se pueden solapar las vibraciones de varios grupos funcionales próximos. A través de la espectroscopía infrarroja es posible confirmar cualitativamente la presencia de los grupos funcionales oxigenados en el OG que nos indican la oxidación del grafito a OG. Si se observa la figura 3.11, en el espectro FTIR del grafito se ven dos bandas: una banda de vibración de estiramiento (*stretching*) a  $3430\text{ cm}^{-1}$  asociada a los grupos hidroxilos (-OH) y otra banda a  $1610\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a las moléculas de agua adsorbidas y a las vibraciones de los enlaces aromáticos C=C con hibridación  $sp^2$ .<sup>101</sup> El espectro del OG puede ser dividido principalmente en tres regiones características, una primera región (I) donde aparece una banda ancha entre  $3600\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ , una segunda zona (II) donde se observan dos bandas de absorción a  $1723$  y  $1619\text{ cm}^{-1}$  en el medio del espectro y la última zona (III) en la que aparecen una serie de señales que comprenden la denominada zona de “la huella dactilar”.<sup>102</sup> A continuación, se describen las tres regiones del FTIR del **OGD**. En la primera zona del FTIR (I) se observa una banda ancha entre  $3600\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ , centrada a  $3424\text{ cm}^{-1}$  que denota la vibración de estiramiento del grupo -OH (de los grupos alcoholes terciarios y de las moléculas de agua presentes en el OGD).<sup>103</sup> En el medio del espectro (II) se observan dos bandas cuya posición puede verse ligeramente desplazada en función de la muestra de OG. Una primera banda a  $1700\text{-}1733\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración de estiramiento C=O de los grupos carboxilos y carbonilos, respectivamente, presentes en los bordes de las láminas del **OGD**, en función del grado de exfoliación del **OGD** esta banda se pueden desplazar y se pueden distinguir la vibración C=O de los grupos carbonilos y la vibración C=O de los grupos carboxilos, en muestras con un alto grado de exfoliación, aparece la vibración C=O de las cetonas *ca.*  $1750\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ , y la de los ácidos carboxílicos *ca.*  $1600\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ .<sup>104</sup> La segunda banda que aparece en esta región del espectro, se puede situar entre  $1612\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  y se asigna a las vibraciones  $\sigma$  de las moléculas de agua presentes en la estructura del **OGD** y a la vibración de los enlaces aromáticos C=C, la posición de esta banda aparece

desplazada respecto al FTIR del grafito. Este desplazamiento parece ser debido al enlace de los grupos funcionales oxigenados con los anillos aromáticos después de la oxidación.<sup>105</sup> Por último, la asignación de las bandas en la zona de la huella dactilar (III) del FTIR del **OGD** es complicada, como se ha comentado anteriormente debido al solapamiento de las bandas de diferentes grupos funcionales que se puede producir. Se distingue una banda a  $1062\text{ cm}^{-1}$  que se asocia a la vibración C-O-C de los grupos epóxido (-O-) en el **OGD**, una banda a  $1384\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración *bending* de los enlaces (C-O-H) de los alcoholes terciarios y una banda a  $1270\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de los enlaces (C-O-H) fenólica.<sup>106,107</sup> Adicionalmente, se pueden observar en el FTIR del **OGD**, las bandas a  $2908/2845\text{ cm}^{-1}$  que se asocian a la vibración de los grupos metileno que indican la existencia de los grupos  $\text{CH}_2/\text{CH}$  en el **OGD**. En contraste con el FTIR del grafito, en el FTIR del **OGD** aparecen bandas nuevas que se asignan a las vibraciones de los nuevos grupos funcionales oxigenados introducidos. El estudio de los espectros de infrarrojo sirve para confirmar que aunque no es posible la cuantificación de los grupos funcionales, efectivamente el **OGD** presenta diferentes grupos funcionales oxigenados en su composición, tales como grupos epóxido, hidroxilo, cetónico, carbonilo, carboxilo y las vibraciones asignadas a la presencia de C con hibridación  $\text{sp}^2$ . En los espectros FTIR del **OGTorta** y de los demás **OGDLiof** se observan los mismos resultados que en el **OGD**.

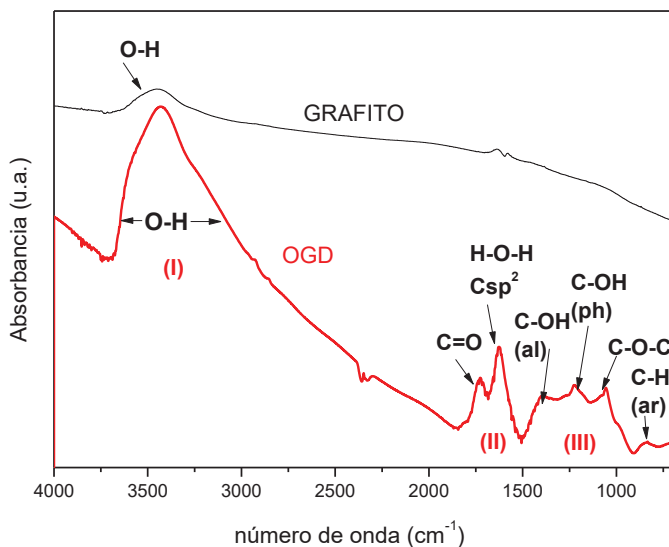


Figura 3.11. Espectros FTIR del grafito y de **OGD**.

Se ha caracterizado el **OGD** mediante espectroscopia Raman. El espectro Raman se ha medido a la longitud de onda de excitación de 514 nm. Las muestras son depositadas en polvo y sin disolvente sobre portas de silicio. Esta técnica nos da información estructural y electrónica sobre las muestras. En el espectro Raman de los materiales gráfiticos se observan dos picos de primer orden que se asignan a las vibraciones de los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  (banda D y G) y el sobretono del pico D que se denomina 2D. En la figura 3.12 se compara el espectro Raman del **OGD** con el del grafito. Se observa en el espectro Raman del grafito una banda intensa a  $1575\text{ cm}^{-1}$ , que se denomina banda G, una banda débil a  $1349\text{ cm}^{-1}$ , que se denomina banda D y una banda a desplazamiento de  $2717\text{ cm}^{-1}$  o banda 2D.<sup>108</sup> La banda G está relacionada con la vibración de los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  en los anillos aromáticos y la banda D que está asociada al grado de distorsión o desorden en la estructura, está relacionada con los defectos.<sup>109</sup> La banda D solo es activa en presencia de defectos mientras que la banda 2D es activa incluso en ausencia de defectos. La magnitud

de la intensidad de la banda D con respecto a la G es un indicador de la cantidad de desorden estructural que presenta una muestra gráfitica.<sup>110</sup> Otro indicador en el espectro Raman, es la definición de la banda 2D, dicha banda se ensancha y pierde intensidad con el aumento del desorden estructural. La banda 2D también está relacionada con el número de láminas de grafeno (N) y las interacciones entre ellas y permite estimar el número de capas de que consta una lámina de grafeno.<sup>111</sup> Las bandas D y G sufren cambios de desplazamientos por la amorfización del grafito a carbón amorfo, el cual contiene una cierta fracción de carbono con hibridación  $sp^3$ .

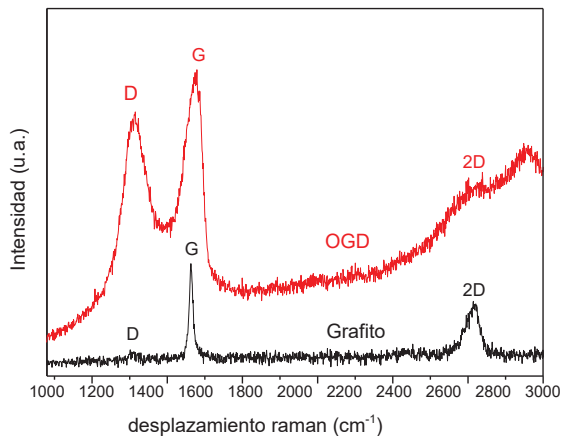


Figura 3.12. Espectros Raman del grafito y del OGD

Tras la oxidación del grafito, en el espectro Raman del **OGD** se observan en la figura 3.12, dos bandas anchas e intensas: una banda G a  $1605\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la vibración de los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  en los anillos aromáticos y que aparece desplazada por la introducción de los grupos funcionales oxigenados en el grafito, y una banda D de alta intensidad, a  $1346\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada con los defectos y con la vibración de los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$ , frecuentemente se utiliza como medida del grado de desorden introducido por los grupos funcionales oxigenados en el **OGD**. La banda D solo es

activa en presencia de defectos.<sup>109</sup> En el **OGD** la banda G sufre un ligero desplazamiento y se sitúa a  $1605\text{ cm}^{-1}$  frente a la del grafito ( $1575\text{ cm}^{-1}$ ). Este desplazamiento de la banda G en el **OGD** respecto a al grafito ha sido objeto de varios estudios y la interpretación más aceptada parece ser que este desplazamiento es debido a la amorfización del grafito que ocurre durante su oxidación, se debe a la presencia de determinados dobles enlaces más cortos que resuenan a más altas frecuencias que en la banda G en el grafito.<sup>112</sup> La banda 2D en el **OGD** aparece muy débil, y es preciso realizar una cuidadosa adquisición de la medida para poder observar bien dicha banda y evitar la fluorescencia y el ruido de la medida. La banda 2D en el espectro del **OGD** es más baja en intensidad y ancha que la banda G, lo que sugiere la presencia de varias láminas de grafito. Con la intensidad de las bandas D y G se puede también calcular el tamaño medio de cristal, ( $L_a$ ) nm, utilizando la ecuación (5), donde  $\lambda_{\text{LASER}}$  es la longitud de onda en nm del láser empleado,  $I_G$ ,  $I_D$  son las intensidades de las bandas D y G, respectivamente.<sup>113</sup>

$$L_a = 2.4 \times 10^{10} \times \lambda_{\text{LASER}} \times (I_G/I_D) \quad (5)$$

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) permite conocer el entorno que rodea a cada uno de los elementos mediante la deconvolución del pico experimental en diferentes componentes, con una anchura de banda estrecha y con una posición de energía de enlace determinada. El espectro XPS del **OGD** muestra dos regiones, la del C1s y la del O1s. En la figura 3.13, se muestra la región C1s del espectro de XPS del **OGD** y su deconvolución, que proporciona cuatro componentes bien definidas y que se han asignado según las bases de datos bibliográficos.<sup>114</sup> En orden creciente de energías de enlace, la componente centrada en 284.5 eV se asigna a los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , característica de los óxidos de grafito, mientras que la que aparece a 285.7 eV se corresponde con los átomos de carbono con hibridación  $sp^3$ , que se atribuye a la presencia de carbono amorfo en la estructura del **OGD**.<sup>91</sup> La componente a 286.7 eV se asigna a los átomos de carbono de los grupos alcohol terciarios y epóxido (C-OH, C-O-C), y constituye la componente mayoritaria de esta región, al igual que se describe en la literatura para el XPS del OG preparado mediante el mismo método de síntesis.<sup>74,91,115,116</sup> La componente de mayor energía de enlace se centra en 288.5

eV y se asigna al carbono del grupo carboxilo ( $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ ), aunque no se descarta las contribuciones de los grupos éster y cetónico. Según las bases de datos, la energía de enlace de un carbonilo de un grupo éster se sitúa entre 288.6 y 289.2 eV, y la energía de enlace del carbonilo de un grupo cetónico se encuentra entre 287.7 y 288.1 eV, es decir, en un punto intermedio entre la energía de enlace de un carboxílico y un alcohol/epóxido. Algunos investigadores sitúan esta señal en el intervalo de entre 286.5-287.5 eV, junto con los epóxidos/alcoholes, mientras que otros las centran entre 288.5-289.2 eV, junto con los grupos carboxilos de la región Cs1 del **OGD**, por lo que la asignación de la señal del  $\text{C}=\text{O}$  de los grupos cetónicos es ambigua para el OG, según la literatura.<sup>102,117</sup>

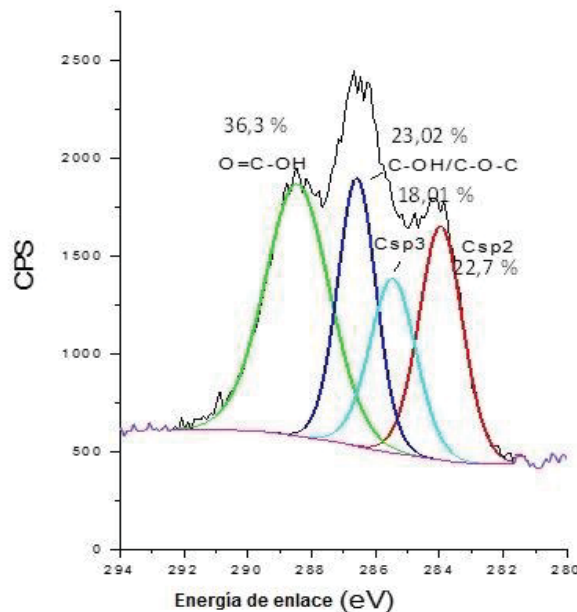


Figura 3.13. Región C1s del espectro de XPS del **OGD**.

La técnica de XPS permite cuantificar el porcentaje atómico de los elementos presentes en la zona más superficial de un material hasta una profundidad de unos pocos nanómetros. La relación atómica C/O calculada para el **OGD** proporciona un valor de 2.02, que es comparable con los resultados de los análisis del **OGD** descritos en la literatura.<sup>118</sup> La

cuantificación porcentual de las componentes deconvolucionadas del OGD respecto del total en la región de C1s del espectro indica que el material contiene un 22.7 % de C con hibridación  $sp^2$ , 18.01 % de C con hibridación  $sp^3$ , un 23.02 % de grupos alcohol/epóxido y un 36.3 % de grupos carboxilos. Sorprendentemente, la intensidad relativa de la señal correspondiente al grupo O=C-OH difiere respecto a los espectros descritos en la literatura para el OG, donde esta señal es minoritaria. La deconvolución de la región O1s del **OGD** permite obtener 3 componentes, una componente a 531 eV que se asigna a los grupos C-OH, otra componente a 532.3 eV de los grupos C-O-C y C=O y una tercera componente a 534.5 eV de los grupos carboxilos -O-C=O. La técnica de XPS nos ha permitido detectar y cuantificar la presencia de los grupos funcionales oxigenados en el **OGD**.

El **OGD** y el **OGTorta** se han identificado mediante la técnica de RMN-MAS (BD) de  $^{13}C$  en estado sólido. Los espectros obtenidos en ambos casos son idénticos ya que esta técnica no identifica las interacciones entre láminas de grafeno. En la figura 3.14, se ilustra el espectro de RMN de  $^{13}C$  desacoplado de  $^1H$  del **OGD**, donde las señales mayoritarias centradas a 130.14, 59.11, 69.25 ppm se asignan a los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  ( $Csp^2$ ), a los grupos epóxido o 1,2-éter (C-O-C) y a los alcoholes terciarios (C-OH), respectivamente.<sup>36,119</sup> Los desplazamientos químicos y la intensidad relativa de estas señales son comparables con los descritos en la literatura para el OG preparado mediante el mismo método de síntesis. No obstante, aunque cabe esperar que la estructura química dependa del método de síntesis, el espectro de RMN del OG sintetizado por el método de Staundenmeier es similar al OG derivado del método de Hummers-Offeman.<sup>120</sup> La señal minoritaria a 166.38 ppm se asigna principalmente a los ácidos carboxílicos, aunque también se ha atribuido a la presencia de ésteres formados por la reacción entre alcoholes terciarios y ácidos carboxílicos situados en la periferia de las láminas y a grupos lactol asociados a anillos de 5 y 6 miembros.



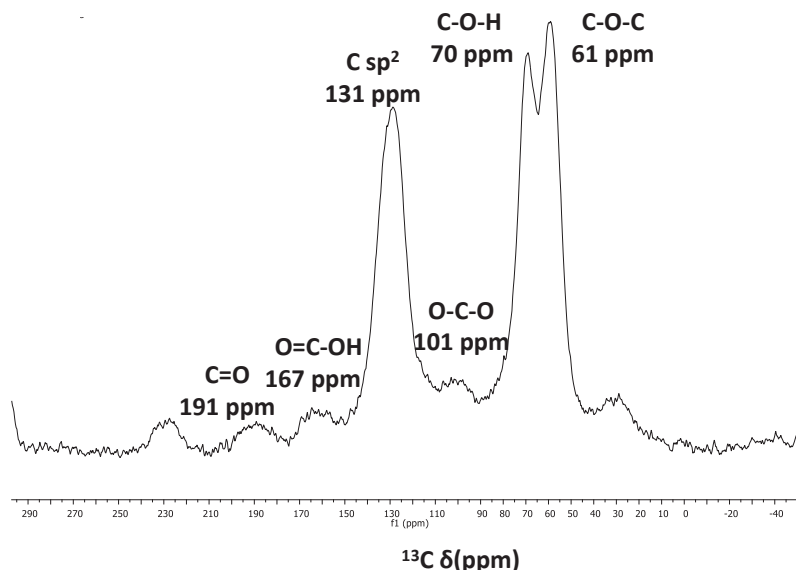


Figura 3.14. RMN-MAS de  $^{13}\text{C}$  (BD) de OGD.

La identificación estructural de RMN de  $^{13}\text{C}$  es coherente con el modelo de Lerf y colaboradores, que incluye los grupos epóxido y alcohol terciario en el plano basal y los grupos carboxilos en los bordes de las láminas. Los estudios de desoxigenación de OG en presencia de KI realizados por los mismos autores indican que el grupo epóxido y el grupo alcohol se encuentran en posiciones consecutivas en la superficie gráfica.<sup>121</sup> El espectro de RMN muestra otras señales minoritarias centradas a 190.97 y 100.82 ppm, que se corresponden con los grupos cetónicos (C=O) y lactol, respectivamente, situados en la periferia de las láminas gráficas y aparece un pico a desplazamiento de 230 ppm que no ha sido asignado.<sup>119</sup>

La cuantificación relativa de las señales, realizada mediante deconvolución del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  con el programa Dmfit, proporciona una relación de grupos oxigenados/C $\text{sp}^2$  de 2.16 que es comparable con la relación C/O de la superficie del OGD determinado mediante XPS.<sup>122,118</sup> No obstante, hemos considerado más realista la cuantificación de las diferentes funcionalidades que alberga el OGD mediante la técnica de

RMN, ya que ésta contempla un volumen considerable de muestra, en comparación con las técnicas de análisis de superficie. Así, la proporción de los grupos funcionales es 60.87 (hidroxilo y epóxido)/2.26 (lactol)/31.62 (átomos de C  $sp^2$ )/2.42 (carboxilo y lactol)/2.84 (carbonilo cetónico) indica una relación de los grupos funcionales mayoritarios (hidroxilo y epóxido *versus* los átomos de C  $sp^2$ ) similar a la descrita en la literatura mediante RMN para el OG obtenido mediante el mismo procedimiento de síntesis, y se obtiene una baja proporción de grupos carboxilos que contrasta con los resultados que se obtienen con el XPS.<sup>119</sup>

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se ha empleado para confirmar la morfología 2D laminar de los OG sintetizados. Los análisis se han realizado depositando las muestras previamente sonicadas sobre una rejilla de Cu recubierta con un film de carbono para medir en TEM. Las imágenes de TEM se adquieren con un equipo Philips CM300 FEG operando a 100kV. En la figura 3.15 (a) se puede observar un apilamiento de las láminas de grafito, con un tamaño de láminas  $< 20 \mu\text{m}$  conforme con la descripción comercial del grafito. En la micrografía del **OGTorta** (figura 3.15 (b)) se observan las láminas con un apilamiento menor que en el grafito y en algunas zonas de la muestra se observa un cierto grado de exfoliación. Se puede observar en la imagen alguna lámina suelta más eliada de **OGTorta**.

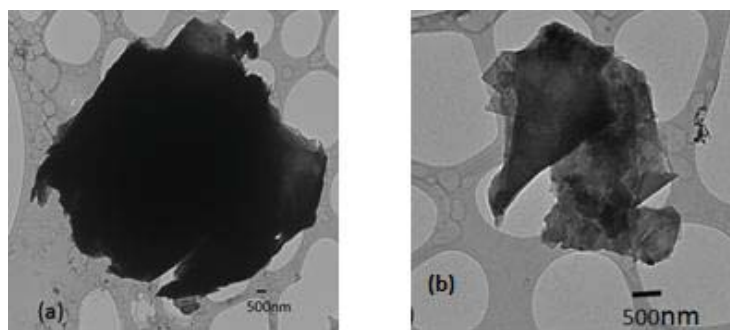
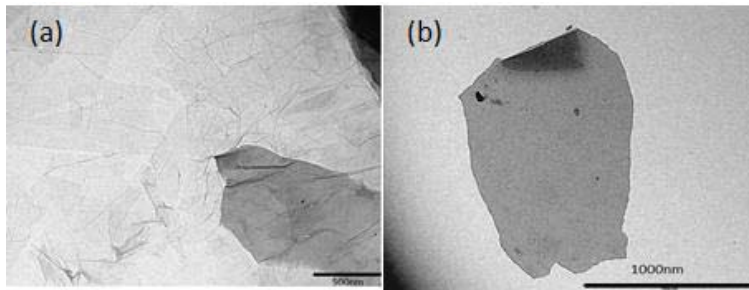


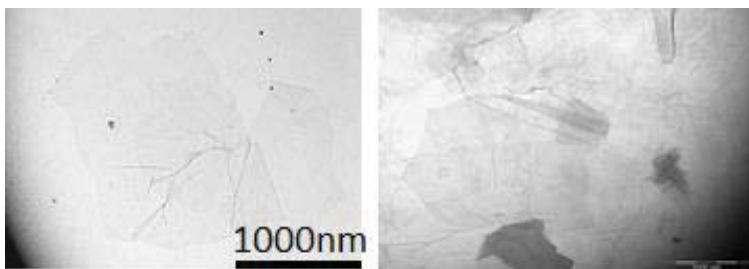
Figura 3.15. Imagen TEM del grafito (a). Imagen TEM del **OGTorta** (b). La escala de referencias para las micrografías (a) y (b) es de 500 nm.

Sin embargo, las imágenes de TEM de las láminas de **OGD** (figura 3.16), muestran que las láminas están mucho más exfoliadas que en el **OGTorta**. Se observan las láminas dispersas, indicando que se trata de dos, tres láminas de **OGD** acompañadas de agregados de muy pocas láminas de **OG**. En la imagen también se observa la morfología arrugada característica de las láminas de **OGD** con los diversos pliegues. Estas láminas de **OGD** presentan tamaño de unos pocos micrómetros, 1-3  $\mu\text{m}$ .



*Figura 3.16. Imágenes TEM del **OGD**. La escala de referencias para las micrografías (a) y (b) es de 500 nm y 1000 nm, respectivamente.*

En la figura 3.17 se ilustran las imágenes de TEM de la fracción más deslaminada del **OGD**, la fracción que ha quedado en suspensión tras la centrifugación a 15000 rpm. En ellas se observan láminas aisladas de **OGD** muy exfoliadas.



*Figura 3.17. Imágenes TEM de la fracción del **OG** en suspensión. La escala de referencias para las micrografías es de 1000 nm.*

Las imágenes de microscopia de fuerza atómica, AFM, del **OGTorta** (figura 3.18) y del **OGD** (figura 3.19), permiten concluir que el **OGTorta** consiste en un agregado de las láminas de OG, en las que no se puede definir perfectamente su espesor. Se intentan buscar zonas donde se aprecian escalones para definir el espesor, pero se observa una superposición de las láminas. En cambio, si se observan las imágenes AFM de las láminas del **OGD**, éstas presentan un espesor de aproximadamente 1-1.1 nm, que nos sugiere la presencia de mono-láminas, o de unas pocas láminas (2-4 láminas) de **OGD**, claramente más exfoliadas que en el **OGTorta**.

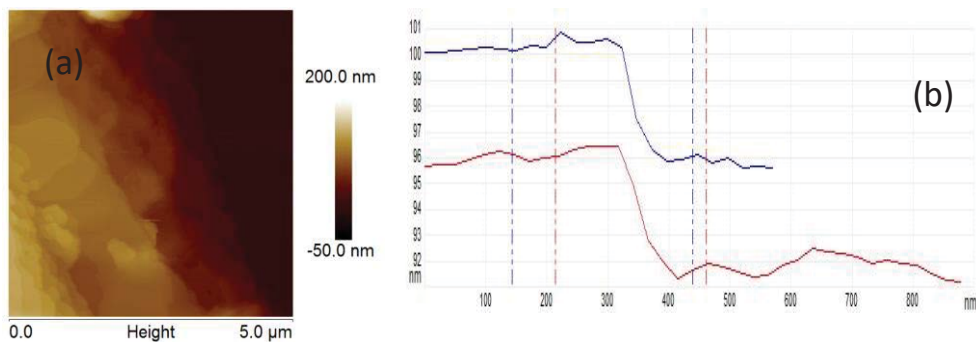


Figura 3.18. Imagen AFM del **OGTorta** (a), altura del perfil de la lámina de **OGTorta** (b).

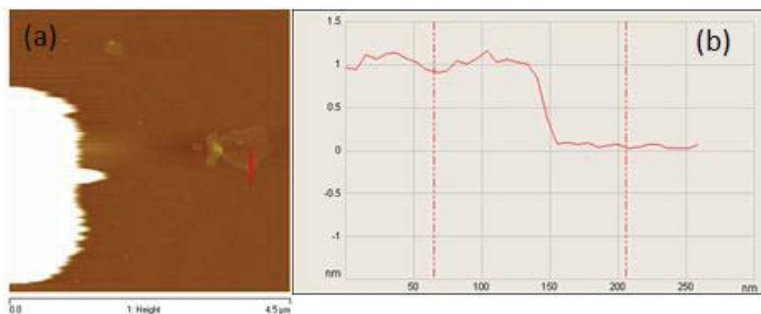


Figura 3.19. Imagen AFM del **OGD** (a), altura del perfil de la lámina de **OGD** (b).

Los resultados que se observan en las imágenes de TEM y AFM del **OGD** nos permiten confirmar que mediante el proceso de centrifugación y separación fraccionada en el proceso de síntesis del OG, se obtiene un OG más deslaminado y con láminas más exfoliadas que el **OGTorta**.

### 3.2.1.2. Síntesis del óxido de grafeno mediante el método mejorado de Hummers

Como ya se ha descrito en la introducción, el método de Hummers involucra la generación de gases tóxicos tales como  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$ . El método mejorado de Hummers descrito por S. Marcano y col., describe el empleo de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  (relación en volumen 9:1), se excluye el nitrato sódico y se añade más cantidad de  $\text{KMnO}_4$  respecto al método convencional de Hummers (1 equivalente en peso de grafito, 6 equivalentes en peso de  $\text{KMnO}_4$ ) a la suspensión de grafito.<sup>89,123</sup> Mediante este método se aumenta el rendimiento del OG, se evita la eliminación de gases tóxicos, se sintetiza un OG con menos defectos en el plano basal y se obtiene un OG más oxidado comparado con el OG sintetizado con el método de Hummers convencional. Este método mejora el proceso de oxidación del grafito a través de la protección *in situ*, de los dioles vecinos mediante la formación de grupos fosfatos cíclicos de 5 miembros que se forman entre el ácido fosfórico y los 2 dioles vecinales del plano basal que se forman en el plano basal del grafito durante la oxidación, evitándose la sobreoxidación a dionas y la consiguiente generación de agujeros.<sup>124</sup>

La preparación del OG se ha llevado a cabo mezclando el grafito con  $\text{KMnO}_4$  (en la relación 1:6 en peso) y a continuación se ha añadido una disolución 9:1  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4$ , se ha enfriado la mezcla en un baño de hielo para posteriormente calentarla a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  manteniéndose esta temperatura y en agitación constante durante 13 horas. La disolución va adquiriendo una coloración morada. Transcurridas 13 horas, la mezcla resultante se ha dejado enfriar a temperatura ambiente y se ha vertido sobre agua helada y se le ha añadido  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%). Una vez enfriada la disolución, ésta se ha tamizado y a continuación la disolución se ha filtrado en placa filtrante. El sólido remanente se ha centrifugado con agua, a continuación con HCl 30% y finalmente se ha centrifugado con 200 mL de etanol. En todos los casos se ha desechado el sobrenadante. El sólido obtenido se ha coagulado con 200 mL de éter y se ha

filtrado en placa porosa durante toda la noche. Se ha recogido el sólido y secado en estufa de 60 °C durante 24 horas para proporcionar el OG mejorado que se denomina **OGMT**. Se ha investigado (i) la variación del grado de oxidación en el **OGMT** y (ii) la variación del grado de deslaminación en el **OGMT** y (iii) la influencia del método de secado en la síntesis del **OGMT**. Para ello, (i) se ha seguido el mismo procedimiento descrito anteriormente pero aumentando el tiempo de oxidación tras la adición del permanganato potásico. Se ha mantenido la mezcla a 50 °C durante 24 horas y se ha obtenido el óxido de grafeno mejorado más oxidado que se denomina **OGMT+OX**.

Los resultados de AE mostrados en la tabla 3.3 indican que se obtiene un contenido en carbono para el **OGMT+OX** de un 33% en peso y en el **OGMT** de un 37%. Estos resultados muestran que con este método se ha aumentado el grado de oxidación del OG frente al método de Hummers convencional en el que los resultados de AE son de un 48% de C. En vista de los resultados de AE se puede concluir que en el método mejorado de Hummers se aumenta ligeramente el grado de oxidación del OG aumentando el tiempo de oxidación de la síntesis. El contenido en nitrógeno que se obtiene en ambos materiales obtenidos mediante el método mejorado de Hummers es nulo a diferencia del contenido que se introduce en el OG mediante la síntesis con el método de Hummers convencional.

*Tabla 3.3 AE del **OGMT+OX** y del **OGMT***

| Muestra                | % C  | % N  | %S    | % H |
|------------------------|------|------|-------|-----|
| <b>OGMT+OX</b> (t=24h) | 33.5 | 0.0  | 2.0   | 0   |
| <b>OGMT</b> (t=13h)    | 37.4 | 0.0  | 2.8   | 0   |
| <b>OGD</b>             | 48.2 | 0.06 | 1.6-2 | 2.2 |

De los dos materiales sintetizados nos centramos en el menos oxidado (**OGMT**), en el cual se necesita menos tiempo de oxidación, lo que implica que es un método más viable que el **OGMT+OX** para las aplicaciones que se requieren de ese material.

Por analogía a la optimización de la síntesis del **OGD** mediante el método de Hummers descritas en la sección anterior, se ha investigado (ii) la influencia del grado de deslaminación del **OGMT** y (iii) la influencia del método de secado del material en la síntesis del **OGMT**.

La deslaminación del **OGMT** se lleva a cabo a partir del material lavado con HCl y con abundante agua hasta obtener pH=7, se ha sonicado la dispersión del OG y a continuación se ha centrifugado a 4000 rpm durante 4 horas, se ha extraído el sobrenadante y el sólido se ha centrifugado a 15000 rpm durante 1 hora. Una vez decantado el material, el sólido se ha secado mediante secado en estufa convencional a 60 °C o mediante liofilización para proporcionar los materiales **OGMD**, **OGMDLiof**, respectivamente.

Los AE de los materiales **OGMD** y **OGMDLiof**, muestran el mismo resultado que en el **OGMT** sintetizados mediante el método mejorado de Hummers, un contenido en carbono del 37% en peso. Teniendo en cuenta el coste económico que implica el proceso de liofilización, se caracteriza más exhaustivamente la muestra de OG sintetizada con el método mejorado de Hummers secada en estufa, **OGMD**.

En el difractograma del **OGMD**, en la figura 3.20, se observa un pico a  $2\theta = 10^\circ$  que corresponde a un espaciado interlaminar de 8.8 Å. El valor del espaciado interlaminar en el **OGMD** es ligeramente superior con respecto al **OGD** (7.7 Å). Este resultado nos sugiere que el aumento del espaciado interlaminar es proporcional al grado de oxidación del material.

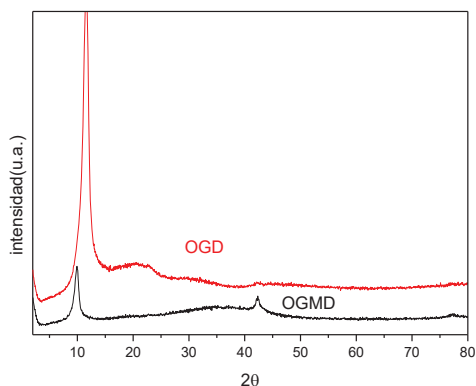


Figura 3.20. Difractogramas- del **OGD** y del **OGMD**.

La caracterización del **OGMD** mediante espectroscopia FTIR y Raman, proporciona los mismos resultados que los obtenidos en el **OGD**, se observan las mismas señales en ambos materiales, como se puede observar esquemáticamente en las figuras 3.21 (a y b), respectivamente.

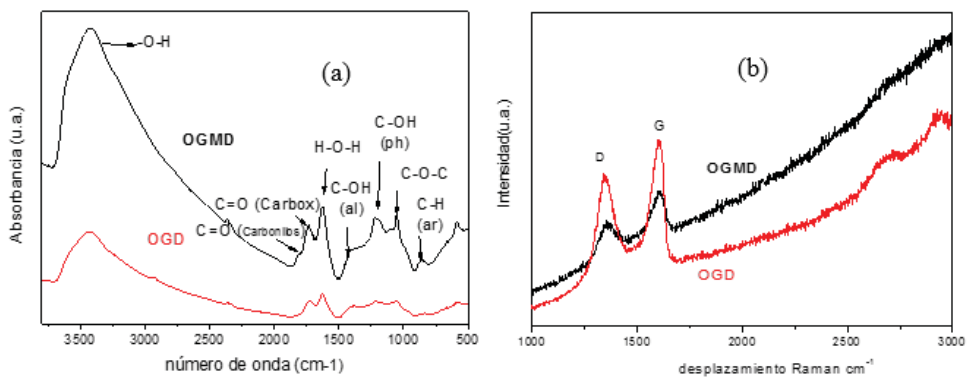


Figura 3.21. Espectros FTIR del **OGMD** y **OGD** (a), espectros Raman del **OGMD** y **OGD** (b).



Las pérdidas en peso mediante las medidas de ATG y ATD del **OGMD** se han registrado en aire de 50 a 800 °C. En la figura 3.22 se ilustra una primera pérdida de peso (I) gradual desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 140 °C que corresponde a un 16 % de la masa total del OG, asignada a la evaporación de las moléculas de agua de hidratación presentes en el OG. Seguidamente se distingue una segunda región (II), en el intervalo de 140-310 °C donde se observa una gran pérdida de peso que representa entre un 40-45 % del total de la masa de OG y que se atribuye a la pérdida de los grupos funcionales oxigenados más termolábiles presentes en el OG, esta descomposición térmica va acompañada de una vigorosa eliminación de gases CO y CO<sub>2</sub>, de agua y de una expansión térmica del material. Por último, se observa una tercera región (III) entre 350-620 °C que representa aproximadamente una pérdida del 42 % en peso de la masa total del OG, donde se produce la pirólisis total del OG. Si se compara con el **OGD** la pérdida de peso (II) es ligeramente superior en el **OGMD**, resultado que sugiere la existencia de un mayor número de grupos oxigenados en el **OGMD**.

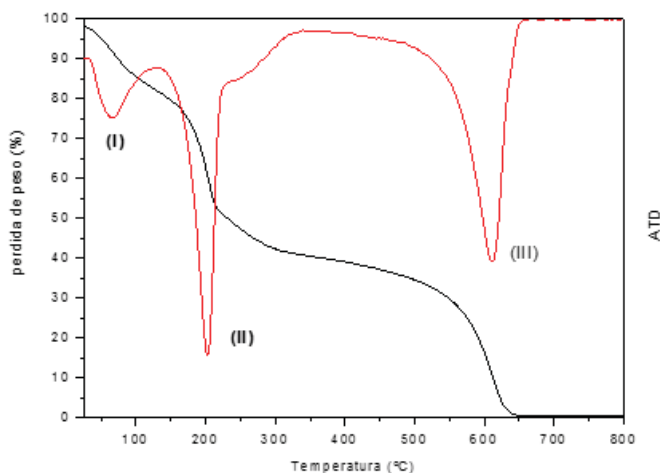


Figura 3.22. ATG y ATD del material **OGMD** adquirido desde 50 a 800 °C en aire.

El espectro RMN-MAS (BD) de  $^{13}\text{C}$  del **OGMD** muestra las señales similares al **OGD**, como se aprecia en la figura 3.23. La cuantificación relativa de las señales, realizada mediante deconvolución del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  con el programa Dmfit, proporciona una relación de grupos oxigenados/ $\text{Csp}^2$  de 3.92, relación superior a la obtenida en el **OGD** (2.16). La proporción de los grupos funcionales es 67.97 (hidroxilo y epóxido)/3.27 (lactol)/20.48 (átomos de C  $\text{sp}^2$ )/ 5.0 (carboxílico y lactol)/ 3.27 (carbonilo cetónico) indica una relación de los grupos funcionales mayoritarios (hidroxilo y epóxido *versus* los átomos de C  $\text{sp}^2$ ). Si se compara esta cuantificación con la obtenida en el espectro RMN del **OGD** se observa como en el **OGMD** la cantidad de grupos epóxido e hidroxilo es superior a la que se obtiene en el **OGD**, resultados que confirman el mayor grado de oxidación del **OGMD**. Si se comparan las intensidades relativas de las señales en ambos espectros, se observa que en el **OGMD** la intensidad de las señales que se asignan a los grupos epóxido (a desplazamiento de 60 ppm), e hidroxilo (70 ppm) es muy superior a la intensidad de la señal asignada a los átomos de carbono con hibridación  $\text{sp}^2$  (130 ppm), lo que nos sugiere un mayor grado de oxidación en el **OGMD**.

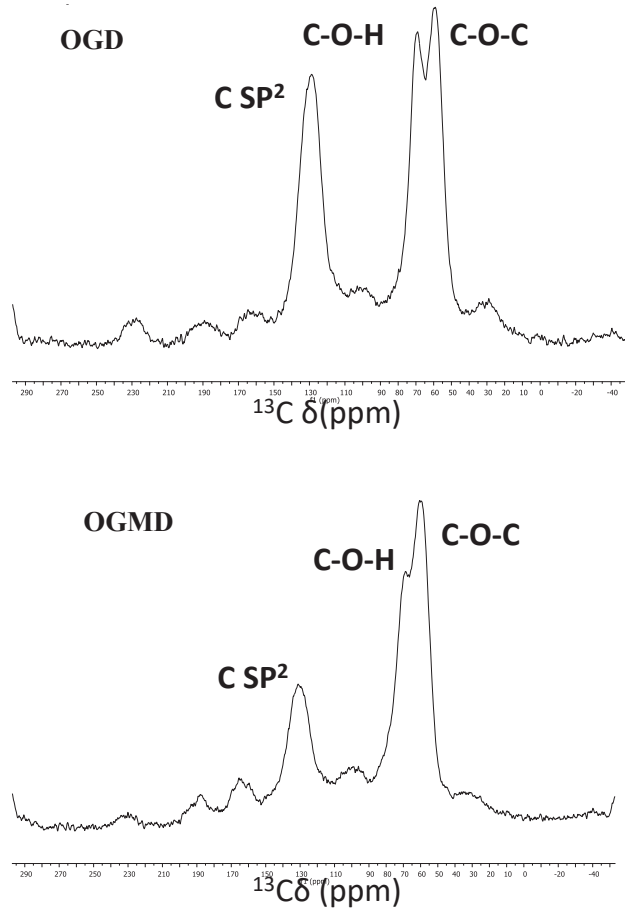


Figura 3.23. Espectros RMN-MAS de  $^{13}\text{C}$  del **OGD**, (arriba) y espectro RMN del **OGMD** (abajo).

Se ha caracterizado el **OGMD** mediante microscopía de TEM y AFM. En las imágenes de microscopía TEM del **OGMD**, (figura 3.24), se observa la morfología laminar del **OG**, y se trata de láminas muy exfoliadas. Se podría hablar de monoláminas o de 2-4 láminas de **OGMD** agregadas con una longitud de unos pocos micrómetros.

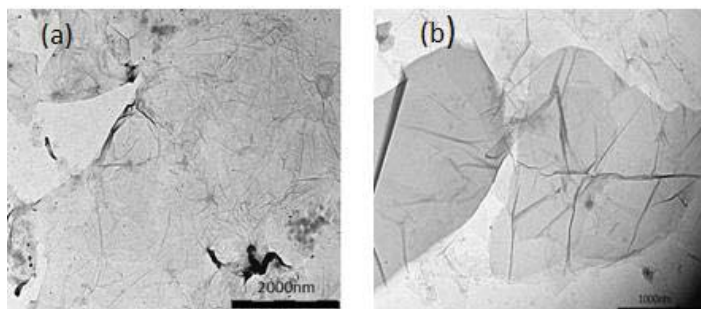


Figura 3.24. Imagen TEM del **OGMD**. La escala de referencias para las micrografías (a) y (b) es de 2000 y de 1000 nm, respectivamente.

El análisis de AFM del **OGMD** indica que el espesor de las láminas del **OGMD** se encuentra entre 0.3-0.5nm (figura 3.25). Se confirma el resultado observado en las imágenes de TEM y se puede hablar de monoláminas, 2-4 láminas de **OGMD**.

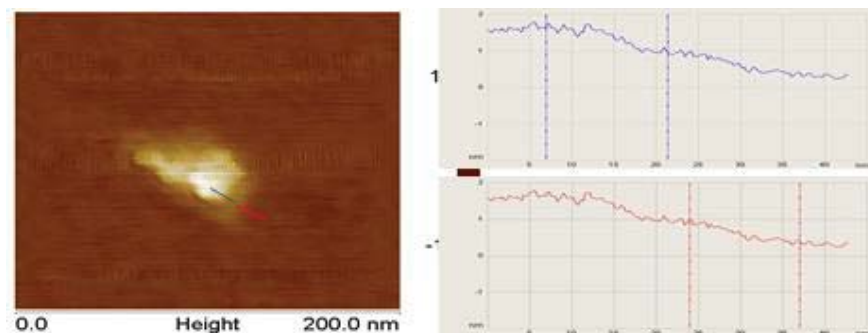


Figura 3.25 Imagen AFM de láminas de **OGMD** (izquierda), perfil de las láminas de **OGMD** (derecha).

Mediante la técnica de XPS se cuantifica la relación atómica C/O en el **OGMD** y que resulta en un valor de 1.26. Por lo tanto, mediante este método de síntesis, se obtiene un

OG más oxidado que el **OGD** que presenta un valor de  $C/O = 2.02$ . La cuantificación porcentual de las componentes deconvolucionadas del **OGMD**, figura 3.26, respecto del total en la región de C 1s del espectro indica que el material contiene un 12.2 % de C con hibridación  $sp^2$  (con una energía de enlace a 284.7 eV), un 33.87 % de C con hibridación  $sp^3$  (una energía de enlace de 287.4 eV que se asigna al carbono de los grupos C-O-H y C-O-C), un 34.06 % de grupos carboxilos (con una energía de enlace de 289.5 eV) y una cuarta componente con una energía de enlace de 292 eV, a la que se le asigna un 19.93% de C.<sup>118</sup> No se ha hecho asignación del C=O del grupo cetónico ya que como se ha comentado anteriormente, la asignación es ambigua.

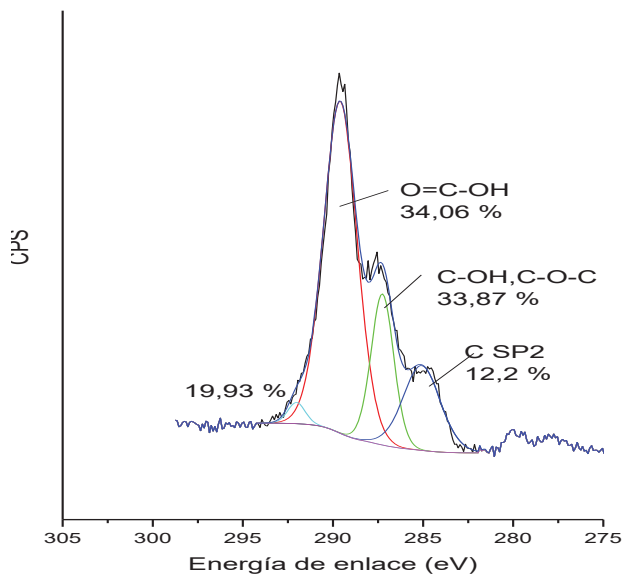


Figura 3.26. Región C1s del espectro de XPS del **OGMD**.

Wilson, Rourke y col. han descrito que en la estructura del OG el grado de funcionalización es muy heterogéneo y que existen regiones aisladas gráficas y regiones desorde-

nadas, amorfas junto con pequeñas zonas más oxidadas de Debris.<sup>125</sup> Estos pequeños fragmentos altamente oxidados ( $C_{19}H_{35}O_6$  y  $C_{18}H_{33}O_9$ ) también identificados en los nanotubos de carbonos, actúan como surfactantes estabilizando las suspensiones acuosas del **OGMD**. Para eliminar estos pequeños fragmentos más oxidados y que están unidos no covalentemente a las láminas de OG, se sigue el procedimiento descrito por los autores, en el que se lava el OG mediante tratamiento básico, con NaOH.<sup>126</sup> El material que se ha obtenido tras el lavado se denomina **OGMDLav** y se ha caracterizado mediante XPS y Raman. La cuantificación porcentual de las componentes deconvolucionadas del **OGMDLav** respecto del total en la región de C1s del espectro indica que el material contiene un 45.1 % de C con hibridación  $sp^2$  (con una energía de enlace a 284.7 eV), un 36.26 % de C con hibridación  $sp^3$  (una energía de enlace de 287.4 eV que se asigna al carbono de los grupos C-OH y COC) y un 18.7 % de grupos carboxilos (con una energía de enlace de 289.5 eV). La figura 3.27 representa la región C1s del espectro adquirido. La relación atómica C/O calculada para el **OGMDLav** proporciona un valor de 1.89, este resultado indica que se ha obtenido un OG con un grado de oxidación menor que en el **OGMD** pero que sigue siendo mayor que en el **OGD** que se ha obtenido mediante el método de Hummers convencional.

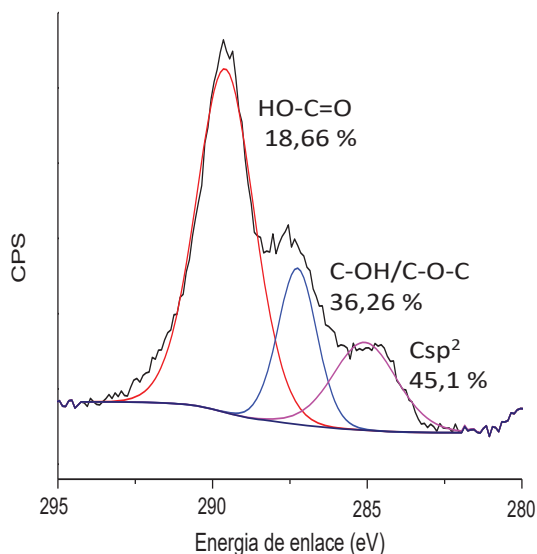


Figura 3.27. Región C1s del espectro de XPS del **OGMDLav**

Los espectros Raman de los materiales **OGMD** y **OGMDLav** muestran las bandas D y G en similares posiciones que las del **OGD**, la banda D a  $1346\text{ cm}^{-1}$  y la banda G a  $1605\text{ cm}^{-1}$ .

Las propiedades texturales de los OG sintetizados en este apartado se han determinado a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno como se ilustra en la tabla 3.3. En la tabla se presentan los valores de superficie específica BET, de microporo y externa de los sólidos **OGTorta**, **OGD**, **OGMD**. Los resultados de varios *batches* de OG sintetizados ilustrados en la tabla 3.4 muestran una cierta dispersión de los resultados, en función de la muestra seleccionada. Esta variación se puede atribuir a la cierta heterogeneidad de la muestra y a la morfología laminar que presentan las muestras en las que se observa cierta variación en el grado de exfoliación. Por ello, se sugiere que la técnica de medida de superficie específica mediante el método BET quizás no es la más idónea para medir el área superficial de los OG, porque mediante este método las láminas se solapan, se apilan formando multicapas y el  $\text{N}_2$  no puede difundir correctamente, también debido a la hidrofobicidad del  $\text{N}_2$  probablemente

no se adsorbe en la superficie del OG, por todos estos motivos se sugiere que no se puede medir correctamente el OG mediante BET.<sup>127</sup> Por ello, se emplean métodos de medida de la superficie específica de los materiales grafénicos en disolución, como son los de adsorción de soluciones acuosas de colorantes o moléculas orgánicas, que son ampliamente utilizados en el campo los materiales arcillosos y del cemento.<sup>128,129</sup> En 2007, Aksay describe la medida de la superficie específica de los materiales grafénicos en metanol empleando azul de metileno y en 2012 García y col. miden el área del OG en disolución acuosa mediante el método de azul de metileno obteniendo valores de superficie específica en torno a 700 m<sup>2</sup>/g.<sup>61,130</sup>

Tabla 3.4. Propiedades texturales del grafito y del **OGTorta**, **OGD**, **OGMD** a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno, mediadas a 120 °C

| Muestra        | Superficie<br>BET<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Superficie<br>,microporo<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Superficie<br>externa <sup>a</sup><br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) |
|----------------|--|---|---|
| Grafito        | 5.3  | 3.9   | 1.4   |
| <b>OGTorta</b> | 12-39  | 2.4-27  | 9.9-11  |
| <b>OGD</b>     | 2-10   | 1.3-7   | 0.09-3  |
| <b>OGMD</b>    | 39   | 24  | 16  |

$$^a S_{\text{externa}} = (S_{\text{BET}} - S_{\text{microporo}})$$

Los sólidos **OGDLiof** y **OGMDLiof** no se pueden caracterizar por BET, tras someter las muestras a vacío a 120°C durante 3 días y no se logra medir el área de los materiales liofilizadas, probablemente sea debido a la morfología (presentan aspecto esponjoso) de los materiales.



En los siguientes capítulos de la tesis se utilizan los OG sintetizados a lo largo de este apartado, concretamente el **OGD** y el **OGDM** como soporte fundamental para la inmovilización de diferentes complejos metálicos con diversas aplicaciones

### 3.2.2 Síntesis y caracterización de grafenos reducidos

En esta sección, se ha abordado la síntesis grafeno mediante la reducción del **OGD** a través de dos caminos diferentes, (i) mediante modificación química del **OGD** y (ii) mediante reducción térmica del **OGD**, tal como se esquematiza en la figura 3.28. Los materiales que se han obtenido se han caracterizan mediante las técnicas habituales.

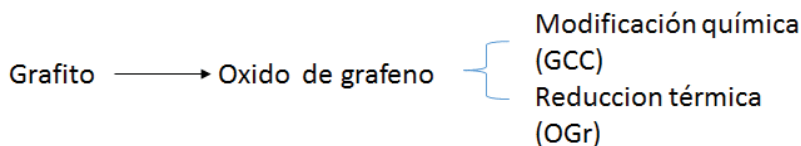


Figura 3.28. Esquema de obtención de grafeno a partir de **OGD**

#### 3.2.2.1. Modificación química del **OGD**

La reducción química del **OG** implica la completa exfoliación de **OG** en láminas individuales de **OG** seguida por la reducción *in situ* para producir láminas individuales de grafeno, para proporcionar el material que se denomina grafeno reducido químicamente (**GCC**). El nivel de reducción del **GCC** se puede controlar según la relación en peso de agente reductor/**OG**.

Para la reducción del **OGD** con hidracina se ha seguido el procedimiento descrito en la literatura.<sup>100</sup> Se ha exfoliado el **OG** en ultrasonidos durante una hora en agua, a continuación se ha añadido el agente reductor (hidracina) y la dispersión se ha mantenido a reflujo a 100 °C durante 24 horas. Se ha observado que la dispersión marrón ha ido adquiriendo con el tiempo un color negruzco y las láminas reducidas comienzan a agregarse-aglomerarse e incluso algunas pueden llegar a precipitar. Transcurridas las 24 horas, filtrado el material y el sólido obtenido se ha secado a 60 °C en estufa para proporcionar **GCC** que se ha caracterizado mediante AE, DRX y área BET. Se realiza un ensayo alternativo en el que se añade

un surfactante, el dodecilsulfato sódico (DDS), para facilitar la exfoliación y evitar que precipiten rápidamente las láminas de grafeno. Se han mantenido las dispersiones dos días en reposo y mediante inspección visual, se comprueba la estabilidad de las mismas, se observa que la muestra que presenta el DDS se mantiene más dispersa con menos aglomerados que la muestra sin DDS.

En la tabla 3.5 se muestran los resultados de AE del **OGD** y del **GCC** que se han obtenido. Se observa que el contenido en carbono en el **GCC** aumenta a un 83-84% frente a un 48% en el **OGD**, este resultado indica que se han eliminado parcialmente los grupos funcionales oxigenados. Los resultados de AE indican que con la reducción con hidracina se introduce en el material reducido una cantidad de nitrógeno considerable, probablemente este aumento del contenido de nitrógeno se debe a la reacción de la hidracina con los grupos carbonilo.<sup>101,131-133</sup>

Tabla 3.5. AE del **OG** y de **GCC**

| Muestra    | % C   | % N  | %S   | % H  |
|------------|-------|------|------|------|
| <b>OGD</b> | 48.23 | 0.06 | 2.24 | 2.03 |
| <b>GCC</b> | 83.98 | 3.18 | 0.47 | 0.0  |

El difractograma del **GCC** comparado con el del **OGD** (figura 3.29), no muestra ningún pico remanente del **OGD**. Se aprecia una banda ancha entorno a  $2\theta = 25.6^\circ$  que se atribuye al material grafénico, indicando que se ha reducido el **OGD**. En la muestra que se ha añadido surfactante se observa un desplazamiento de los picos de OG a ángulo más bajo  $2\theta = 6.67^\circ$  y  $2\theta = 4.47^\circ$  que corresponde a la introducción del DDS entre las láminas de **OGD**.

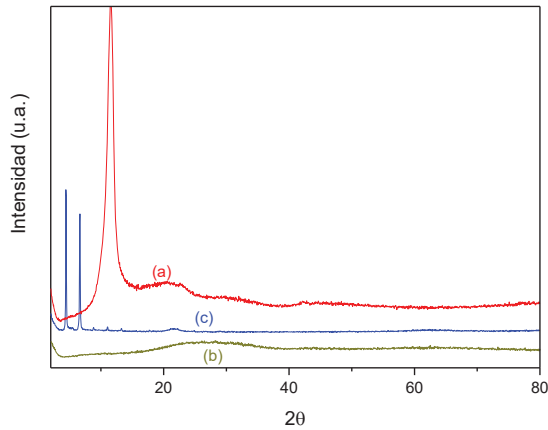


Figura 3.29. Difractogramas del (a) **OGD**, (b) **GCC** (c) **GCC con hidracina+DDS**

Se caracterizan las propiedades texturales del **GCC** mediante la medida del área superficial BET y se obtiene que el grafeno obtenido por reducción con hidracina presenta una área superficial específica  $BET = 243 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . La reducción del **OGD** mediante este método ha proporcionado un resultado de área mayor que el del **OGD** inicial, aunque éste es menor que el descrito en la literatura, S.Stankovich y col. ( $466 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).<sup>100</sup>

Se han realizado medidas de conductividad eléctrica del **OGD** reducido *in situ* en presencia de hidracina que ha confirmado la reducción del **OGD** a **GCC**. Concretamente se pretende ver cómo ha aumentado la conductividad eléctrica de una lámina de **OGD** al ser reducida con vapores de hidracina. Para ello, se ha depositado sobre una oblea de silicio una lámina de **OGD** (tamaño de unos pocos micrómetros) y se ha medido la conductividad antes y después del tratamiento con los vapores de hidracina. En la figura 3.30 se representan los valores de conductividad de diferentes **GCC** que se han obtenido en función del tiempo de permanencia del **OGD** con los vapores de hidracina a temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . El **OGD** de partida es un material que ofrece una elevada resistencia a la conductividad eléctrica mientras que conforme se va reduciendo en función del tiempo de permanencia con los vapores de

hidracina va aumentando su conductividad eléctrica, es decir, va aumentando la pendiente de las rectas (la conductividad), indicando la transformación a **GCC**.

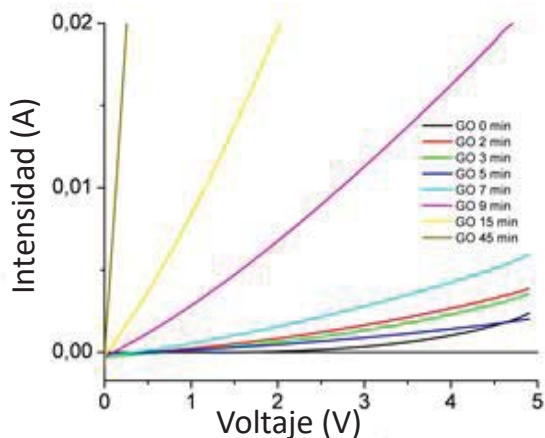


Figura 3.30. Representación de la conductividad en función del tiempo de permanencia del **OGD** con hidracina.

Las imágenes de AFM del material **GCC** obtenido tras 20 minutos de contacto con los vapores de hidracina y del **OGD** precursor se ilustran en la figura 3.31. Se observa que el espesor de las láminas del **GCC** es de 0.8 nm frente a 1.1 nm que presenta el **OGD** inicialmente.

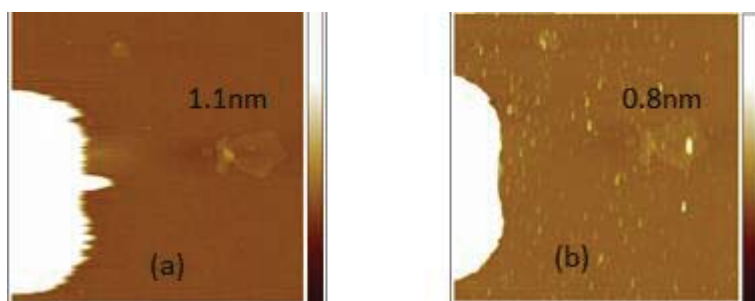


Figura 3.31. Imagen AFM del **OGD** (a) y del **GCC** (b), después de 20 minutos de reacción con los vapores de hidracina

La hidracina, borohidruro sódico, hidroquinona, dimetilhidracina y sulfuro de hidrógeno se utilizan para la reducción química de OG a grafeno convertido químicamente (GCC) pero estos agentes son tóxicos, peligrosos para el medioambiente y pueden dejar átomos de oxígeno remanentes sin reducir e introducir grupos funcionales adicionales durante la reducción química. Estos métodos de reducción química son complicados e implican periodos de tiempo de síntesis de grafeno de 1 a 3 días y se trata de métodos difícilmente escalables. Por estas razones, los métodos de reducción térmica son un buen recurso para la síntesis de grafenos reducidos.

### 3.2.2.2. Reducción térmica del OGD

Se han estudiado diferentes procedimientos para obtener grafeno mediante reducción por métodos térmicos, en condiciones de atmósfera inerte y a temperaturas entre 275-400 °C usando OG como material de partida, sin necesidad de trabajar a temperaturas elevadas del orden de 800-1000 °C para conseguir la exfoliación de las láminas de grafeno.<sup>65,134</sup> Se trata métodos que implica un gasto energético menor que el que se obtiene tras reducir OG a temperaturas muy elevadas (1000-2000 °C). El material que se obtiene tras la reducción térmica se denomina óxido de grafeno reducido (**OGr**). El procedimiento general de obtención de **OGr** a baja temperatura incluye 2 etapas: (i) oxidación del grafito a **OGD** (como se ha visto

en la sección 3.2.1) y (ii) exfoliación a baja temperatura del **OGD** en un reactor tubular vertical de cuarzo, en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 100-150 mL/min, que resulta en **OGr**. Las láminas de grafeno que se obtienen mediante estos métodos son fácilmente dispersables en disolventes orgánicos.

Se han investigado las variables que afectan al proceso de exfoliación y reducción del **OGD**, tales como: a) distintos OG de partida, b) diferentes temperaturas de exfoliación, c) diversas rampas de temperatura, d) diferentes atmósferas de reducción y e) distintos tipos de reactores. Se busca optimizar un método que proporcione un **OGr** en el menor tiempo posible de producción, que presente el máximo grado de exfoliación con una mayor área superficial y con la mayor reducción posible (mayor relación C/O) y reproducibilidad en su composición. Los materiales que se han obtenido se han caracterizado principalmente mediante DRX y mediante medidas del área superficial (BET). A continuación, se describen las siguientes variables:

*a) Elección del OG de partida.*

Se ha ensayado con diferentes óxidos de grafeno de partida para ver cómo influye el tipo de material en la producción de **OGr** y elegir el material óptimo para la síntesis. En un reactor tubular de cuarzo en atmósfera de N<sub>2</sub>, se han introducido las diferentes muestras de OG sintetizados mediante el método de Hummers: el **OGTorta**, el **OGD** y el **OGD15000Liof**. Tras evaluar los ATG de los diferentes óxidos de grafeno (apartado 3.2.1.1), se fija la temperatura de reducción de 350 °C y se establece una velocidad de calentamiento de 3 °C/min, con una permanencia del material de 15 min a 350 °C.

Los difractogramas de los materiales reducidos no muestran el pico del **OGD** a  $2\theta=11.5^\circ$ , lo cual confirma que se ha reducido el **OGD** y se observa una banda más o menos ancha en torno a  $2\theta=24.5^\circ$  que se asignan a la presencia grafénica. La amplitud de la banda está relacionada con el grado de exfoliación y desorden de las láminas causado por la eliminación de los grupos oxigenados del **OGD**.

Los resultados de superficie específica BET de los materiales **OGr** que se han obtenido se muestran en la tabla 3.6. Se observa que el máximo valor de área específica BET

del **OGr** corresponde a la muestra reducida a partir del **OGD**. Por esta razón, se trabaja en la presente tesis con el **OGD** como material precursor para reducirlo térmicamente a grafeno.

*Tabla 3.6. BET de los diferentes OGr que se obtienen*

| <b>OG precursor</b> | <b>OGr BET(m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b> |
|---------------------|--|
| <b>OGTorta</b>      | 116  |
| <b>OGD</b>          | 163  |
| <b>OGD15000Liof</b> | 3  |

*b) Influencia de la temperatura.*

Se ha investigado la temperatura necesaria para que se produzca la exfoliación y reducción del **OGD**. Se ha fijado una velocidad de calentamiento del reactor de 5 °C/min y se ha variado la temperatura que alcanza el material en el reactor vertical de cuarzo. El estudio de la temperatura va desde 150 hasta 500 °C, con una permanencia del material durante quince minutos a la temperatura máxima establecida. Los materiales se han caracterizado por DRX, ATG y AE.

Los resultados de AE de los diferentes **OGr** que se han obtenido se muestran en la tabla 3.7, se observa que conforme aumenta la temperatura de reducción, a partir de temperaturas del orden de 250 °C, el contenido en carbono en los materiales resulta en un 82-83 % en peso, lo que sugiere que el **OGD** se ha reducido y que a temperaturas superiores a 250 °C el contenido en carbono (82-83 % en peso) no varía. Sin embargo a temperaturas inferiores a 250 °C se observa que los materiales presentan un contenido en carbono de un 52 % en peso, valor inferior al que se alcanza a temperaturas del orden de 250 °C, lo que sugiere un menor grado de reducción del **OGD**. En los resultados del AE se observa que el contenido en azufre en los materiales reducidos disminuye conforme aumenta la temperatura de reducción, probablemente debido a la emisión de los gases SO<sub>2</sub>, en cuanto al contenido en nitrógeno ha disminuido al calentar el material probablemente debido a la emisión de NO<sub>2</sub>.

Tabla 3.7. AE de los **OGr** obtenidos a diferentes temperaturas.

| Muestra    | % C   | % N | %S   | % H |
|------------|-------|-----|------|-----|
| OGr-150 °C | 51.9  | 0.0 | 2.04 | 1.5 |
| OGr-200 °C | 74.09 | 0.0 | 1.15 | 0.6 |
| OGr-250 °C | 81.39 | 0.0 | 0.25 | 0.5 |
| OGr-300 °C | 81.69 | 0.0 | 0.15 | 0.4 |
| OGr-400 °C | 83.6  | 0.0 | 0.14 | 0.5 |
| OGr-500 °C | 83.49 | 0.0 | 0.14 | 0.4 |

En los difractogramas que se muestran en la figura 3.32, se puede observar que a temperaturas superiores a 150 °C no se detecta el pico característico del OG a  $2\theta=11.5^\circ$ . Se observa una banda ancha centrada a  $2\theta= 25^\circ$  que representa una distancia interlaminar de 0.379 nm. A temperaturas del orden de 150 °C el pico  $2\theta= 23.5^\circ$  aparece más estrecho y definido que indica un mayor orden en la estructura grafénica y menor reducción del **OGD**. Tras evaluar los resultados que se obtienen mediante AE y DRX, se puede concluir que a partir de 200 °C se produce la exfoliación y la reducción de las láminas de **OGD** (debido a la presión generada por los gases durante la eliminación de los grupos oxofílicos del **OGD**), alcanzando su máximo a las temperaturas entre 300-400 °C.



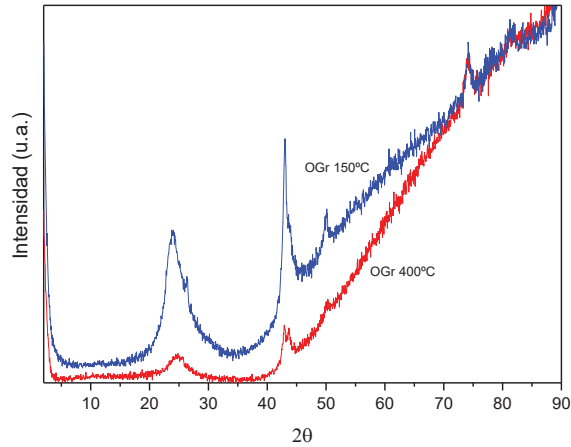


Figura 3.32. Difractogramas del **OGr** obtenido a temperatura de 150 °C y del **OGr** obtenido a temperatura de 400 °C.

El ATG-ATD del **OGr** realizado en aire muestra dos pérdidas de peso (figura 3.33): una pequeña primera pérdida de peso aproximadamente de un 11% entre 100-300 °C que se asigna a los grupos oxigenados remanentes que quedan en el material tras la reducción térmica del **OGD** y una segunda pérdida de peso considerable de un 93.2 % entre 530-565 °C, que se asigna a la pirólisis del carbono a elevadas temperaturas.

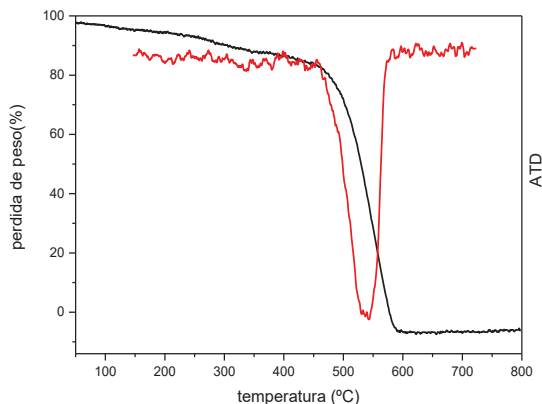


Figura 3.33. ATG y ATD del **OGr** adquirido desde 50 a 800 °C en aire.

### c) Influencia de la velocidad de la rampa de calentamiento

Con una temperatura constante (300 °C) del método de reducción del **OGD** se ha investigado la velocidad de calentamiento (en °C/tiempo) o rampa de calentamiento con la que se alcanza la temperatura de 300 °C para la reducción del **OGD** en atmósfera de N<sub>2</sub>. Se ha ensayado con rampas de calentamiento de 1, 3, 5 y 9 °C/min y un tiempo de permanencia de 15 minutos. Los **OGr** que se han obtenido se han caracterizado mediante DRX y análisis de área de superficie específica BET.

En los difractogramas de los materiales **OGr** de la figura 3.34 no se observa la presencia del pico  $2\theta=11.5^\circ$  del **OGD**, lo que sugiere que el **OGD** de partida se ha reducido. Se observa un pico aproximadamente a  $2\theta=24.5^\circ$  que se asigna a la presencia de material gráfénico en los diferentes **OGr** que se obtienen. La banda más ancha y menos intensa la presenta el **OGr** que se obtiene con una rampa de 5 °C/min sugiriendo el mayor desorden y exfoliación de las láminas gráfénicas.

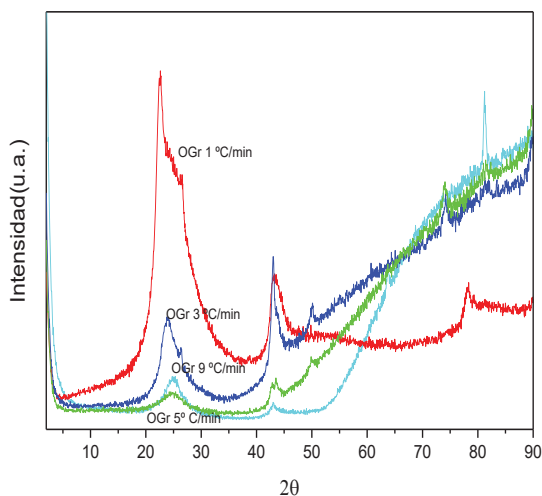


Figura 3.34. Diffractogramas de los materiales **OGr** obtenidos con diferentes rampas de temperatura.

Los resultados de la medida de superficie específica BET de las muestras reducidas, que se listan en la tabla 3.8, confirma el resultado del difractograma y el material que presenta un mayor valor de área BET es el **OGr** que se obtiene con una rampa de 5 °C/min.

Tabla 3.8. Resultados de superficie específica (BET) de los **OGr** que se obtienen con diferentes rampas de temperatura.

| Muestra      | Superficie (BET) ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) |
|--------------|---|
| OGr-1 °C/min | 2   |
| OGr-3 °C/min | 278   |
| OGr-5 °C/min | 373   |
| OGr-9 °C/min | 275   |

En un ensayo alternativo se ha pretendido ver si se favorece la eliminación de los grupos funcionales oxigenados del OG paulatinamente, para ello se ha empleado una rampa de 1 °C/min en nitrógeno hasta la temperatura de 300 °C con cinco isotermas de 15 min cada una a temperaturas de 150, 200, 225, 250, 300 °C. La rampa de calentamiento que comprende múltiples etapas de calentamiento proporciona un tiempo de reducción mayor. Se caracteriza el **OGr** que se ha obtenido mediante DRX, AE y área BET.

El resultado del análisis elemental del **OGr** que se ha obtenido muestra un contenido en carbono del 76 % en peso frente a un 48 % que presenta el **OGD**, lo que confirma que se ha reducido el **OGD**. No obstante, se trata de un contenido en carbono inferior al que se obtiene a esa misma temperatura empleando rampas de reducción más rápidas (83 % en peso de C).

El difractograma del **OGr** obtenido con la rampa de calentamiento con varias isotermas se representa en la figura 3.35. Se muestra una banda a  $2\theta=23.5^\circ$  y un hombro a  $2\theta=25^\circ$  que se asigna al material grafénico obtenido. Si se compara el difractograma con el del **OGr** obtenido con una rampa de 5 °C/min, esta banda no es tan ancha lo que sugiere un menor grado de exfoliación de las láminas en el **OGr** que se ha obtenido con la rampa de reducción más larga.

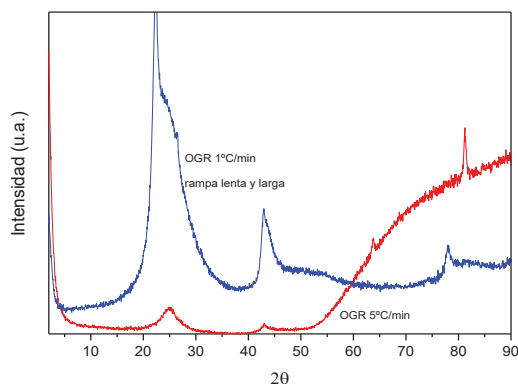


Figura 3.35. Difractograma del **OGr** obtenido con un rampa de 1 °C/min y múltiples etapas comparado con el de **OGr** obtenido con una rampa de 5 °C/min.

El resultado de la superficie específica (BET) muestra un valor muy pequeño de área (BET=  $3.25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) comparado con el área BET del **OGr** obtenido con una rampa de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  (BET=  $373 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Este resultado de área bajo confirma un bajo grado de exfoliación del **OGr** sintetizado.

*d) Influencia del tipo de reactor de utilizado.*

Todos los experimentos anteriores se han llevado a cabo en reactores tubulares verticales de cuarzo. En este caso, se ha reducido el **OGD** en un reactor horizontal. El **OGD** se ha pesado en un crisol de porcelana y se ha introducido en el reactor horizontal. Se ha calentado la muestra hasta alcanzar la temperatura de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  con distintas rampas ( $3, 5, 8, 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) en flujo de nitrógeno ( $100 \text{ mL}$ ) y alternativamente con una rampa de  $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  en flujo de argón. Los materiales que se han obtenido se denominan **OGrH** y se han caracterizado mediante AE y DRX.

El aspecto visual que presentan los productos que se han obtenido tras extraerlos del reactor horizontal no es homogéneo: presentan aglomerados de color negro más oscuro y otras zonas de color gris claro. Esta apariencia contrasta con la apariencia homogénea y de color negro oscuro de las muestras obtenidas al emplear reactores verticales.

En la figura 3.36 se muestran los difractogramas de los distintos materiales que se han obtenido en reactor horizontal frente al **OGr** obtenido en reactor vertical con las mejores condiciones de síntesis ( $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ). En el difractograma del **OGr** en reactor vertical se observa que la banda a  $2\theta=25.5^\circ$ , es más ancha y menos intensa que la banda que se observa en la misma posición para los materiales **OGrH**. Este resultado sugiere que el **OGrH** presenta un menor grado de exfoliación que el **OGr** que se obtiene en el reactor vertical. En el difractograma del **OGrH** que se ha obtenido con la rampa de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , se observa que sigue permaneciendo el pico del OG a  $2\theta = 11.54^\circ$ , lo que indica que no se ha llevado a cabo la completa reducción del OG. La reducción del **OGD** en atmósfera de argón en reactor horizontal proporciona resultados de DRX similares a los obtenidos en atmósfera de  $\text{N}_2$  en reactor horizontal.

Los resultados de AE del **OGr** que se obtiene empleando una rampa de reducción de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  muestran un contenido en carbono del  $58 \%$  en peso, resultado que indica que

el grado de reducción es menor que el alcanzado en reactor vertical a la temperatura de 300 °C. En conclusión, los resultados obtenidos por DRX y AE sugieren que la reducción del **OGrH** llevada a cabo en un reactor horizontal es parcial, por lo que este método no es idóneo para la obtención de grafeno reducido.

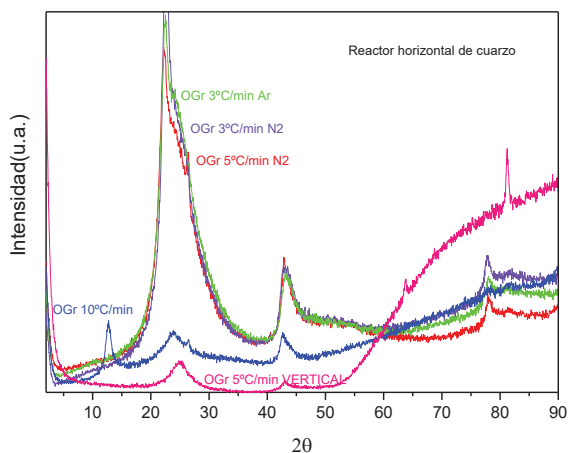


Figura 3.36. Diffractogramas de los **OGrH** obtenidos con diferentes rampas de calentamiento y del **OGr** obtenido en reactor vertical.

#### e) Influencia del vacío.

Otro método que se ha abordado en la preparación de **OGr** consiste en la reducción térmica a vacío del **OGD**. El vacío contribuye a que tenga lugar una exfoliación efectiva de las láminas de grafeno superada la temperatura de 200 °C.<sup>62</sup> En un Schlenk se ha introducido el **OGD** y se ha calentado a vacío el material en el intervalo de temperaturas de 200-300 °C. Los materiales que se han obtenido se denominan **OGrV-T °C**, donde T= temperatura a la que se ha llevado a cabo la reducción. El grado de exfoliación y reducción de las láminas de OG se ha caracterizado mediante DRX, AE y análisis de superficie de específica BET. En la figura

3.37 se representan los difractogramas de los materiales obtenidos y se observa que el difractograma del grafeno reducido a 200 °C (**OGrV-200 °C**) presenta un pico a  $2\theta=14.8^\circ$  que corresponde a una distancia interlamilar de  $d=0.59$  nm. Este pico se atribuye al pico asignado al (001) del OG y está ligeramente desplazado a ángulo más alto como consecuencia del tratamiento térmico. La presencia de este pico nos sugiere que el **OGD** no ha llegado a exfoliarse ni a reducirse por completo a esta temperatura. En los restantes difractogramas de los **OGrV-T °C** que se obtienen a más temperatura se observa que no aparece el pico de  $2\theta=14.8^\circ$  y se observa que aparece una banda ancha a  $2\theta=24.5^\circ$  que indica que la mayoría de los grupos oxigenados entre las láminas han sido eliminados, exfoliándose y reduciéndose el **OGD**.

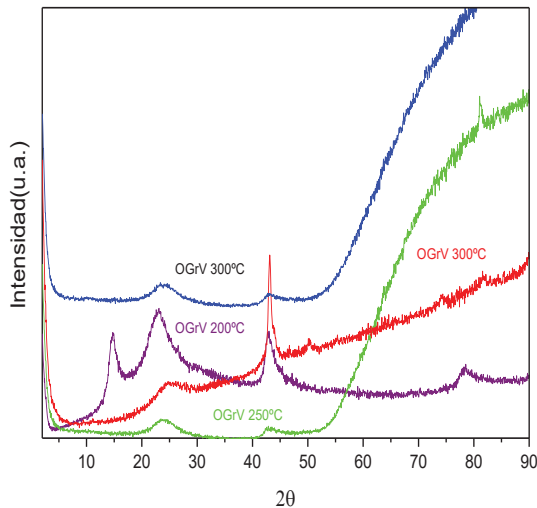


Figura 3.37. Difractogramas de los diferentes materiales **OGrV-T °C**.

Los valores de medidas de área superficial específica BET de los materiales **OGrV-T °C** que se han obtenido se ilustran en la tabla 3.8, en la que se observa como el material **OGrV-200 °C** presenta un valor de área muy bajo ( $BET=3.4$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) que se puede atribuir a su bajo grado de exfoliación y de reducción. Este dato de área confirma los resultados del

DRX para este material. Los demás materiales que se obtienen a temperaturas superiores de 200 °C proporcionan mayores valores de área superficial BET, se alcanza un valor de área de 411 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para la muestra que se reduce a vacío a 300 °C. Este valor de área es comparable con el del **OGr** que se obtienen en N<sub>2</sub>.

Los resultados de AE que se observan en la tabla 3.9 muestran que el **OGrV-200 °C** presenta un contenido en carbono de un 61% frente a un 76-78 % en peso que presentan los **OGrV-T °C** obtenidos a mayor temperatura de 200 °C. Estos resultados son inferiores a los que se obtienen en los **OGr** en N<sub>2</sub> lo que indica que presentan un menor grado de reducción los materiales **OGrV-T °C**.

*Tabla 3.9. Resultados de AE y de BET de los distintos materiales **OGrV-T °C***

| Muestra           | % C  | % N  | %S  | % H | Superficie<br>BET(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|------|------|-----|-----|--|
| <b>OGrV-200°C</b> | 61.1 | 0.0  | 3.1 | 1.2 | 3.41   |
| <b>OGrV-250°C</b> | 77.8 | 0.09 | 0.5 | 0.7 | 392  |
| <b>OGrV-300°C</b> | 75.9 | 0.1  | 0.7 | 1.2 | 411  |

En vista de los resultados que se obtienen después de los ensayos de las diferentes variables que influyen en el proceso de obtención del **OGr** se puede concluir que se obtiene grafeno con valores de área BET= 373-400 m<sup>2</sup>/g que indican un elevado grado de exfoliación del **OGD**. La metodología optimizada consiste en introducir en un reactor tubular vertical de cuarzo, con flujo de nitrógeno y una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar la temperaturas en torno a 350-400 °C con un tiempo de permanencia de la muestra de quince minutos a la temperatura de reducción. Este material optimizado se denomina **OGr** y se ha realizado una caracterización más exhaustiva del **OGr** mediante las técnicas de Raman, XPS, RMN-MAS, FTIR y TEM.



En el espectro FTIR del **OGr** (figura 3.38) se observan bandas muy anchas, poco intensas en las que se podría intuir la presencia de los picos asignados a los distintos grupos funcionales oxigenados del **OGD** que han quedado remanentes después de la reducción. Los datos que se recogen del espectro FTIR del **OGr** no nos aportan mucha más información acerca de la eficiencia en la reducción del **OGD**.

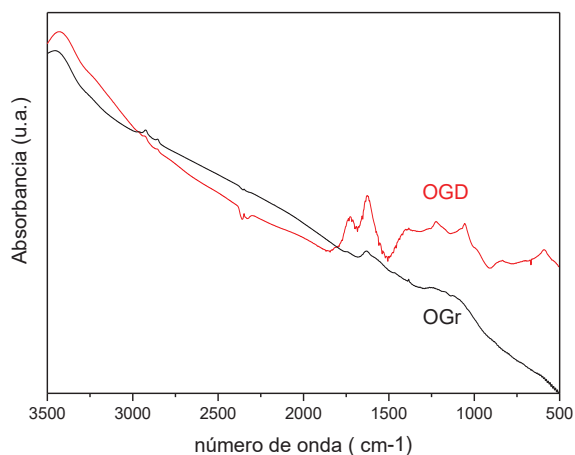


Figura 3.38. Espectros FTIR del **OGD** y del **OGr**.

El espectro Raman del **OGr** en la figura 3.39 muestra el pico D a  $1353\text{ cm}^{-1}$ , el G a  $1598\text{ cm}^{-1}$ , y el 2D a  $2700\text{ cm}^{-1}$ . El espectro Raman del grafeno perfectamente exfoliado y sin defectos presenta el pico G localizado a  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$  y el 2D a  $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ . El pico D, localizado a  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ , no aparece en grafenos libres de defectos y aparece en los grafenos que por su método de síntesis presentan defectos en su estructura, por lo tanto, el **OGr** sintetizado presenta defectos en su estructura.

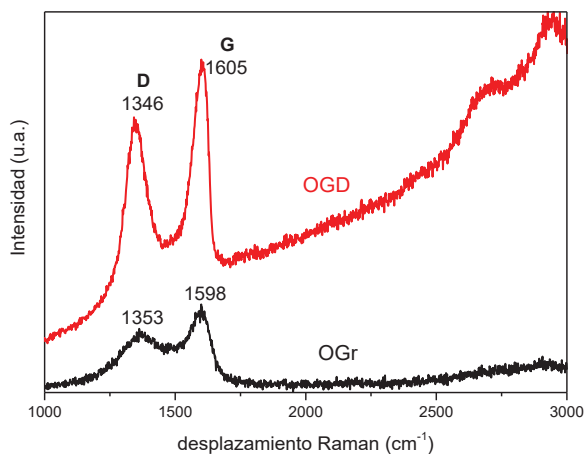


Figura 3.39. Espectros Raman del OGD y del OGr.

En el espectro de RMN-MAS (BD) de  $^{13}\text{C}$  del OGr que se ilustra en la figura 3.40 se observa una señal muy ancha que ocupa el rango de 50 a 180 ppm centrada a 129.6 ppm y que se asigna a los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ . Las señales de los grupos funcionales oxigenados que aparecen en el OGD son difíciles de asignar en el OGr y pueden estar integradas dentro de esta única señal. La baja resolución con la que se ha obtenido el espectro del OGr es indicativo del carácter conductor del OGr.

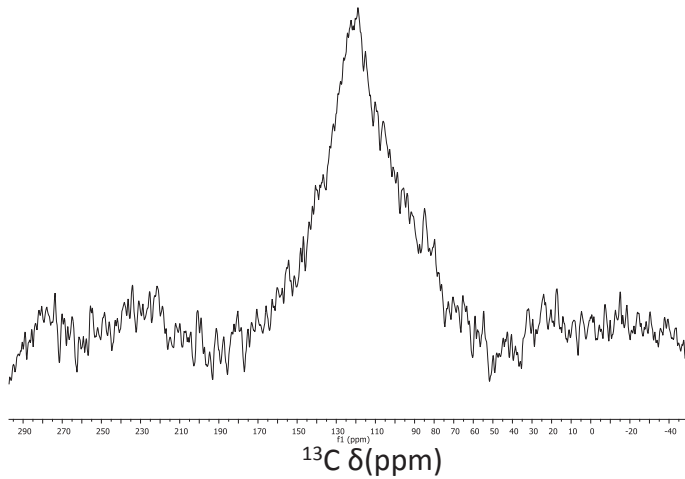


Figura 3.40. Espectro RMN-MAS (BD) de  $^{13}\text{C}$  del **OGr**.

En el espectro XPS del C1s se muestran una componente asignada a un desplazamiento de 284.6 eV del  $\text{Csp}^2$ , la componente a 286.2 eV que se asigna al C en los enlaces C-O de los grupos C-OH y C-O-C y otra componente a 287.9 eV asignada a la energía de enlace del carbonilo del grupo cetónico. La intensidad de las componentes de los átomos de carbono con oxígeno con respecto a la del  $\text{Csp}^2$  es mucho más baja que la relación de intensidades obtenida para el **OGD**, debido a la eliminación parcial de los distintos grupos funcionales durante el tratamiento térmico.

En las imágenes de TEM del **OGr** en la figura 3.41, se observa la morfología de las láminas de grafeno con sus pliegues o arrugas característicos debido a la generación de defectos mediante el tratamiento térmico. En las imágenes se observan las láminas muy exfoliadas indicando que se trata de solapamientos de 2 o 3 láminas de **OGr** y en alguna otra zona de la muestra aparecen agregados de muy pocas láminas.

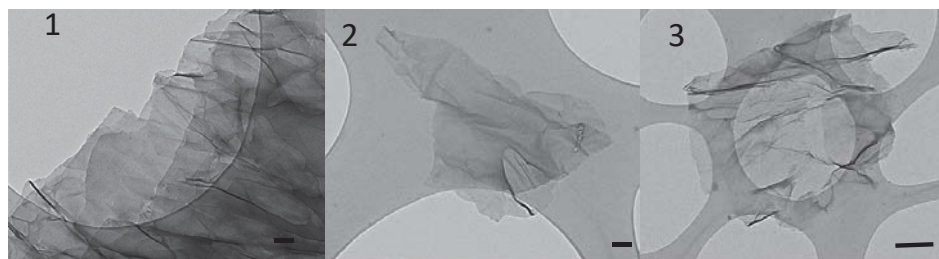


Figura 3.41. Imágenes TEM de **OGr**. La escala de referencia de las micrografías (1 y 2) es de 100 nm, y la de (3) de 500 nm.

El análisis de AFM del **OGr** ilustra que el espesor de las láminas se encuentra entre 0.4-0.7 nm (figura 3.42).

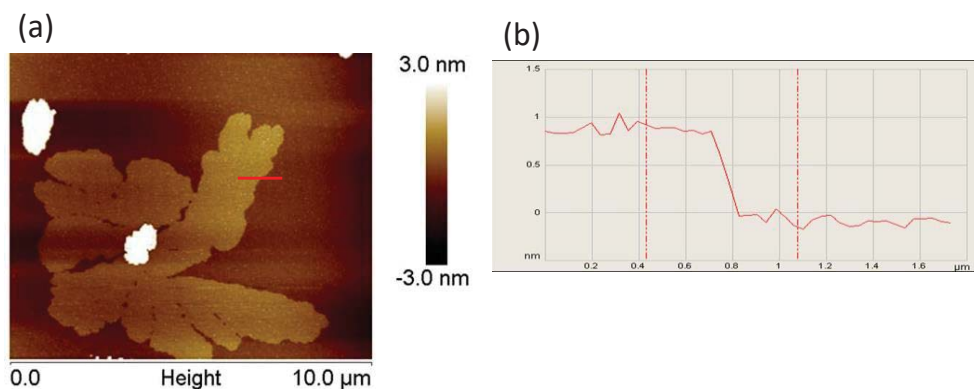


Figura 3.42. Imagen AFM de láminas de **OGr** (a), perfil de las láminas de **OGr** (b).

Las propiedades texturales del **OGr** se han caracterizado mediante análisis de superficie específica BET y mediante el método de azul de metileno. En los resultados que se obtienen en la tabla 3.10 para el **OGr** mediante el método BET, se observa un valor de superficie específica BET entre 370-400 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, en función de los diferentes *batches* que se han obtenido. Este valor es muy superior al que se obtiene en el **OGD**, como consecuencia de la

exfoliación y reducción térmica, las láminas que se obtienen presentan un menor solapamiento.

Tabla 3.10. Propiedades texturales del grafito, **OGr** y **OGD**

| Muestra    | Superficie<br>BET<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Superficie<br>microporo<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Superficie<br>externa <sup>a</sup><br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Superficie<br>mesoporo<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) |
|------------|--|--|---|---|
| Grafito    | 5.3  | 3.9  | 1.4   | 2   |
| <b>OGD</b> | 1.5-10   | 1.3-7  | 0.09-3  | 2.4   |
| <b>OGr</b> | 373  | 47   | 326   | 244   |

$$^a S_{\text{externa}} = (S_{\text{BET}} - S_{\text{microporo}})$$

Ante la sospecha de que la técnica BET para medidas de área en materiales laminares en los que se observa el fenómeno de multicapa puede presentar limitaciones, como se ha descrito en el caso del **OGD**, se decide medir los **OGr** mediante la técnica de azul de metileno en disolución acuosa.

Se han caracterizado mediante la técnica de azul de metileno (MB) tres grafenos comerciales de área conocida (*graphene nanoplatelets aggregates* partículas submicrométricas, área superficie 300, 500 y 700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> de Strem Chemicals) y se compara su valor frente al obtenido realizando la medida mediante la técnica de medidas de superficie específica por el método BET en el ITQ. Los resultados de área superficial para los 3 materiales de grafito comercial que se obtienen, (tabla 3.11 y figura 3.43), son similares mediante las dos técnicas empleadas y coinciden con el valor de área suministrado por el proveedor.

Tabla 3.11. Resultados de área mediante las técnicas MB y BET para las muestras grafeno 300, grafeno 500, grafeno 700.

| Muestra     | MB  | MB  | BET(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) |
|-------------|-----|-----|--------------------------------------|
| Grafeno 300 | 378 | 366 | 410.2                                |
| Grafeno 500 | 437 | 443 | 473.7                                |
| Grafeno 750 | 607 | 602 | 671.4                                |

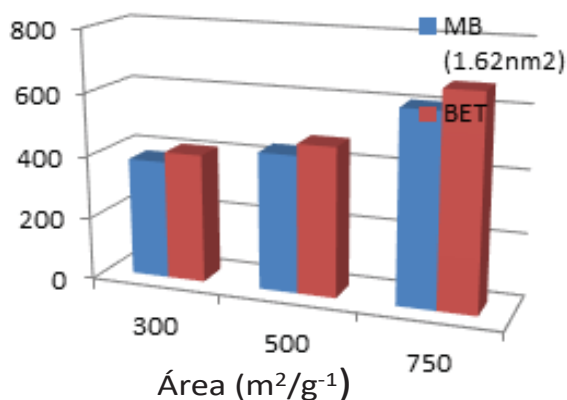


Figura 3.43. Gráfico comparativo de los dos métodos de medida de superficie específica

En vista de estos resultados se propuso emplear la técnica de azul de metileno para caracterizar el área superficial de una muestra de **OGr** que se preparó en el ITQ y se compararon los resultados obtenidos mediante ambas técnicas de medida. Los valores de superficie específica que se han obtenido son 419 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> mediante el método BET y 395 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> empleando el método MB. Este resultado nos permite concluir que ambos métodos de medida de área superficial proporcionan resultados similares para la muestra y que la técnica BET es válida para la medida de área específica de los grafenos reducidos sintetizados en esta tesis doctoral.

### 3.3. CONCLUSIONES

Del capítulo 3, se extraen las siguientes conclusiones:

1- Se prepara OG mediante el método de Hummers convencional descrito en la literatura, con un contenido en carbono del 48 % en peso determinado mediante AE. El OG que se obtiene en forma de torta, se denomina **OGTorta** y se ha caracterizado mediante las técnicas de DRX, FTIR, RAMAN, RMN, TEM y AFM. La caracterización del **OGTorta** mediante microscopia TEM, muestra que las láminas presentan cierto empaquetamiento y aparecen pocas láminas exfoliadas.

2- Se ha deslaminado el OG modificando el método de Hummers mediante el método de purificación de centrifugación y se obtiene el **OGD**. La deslaminación del OG permite obtener mejores dispersabilidades de las disoluciones y un OGr con un mayor valor de área superficial BET. Se ha caracterizado el **OGD** mediante las técnicas de AE, DRX, FTIR, ATG, RAMAN, XPS, RMN, TEM, AFM. Los resultados de AE y los demás resultados de caracterización son similares a la caracterización del **OGTorta**. Las imágenes de microscopia de TEM y AFM del **OGD** muestran láminas de óxido de grafeno muy exfoliadas y espesor aproximadamente de 1.1 nm.

3- Se ha estudiado el grado de oxidación del **OGD** mediante la variación del tiempo de oxidación, la adición de más cantidad de oxidante y llevando a cabo la síntesis en dos pasos. El grado de oxidación del **OGD** no se ve afectado ni por el tiempo de oxidación ni llevando a cabo la síntesis en 2 pasos, sólo se ve ligeramente afectado por la cantidad de  $\text{KMnO}_4$  añadida, que resulta en el material que se denomina **OGD15000OX** y con un contenido en carbono determinado mediante AE de un 43 % en peso.

4- El **OGD** se ha secado en estufa convencional a 60 °C y mediante liofilización. Los resultados que se han obtenido en la caracterización de ambos materiales son similares, sin embargo no se ha podido medir el área superficial mediante el método BET del **OGDLiof**.

5- Se ha sintetizado OG más oxidado mediante el método mejorado de Hummers. Un mayor tiempo de oxidación proporciona materiales más oxidados (**OGMT+OX**, 33 %) frente a (**OGMT**, 37 %).

6- El **OGMT** se ha deslaminado, mediante centrifugación y se obtiene el material **OGMD**. En los resultados del ATG del **OGMD** se observan pérdidas de peso más pronunciadas que en el **OGD**, lo que sugiere la existencia de un mayor número de grupos oxigenados en el material. La cuantificación de los espectros de RMN y XPS confirma el mayor grado de oxidación del **OGMD** frente al **OGD**. Las medidas de AFM indican que el espesor de las láminas del **OGMD** es de entre 0.3-0.5 nm.

7- Se optimiza el método de reducción térmica del OG mediante el uso de un reactor tubular vertical de cuarzo, flujo de nitrógeno y una rampa de calentamiento de 5 °C/min con temperaturas en torno a 350-400 °C con un tiempo de permanencia del material de quince minutos a la temperatura de reducción. El **OGr** resultante se ha caracterizado mediante AE, DRX, TG, FTIR, Raman, XPS, RMN-MAS <sup>13</sup>C, BET. La caracterización del OGr mediante TEM muestra láminas de grafeno exfoliadas.

8- Las medidas de área superficial BET del **OGr** (BET= 400-460 m<sup>2</sup>/g) que se han obtenido son superiores a las que se obtienen en el **GCC** (243 m<sup>2</sup>/g). Se ha puesto a punto el método del azul de metileno para medidas de área superficial de grafenos y se ha confirmado la exactitud y reproducibilidad del método. Los resultados de las medidas de superficie específica del **OGr** que se han obtenido mediante la técnica de medidas de superficie específica por el método BET y mediante el método de azul de metileno son comparativos y similares.



### 3.4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

El grafito en polvo (<20 micron, synthetic), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35 % v/v), hidrazina y HCl (36.5 % v/v) han sido suministrados por Sigma-Aldrich. Las síntesis de los diferentes óxidos de grafeno se realizan varias veces para comprobar la reproducibilidad de los materiales sintetizados.

#### 3.4.1. Síntesis del óxido de grafeno. Método de Hummers

Se sintetiza óxido de grafeno siguiendo el método de Hummers descrito en la bibliografía tal como se detalla a continuación: En un vaso de precipitados de 300 mL se añade H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (46 mL) a una mezcla de 2 gramos de grafito comercial y NaNO<sub>3</sub> (1g), toda la mezcla se mantiene en agitación magnética y es enfriada con hielo a 0 °C. En continua agitación se añaden lentamente y con cuidado 6 gramos de permanganato potásico, la mezcla adquiere una coloración verdosa debido a las especies oxidadas del Mn (heptóxido de dimanganeso principalmente) se mantiene siempre la temperatura por debajo de 20 °C porque la mezcla podría resultar explosiva (se prepara un baño de hielo picado para asegurarnos el mantenimiento de la temperatura). Una vez terminada la adición del KMnO<sub>4</sub> se calienta la mezcla a 35 °C y se mantiene la agitación magnética durante 1 hora, la mezcla va adquiriendo una coloración marrón. Transcurrida la hora, se añaden lentamente 92 mL de agua destilada aumentándose la temperatura de la disolución hasta 98 °C, se mantiene la disolución a esta temperatura durante 20 minutos, se deja enfriar la disolución a temperatura ambiente y se diluye la disolución con 280 mL de agua destilada, a continuación se añaden lentamente 9 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%). La solución adquiere una coloración amarillenta y se observa cierta efervescencia en la solución. Una vez enfriada la solución se filtra y se lava con 1.5 L de una disolución 1.5M HCl (37%) para eliminar los restos de metales y posteriormente se lava con abundante agua destilada hasta pH 7 para eliminar los sulfatos que se forman (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y MnSO<sub>4</sub>). Se seca a vacío a temperatura ambiente aproximadamente unos 10 minutos y el sólido adquiere la consistencia de una torta marrón oscuro que se seca en estufa de 60 °C aproximadamente unas 10 horas, este material lo denominamos a lo largo de la presente tesis como **OGTorta**. Se obtienen con este procedimiento aproximadamente unos 3.8-4 g de OG que posteriormente

se caracterizan con las técnicas de AE, DRX, FTIR, ATG, Raman, RMN, BET, TEM. En la figura 3.44 se ilustra el proceso de síntesis del **OGTorta** en las instalaciones del ITQ

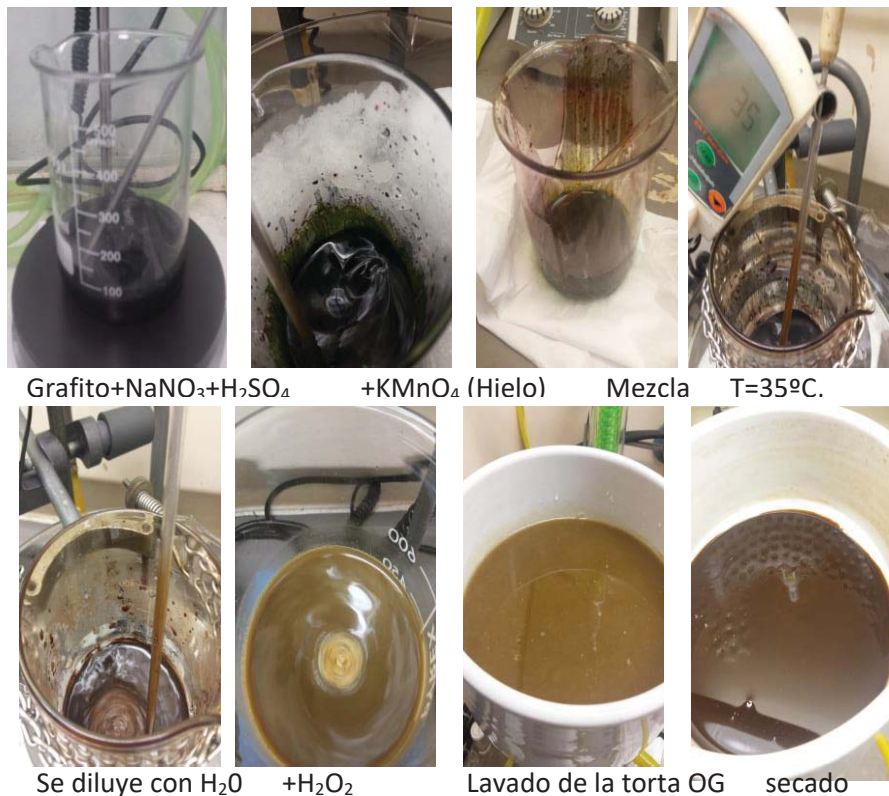


Figura 3.44. Imágenes capturadas durante el proceso de la síntesis del **OGTorta**.

A continuación, se describen las variables de síntesis investigadas para la obtención de los diferentes materiales de OG:

*a) Influencia el grado de deslaminación*

En la síntesis del óxido de grafeno deslaminado, se sigue el mismo procedimiento descrito para la síntesis de **OGTorta** pero una vez se tiene la torta lavada con 1.5M HCl se centrifuga a 15000 rpm 15 minutos (3veces) hasta PH= 7 y a continuación se modifica el método de

purificación. El sólido remanente se dispersa en aproximadamente en 400 mL de agua y ultrasonidos Sonics vibracell, 750Kw, *de tips* (de dedo) durante 30 minutos. A continuación se centrifuga la dispersión a 4000rpm durante 4 horas. Se separa aquí la primera fracción del óxido de grafeno deslaminado a 4000rpm, este sólido se seca a 60 °C en estufa durante aproximadamente 24 horas para proporcionar el sólido identificado como **OGD4000**. La suspensión del sobrenadante se centrifuga durante 1 hora a 15000rpm, se recoge el sólido resultante y se seca a 60 °C en estufa durante aproximadamente 24 horas, se trata del óxido de grafeno deslaminado a 15000 rpm identificado como **OGD**. La suspensión del sobrenadante de esta última centrifugación se guarda, se trata del óxido de grafeno en suspensión más deslaminado. En esta síntesis se han obtenido 3 fracciones de óxido de grafeno que se caracterizan y analizan cada una por separado mediante AE, DRX, FTIR.

#### *b) Influencia del grado de oxidación*

En un procedimiento alternativo, se ha sintetizado óxido de grafeno con distintos grados de oxidación en función del tiempo de reacción con  $\text{KMnO}_4$ . Se mantiene la solución a 35 °C durante 30 minutos y se obtiene un óxido de grafeno menos oxidado que se denomina **OGD-OX** y un óxido de grafeno más oxidado cuando se aumenta el tiempo de oxidación a cuatro horas y media (**OGD+OX**), a continuación la síntesis se desarrolla igual que en el método descrito en la síntesis de **OGD**. Se caracterizan los materiales mediante AE y DRX.

Se intenta oxidar más el **OGD** y para ello, se siguen otros dos caminos diferentes, por un lado en el procedimiento de síntesis se modifica la cantidad de permanganato potásico añadida (9.5g  $\text{KMnO}_4$  frente a los 6 gramos que se añaden en una síntesis convencional) y se obtiene los sólidos que se identifican como el **OGD4000OX** y el **OGD15000OX**, y por otro camino, se hace la oxidación del material en 2 pasos : primero se obtiene el **OGD 4000** y este material se vuelve a oxidar otra vez con el mismo procedimiento, se obtienen los materiales que se denominan **OGD4000OX2**, **OGD15000OX2**. Se han caracterizado los materiales mediante AE, DRX.

*c) Influencia del método de secado*

Se sintetiza **OGD** pero modificando la etapa final de secado, el óxido de grafeno obtenido se seca mediante el proceso de liofilización para ver si obtenemos características diferentes derivadas del proceso de secado en el óxido de grafeno, se obtienen los materiales **OGD4000Liof** y **OGD15000Liof**. Para liofilizar el material, se congela el **OGD** a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  en un congelador Sanyo Ultra-low temperature MAF-U500Vx/ MAF-U500VxC series. Una vez congelado el sólido, se ha liofilizado durante 24 horas en el liofilizador Scanvac, Cool-safe™ 55-9. Se han caracterizado los materiales mediante, AE, DRX, FTIR, ATG.

### **3.4.2. Síntesis del óxido de grafeno. Método Mejorado de Hummers**

Se ha sintetizado óxido de grafeno siguiendo el método mejorado de Hummers descrito en la bibliografía.<sup>123</sup> Se añade en un vaso de precipitados de 1 litro una disolución de ácido sulfúrico-fosfórico concentrado 9:1  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4$  (360:40 mL) sobre una mezcla de grafito (3g) y  $\text{KMnO}_4$  (18g), se enfría en un baño de hielo debido a que se produce una reacción exotérmica en la que se alcanzan temperaturas de  $35\text{-}40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se calienta la mezcla a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  manteniéndose esta temperatura y en agitación durante 13 horas. La disolución va adquiriendo una coloración morada. Transcurridas 13 horas, se deja enfriar a temperatura ambiente y se vierte sobre 400 mL de agua helada, se agita la disolución unos 10 minutos y se añade 3 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) se produce efervescencia blanca en la disolución. Una vez enfriada la disolución se tamiza y a continuación se filtra la disolución en placa filtrante. El sólido remanente se centrifuga con 200 mL de agua a 4000 rpm durante 4 horas y se desecha el sobrenadante. Luego se ha centrifugado el material a 4000 rpm durante 4 horas con 200 mL de HCl 30%, se ha desechado el sobrenadante y se centrifuga 2 veces más con 200 mL de etanol a 4000rpm durante 4 horas y se desecha el sobrenadante. El sólido obtenido se coagula con 200 mL de éter, se filtra la solución resultante con filtros PTFG (0.2  $\mu\text{m}$ ) en placa porosa durante toda la noche. Se recoge el sólido y se seca en estufa de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante aproximadamente 24 horas para obtener el sólido **OGMT**. Se obtienen aproximadamente entre 5.5-5.8 gramos de **OGMT**.

A continuación, se describen las variables de síntesis estudiadas para la obtención de los diferentes materiales de óxido de grafeno mejorado Hummers:

a) En otro procedimiento de síntesis, se sigue el mismo procedimiento anterior pero con el tiempo de oxidación mayor tras la adición del permanganato potásico, en este experimento se mantiene la mezcla a 50 °C durante 24 horas y se sintetiza OG mejorado más oxidado, **OGMT+OX**.

b) La deslaminación se lleva a cabo a partir del material lavado, una vez este lavado el **OGMT** a pH 7, se dispersa el sólido con agua en ultrasonidos durante 30 minutos y a continuación se ha centrifugado la dispersión a 4000 rpm durante 4 horas. Se separa aquí la primera fracción sólida del OG a 4000 rpm. Este sólido se ha secado mediante liofilización y mediante secado en estufa a 60 °C, mientras que la suspensión del sobrenadante se ha centrifugado durante 1 hora a 15000 rpm, se recoge el sólido resultante y se liofiliza o se seca en estufa convencional a 60 °C, (**OGMLiof** o **OGMD**, respectivamente) . La suspensión del sobrenadante de esta última centrifugación se guarda, se trata del OG en suspensión más deslaminado. El material **OGMD** se ha caracterizado mediante las técnicas de AE, DRX, FTIR (KBr), BET, ATG, RAMAN, XPS, RMN y AFM.

#### 3.4.2.1 Lavado básico del OGMD.

Para el lavado del **OGMD** se ha seguido el procedimiento descrito en la literatura.<sup>135</sup> A 50 mL de una dispersión de **OGMD** previamente preparada (150 mg de **OGMD** en 250 mL agua milliQ durante 3 horas en ultrasonidos) se le añade lentamente 1g de NaOH. La mezcla se ha mantenido a reflujo de 60 °C durante 1 hora, se observa la separación de una suspensión más clara y un precipitado coagulado negro oscuro. Se enfría a temperatura ambiente la dispersión y se centrifuga a 11000 rpm durante 30 minutos, se decanta el sobrenadante y se ha obtenido un sólido negro oscuro. Este sólido que se ha obtenido se reacidifica con HCl 1M (250 mL) y se mantiene la mezcla a 60 °C durante 1 hora y 30 minutos. Una vez enfriada a temperatura ambiente la mezcla, se centrifuga a 11000 rpm durante 30 minutos, se decanta el sobrenadante y el sólido obtenido se lava con agua centrifugando a 16000 rpm durante 30

minutos. El sólido que se obtiene tras el lavado se ha secado en estufa a 60 °C aproximadamente durante 16 horas y se denomina **OGMDLav**. Se ha caracterizado el material mediante XPS y Raman.

### 3.4.3. Síntesis y caracterización del grafeno

En esta sección se prepara grafeno de óxido de grafeno por diferentes procedimientos, el grafeno se obtiene mediante tratamiento químico o mediante tratamientos térmicos.

#### 3.4.3.1. Síntesis de grafeno a partir de óxido de grafeno usando hidrazina como agente reductor

La síntesis se lleva a cabo siguiendo el método descrito en la literatura.<sup>100</sup> En un balón de 250 mL se han añadido 100 mg de **OGD** en 100 mL de agua milliQ, la dispersión se ha sónicoado en un baño de ultrasonidos Fisher Scientific FS60 (150W) durante una hora, a continuación se añade a la dispersión hidracina hidratada (1 mL, 32.1 mmol) y se calienta la solución a reflujo a 100 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se filtra la solución y el producto que se ha obtenido se lava con agua y metanol. Se ha secado el producto a 60 °C y se ha caracterizado mediante DRX, BET, AE.

En un procedimiento de síntesis alternativo se ha dispersado siguiendo el método descrito en la literatura el **OGD** en agua (0.1mg/ mL), se le añade a la dispersión 3 ul hidracina y 0.1gr del surfactante dodecilsulfato sódico, se mantiene la dispersión a reflujo durante 24 horas para obtener una dispersión de grafeno más estable que en el experimento anterior. La muestra se ha caracterizado por DRX.<sup>136</sup>

Otra modificación del método de producción de grafeno a partir de la reducción química con hidracina del **OGD** consiste en reducir el **OGD** tratándolo con vapores de hidracina. Se sigue la metodología descrita por Zhengtang y col. en la que en una placa Petri se ponen aproximadamente 150 mg de OG y se han añadido unas gotas de hidracina, se calienta la placa a 50 °C y a diferentes tiempos (desde 30 segundos hasta 45 minutos) se coge muestra y se ha depositado sobre una oblea de silicio. Se han medido las conductividades de estas muestras con un electrodo de cuatro puntas.

### 3.4.3.2. Síntesis de grafeno a partir de óxido de grafeno mediante reducción térmica en nitrógeno en reactor tubular vertical de cuarzo

En esta sección se ha llevado a cabo la obtención de grafeno mediante reducción térmica del **OGD** haciendo eco de la literatura consultada.<sup>69-71</sup> Se ha introducido en un reactor vertical tubular de cuarzo entre 100-500 mg de **OGD**, una vez introducido el óxido de grafeno en el reactor vertical tubular de cuarzo, se reduce en nitrógeno a temperaturas bajas entre 200-400 °C, se realizan diferentes experimentos y se han modificado varias variables tales como el OG sintetizado, diferentes temperaturas de calcinación (150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C, 500 °C), la rampa de calentamiento a la temperatura deseada (rampas de 1,3, 5, 9,10 °C/min), con un tiempo de permanencia del material de 15 minutos y una rampas más lentas y con más etapas se emplea una rampa de 1°C/min en nitrógeno hasta la temperatura de 300 °C pero con cinco isotermas de 15 min a 150, 200, 225, 250,300 °C durante el calentamiento. En el reactor de reducción cuando se ha alcanzado aproximadamente la temperatura entre 190-240 °C se oye una pequeña microexplosión que sugiere que se está produciendo la expansión de las láminas de OG y su reducción. Cuando acaba el ciclo térmico, se enfría el material en nitrógeno aproximadamente durante hora y media y se obtiene OGr que se ha caracterizado por las técnicas de AE, DRX, BET, FTIR, Raman, TEM.

### 3.4.3.3. Síntesis de grafeno a partir de óxido de grafeno mediante reducción térmica en reactor horizontal

Se pesan 500 mg de **OGD** en un crisol de porcelana y se han introducido en un reactor de cuarzo tubular horizontal a 300 °C en flujo de N<sub>2</sub> (100-150 mL), se emplean diferentes rampas de temperatura (3, 5, 8, 10 °C/min), transcurrido el tiempo se enfría la muestra aproximadamente durante 2 horas y se ha caracteriza el grafeno obtenido con las técnicas habituales. Se realiza el mismo experimento reduciendo el **OGD** a 300 °C (con una rampa de 3 °C/min) en atmósfera de argón.

#### **3.4.3.4. Síntesis de grafeno a partir de óxido de grafeno mediante reducción térmica a vacío**

La síntesis de estos materiales se lleva a cabo según una metodología similar en la literatura<sup>62</sup>. En un matraz Schlenk se introducen 0.4 g de **OGD**, se conecta a vacío y se calientan a diferentes temperaturas (200 °C, 250 °C, 300 °C) con una rampa de 20°C/min. Una vez alcanzada la temperatura, se mantiene durante 15 minutos y a continuación se enfría el material a temperatura ambiente, se abre el Schlenk y se vacía el sólido. El sólido obtenido se caracteriza mediante AE, DRX, y BET. En el montaje para la reducción a vacío, se introduce una frita en el Schlenk antes de la conexión a vacío para evitar que cuando se produce la expansión y reducción del **OGD**, como se genera un pequeño remolino como consecuencia de la exfoliación, se pase material a las conexiones del montaje de la bomba de vacío y dañe el sistema.

#### **3.4.3.5. Medidas de área de superficie específica mediante la técnica de azul de metileno**

Aunque la determinación de la superficie específica de la mayoría de óxidos y minerales, se realiza generalmente mediante la adsorción de N<sub>2</sub>, con el clásico método BET (Brunnauer, Emmett y Teller). Este método tiene limitaciones de exactitud en sólidos en los que existe condensación capilar y/o formación de multicapas, como es el caso concreto del **OG**.<sup>127</sup> En vista de estas limitaciones se calcula la superficie específica de los materiales grafénicos que se han obtenido mediante el colorante azul de metileno, siguiendo el procedimiento que se detalla a continuación: Se pesan 0.2 mg de muestra de **OGr** en viales de plástico de 5 ml a la que se le ha añadido 2 ml de agua milliQ, se dispersa en ultrasonido durante aproximadamente 10 min y a continuación se le añade a la dispersión 200 µL de la disolución de azul de metileno (0.5 mg/mL) previamente preparada. Se mantiene la mezcla en reposo, en la oscuridad para evitar la degradación del azul de metileno y en cubeta de plástico durante 12 horas. El blanco se prepara de igual modo con 2 ml de agua milliQ a la que se le añaden 200 µL de la disolución de azul de metileno (0.5 mg/mL). Transcurridas las 12 horas, se toman 200 µL de las mezclas y se disuelven en 3 ml de agua milliQ para medir la absorbancia en el UV-Vis a 660 nm. Se selecciona esta longitud de onda a 660 nm porque a esta longitud de onda presenta el máximo valor de absorbancia la molécula de azul de metileno (figura 3.45). Se



cuantifica el valor del área de la muestra gráfenica por la variación de la absorción. El procedimiento que se ha empleado para la cuantificación es el siguiente: el valor de absorbancia de la muestra gráfenica que se ha obtenido se extrapola en la recta de calibrado absorbancia-concentraciones de azul de metileno previamente preparada y de este modo se obtiene la concentración de la muestra gráfenica.  $C = \text{Abs}_{660} / 24.60$  (mg/mL).

Por diferencia con la concentración del blanco, se obtienen los moles de azul de metileno adsorbidos en la muestra gráfenica y a partir de aquí y teniendo en cuenta el número de Avogadro se calcula el número de moléculas adsorbidas en la muestra gráfenica, teniendo en cuenta que una molécula de azul de metileno tiene un área de  $1.62 \text{ nm}^2$  se obtiene el área de las muestras gráficas en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

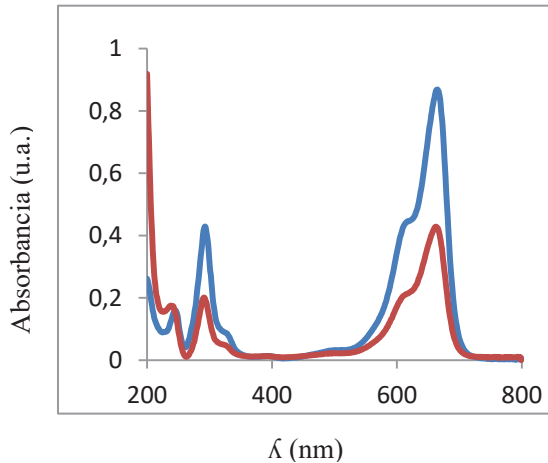


Figura 3.45. Espectro de absorción de la disolución de azul de metileno. Variación de la absorción durante el experimento.

### 3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nature Materials* **2007**, *6*, 183.
- (2) Lang, B. *Surface Science* **1975**, *53*, 317.
- (3) Lu, X.; Yu, M.; Huang, H.; Ruoff, R. S. *Nanotechnology* **1999**, *10*, 269.
- (4) Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. *Nano Letters* **2008**, *8*, 902.
- (5) Bhuyan, M. S. A.; Uddin, M. N.; Islam, M. M.; Bipasha, F. A.; Hossain, S. S. *Int. Nano Letters* **2016**, *6*, 65.
- (6) Shams, S. S.; Zhang, R.; Zhu, J. *Materials Science-Pol.* **2015**, *33*, 566.
- (7) *Graphene: Fundamentals and emergent applications*, 2012.
- (8) Wang, J. J.; Zhu, M. Y.; Outlaw, R. A.; Zhao, X.; Manos, D. M.; Holloway, B. C.; Mammana, V. P. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1265.
- (9) Yamada, T.; Kim, J.; Ishihara, M.; Hasegawa, M. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2013**, *46*, 063001.
- (10) Sutter, P. *Nature Materials* **2009**, *8*, 171.
- (11) N. Latorre, T.; Ubieto, C. R. *Ingeniería Química* **2004**, *417*, 200.
- (12) Trandafir, M.-M.; Florea, M.; Neatu, F.; Primo, A.; Parvulescu, V. I.; Garcia, H. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1565.
- (13) Primo, A.; Navalon, S.; Asiri, A. M.; Garcia, H. *Chemistry - A European Journal* **2015**, *21*, 324.
- (14) Primo, A.; Esteve-Adell, I.; Blandez, J. F.; Dhakshinamoorthy, A.; Álvaro, M.; Candu, N.; Coman, S. M.; Parvulescu, V. I.; García, H. *Nature Communications* **2015**, *6*, 8561.
- (15) Vol. WO2013117780(A1)-2013-08-15.
- (16) Choucair, M.; Thordarson, P.; Stride, J. A. *Nature Nanotechnology* **2009**, *4*, 30.
- (17) Subrahmanyam, K. S.; Panchakarla, L. S.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 4257.
- (18) Panchakarla, L. S.; Subrahmanyam, K. S.; Saha, S. K.; Govindaraj, A.; Krishnamurthy, H. R.; Waghmare, U. V.; Rao, C. N. R. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 4726.

- (19) Li, Y.; Qian, Y.; Liao, H.; Ding, Y.; Yang, L.; Xu, C.; Li, F.; Zhou, G. *Science* **1998**, *281*, 246.
- (20) Wu, Z.-S.; Ren, W.; Gao, L.; Zhao, J.; Chen, Z.; Liu, B.; Tang, D.; Yu, B.; Jiang, C.; Cheng, H.-M. *ACS Nano* **2009**, *3*, 411.
- (21) Andersson, O. E.; Prasad, B. L. V.; Sato, H.; Enoki, T.; Hishiyama, Y.; Kaburagi, Y.; Yoshikawa, M.; Bandow, S. *Physical Review B* **1998**, *58*, 16387.
- (22) Prasad, B. L. V.; Sato, H.; Enoki, T.; Hishiyama, Y.; Kaburagi, Y.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Oshida, K.; Endo, M. *Physical Review B* **2000**, *62*, 11209.
- (23) Novoselov, K. S. *Science* **2004**, *306*, 666.
- (24) Eswaraiyah, V.; Jyothirmayee Aravind, S. S.; Ramaprabhu, S. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 6800.
- (25) Gu, W.; Zhang, W.; Li, X.; Zhu, H.; Wei, J.; Li, Z.; Shu, Q.; Wang, C.; Wang, K.; Shen, W.; Kang, F.; Wu, D. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 3367.
- (26) Viculis, L. M.; Mack, J. J.; Mayer, O. M.; Hahn, H. T.; Kaner, R. B. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 974.
- (27) Wei, T.; Fan, Z.; Luo, G.; Zheng, C.; Xie, D. *Carbon* **2009**, *47*, 337.
- (28) Valles, C.; Drummond, C.; Saadaoui, H.; Furtado, C. A.; He, M.; Roubeau, O.; Ortolani, L.; Monthieux, M.; Penicaud, A. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 15802.
- (29) Du, W.; Jiang, X.; Zhu, L. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 10592.
- (30) Hernandez, Y. *Nature Nanotech.* **2008**, *3*, 563.
- (31) Khan, U.; O'Neill, A.; Porwal, H.; May, P.; Nawaz, K.; Coleman, J. N. *Carbon* **2012**, *50*, 470.
- (32) Blake, P.; Brimicombe, P. D.; Nair, R. R.; Booth, T. J.; Jiang, D.; Schedin, F.; Ponomarenko, L. A.; Morozov, S. V.; Gleeson, H. F.; Hill, E. W.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nano Letters* **2008**, *8*, 1704.
- (33) Wang, X.; Fulvio, P. F.; Baker, G. A.; Veith, G. M.; Unocic, R. R.; Mahurin, S. M.; Chi, M.; Dai, S. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 4487.
- (34) Nuvoli, D.; Valentini, L.; Alzari, V.; Scognamillo, S.; Bon, S. B.; Piccinini, M.; Illescas, J.; Mariani, A. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3428.

- (35) Lotya, M.; King, P. J.; Khan, U.; De, S.; Coleman, J. N. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3155.
- (36) Dong, X.; Shi, Y.; Zhao, Y.; Chen, D.; Ye, J.; Yao, Y.; Gao, F.; Ni, Z.; Yu, T.; Shen, Z.; Huang, Y.; Chen, P.; Li, L.-J. *Physical Review Letters* **2009**, *102*, 135501.
- (37) Lotya, M.; Hernandez, Y.; King, P. J.; Smith, R. J.; Nicolosi, V.; Karlsson, L. S.; Blighe, F. M.; De, S.; Wang, Z.; McGovern, I. T.; Duesberg, G. S.; Coleman, J. N. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 3611.
- (38) Liu, N.; Luo, F.; Wu, H.; Liu, Y.; Zhang, C.; Chen, J. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 1518.
- (39) Behabtu, N.; Lomeda, J. R.; Green, M. J.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Kosynkin, D. V.; Tsentelovich, D.; Parra-Vasquez, A. N. G.; Schmidt, J.; Kesselman, E.; Cohen, Y.; Talmon, Y.; Tour, J. M.; Pasquali, M. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5*, 406.
- (40) Bai, H.; Li, C.; Shi, G. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 1089.
- (41) Brodie, B. C. *Annales de Chimie et de Physique* **1860**, *59*, 466.
- (42) Staudenmaier, L. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1898**, *31*, 1481.
- (43) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 1339.
- (44) He, H.; Riedl, T.; Lerf, A.; Klinowski, J. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 19954.
- (45) Cai, W. *Science* **2008**, *321*, 1815.
- (46) Lerf, A.; He, H.; Riedl, T.; Forster, M.; Klinowski, J. *Solid State Ionics* **1997**, *101-103*, 857.
- (47) Stankovich, S. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 155.
- (48) Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Martinez-Alonso, A.; Tascon, J. M. D. *Langmuir* **2008**, *24*, 10560.
- (49) Li, D.; Muller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. *Nature Nano* **2008**, *3*, 101.
- (50) Park, S.; An, J.; Jung, I.; Piner, R. D.; An, S. J.; Li, X.; Velamakanni, A.; Ruoff, R. S. *Nano Letters* **2009**, *9*, 1593.
- (51) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, *442*, 282.

- (52) Si, Y.; Samulski, E. T. *Nano Letters* **2008**, *8*, 1679.
- (53) Zhang, J.; Yang, H.; Shen, G.; Cheng, P.; Zhang, J.; Guo, S. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 1112.
- (54) Wakeland, S.; Martinez, R.; Grey, J. K.; Luhrs, C. C. *Carbon* **2010**, *48*, 3463.
- (55) Fan, X.; Peng, W.; Li, Y.; Li, X.; Wang, S.; Zhang, G.; Zhang, F. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 4490.
- (56) Wang, G.; Yang, J.; Park, J.; Gou, X.; Wang, B.; Liu, H.; Yao, J. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 8192.
- (57) Amarnath, C. A.; Hong, C. E.; Kim, N. H.; Ku, B.-C.; Kuila, T.; Lee, J. H. *Carbon* **2011**, *49*, 3497.
- (58) Stankovich, S.; Piner, R. D.; Chen, X.; Wu, N.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 155.
- (59) Xu, Y.; Bai, H.; Lu, G.; Li, C.; Shi, G. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5856.
- (60) Xu, Y.; Bai, H.; Lu, G.; Li, C.; Shi, G. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5856.
- (61) McAllister, M. J.; Li, J.-L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala, A. A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D. L.; Car, R.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 4396.
- (62) Lv, W.; Tang, D.-M.; He, Y.-B.; You, C.-H.; Shi, Z.-Q.; Chen, X.-C.; Chen, C.-M.; Hou, P.-X.; Liu, C.; Yang, Q.-H. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3730.
- (63) Schniepp, H. C.; Li, J.-L.; McAllister, M. J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D. H.; Prud'homme, R. K.; Car, R.; Saville, D. A.; Aksay, I. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 8535.
- (64) Steurer, P.; Wissert, R.; Thomann, R.; Muelhaupt, R. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30*, 316.
- (65) Becerril, H. A.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R. M.; Bao, Z.; Chen, Y. *ACS Nano* **2008**, *2*, 463.
- (66) Wu, Z.-S.; Ren, W.; Gao, L.; Liu, B.; Jiang, C.; Cheng, H.-M. *Carbon* **2009**, *47*, 493.

- (67) Wang, X.; Zhi, L.; Mullen, K. *Nano Letters* **2008**, *8*, 323.
- (68) Li, X.; Wang, H.; Robinson, J. T.; Sanchez, H.; Diankov, G.; Dai, H. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15939.
- (69) Zangmeister, C. D. *Chemistry Materials* **2010**, *22*, 5625.
- (70) Meng, L.-Y.; Park, S.-J. *Advanced Materials Research* **2010**, *123-125*, 787.
- (71) Jin, M.; Jeong, H.-K.; Kim, T.-H.; So, K. P.; Cui, Y.; Yu, W. J.; Ra, E. J.; Lee, Y. H. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2010**, *43*, 275402/1.
- (72) Sun, T.; Fabris, S.; Baroni, S. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 4730.
- (73) Larciprete, R.; Fabris, S.; Sun, T.; Lacovig, P.; Baraldi, A.; Lizzit, S. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 17315.
- (74) Pei, S.; Cheng, H.-M. *Carbon* **2012**, *50*, 3210.
- (75) Nethravathi, C.; Rajamathi, M. *Carbon* **2008**, *46*, 1994.
- (76) Zhou, Y.; Bao, Q.; Tang, L. A. L.; Zhong, Y.; Loh, K. P. *Chemistry Materials* **2009**, *21*, 2950.
- (77) Wu, J.; Agrawal, M.; Becerril, H. A.; Bao, Z.; Liu, Z.; Chen, Y.; Peumans, P. *ACS Nano* **2010**, *4*, 43.
- (78) Zhou, M.; Wang, Y.; Zhai, Y.; Zhai, J.; Ren, W.; Wang, F.; Dong, S. *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 6116.
- (79) Low, C. T. J.; Walsh, F. C.; Chakrabarti, M. H.; Hashim, M. A.; Hussain, M. A. *Carbon* **2013**, *54*, 1.
- (80) Pumera, M. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 4146.
- (81) Brodie, C. B. *Annales de Chimie et Physique* **1855**, *45*, 351.
- (82) Staudenmaier, L. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1898**, *31*, 1481.
- (83) Hofmann, U.; König, E. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1937**, *234*, 311.
- (84) Niyogi, S. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7720.
- (85) Hirata, M.; Gotou, T.; Horiuchi, S.; Fujiwara, M.; Ohba, M. *Carbon* **2004**, *42*, 2929.
- (86) Lu, J.; Yang, J.-x.; Wang, J.; Lim, A.; Wang, S.; Loh, K. P. *ACS Nano* **2009**, *3*, 2367.

- (87) Kovtyukhova, N. I.; Ollivier, P. J.; Martin, B. R.; Mallouk, T. E.; Chizhik, S. A.; Buzaneva, E. V.; Gorchinskiy, A. D. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 771.
- (88) Bannov, A. G.; Timofeeva, A. A.; Shinkarev, V. V.; Dyukova, K. D.; Ukhina, A. V.; Maksimovskii, E. A.; Yusin, S. I. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **2014**, *50*, 183.
- (89) Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4806.
- (90) Koch, K. R.; Krause, P. F. *Journal of Chemical Education* **1982**, *59*, 973.
- (91) Poh, H. L.; Sanek, F.; Ambrosi, A.; Zhao, G.; Sofer, Z.; Pumera, M. *Nanoscale* **2012**, *4*, 3515.
- (92) Talyzin, A. V.; Solozhenko, V. L.; Kurakevych, O. O.; Szabo, T.; Dekany, I.; Kurnosov, A.; Dmitriev, V. *Angewandte Chemie, International Edition* **2008**, *47*, 8268.
- (93) Chen, D.; Feng, H.; Li, J. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 6027.
- (94) Lurf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 4477.
- (95) Shamaila, S.; Sajjad, A. K. L.; Iqbal, A. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *294*, 458.
- (96) Chen, T.; Baoqing, Z.; Liu, J. L.; Dong, J. H.; Liu, X. Q.; Wu, Z.; Yang, X. Z.; Li, Z. M. *Journal of Physics: Conference Series* **2009**, *188*, 012051.
- (97) Titelman, G. I.; Gelman, V.; Bron, S.; Khalfin, R. L.; Cohen, Y.; Bianco-Peled, H. *Carbon* **2005**, *43*, 641.
- (98) Botas, C.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Granda, M.; Ares, P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Menéndez, R. *Carbon* **2012**, *50*, 275.
- (99) You, S.; Luzan, S. M.; Szabo, T.; Talyzin, A. V. *Carbon* **2013**, *52*, 171.
- (100) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Carbon* **2007**, *45*, 1558.
- (101) Peng-Gang, R.; Ding-Xiang, Y.; Xu, J.; Tao, C.; Zhong-Ming, L. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 055705.
- (102) Dimiev, A. M.; Eigler, S. Eds., "Graphene Oxide: Fundamentals and Applications", **2016**, DOI: 10.1002/9781119069447, John Wiley and Sons, Ltd., NY, USA.

- (103) Lee, D. W.; De Los Santos V, L.; Seo, J. W.; Felix, L. L.; Bustamante D, A.; Cole, J. M.; Barnes, C. H. W. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 5723.
- (104) Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Pirkle, A.; Wallace, R. M.; Chhowalla, M.; Cho, K.; Chabal, Y. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 19761.
- (105) Bittolo Bon, S.; Valentini, L.; Kenny, J. M. *Chemical Physics Letters* **2010**, *494*, 264.
- (106) Szabó, T.; Berkesi, O.; Dékány, I. *Carbon* **2005**, *43*, 3186.
- (107) Mathkar, A.; Tozier, D.; Cox, P.; Ong, P.; Galande, C.; Balakrishnan, K.; Leela Mohana Reddy, A.; Ajayan, P. M. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 986.
- (108) Eda, G.; Chhowalla, M. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 2392.
- (109) Kudin, K. N.; Ozbas, B.; Schniepp, H. C.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A.; Car, R. *Nano Letters* **2008**, *8*, 36.
- (110) Cuesta, A.; Dhamelincourt, P.; Laureyns, J.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. *Carbon* **1994**, *32*, 1523.
- (111) Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. *Physical Review Letters* **2006**, *97*, 187401.
- (112) Ferrari, A. C.; Robertson, J. *Physical Review B* **2000**, *61*, 14095.
- (113) Cançado, L. G.; Takai, K.; Enoki, T.; Endo, M.; Kim, Y. A.; Mizusaki, H.; Jorio, A.; Coelho, L. N.; Magalhães-Paniago, R.; Pimenta, M. A. *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 163106.
- (114) <http://www.lasurface.com/database/liaisonxpx.php>.
- (115) Lee, D. W.; Seo, J. W. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 2705.
- (116) You, S.; Luzan, S. M.; Szabó, T.; Talyzin, A. V. *Carbon* **2013**, *52*, 171.
- (117) <http://www.lasurface.com/database/liasonxps.php>.
- (118) Latorre-Sánchez, M.; Lavorato, C.; Puche, M.; Fornés, V.; Molinari, R.; Garcia, H. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 16774.
- (119) Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M. *Natura Chemistry* **2009**, *1*, 403.
- (120) Mermoux, M.; Chabre, Y.; Rousseau, A. *Carbon* **1991**, *29*, 469.
- (121) He, H.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lerf, A. *Chemical Physics Letters* **1998**, *287*, 53.



- 
- (122) <http://nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr/dmfit/>.
- (123) Tour, J. M.; Kosynkin, D. V.; Google Patents: 2012.
- (124) Botas, C.; Pérez-Mas, A. M.; Álvarez, P.; Santamaría, R.; Granda, M.; Blanco, C.; Menéndez, R. *Carbon* **2013**, *63*, 576.
- (125) Rourke, J. P.; Pandey, P. A.; Moore, J. J.; Bates, M.; Kinloch, I. A.; Young, R. J.; Wilson, N. R. *Angewandte Chemie, International Edition* **2011**, *50*, 3173.
- (126) Fogden, S.; Verdejo, R.; Cottam, B.; Shaffer, M. *Chemical Physics Letters* **2008**, *460*, 162.
- (127) Sing, K. S. *Chemistry and Industry* **1968**, 1520.
- (128) Ghosh, D.; Bhattacharyya, K. G. *Applied Clay Science* **2002**, *20*, 295.
- (129) Yu, C-H.; Newton, S. Q.; Norman, M. A.; Miller, D. M.; Schäfer, L.; Teppen, B. J. *Clay and Clay Minerals* **2001**, *48*, 665.
- (130) Montes-Navajas, P.; Asenjo, N. G.; Santamaría, R.; Menéndez, R.; Corma, A.; García, H. *Langmuir* **2013**, *29*, 13443.
- (131) Neidelein, R.; Dao, T.; Gieren, A. I. *Chemische Berichte* **1982**, *115* 2898.
- (132) Müller, R. K.; Felix, D.; Schreiber, J.; Eschenmoser, A. *Helvetica Chimica Acta* **1970**, *53*, 1479.
- (133) Lahti, P. M. *Tetrahedron Letters* **1983**, *24*, 2339.
- (134) Li, X. *Nature Nanotech.* **2008**, *3*, 538.
- (135) Bonanni, A.; Ambrosi, A.; Chua, C. K.; Pumera, M. *ACS Nano* **2014**, *8*, 4197.
- (136) Dong, X.; Huang, W.; Chen, P. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **2011**, *10*, 467.



## Capítulo 4

# **GRAFENOS MODIFICADOS QUÍMICAMENTE DIRIGIDOS A LA INMOVILIZACIÓN AXIAL DEL CATALIZADOR (*R,R*) DE JACOBSEN**



## 4.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La importancia de la epoxidación enantioselectiva de olefinas radica en la obtención de epóxidos ópticamente activos como unidades de construcción relevantes en química fina, drogas, agroquímica y aditivos alimenticios.<sup>1</sup> Los catalizadores quirales más utilizados en este tipo de reacciones contienen ligandos porfirina, o ligandos de tipo salen (N,N'-etilenbis(salicilimina)), ambos ópticamente activos y coordinados a metales de transición tales como cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel o paladio.<sup>2-5</sup> La síntesis de los ligandos de tipo salen ópticamente activos (salen\*) es más sencilla que la de las porfirinas. Los ligandos salen\* se preparan a partir de la condensación de salcilaldehído (o sus derivados funcionalizados en las posiciones 3 y 5 del anillo aromático) y derivados de la etilendiamina (con dos átomos de carbono estereogénicos en el puente etilen), tal como se ilustra en la figura 4.1, para proporcionar los correspondientes ligandos con propiedades estéricas modulables.<sup>6</sup> Los ligandos de tipo salen\* tienen una simetría C<sub>2</sub> y actúan como ligandos tetradentados frente a metales tales como Mn o Cr, que resultan en catalizadores efectivos en la epoxidación enantioselectiva de olefinas.<sup>7</sup> Estos catalizadores son más ventajosos frente a los ligandos porfirinas quirales desde el punto de vista que presentan una mayor enantioselectividad, la cual se atribuye a la proximidad de los átomos de carbono estereogénicos al metal de transición, facilitando una mejor comunicación estereoquímica en el paso de la epoxidación.<sup>8</sup>

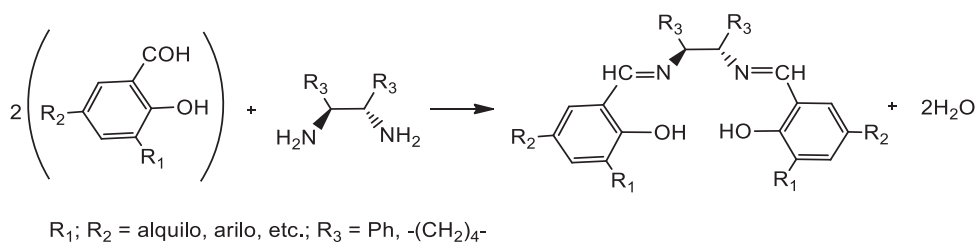


Figura 4.1. Esquema de síntesis de ligandos de tipo salen\*.

En los últimos años se han dirigido muchos esfuerzos a la transformación catalítica selectiva de olefinas. Uno de los mejores métodos de epoxidación enantioselectiva de olefinas no funcionalizadas descritos hasta la fecha consiste en la epoxidación de Jacobsen-Katsuki, en la que los catalizadores de Mn (III) se encuentran coordinados a ligandos de tipo salen\* (representados en la figura 4.1) actúan como catalizadores selectivos y eficientes en la epoxidación asimétrica de olefinas en fase homogénea.<sup>4,9,10</sup> Dentro de esta familia de catalizadores destaca el catalizador de manganeso que se representa en la figura 4.2, y que contiene el ligando (*R,R*)-(N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butilsaliciliden)-1,2-ciclohexanediamina, conocido como catalizador (*R,R*) de Jacobsen, y que de aquí en adelante también denominaremos complejo MnCl((*R,R*)-salen). Este complejo se obtiene a partir del correspondiente ligando salen quiral, acetato de manganeso y una sal de cloro, tal como se esquematiza en la figura 4.2, con un rendimiento de producto del 95-99 %.<sup>11</sup> El complejo MnCl((*R,R*)-salen) contiene el ligando de tipo salen\* dispuesto en una conformación *quasi*-planar que ocupa las cuatro posiciones ecuatoriales de la esfera de coordinación del manganeso, con cuatro sustituyentes *tert*-butilo en la posición 3 y 5 del anillo aromático del plano ecuatorial del complejo y un ligando cloruro que ocupa la posición axial vacante del átomo de manganeso.

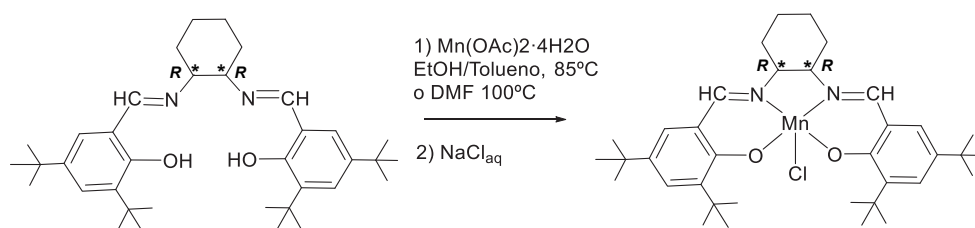


Figura 4.2. Síntesis del complejo MnCl((*R,R*)-salen).

En general, la reacción de epoxidación enantioselectiva de olefinas catalizada por el complejo MnCl((*R,R*)-salen) tiene lugar en presencia de un oxidante, como hipoclorito sódico, iodosilbenzeno (PhIO), o ácido *meta*-cloroperbenzoico (*m*-CPBA), en función de si el medio de reacción es acuoso u orgánico.<sup>3-5</sup> En ocasiones se adiciona un cooxidante como por

ejemplo el N-óxido de 4-fenilpiridina (4-PPNO) o N-óxido de metilmorfolina (NMO), en función de si el medio de reacción es acuoso u orgánico, respectivamente, para evitar la formación del dímero  $\mu$ -oxo manganeso (IV), que es inactivo en la reacción de epoxidación. Los mejores valores de epoxidación asimétrica de olefinas tienen lugar a baja temperatura (de -78 a 5 °C) y en disolventes orgánicos. Jacobsen *et al* describieron la epoxidación asimétrica de estireno en presencia de un 4 mol % de  $\text{MnCl}((R,R)\text{-salen})$  en diclorometano con un rendimiento del 97 % y un ee de 46 % a 0 °C tras 15 minutos de reacción, y un rendimiento del 94% (59 % ee) a -78 °C y 30 minutos de reacción.<sup>9</sup> Este catalizador presenta el mejor resultado en la epoxidación enantioselectiva de olefinas cíclicas como sustrato.<sup>10</sup> Aunque tradicionalmente se ha aceptado que las especies  $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$  son las responsables del excelente comportamiento catalítico, el mecanismo de la reacción de epoxidación de olefinas todavía se encuentra bajo debate.<sup>9,12-16</sup> La actividad catalítica de los catalizadores  $\text{Mn}(\text{salen}^*)$  y su enantioselectividad está fuertemente influenciada no sólo por el entorno de coordinación del átomo de manganeso, sino también por los aditivos añadidos en el medio de reacción. Por ejemplo, otros estudios catalíticos en condiciones homogéneas muestran que la presencia de contraiones o compuestos nitrogenados, tales como piridina o imidazoles, aumentan la velocidad y el rendimiento de la epoxidación.<sup>7,17,18</sup> En este sentido, Kochi postuló que estos aditivos nitrogenados actúan como ligandos dadores en la posición axial del complejo de los catalizadores  $\text{Mn}(\text{salen})$ , estabilizando el intermedio oxo- $\text{Mn}(\text{salen})$  formado en el transcurso de la reacción catalítica.<sup>7</sup>

A pesar del excelente comportamiento catalítico del catalizador ( $R,R$ ) de Jacobsen, su productividad (TON) es baja debido a la degradación del catalizador en condiciones oxidantes prolongadas. Una estrategia para mejorar el TON catalítico de los compuestos  $\text{Mn}(\text{salen})$  es su inmovilización sobre una matriz orgánica o inorgánica que actúa como soporte, aumentando la estabilidad del catalizador (evitando la formación de especies diméricas de  $\text{Mn}(\text{IV})$ ) y permitiendo la reusabilidad del mismo.<sup>19,20</sup> Las técnicas más habituales de inmovilización de complejos  $\text{Mn}(\text{salen})$  ópticamente activos en soportes sólidos consisten en su encapsulación, inmovilización covalente, coordinativa o electrostática. Los soportes sólidos utilizados pueden ser de naturaleza inorgánica (tales como MCM-41 modificada con grupos sulfónicos, zeolitas deslaminadas (ITQ2 e ITQ6) u orgánica (resina Wangs, resina Amberlit

XAD-4, resina poliestirénica entre otros).<sup>21-32</sup> De entre estas estrategias, una de las más exploradas consiste en la inmovilización coordinativa axial del centro metálico sobre un soporte funcionalizado, donde el grupo funcional anclado covalentemente en el soporte actúa como ligando electrón-dador al átomo de manganeso (figura 4.3). Los átomos dadores son generalmente oxígeno o nitrógeno y ocupan las posiciones axiales de la esfera de coordinación del manganeso del complejo Mn(salen) en lugar del átomo de cloro.<sup>21,22,29,31,33-35</sup> Los materiales híbridos derivados de la inmovilización axial se han aplicado con éxito en la epoxidación enantioselectiva de olefinas. Por ejemplo, los materiales híbridos derivados de la inmovilización del catalizador de Jacobsen sobre sílices funcionalizadas (MCM-41, FSM-16), laponita o carbón nanoestructurado (CMK-3), proporcionan conversiones y excesos enantio-méricos similares a los obtenidos en condiciones homogéneas.<sup>36,37</sup>

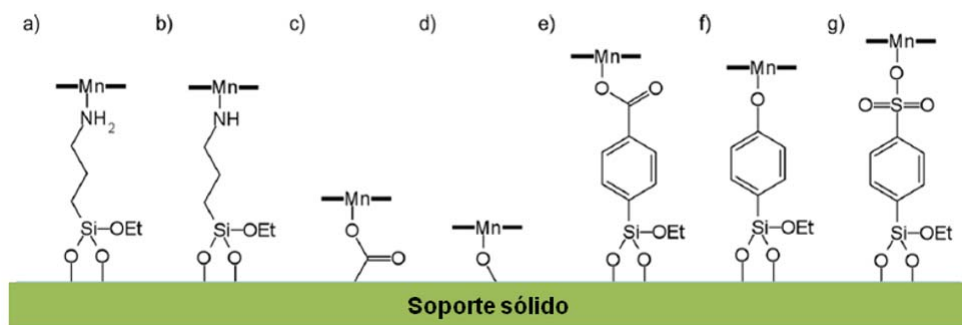


Figura 4.3. Ejemplos de inmovilización axial de complejos Mn(salen) en soportes funcionalizados: (a) y (b) utilizando 3APTES como molécula de conexión; (c) y (d) utilizando materiales carbonosos con grupos hidroxilo y carboxilo; (e), (f) y (g) utilizando moléculas de conexión con grupos fenoxilo, fenilcarboxilo o fenilsulfuro. El ligando de tipo salen se representa de forma simplificada mediante las líneas en negrita alrededor del átomo de manganeso.



La inmovilización de complejos Mn(salen) en materiales grafiticos basados en óxidos de grafeno y grafenos modificados químicamente han sido poco explorados hasta el momento. Nasser y col. describieron la inmovilización covalente del complejo de Mn (III) coordinado a (*R,R*)-*N,N'*-bis(2,4-di-hydroxybenzaldehido)-1,2-ciclohexanediamina en la superficie del óxido de grafeno modificado químicamente, y la actividad catalítica del material híbrido resultante resultó en una elevada actividad catalítica y selectividad en la epoxidación de  $\alpha$ -metilestireno y otras olefinas.<sup>38</sup> No obstante, la inmovilización coordinativa de complejos Mn(salen) o Mn(salen\*) en materiales grafiticos permanece inexplorada.

Motivados por nuestro interés en el desarrollo de materiales híbridos basados en grafenos deslaminados, el **objetivo** principal que se plantea en el presente capítulo consiste en el desarrollo de materiales híbridos basados en **OGD** o GMC y el complejo MnCl(*(R,R)*-salen) dirigidos a su aplicación catalítica en la epoxidación enantioselectiva de olefinas. Este objetivo general se desglosa en los siguientes objetivos concretos: (i) preparación y caracterización de los GMC mediante modificación química de la superficie del grafeno y del óxido de grafeno; (ii) obtención y caracterización de los materiales híbridos resultantes de la inmovilización coordinativa axial del catalizador (*R,R*) de Jacobsen sobre materiales grafénicos, (iii) estudio de los materiales híbridos obtenidos en la epoxidación catalítica enantioselectiva de olefinas.

## 4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Esta sección se ha dividido en tres partes, en las que se describen la síntesis de los GMC, la obtención de los materiales híbridos derivados mediante la inmovilización coordinativa del complejo  $\text{MnCl}((R,R)\text{-salen})$  en superficies de OGD y GMC y la aplicación catalítica de algunos de los materiales híbridos sintetizados en la epoxidación enantioselectiva de estireno.

### 4.2.1. Síntesis de los materiales grafénicos modificados químicamente

Se han preparado dos tipos de materiales grafénicos dirigidos a la inmovilización coordinativa del catalizador ( $R,R$ ) de Jacobsen: materiales con átomos de oxígeno coordinantes, y con grupos de nitrógeno coordinantes. A continuación, se detallan los procedimientos de síntesis de los materiales planteados y su caracterización.

#### 4.2.1.1. Materiales con átomos de oxígeno coordinantes

En las últimas décadas, las sales de aril diazonio funcionalizadas han resultado ser muy útiles en el anclaje de grupos orgánicos de tipo arilo en materiales basados en el carbón como fullerenos, nanotubos y grafenos. Las metodologías de anclaje utilizadas requieren una fuente de electrones (suministrada por una fuente de corriente eléctrica o de un reductor), grafeno u **OGr** y una sal de aril diazonio. La reacción evoluciona a  $\text{N}_2$  y un radical arilo ( $\text{Ar}\cdot$ ), el cual reacciona *in situ* con los átomos de C de la superficie grafénica para formar un enlace covalente C-C.<sup>39,40</sup> En este apartado se ha aplicado una de estas metodologías que consiste en la reacción de una sal de aril diazonio funcionalizada en posición *para* con el grupo sulfónico con grafeno convertido químicamente (GCC) para proporcionar el material denominado **G-SO<sub>3</sub>H**, tal como se ilustra en la figura 4.4. La introducción de los grupos sulfónico en el material evita la agregación y la precipitación de las láminas del material grafénico, a la vez que aumenta su solubilidad en agua. La síntesis del grafeno modificado químicamente se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Samulski y col. que tiene lugar en 3 etapas: i) la prerreducción del **OGD** con borohidruro sódico a 80 °C durante 1 hora para

eliminar la mayoría de los grupos oxigenados, ii) la sulfonación con la sal de 4-benzenodiazoniosulfonato preparado previamente en baño de hielo durante 2 horas, y iii) la postreducción con hidracina a 100 °C para eliminar los grupos oxigenados que quedan en el material.<sup>41,42</sup> El material híbrido obtenido (**G-SO<sub>3</sub>H**) se ha caracterizado mediante las técnicas de AE, DRX y FTIR.

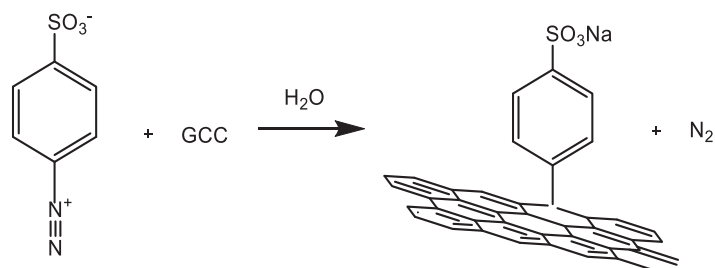


Figura 4.4. Esquema de síntesis de **G-SO<sub>3</sub>H** a partir de GCC y la sal de aril diazonio.

El AE del **G-SO<sub>3</sub>H** proporciona un contenido de carbono, nitrógeno y azufre del 60.2, 2.7 y 1.4 % en peso, respectivamente. Los resultados del análisis indican un contenido de 0.82 mmol de S/g de **G-SO<sub>3</sub>H**. La presencia de nitrógeno se atribuye a la hidracina residual en el **G-SO<sub>3</sub>H** y el elevado contenido de carbono confirma la reducción del OG, y las relaciones molares ( $C/N = 26.7$  y  $C/S = 96.4$ ) son comparables con las descritas en la literatura.<sup>41</sup> El difractograma del material confirma la reducción del **OGD** al presentar un pico ancho centrado a un valor de  $2\theta$  de  $24.68^\circ$  y se observa la desaparición del pico característico del **OGD** a  $2\theta = 10.50-11.20^\circ$ . El espectro FTIR del material **G-SO<sub>3</sub>H** se compara con el del **OGD** (figura 4.5). Tras la sulfonación se observa la desaparición de la banda a  $1733\text{ cm}^{-1}$  característica de la vibración *stretching* C=O de los grupos carbonilos y carboxilos en el **OGD**, y hay una disminución de intensidad o casi desaparición de las bandas a  $1385$  y  $1220\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a las vibraciones C-OH, y la banda a  $1040\text{ cm}^{-1}$ , asignada al grupo epóxido (C-O-C) del **OGD**. Todo ello apunta a la reducción del material. Esta zona aparece ligeramente distorsionada si se compara esta zona con la del **OGD** y aparecen unos hombros a

1166-1123 y a  $1060\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a los modos de vibración S-O y S-C(fenilo), respectivamente, que confirman la presencia del grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  en el material. La banda a  $1634\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración C-C de los átomos  $\text{Csp}^2$  del material grafénico y/o a moléculas de agua adsorbidas se mantiene tras la sulfonación.

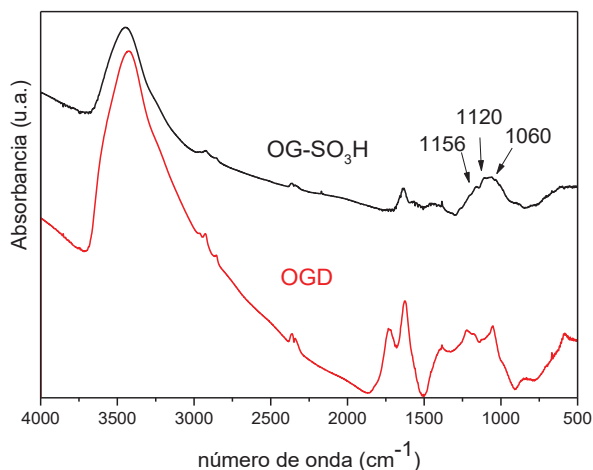


Figura 4.5. Espectros de FTIR de  $\text{G-SO}_3\text{H}$  y  $\text{OGD}$ .

#### 4.2.1.2. Materiales con átomos de nitrógeno coordinantes

Otro grupo de materiales considerados idóneos para en anclaje coordinativo del complejo  $\text{MnCl}((R,R)\text{-salen})$  son los materiales que contienen átomos de nitrógeno electrón-dadores (en forma de grupos amino primarios o imino, entre otros) anclados en la superficie de materiales grafénicos. En este apartado se describe la preparación de grafenos modificados químicamente con átomos de nitrógeno coordinantes, principalmente aminas primarias. Para la síntesis de los materiales grafénicos aminados se han abordado tres metodologías diferentes: (i) tratamiento de  $\text{OGD}$  con amoníaco para proporcionar el material híbrido formulado como  $\text{G-NH}_2$ , (ii) reacción de una azida alifática funcionalizada con un grupo amino terminal con  $\text{OGr}$  para dar lugar a  $\text{G-(N)-NH}_2$ , (iii) anclaje covalente de aminosilanos sobre superficies

de **OGD** para proporcionar **OG-(Si)-NH<sub>2</sub>**. A continuación se detallan los procedimientos de síntesis empleados y la caracterización de los materiales obtenidos, cuya estructura se refleja esquemáticamente en la figura 4.6.

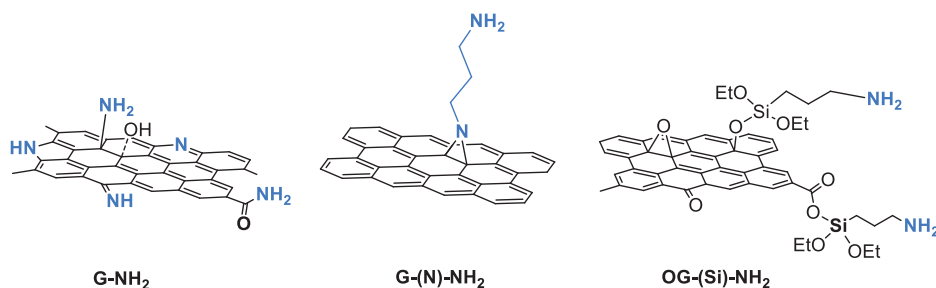


Figura 4.6. Representación esquemática de los materiales **G-NH<sub>2</sub>**, **G-(N)-NH<sub>2</sub>**, **OG-(Si)-NH<sub>2</sub>**.

Existen varios grupos de investigación que han estudiado el tipo de interacción entre el amoníaco y el OG, y han demostrado que el NH<sub>3</sub> puede ser adsorbido, anclado covalentemente sobre las funcionalidades oxigenadas de la superficie del OG o actuar como dopante en la estructura grafénica para formar N pirrólicos, piridínicos y cuaternarios.<sup>43-45,69</sup> En el caso concreto del anclaje covalente de la molécula de amoníaco, éste tiene lugar en un solo paso, en el que se alcanza la reducción de OG y la introducción del grupo amino (átomos de nitrógeno) en la superficie del grafeno. El amoníaco actúa abriendo los anillos de los epóxidos para formar aminas primarias y alcoholes mediante sustitución nucleófila, actúa frente a los grupos carboxílicos como ácido de Brønsted o de Lewis para proporcionar amidas, y puede reaccionar covalentemente con los grupos carbonilo para dar bases de Schiff aromáticas (figura 4.7).<sup>43</sup> La preparación de **G-NH<sub>2</sub>** planteada anteriormente (método (i)) se ha llevado a cabo de forma solvotermal a partir de una dispersión de **OGD** en etilenglicol anhidro y una disolución acuosa de amoníaco (25% en peso) en un autoclave de acero, a 175 °C durante 16 horas en estático, según un procedimiento similar al descrito por Lin y col.<sup>45</sup> La suspensión resultante se ha filtrado, se ha lavado con agua destilada y el sólido obtenido se

ha secado en desecador. Este material se ha identificado como **G-NH<sub>2</sub>** mediante las técnicas de AE, DRX, AFM y FTIR.

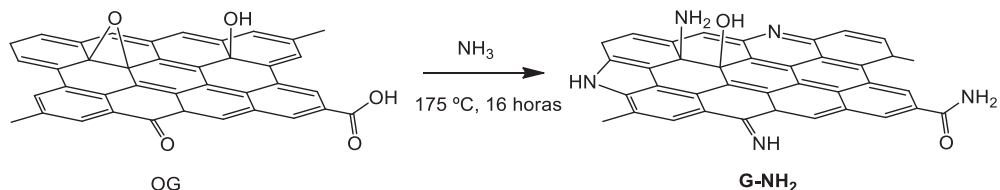


Figura 4.7. Esquema de síntesis de **G-NH<sub>2</sub>** a partir de **OGD** y amoníaco.

El AE del material **G-NH<sub>2</sub>** proporciona un contenido de nitrógeno y de carbono del 8.5 y del 75.9 % en peso, respectivamente. El contenido en nitrógeno es de 5.8 mmol de N/gr material y la relación molar C/N es de 10, lo que indica la incorporación de nitrógeno en el **OGD** y está de acuerdo con los resultados descritos en la literatura.<sup>45</sup> En el difractograma del **G-NH<sub>2</sub>** no se observa el pico a un  $2\theta$  de  $11.7^\circ$  típico del **OGD**, y se observa una banda ancha centrada a  $2\theta = 26^\circ$  que se asigna al material grafénico producto de la reducción del OG.<sup>45</sup> Si se compara el espectro FTIR del **G-NH<sub>2</sub>** con el del **OGD** (figura 4.8) se observa que tras la funcionalización del **OGD** con la amina, la señal a  $1725\text{ cm}^{-1}$  asignada a la vibración *stretching* de los grupos carbonilo casi desaparece. Lo mismo ocurre con la señal a  $1385\text{ (C-OH)}$ , y  $1050\text{ (C-O)}\text{ cm}^{-1}$ , como consecuencia de la reducción y funcionalización a través de los grupos C-OH, -COOH y C-O-C del **OGD**, respectivamente. Aparecen bandas nuevas a  $1563$  y  $1020\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones *stretching* N-H y C-N, respectivamente, lo que confirma el éxito de la incorporación de nitrógeno en el material grafítico. Se observa además un hombro a  $1426\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración *bending* del grupo O-H y a  $1630\text{ cm}^{-1}$  se observa una señal que se puede atribuir a la vibración *stretching* del grupo imina C=N y/o amida y/o *bending* H-O-H de las moléculas de agua remanentes en el OG y/o la vibración *stretching* C=C del material. La banda a  $3420\text{ cm}^{-1}$  permanece pero con una disminución de intensidad relativa, lo que sugiere una deshidratación y reducción de las vibraciones de los

grupos -OH por la funcionalización. La imagen AFM del material (figura 4.9), muestra un espesor de lámina del **G-NH<sub>2</sub>** entre 0.5-0.7 nm.

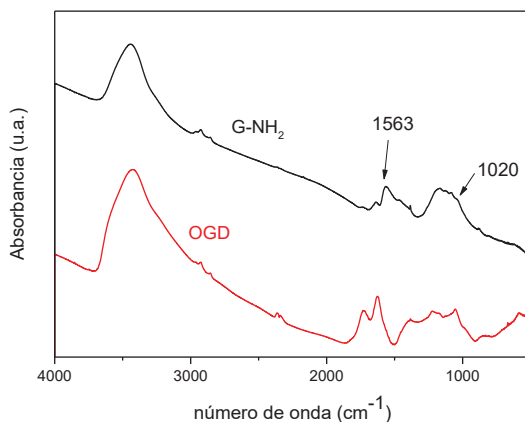


Figura 4.8. Espectros FTIR (KBr) del **G-NH<sub>2</sub>** y del **OGD**.

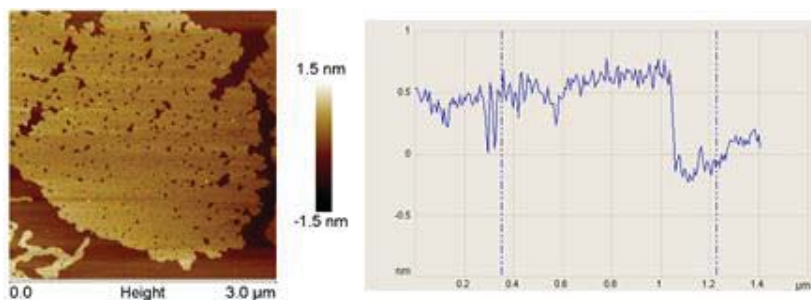


Figura 4.9. Imagen de AFM del material **G-NH<sub>2</sub>**, (izquierda). Altura del perfil de la lámina de **G-NH<sub>2</sub>** (derecha).

La segunda metodología de síntesis (ii) plantea la incorporación de grupos amino en posiciones más alejadas del plano basal del **OGr**, a partir de la reacción del **OGr** con 3-azidopropan-1-amina mediante una modificación del procedimiento descrito por Gao y col.

para proporcionar **G-(N)-NH<sub>2</sub>**.<sup>46</sup> La funcionalización ocurre en un solo paso en el que se genera *in situ* el grupo nitreno que reacciona con el grafeno vía cicloadición 2+1 a los enlaces  $\pi$  (C=C) de las láminas de grafeno para formar anillos de aziridina, tal como se representa en el esquema de reacción de la figura 4.10. La naturaleza covalente de los enlaces C-N se ha verificado anteriormente mediante estudios espectroscópicos de fotoemisión.<sup>47</sup> La preparación de **G-(N)-NH<sub>2</sub>** ha tenido lugar a partir del **OGr** dispersado en NMP y 3-azidopropan-1-amina previamente sintetizada en el laboratorio, la mezcla se mantiene a 160 °C durante 48 horas, en agitación continua y en atmósfera de N<sub>2</sub>. La suspensión resultante se ha centrifugado a 14000 rpm durante 15 minutos (4 veces), y se ha lavado con acetona para finalmente secar el sólido a 60 °C. Este sólido se ha identificado como **G-(N)-NH<sub>2</sub>** mediante las técnicas de AE, DRX y FTIR.

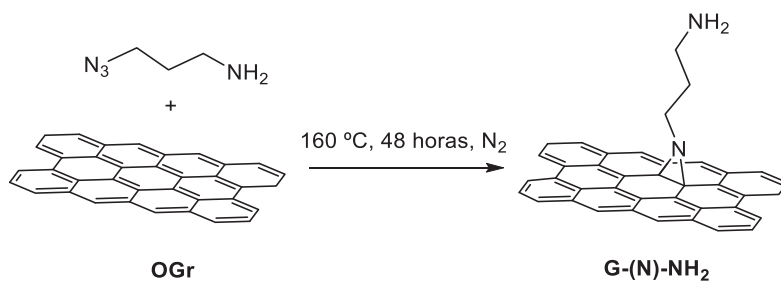


Figura 4.10. Esquema de síntesis de **G-(N)-NH<sub>2</sub>** a partir de **OGr** y 3-azidopropan-1-amina.

El AE de **G-(N)-NH<sub>2</sub>** indica un contenido en nitrógeno y carbono de 4.9 y 74.4%, en peso respectivamente. El contenido en nitrógeno nos indica que se incorporan 1.75 mmol de N/g de material. El difractograma del material muestra una banda ancha centrada a  $2\theta = 25^\circ$  que indica la reducción del **OGD** al material gráfitico **OGr**. Un análisis comparativo de los espectros de infrarrojo de **G-(N)-NH<sub>2</sub>** y **OGr** (figura 4.11) muestra la aparición de una banda nueva a  $1571\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de **G-(N)-NH<sub>2</sub>**, asignada a la vibración *stretching* N-H, lo que confirma el éxito en la introducción de nitrógeno en el **OGr**. La banda ancha que se observa en torno a  $1200\text{ cm}^{-1}$  puede ser debida a los grupos funcionales oxigenados -OH



remanentes, que quedan sin reducir tras el tratamiento térmico del **OGD**, y que también se intuyen en el espectro del **OGr**. Además, aparece en el espectro de **G-(N)-NH<sub>2</sub>** un hombro poco intenso en torno a  $1717\text{ cm}^{-1}$  que nos indica la existencia de grupos carbonilo remanentes presentes en el material, que no han sido reducidos térmicamente.

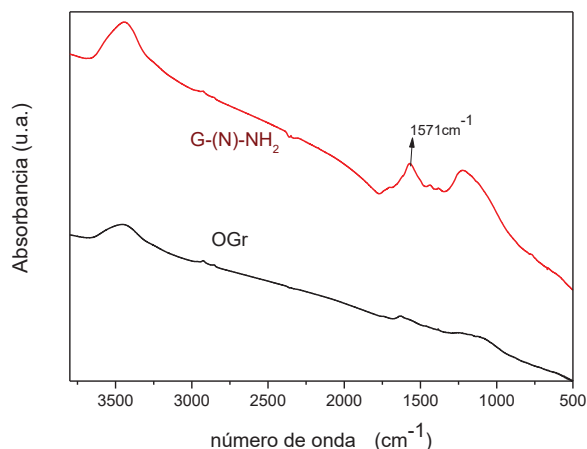


Figura 4.11. Espectros FTIR de **G-(N)-NH<sub>2</sub>** y **OGr**.

La tercera metodología de síntesis (iii) que se ha abordado consiste en el anclaje covalente de aminosilanos sobre superficies de **OGD** para proporcionar **OG-(Si)-NH<sub>2</sub>**. Los grupos alquiloclorosilanos y alquiletoxilisianos son susceptibles de reaccionar con los grupos oxigenados de la superficie del OG. La funcionalización covalente del OG con alquiloclorosilanos en atmósfera de nitrógeno y con cantidades de Si de más de 2.4 mmol/g se encuentra descrita satisfactoriamente en la literatura.<sup>48,49</sup> Por otra parte, se ha descrito en la literatura que la modificación de OG con silanos funcionalizados con grupos amino terminales proporciona materiales funcionalizados con grupos amino susceptibles de reaccionar con complejos de metales de transición. La sililación del OG mediante reacción de los grupos carboxílicos e hidroxilos del OG con el alcóxidosilano proporciona el material funcionalizado y el desprendimiento de etanol (figura 4.12 (a)). Sin embargo, algunos autores han descrito que los grupos

amino libres de los aminosilanos pueden reaccionar con algunos grupos oxigenados característicos del OG, de forma que tiene lugar otro tipo de anclaje (figura 4.12 (b)).<sup>50</sup> Con el fin de investigar si mediante esta estrategia de síntesis se disponen de suficientes grupos amino libres susceptibles de reaccionar con los átomos de manganeso del catalizador de Jacobsen, se ha decidido llevar a cabo dos estrategias de síntesis: (I) reacción del **OGD** con el 3-aminopropiltrióxosilano (3APTES) y (II) reacción del **OGD** con el alcoxiaminosilano protegido con el grupo protector BOC (BOC= *tert*-butiloxicarbonilo), se obtiene el material 3-(trióxosilil)propil-BOC (3APTES-BOC).

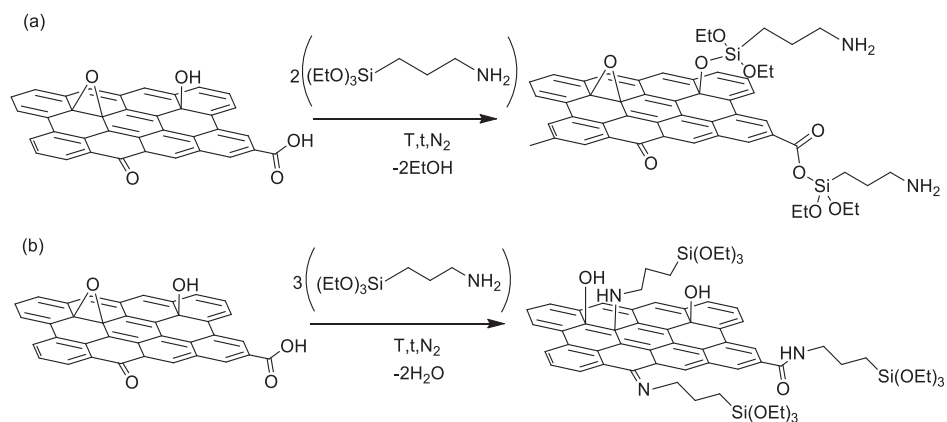


Figura 4.12. Sililación del **OGD** por los grupos carboxílicos e hidroxilos con el aminosilano (a); funcionalización del **OGD** por el grupo  $\text{NH}_2$  del aminosilano (b).

Para obtener el material **G-(Si)-NH<sub>2</sub>** mediante la estrategia de síntesis (I) se ha seguido un procedimiento similar al descrito por Matsuo y col.<sup>50</sup> Una mezcla de **OGD** y un exceso de 3-aminopropiltrióxosilano (3APTES) respecto al **OGD** (41 mmol/g **OGD**) se ha dispersado en ultrasonidos durante 1 hora, y seguidamente se le ha añadido como disolvente tolueno anhidro. La dispersión resultante se ha mantenido en agitación continua y en atmósfera de  $\text{N}_2$  en determinadas condiciones de reacción. Las condiciones de reacción han sido: a) 110 °C y 24 horas de reacción; b) 80 °C y 24 horas de reacción; c) temperatura ambiente y

24 horas de reacción; d) 80 °C y 72 horas de reacción. La suspensión resultante se ha filtrado y el sólido obtenido se ha lavado con tolueno y acetona. El sólido obtenido se ha secado a 60 °C, y se ha identificado como **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-a**, **-b**, **-c** y **-d** según las respectivas condiciones de reacción citadas anteriormente y se han caracterizado los materiales mediante las técnicas de AE, DRX, FTIR y RMN –MAS de <sup>13</sup>C y <sup>29</sup>Si.

Los resultados de AE de los materiales **G-(Si)-NH<sub>2</sub>** se muestran en la tabla 4.1. y proporcionan un contenido de carbono comparable al obtenido en el **OGD** y el contenido en nitrógeno nos indica la incorporación del 3APTES en el **OGD**, que alcanza su valor máximo en los experimentos realizados a alta temperatura (entradas 2, 3 y 5 de la tabla 4.1) con pocas variaciones. Los resultados obtenidos de los experimentos a alta temperatura (entradas 2, 3 y 5) sugieren que no hay reducción térmica del **OGD** a **OGr** que desfavorezca la funcionalización, y que el anclaje del aminosilano es menos eficaz a temperatura ambiente (entrada 4).

Tabla 4.1. Resultados de AE de los materiales **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-a**, **-b**, **-c** y **-d**

| Entrada | Muestra                        | % C  | % N | mmol N/g material |
|---------|--------------------------------|------|-----|-------------------|
| 1       | <b>OGD</b>                     | 47.6 | -   | -                 |
| 2       | <b>G-(Si)-NH<sub>2</sub>-a</b> | 46.1 | 7.3 | 5.2               |
| 3       | <b>G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b</b> | 43.3 | 6.9 | 5.0               |
| 4       | <b>G-(Si)-NH<sub>2</sub>-c</b> | 39.9 | 6.3 | 4.5               |
| 5       | <b>G-(Si)-NH<sub>2</sub>-d</b> | 43.1 | 6.9 | 5.0               |

La caracterización mediante DRX de estos materiales proporciona los difractogramas que se ilustran en la figura 4.13. Los difractogramas de **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-a-b-c-d**, comparados con el del **OGD** muestran las bandas propias del **OGD**, una banda a aproximadamente  $2\theta = 11^\circ$  y una banda más ancha a  $2\theta = 24.7^\circ$  y adicionalmente en los materiales **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b**, **-c** y **-d** (figura 4.13) aparece un pico a ángulo más bajo ( $2\theta = 4.13^\circ$ ) que se corresponde

con un aumento del espaciado interlamilar entre 19.8-20.6 Å, que se asigna a la intercalación de las moléculas de 3APTES entre las láminas de **OGD**.

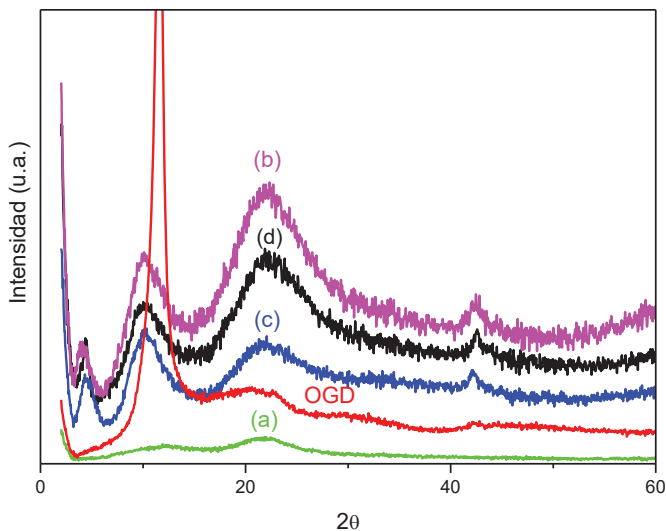


Figura 4.13. Difractogramas de: **OGD**; **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-a** (a); **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b** (b); **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-c** (c); **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-d** (d).

El espectro FTIR de los materiales **G-(Si)-NH<sub>2</sub>** (figura 4.14) se compara con el **OGD** precursor. Se observa la señal a 3460 cm<sup>-1</sup> que se corresponde a las vibraciones -OH, similar a la señal obtenida en el **OGD**, esta señal después de la funcionalización se encuentra distorsionada por la presencia de las vibraciones N-H en torno a 3443 cm<sup>-1</sup>. En el espectro después de la funcionalización, se observan unas bandas nuevas a 2922 y 2854 cm<sup>-1</sup> que se asignan a las vibraciones CH<sub>3</sub> y (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> de las cadenas alifáticas del aminosilano. La banda asignada a la vibración C=O de los grupos carboxílos que en el **OGD** aparece a 1722 cm<sup>-1</sup>, desaparece tras la incorporación del aminosilano, lo que nos sugiere la funcionalización del aminosilano por estos grupos del **OGD**. Se observa una banda a 1636 cm<sup>-1</sup> que se asigna a las moléculas de agua adsorbidas o a los átomos de carbono con hibridación sp<sup>2</sup>. En esta banda puede estar también incluida la vibración asignada a la formación de los grupos amida

(O=C-NH) ( $1630-1640\text{ cm}^{-1}$ ) o inclusive a la formación de los enlaces C=N ( $1645-1690\text{ cm}^{-1}$ ), lo que sugiere la funcionalización de los grupos carboxílicos y carbonilos por el grupo  $\text{NH}_2$ .<sup>51</sup> En el espectro FTIR de los materiales aparece una banda intensa a  $1563\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración N-H que sugiere la incorporación del aminosilano. Las bandas asignadas en el **OGD** a las vibraciones de los O-H a  $3433\text{ cm}^{-1}$  y a la vibración de los C-OH a  $1270\text{ cm}^{-1}$  prácticamente desaparecen después de la funcionalización, lo que nos confirma la reacción de estos grupos con el grupo trietoxisilano.

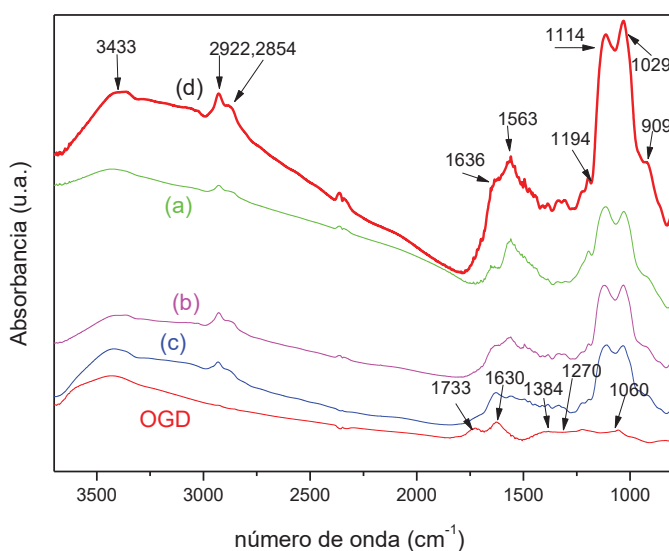


Figura 4.14. Espectros FTIR (KBr) de: **OGD**; **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-a** (a); **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b** (b); **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-c** (c); **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-d** (d).

En los espectros de los materiales **G-(Si)-NH<sub>2</sub>** aparece una banda nueva a  $1194\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración Si-O correspondiente al grupo Si-O-(OG) formado tras la funcionalización de los grupos OH del **OGD** con el grupo silano.<sup>50</sup> Se observa otra banda nueva a  $1114\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración Si-O-Si que corresponde a la formación de silsesquioxanos en el material (tal como se representa en la figura 4.15), como producto de la condensación

de los grupos alcóxido vecinos de los organosilanos promovida por la presencia de agua ocluida en el **OGD**.<sup>52,53</sup> Se observa la señal nueva asignada a la vibración Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> a 1029 cm<sup>-1</sup> aunque está ligeramente desplazada frente a los valores de la literatura de 1050 cm<sup>-1</sup>.<sup>50,51</sup> Adicionalmente se observa la presencia de un hombro a 909 cm<sup>-1</sup> asignado a la vibración Si-OH, proveniente de la hidrólisis del alcóxido silano. Las señales nuevas a 719 y a 693 cm<sup>-1</sup> se asignan a las vibración *stretching* Si-O-C.<sup>49,54</sup> La presencia de estas bandas nuevas confirma la incorporación del silano en el material.

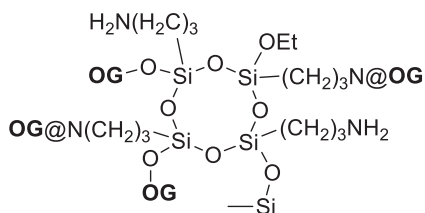


Figura 4.15. Representación esquemática de los silsesquioxanos formados tras reacción de 3ATPES con **OGD**.

Se ha caracterizado el material **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b** mediante RMN-MAS (BD y CP) de <sup>13</sup>C y de <sup>29</sup>Si (figura 4.16). Se compara el espectro RMN-MAS de <sup>13</sup>C del material híbrido con el del **OGD**, en el espectro del material funcionalizado aparecen las señales estrechas y bien definidas a desplazamientos de 10, 20, 42 ppm, asignadas a los átomos de carbono alquílicos (CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>) características del aminosilano anclado en el **OGD**. Las señales que aparecen a 61 y 72 ppm podrían asignarse a los grupos epóxido/1,2-éter (C-O-C) y a los alcoholes terciarios característicos del **OGD**, respectivamente, que han quedado sin reaccionar tras la funcionalización.<sup>55,56</sup> Sin embargo, las resonancias de los grupos Si-O-C(OG) o de los grupos Si-O-C(Et) también tienen lugar en esta zona del espectro de <sup>13</sup>C, por lo que la asignación de estas señales resulta ambigua.<sup>57</sup> Las señales a 124, 127, 135 ppm, se asignan a las tres familias de átomos de carbono con hibridación sp<sup>2</sup>. Considerando que en el **OGD** aparece una señal a 132 ppm, esta señal aparece desplazada en el nuevo material y las dos

nuevas señales de Csp<sup>2</sup> se asignan a la formación del material reducido en el **OGD**. En el espectro, aparece una señal a 158 ppm que se asigna a la formación del grupo C=N y la señal correspondiente al grupo cetónico C=O (188 ppm) es prácticamente indetectable, lo que sugiere que ha habido funcionalización por el grupo cetónico. En el espectro aparece una señal a 224 ppm muy débil y sin asignar. Si se compara la intensidad de las señales relativa a la del Csp<sup>2</sup>, la proporción de los grupos epóxido y alcohol son minoritarias después de la funcionalización, lo que nos sugiere que ha habido reacción del aminosilano a través de estos grupos del **OGD**.

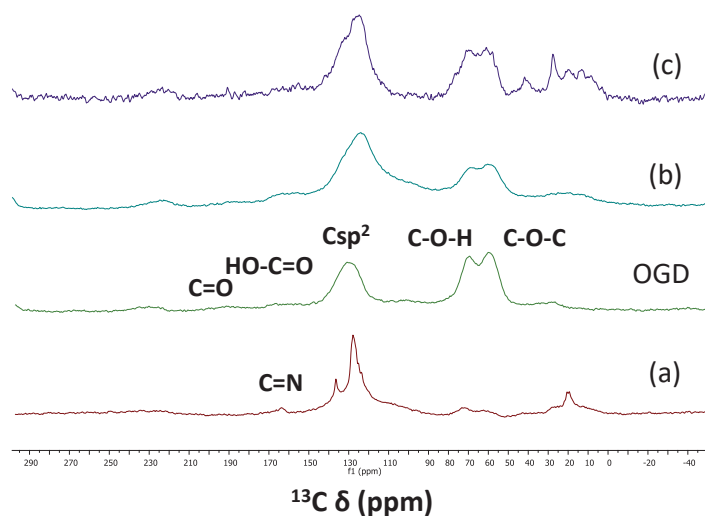


Figura 4.16. Espectros de RMN-MAS de <sup>13</sup>C de los materiales **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b** (a); **OGD, G-(Si)-NH-BOC** (b); **G-(Si)-NH-D** (c).

El espectro de RMN-MAS de <sup>29</sup>Si aporta información sobre las estructura de las especies oligoméricas de silicio que se pueden formar. El desplazamiento químico del silicio depende de la naturaleza química de sus vecinos, del número de enlaces siloxano unidos al átomo de silicio.<sup>58</sup> Para la correcta asignación de las señales, se ha considerado la nomenclatura de Glasser y Wilkes, en la que las especies de silicio T<sup>i</sup> (i = número de enlaces –O-Si en

el átomo de silicio) se corresponde con el grupo  $R-Si(-OSi)_i-OR'_{(3-i)}$ .<sup>59,60</sup> Así, las especies de silicio de tipo  $T^0$  se encuentran aproximadamente en el intervalo entre -37 y -39 ppm, las  $T^1$  entre -46 y -48 ppm, las  $T^2$  entre -53 y -59 ppm y la señal  $T^3$ , entre -60 y -70 ppm.<sup>61</sup> En el espectro de RMN-MAS de  $^{29}Si$  del **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b**, figura 4.17, se observa una señal ancha con picos más intensos a -61 y a -68 ppm que se podrían asignar a especies de silicio  $T^2$  y  $T^3$ , respectivamente, característicos de los silsesquioxanos. No obstante, no se puede discernir claramente las señales  $T^2$  ( $R-Si(-OSi)_2-OR_1$ ) en función de OR ( $R = OG$  o Et).<sup>62</sup> La funcionalización del **OGD** se ha confirmado mediante estudios de reactividad entre el **OGD** con isobutil trietoxisilano y el **OGD** con aminas primarias (propilamina y octadecilamina). La caracterización de los materiales obtenidos se ha realizado mediante RMN-MAS de  $^{13}C$  y  $^{29}Si$ .

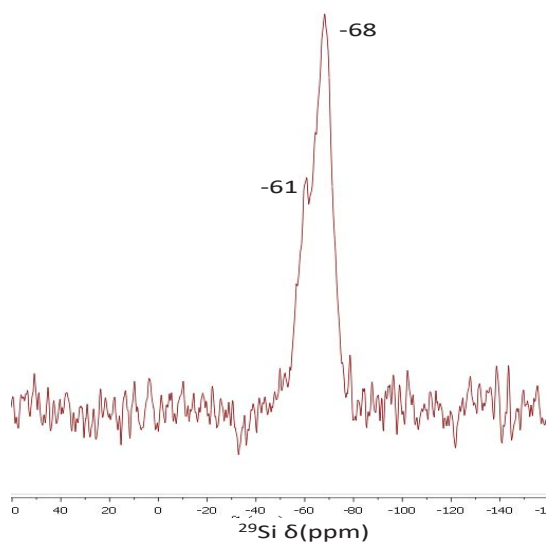


Figura 4.17. Espectros de RMN-MAS de  $^{29}Si$  del material **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b**.

Con el fin de verificar los grupos  $NH_2$  que quedan libres en los materiales sintetizados, se ha realizado un test sencillo que consiste en una reacción de condensación de los grupos amino del **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b** con el 2-piridil carboxaldehído, como se representa en la



figura 4.18. La reacción ha tenido lugar a 60 °C durante 3 días, en agitación y en atmósfera de N<sub>2</sub>. Tras purificar el sólido obtenido, se caracteriza mediante AE y FTIR. En el AE del material obtenido proporciona un contenido de N: 7.4 % y de C: 46.4 %, se observa que la cantidad de nitrógeno no varían respecto al precursor. El espectro FTIR del material obtenido no cambia respecto al del precursor, no se observa claramente la banda esperada para el grupo imino (1670-1650 cm<sup>-1</sup>) que se forma tras la condensación, esta banda podría estar enmascarada por las señales características del material a esta longitud de onda. Estos resultados apuntan a que la reacción de condensación no tiene lugar o es incipiente y que el material **G-(Si)-NH<sub>2</sub>** no es idóneo para el anclaje de átomos metálicos por el grupo amino.

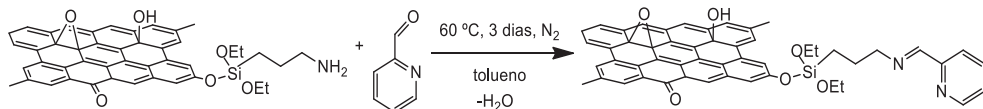


Figura 4.18. Esquema de reacción del **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b** con el 2-piridil carboxaldehído.

En vista de los resultados anteriores, se ha decidido emplear la estrategia de síntesis (II) que consiste en proteger los grupos amino del 3APTES con el grupo protector BOC, dirigiendo la síntesis únicamente hacia la sililación del óxido de grafeno. El 3APTES-BOC se ha dispersado en el **OGD**, durante 1 hora en ultrasonidos, y a continuación la mezcla se ha sometido a determinadas condiciones de reacción en agitación en atmósfera de N<sub>2</sub>. Transcurrido dicho tiempo, se ha filtrado el sólido, se ha lavado con acetona y tolueno y se ha secado en el desecador aproximadamente unas 12 horas. Las condiciones de reacción han proporcionado los siguientes materiales: (a) 80 °C, 24 horas (**G-(Si)-NH-BOC-a**); (b) temperatura ambiente, 24 horas (**G-(Si)-N-BOC-b**); (c) 80 °C, 72 horas (**G-(Si)-N-BOC-c**). Se ha desprotegido el material **G-(Si)-N-BOC-a**, con un tratamiento a 160 °C durante 12 horas a vacío para proporcionar el material denominado **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-D**.<sup>63</sup> Los sólidos obtenidos se han caracterizado mediante AE, DRX, FTIR y RMN-MAS de <sup>13</sup>C y de <sup>29</sup>Si.

Los resultados de AE listados en la tabla 4.2 indican el bajo contenido de nitrógeno en los materiales obtenidos, independientemente de la temperatura y del tiempo de reacción. El aumento del contenido en carbono de **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-D** se atribuye a la reducción del material al someterlo en el tratamiento de desprotección a elevada temperatura, el contenido en nitrógeno se mantiene respecto al material protegido, lo que confirma la escasa cantidad de aminosilano incorporada al óxido de grafeno. Los difractogramas de los materiales **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-(a, b, c)** son similares entre ellos. Se observan dos picos, un pico a  $2\theta = 11.37^\circ$  característico del **OGD**, no se observan señales a ángulo más bajo que indicarían la intercalación del 3APTES entre las láminas de **OGD** como ocurre en el material **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b** utilizando el aminosilano sin proteger y se observa otro pico a  $2\theta = 24.5^\circ$  que indica la presencia de grafeno. El difractograma del material **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-D** muestra un único pico a  $2\theta = 25^\circ$ .

Tabla 4.2. Resultados de AE de los materiales **G-(Si)-N-BOC-a, -b, -c** y **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-D**

| Entrada | Muestra                        | % C  | % N | mmol N/g material |
|---------|--------------------------------|------|-----|-------------------|
| 1       | <b>OGD</b>                     | 47.9 | 0.0 | -                 |
| 2       | <b>G-(Si)-N-BOC-a</b>          | 59.9 | 0.5 | 0.4               |
| 3       | <b>G-(Si)-N-BOC-b</b>          | 65.1 | 0.1 | 0.1               |
| 4       | <b>G-(Si)-N-BOC-c</b>          | 59.4 | 0.4 | 0.3               |
| 5       | <b>G-(Si)-NH<sub>2</sub>-D</b> | 75.9 | 0.6 | 0.4               |

Los espectros FTIR de los materiales **G-(Si)-N-BOC** no difieren entre ellos. El espectro de **G-(Si)-N-BOC-a** comparado con el del **OGD** y con el de los materiales **G-(Si)-NH<sub>2</sub>** (figura 4.19), no muestra la señal a  $1566\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a las vibraciones *stretching* N-H como ocurre cuando no se protege el aminosilano. En este espectro aparece una señal en torno a  $1535\text{ cm}^{-1}$  que se asigna al grupo N-C=O del grupo carbamato del BOC. Si se compara con el espectro del **OGD**, se observa la presencia de las señales a  $1733$  y a  $1683\text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup> que se asignan a las vibraciones C=O de los grupos carboxilos y grupos carbonilos, respectivamente, característicos del **OGD**. Esto nos sugiere que no hay inmovilización del grupo amino del aminosilano por estos grupos. Se observa la presencia de la banda a  $1632\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  del **OGD** y a las moléculas de agua adsorbidas en el **OGD**, y se observan las señales a  $1461$ ,  $1386$  y  $1250\text{ cm}^{-1}$  características de las vibraciones de los grupos hidroxilos con una intensidad muy baja, lo que nos sugiere que ha tenido lugar la reacción con el grupo alcoxisilano. En el espectro aparece una señal a  $1171\text{ cm}^{-1}$  que confirma la funcionalización de los grupos OH del **OGD** con el silano.<sup>50</sup> Se observa otra banda a  $1109\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración Si-O-Si.<sup>52,53</sup> y un pequeño hombro a  $920\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a las vibraciones Si-OH. En el espectro FTIR del material desprotegido (**G-(Si)-NH<sub>2</sub>-D**) aparece una señal a  $1566\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a las vibraciones *stretching* N-H que confirma la desprotección del grupo amino.

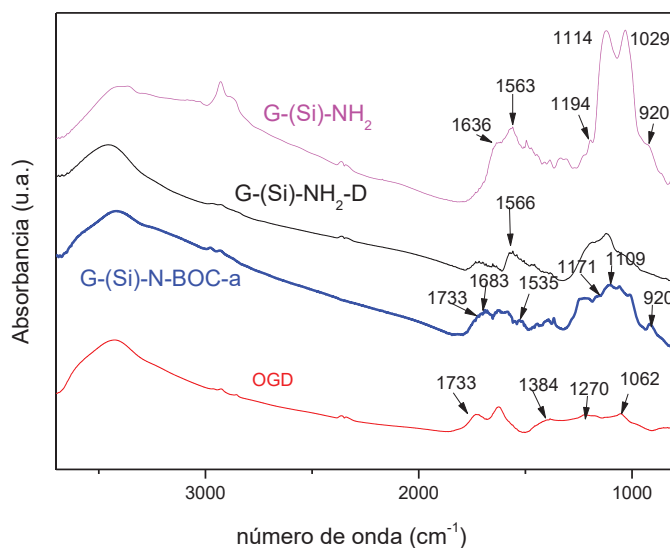


Figura 4.19. Espectros FTIR (KBr) de: **OGD**; **G-(Si)-N-BOC-a** y **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-D**.

Se caracteriza más exhaustivamente el compuesto **G-(Si)-N-BOC-a** mediante RMN-MAS (BD) de  $^{13}\text{C}$  y de  $^{29}\text{Si}$ . En el RMN-MAS de  $^{13}\text{C}$  (figura 4.16), aparece un pico ancho centrado a 19 ppm que probablemente engloba todas las señales alquílicas. Aparecen las señales a 60 ppm y 68 ppm que se asigna a los grupos C-O-C y C-OH y/o a los grupos Si-O-C(OG) y Si-O-C(Et). La señal a 124 ppm se corresponde a los átomos de carbono con hibridación  $\text{sp}^2$ , y aparece una banda ancha a 158 ppm que se puede asignar a los grupos O=C-O, la señal a 188 ppm que se atribuye a los grupos C=O y una señal a 224 ppm sin asignar. La detección de las señales correspondientes a los grupos cetónico y carboxilo es indicativo de que el grupo amino protegido no ha reaccionado con estos grupos funcionales. Además, no se ha detectado la señal asociada al grupo C=N. En el RMN-MAS de  $^{29}\text{Si}$  (BD) se observa un espectro muy ruidoso y una única señal ancha e intensa a -70 ppm, que aunque no está bien resuelta se puede atribuir a la formación de polisiloxanos de tipo  $\text{T}^3$  ((R-Si-(O-Si) $_3$ ).

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (BD) del **G-(Si)-NH $_2$ -D** (figura 4.16) muestra las señales asignadas a los carbonos alifáticos (9, 13, 21, 28 y 41 ppm), las señales a 60 y 69 ppm de los grupos C-O-C y C-OH. En el espectro se observa la banda a 99 ppm que se asigna al grupo lactol (O-C-O), la señal a 125 ppm que se asigna a los átomos de carbono con hibridación  $\text{sp}^2$ , se observa a 155 ppm la señal de O=C-O, a 190 ppm se observa la señal de los carbonilos (C=O), y la señal a 229 ppm permanece sin asignar.

Estos resultados de caracterización indican que la funcionalización del **OGD** con 3APTES-BOC (estrategia (II) de síntesis) no es tan eficaz con respecto a la funcionalización con 3APTES, (estrategia (I)), en las condiciones de reacción llevadas a cabo. La disponibilidad de grupos amino libres parece ser la fuerza motriz de la funcionalización del **OGD**, lo que va en detrimento del uso de estos materiales para el anclaje coordinativo con complejos metálicos. Por lo tanto, no hemos considerado los materiales **G-(Si)-NH $_2$**  y **G-(Si)-NH $_2$ -D** como idóneos para la siguiente etapa de inmovilización del complejo  $\text{MnCl}((R,R)\text{-salen})$ .

### 4.2.2. Obtención de los materiales híbridos. Inmovilización del catalizador (*R, R*) de Jacobsen.

Una vez sintetizados e identificados los materiales grafénicos modificados (**G-SO<sub>3</sub>H**, **G-NH<sub>2</sub>**, **G-(N)-NH<sub>2</sub>** y **G-(Si)-NH<sub>2</sub>**) se ha procedido a la inmovilización coordinativa del complejo MnCl(*(R,R)*-salen). De entre los materiales propuestos para la inmovilización se incluye el **OGD** (cuya síntesis y caracterización se describe en el capítulo 3 de esta tesis), el cual posee grupos hidroxilos y carboxilos que son grupos potenciales de anclaje al átomo de manganeso. La estrategia de inmovilización que se persigue en este capítulo ha consistido en la coordinación axial del átomo de manganeso al átomo electrón dador (O o N) anclado en el material grafénico en cuestión. Se hace eco de la literatura acerca de la coordinación axial de ligandos con grupos -COOH, -OH, -SO<sub>3</sub>H y -NH<sub>2</sub> en la posición coordinativamente insaturada de los complejos de Mn(III) con ligandos de tipo salen, y a los procedimientos de anclaje de este complejo en soportes orgánicos para llevar a cabo la reacción de inmovilización.<sup>21,29,31,33</sup> Las ecuaciones 1 y 2 representan de forma esquemática las reacciones propuestas a partir de los precursores sintetizados en la sección anterior y el complejo MnCl(*(R,R)*-salen) para proporcionar los respectivos materiales híbridos.



El procedimiento general de síntesis de los materiales híbridos ha consistido en dispersar el material grafitico en tolueno anhidro con ultrasonidos durante 1 hora y a continuación se añade el complejo MnCl(*(R,R)*-salen), manteniéndose la mezcla a 110 °C o a temperatura ambiente (en el caso del **OGD**), durante 3 días, en agitación continua y bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. Transcurrido este tiempo, se ha filtrado el material, se ha lavado el sólido con tolueno y acetona y éste se ha guardado en el desecador. Los materiales híbridos obtenidos se han etiquetado como **OG-Mn**, **G-SO<sub>3</sub>-Mn**, **G-NH<sub>2</sub>-Mn** y **G-(N)-NH<sub>2</sub>-Mn** en función del material grafitico de partida (**OGD**, **G-SO<sub>3</sub>H**, **G-NH<sub>2</sub>**, **G-(N)-NH<sub>2</sub>**, respectivamente). A continuación se describen los precursores usados en cada síntesis, y se detalla la caracterización de

los materiales híbridos llevada a cabo mediante las técnicas de AE, FRX, DRX, FTIR y Raman.

La reacción del complejo  $\text{MnCl}((R,R)\text{-salen})$  y el **OGD** ha dado lugar al material **OG-Mn**, cuya identificación mediante FRX proporciona un contenido de 2.3 % de Mn en peso. El AE del material **OG-Mn** muestra un contenido en carbono del 48.3 % y de nitrógeno del 2.8 %. El porcentaje de nitrógeno respecto al **OGD** indica que se ha incorporado el complejo de manganeso en el material grafitico de partida y el resultado del carbono sugiere que el **OGD** se mantiene sin reducir a grafeno. El difractograma muestra un pico intenso a  $2\theta = 11.72^\circ$  que se corresponde al plano (001) del **OGD**, con una distancia interlaminar de 0.754 nm similar al difractograma del **OGD**, y no se observa ninguna señal característica del patrón de rayos X del complejo de manganeso de partida. El espectro FTIR de **OG-Mn** (figura 4.20) muestra una disminución de intensidad relativa de la banda a  $1733\text{ cm}^{-1}$  asignada a la vibración del C=O del grupo carbonilo y carboxilo respecto al espectro del **OGD** (figura 4.20), lo que sugiere una coordinación del Mn en los bordes de las láminas del **OGD** por los grupos carboxilos. En el espectro se observa la aparición de una banda nueva a  $1540\text{ cm}^{-1}$ , esta banda se asigna a la vibración metalosalen del complejo de Mn, por similitud al FTIR del catalizador (*R,R*) de Jacobsen (figura 4.20).<sup>33,64</sup> Las bandas que aparecen a 2966, 2927, 2876 y  $2853\text{ cm}^{-1}$  se asignan a las vibraciones C-H de los grupos *tert*-butilo del complejo de Mn. La señal correspondiente a la vibración del grupo C=N característica del complejo de Mn a  $1614\text{ cm}^{-1}$ , se desplaza a  $1640\text{ cm}^{-1}$  tras la reacción de inmovilización. Puede haber una contribución a esta señal de la vibración de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y de las vibraciones C-C de tipo  $\text{sp}^2$  presentes en el material. Todo ello indica la presencia de complejo de manganeso inmovilizado en la superficie del **OGD**.

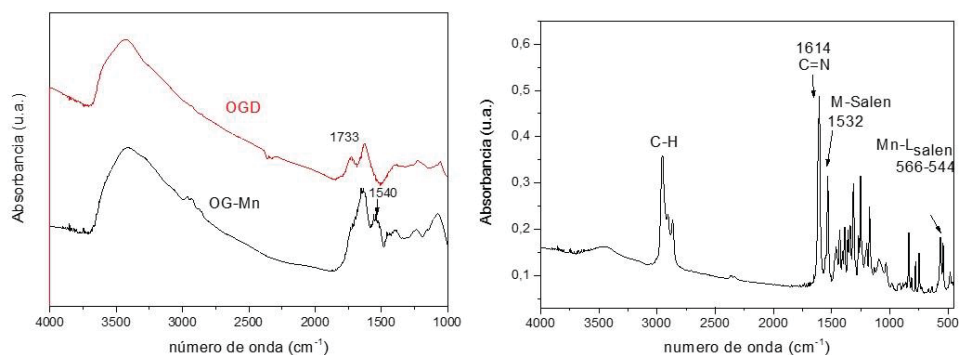


Figura 4.20. Espectros FTIR de: **OG-Mn** y **OGD** (izquierda); complejo  $\text{MnCl}((R,R)\text{-salen})$  (derecha).

La obtención del material **G-SO<sub>3</sub>-Mn** se ha llevado a cabo a partir de una cantidad estequiométrica de complejo  $\text{MnCl}((R,R)\text{-salen})$  (0.03 mmol) respecto al contenido de azufre de **G-SO<sub>3</sub>H**. La cantidad máxima de manganeso determinada mediante FRX es de 0.62 % (en peso). La caracterización mediante AE de **G-SO<sub>3</sub>-Mn** proporciona un contenido de carbono del 77.4 %, de nitrógeno del 8.8 % y de azufre del 1.2 %. Los contenidos de carbono y azufre son muy similares al **G-SO<sub>3</sub>H**, y el contenido de nitrógeno se atribuye a la presencia del complejo de manganeso. El difractograma de RX de **G-SO<sub>3</sub>-Mn** no cambia respecto al de su precursor (**G-SO<sub>3</sub>H**). En el espectro FTIR del **OG-SO<sub>3</sub>-Mn** comparado con su precursor (**OG-SO<sub>3</sub>H**, figura 4.21) se observa la aparición de una señal nueva a 1548  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración metalosalen del complejo de Mn.<sup>33,64</sup> La señal correspondiente al grupo C=N del complejo de Mn aparece a 1640  $\text{cm}^{-1}$ . La anchura de esta señal se atribuye a la contribución de las vibraciones de las moléculas de H<sub>2</sub>O y los enlaces de los carbonos con hibridación  $\text{sp}^2$  característicos del **OGD**. La aparición de la señal a 1463  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones *bending* C-C y se observan a 2926 y 2848  $\text{cm}^{-1}$  las vibraciones *stretching* C-H de los grupos *tert*-butilo. Estos resultados de caracterización confirman la inmovilización del complejo de manganeso en la superficie del material gráfico sulfonado.

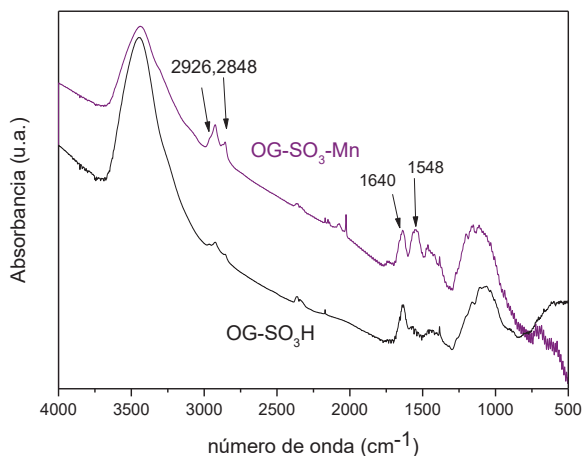


Figura 4.21. Espectros FTIR (KBr) de  $G-SO_3-Mn$  y  $G-SO_3H$ .

La síntesis de los materiales híbridos  $G-NH_2-Mn$  (**-a**, **-b**, **-c**, **-d**, y **-dec**) se ha llevado a cabo considerando las siguientes variables respecto a la metodología general descrita al principio de esta sección: 1) adición de una cantidad estequiométrica de complejo  $MnCl((R,R)\text{-salen})$  (0.58 mmol) a la suspensión de  $G-NH_2$  respecto a la cantidad de nitrógeno en el material precursor (5.8 mmol/g  $G-NH_2$ ), para proporcionar el material híbrido  $G-NH_2-Mn$ -**a**; 2) la adición de menores cantidades de  $MnCl((R,R)\text{-salen})$  (0.16 y 0.05 mmol) para dar lugar a los híbridos  $G-NH_2-Mn$ -**b** y  $G-NH_2-Mn$ -**c**, respectivamente; 3) tiempo de síntesis de 5 días (en lugar de 3 días) a 110 °C para dar lugar a  $G-NH_2-Mn$ -**d**; 4) activación previa del complejo  $MnCl((R,R)\text{-salen})$  mediante la eliminación del ligando cloruro con perclorato de plata (como se representa en la figura 4.22) para facilitar la coordinación del grupo amino del material  $G-NH_2$  al átomo de manganeso del complejo tetracoordinado y proporcionar el híbrido  $G-NH_2-Mn$ -**dec** en condiciones suaves de reacción.<sup>22,34</sup> Esta metodología se ha realizado en dos etapas de síntesis. En una primera etapa se declorina el catalizador, para ello se ha añadido una solución de perclorato de plata en acetonitrilo al complejo  $MnCl((R,R)\text{-salen})$  a temperatura ambiente, durante 72 horas y en agitación continua bajo atmósfera inerte. La



suspensión resultante se ha filtrado con celita y en atmósfera inerte y la disolución resultante se ha rotavaporado a vacío para dar lugar al producto microcristalino identificado como  $[\text{Mn}((R,R)\text{-salen})]\text{ClO}_4$  mediante MS-ESI y espectroscopía FTIR. En una segunda etapa de síntesis, se ha añadido una cantidad de  $[\text{Mn}((R,R)\text{-salen})]\text{ClO}_4$  (0.21 mmol) a una suspensión de **G-NH<sub>2</sub>** (150 mg) en diclorometano seco, previamente dispersada, y la mezcla resultante se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 48 horas. Tras filtrar la mezcla de reacción y lavar el precipitado con diclorometano y acetona, se ha obtenido el sólido identificado como **G-NH<sub>2</sub>-Mn-dec**.

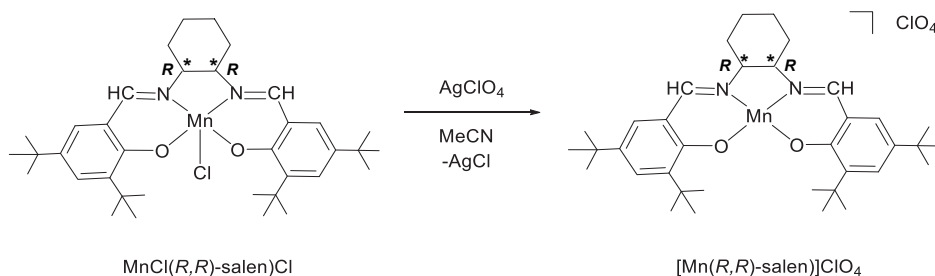


Figura 4.22. Esquema de reacción de decloración del catalizador (R,R) de Jacobsen.

El análisis de FRX de **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a** proporciona un contenido de Mn en peso del 4.1 %. Como cabe esperar, para los materiales **G-NH<sub>2</sub>-Mn-b** y **G-NH<sub>2</sub>-Mn-c** el porcentaje de metal es menor (0.55 y 0.36 %, respectivamente). El contenido del híbrido **G-NH<sub>2</sub>-Mn-d** es de un 0.55%, en peso de Mn, no presentan diferencias cuantitativas frente a los materiales **G-NH<sub>2</sub>-Mn-b-c**, lo que indica que el aumento de tiempo de síntesis no afecta a la reacción de inmovilización. La cuantificación de la cantidad de manganeso presente en **G-NH<sub>2</sub>-Mn-dec** es de un 0.1% en peso, de lo que se deduce que esta estrategia no es eficaz en las condiciones de reacción llevadas a cabo. Este resultado nos ha llevado a descartar esta segunda estrategia de síntesis, que resulta ser más peligrosa y tediosa que la primera estrategia.

Llegados a este punto, la caracterización se ha centrado en los materiales **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a**, **-b** y **-c**. La caracterización mediante AE de **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a** proporciona un 6.9 % de

nitrógeno y un 63.5 % de carbono. La relación molar C/N (11) difiere ligeramente de la relación C/N del **G-NH<sub>2</sub>** precursor (10), que se puede atribuir a la presencia del complejo de manganeso quiral en **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a**. El AE del **G-NH<sub>2</sub>-Mn-b** proporciona un 8.1 % de nitrógeno y un 73.4 % de carbono, (relación molar C/N (10.6)) y el AE del **G-NH<sub>2</sub>-Mn-c** proporciona un 7.6 % de nitrógeno y un 77.2 % de carbono, (relación molar C/N (11.9)). Los difractogramas de los materiales **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a-b-c** son similares al que se obtiene en el precursor **G-NH<sub>2</sub>**. Se observa una banda ancha centrada a  $2\theta = 25^\circ$  que indica la reducción de **OGD** a grafeno. Los espectros FTIR de los materiales derivados de **G-NH<sub>2</sub>-Mn** son similares entre sí y al del **G-NH<sub>2</sub>** (figura 4.23). Se observa una banda muy pronunciada e intensa a  $1560\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración *stretching* N-H que ya se observaba en el **G-NH<sub>2</sub>** pero aquí es más intensa y pronunciada, lo que sugiere que la señal a  $1532\text{ cm}^{-1}$  del complejo de Mn puede estar englobada en esta banda.<sup>34</sup> La vibración de la señal C=N imina característica del complejo a  $1613\text{ cm}^{-1}$  no se observa en el espectro del material **G-NH<sub>2</sub>-Mn**. Se observa dos bandas anchas en el intervalo de  $620\text{--}520\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a las vibraciones Mn-salen del complejo soportado (figura 4.20 (derecha)).

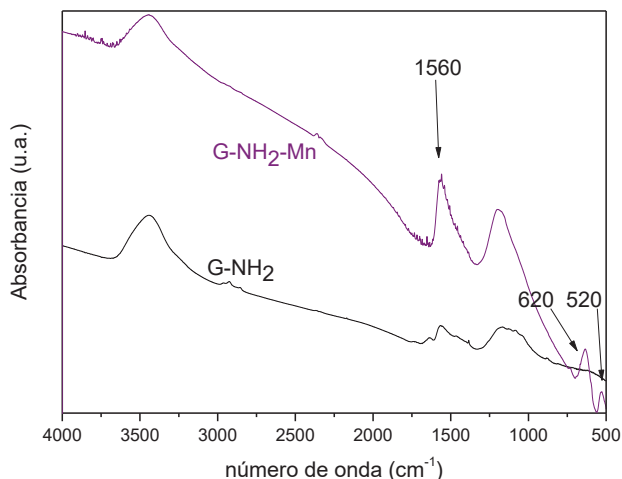


Figura 4.23. Espectros FTIR del **G-NH<sub>2</sub>-Mn** y **G-NH<sub>2</sub>**.

La síntesis del híbrido **G-(N)-NH<sub>2</sub>-Mn** se ha llevado a cabo a partir de la cantidad estequiométrica de complejo de Mn respecto al contenido en nitrógeno del precursor **G-(N)-NH<sub>2</sub>**. La determinación del contenido en metal de este material mediante FRX proporciona un valor del 1.1 % en peso. El AE del material apenas varía con respecto al del **G-(N)-NH<sub>2</sub>** precursor. El difractograma del material híbrido **G-(N)-NH<sub>2</sub>-Mn** no cambia respecto al del **G-(N)-NH<sub>2</sub>** y en cuanto al espectro FTIR de **G-(N)-NH<sub>2</sub>-Mn** (figura 4.24) muestra una banda poco intensa en torno a 1725 cm<sup>-1</sup> (al igual que el material grafénico precursor), así como la señal característica de la vibración *stretching* N-H a la misma frecuencia que la observada en el espectro del material grafítico precursor (1562 cm<sup>-1</sup>, figura 4.24). La presencia de la banda a 1532 cm<sup>-1</sup> característica del complejo de Mn parece estar enmascarada por la señal de los grupos amino. Se observa una banda muy estrecha y de intensidad media, a 1374 cm<sup>-1</sup>, que en el **G-(N)-NH<sub>2</sub>** no aparece y que se puede asignar a las vibraciones C-OH de los grupos remanentes en el material grafénico. Estos resultados espectroscópicos no muestran claramente las bandas características del complejo de manganeso, aunque exista evidencia de la existencia de manganeso en el material por análisis de FRX.

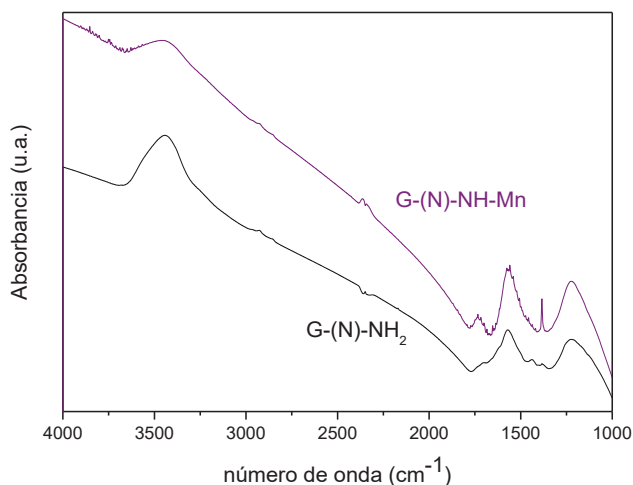


Figura 4.24. Espectros FTIR de los materiales híbridos **G-(N)-NH<sub>2</sub>-Mn** y **G-(N)-NH<sub>2</sub>**

El espectro Raman del **G-(N)-NH<sub>2</sub>-Mn** (figura 4.25) presenta las bandas a 1592 cm<sup>-1</sup> y 1350 cm<sup>-1</sup> asociadas a las bandas G y D del grafeno y muestra una banda adicional en torno a 648 cm<sup>-1</sup> que está compuesta por dos bandas anchas a 582 y 649 cm<sup>-1</sup>. Estos desplazamientos pueden asignarse a las vibraciones *stretching* Mn-N(salen) características del complejo de Mn quiral y a las vibraciones Mn-N asociadas a la interacción del átomo de manganeso al grupo amino anclado. En la figura 4.24 se muestra el espectro Raman del complejo, donde se identifican las vibraciones *stretching* M-Cl (350 cm<sup>-1</sup>), Mn-O<sub>salen</sub> (555 cm<sup>-1</sup>) y Mn-N<sub>salen</sub> (572 cm<sup>-1</sup>).<sup>65</sup>

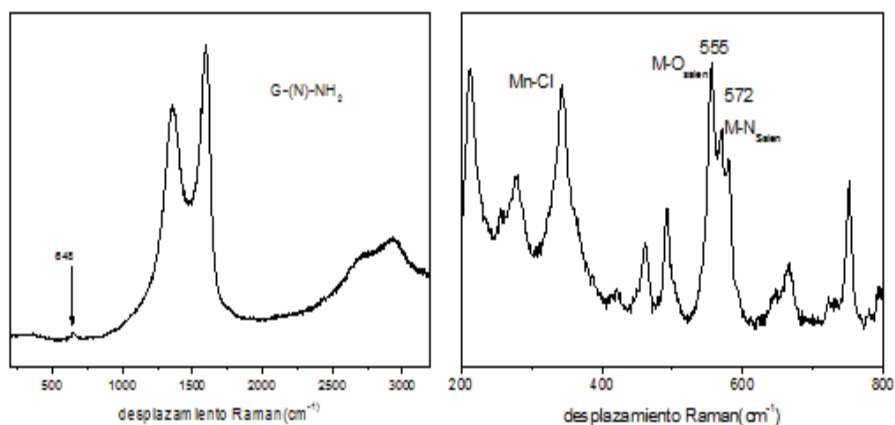


Figura 4.25. Espectros Raman del material **G-(N)-NH<sub>2</sub>-Mn** (izquierda) y del catalizador **(R,R) de Jacobsen** (derecha), medidos a 514 nm.

Llegados a este punto y fijándonos en la cantidad de manganeso presente en los materiales híbridos, que a modo recordatorio se resume en la tabla 4.3, se ha procedido a la caracterización más exhaustiva de los materiales que mayor contenido de manganeso presentan, es decir, los híbridos **OG-Mn** y **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a**, mediante las técnicas de ATG, Raman, UV-Vis reflectancia difusa y XPS.

Tabla 4.3. Contenido de Mn (%) determinado mediante FRX en los materiales híbridos sintetizados.

| Muestra                         | % Mn (FRX) | % N (AE) | % S (AE) | % C (AE) |
|---------------------------------|------------|----------|----------|----------|
| <b>OG-Mn</b>                    | 2.3        | 2.8      | 1.7      | 48.3     |
| <b>OG-SO<sub>3</sub>-Mn</b>     | 0.62       | 8.8      | 1.2      | 77.4     |
| <b>G-NH<sub>2</sub>-Mn-a</b>    | 4.1        | 6.9      | 0        | 63.5     |
| <b>G-(N)-NH<sub>2</sub> -Mn</b> | 1.1        | 4        | 0.15     | 74.4     |

Estos materiales (**OG-Mn** y **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a**) contienen la especie Mn(*R,R*)-salen) anclada directamente sobre los grupos funcionales anclados en el plano basal y bordes del soporte, por lo que hay menos distancia entre el centro metálico y el soporte donde se inmoviliza. Todo parece indicar que el complejo no ofrece impedimentos estéricos que imposibilite su inmovilización. Por lo tanto, se puede concluir que el mayor grado de inmovilización se atribuye al mayor contenido de átomos coordinantes del **OGD** y del **G-NH<sub>2</sub>** respecto a los otros soportes.<sup>31</sup>

La caracterización de **OG-Mn** mediante espectroscopia Raman muestra las bandas G y D características del OG (figura 4.26). En el espectro se observa una señal a más baja frecuencia centrada a 648 cm<sup>-1</sup>. Al ampliar esta zona del espectro (figura insertada, figura 4.26) se leen las bandas comprendidas en el intervalo entre 238 y 655 cm<sup>-1</sup>, algunas de las cuales se asignan a las vibraciones características del catalizador (*R,R*) de Jacobsen.

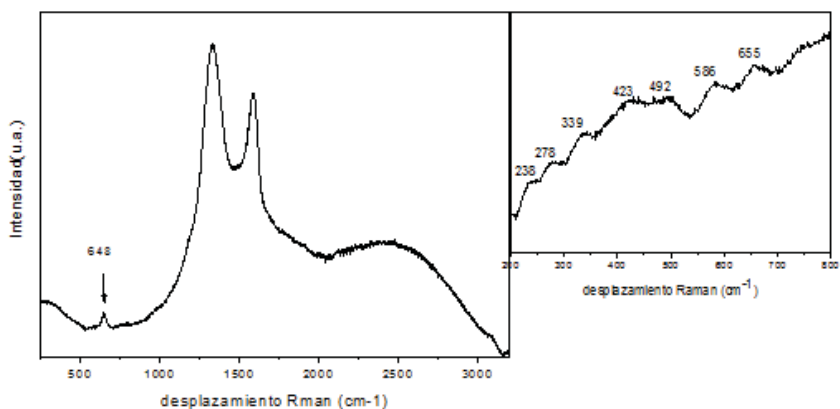


Figura 4.26. Espectro Raman del material híbrido **OG-Mn**, medido a 514 nm; región ampliada entre 400-800  $\text{cm}^{-1}$  en la figura insertada.

El ATG (figura 4.27) del **OG-Mn** proporciona una pérdida en peso de un 5% en el intervalo de 70-150 °C de temperatura que se atribuye a las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  presentes en el **OGD**. Entre 150 y 220 °C se observa una gran pérdida de peso (33 %) que corresponde a la pérdida de los grupos oxigenados del **OGD**. De 225 a 650 °C se observa una gran pérdida de peso en la que se incluye una primera pérdida de peso del 11% que se asigna la descomposición de los ligandos salen del complejo de Mn(III) quirral en  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_x$ , y una segunda pérdida de peso (43 %) asignable a los restos de los ligandos salen del complejo de Mn(III), a la pérdida de los restos funcionales oxigenados del **OGD** y a la combustión del carbono.<sup>33</sup> El ATG obtenido para el **OG-Mn** contrasta con el del **OGD** precursor, que muestra una primera pérdida de peso hasta 150 °C debida las moléculas de agua presentes en el **OGD**, una pérdida de peso mayor entre 150-400 °C asignada a la pérdida de los grupos oxigenados del **OGD** y finalmente una pérdida de peso a temperaturas elevadas (450-620 °C) asociada a los restos de grupos oxigenados del **OGD** y a la combustión del carbono. Comparando ambos ATG se puede concluir la inmovilización del complejo de Jacobsen en el **OGD**.

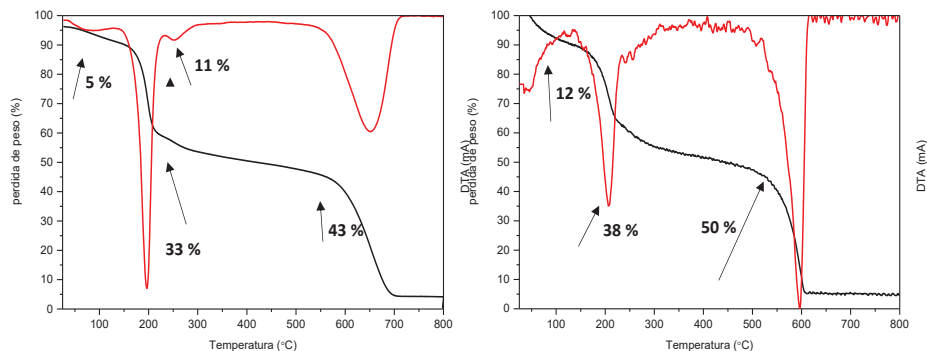


Figura 4.27. ATG/ATD de **OG-Mn**, (izquierda). ATG/ATD del **OGD**, (derecha). Medidos entre 50 y 800 °C en atmósfera de  $O_2$ .

El espectro Raman del material híbrido **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a** (figura 4.28(a)) presenta las bandas a  $1591\text{ cm}^{-1}$  y  $1350\text{ cm}^{-1}$  asociadas a las bandas G y D del grafeno, respectivamente, y que no difieren respecto a los desplazamientos Raman del material precursor (**G-NH<sub>2</sub>**, figura 4.27 (a)). El espectro de **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a** muestra una banda adicional en torno a  $649\text{ cm}^{-1}$  que está compuesta por dos bandas anchas a  $582$  y  $649\text{ cm}^{-1}$  (figura 4.28 (b)). Estos desplazamientos se asignan a las vibraciones *stretching* Mn-N(salen) características del complejo de Mn quiral y a las vibraciones Mn-N asociadas a la interacción del átomo de manganeso al grupo amino anclado.

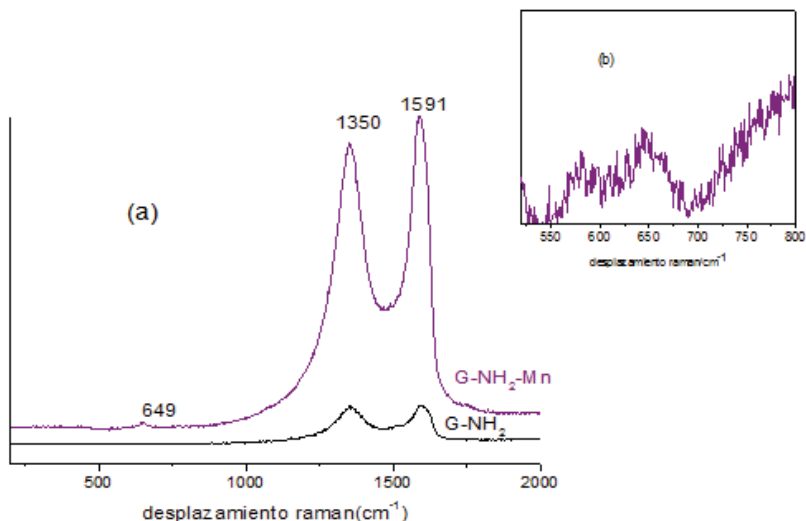


Figura 4.28. Espectro Raman de **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a** y **G-NH<sub>2</sub>** (a); región ampliada (500-800  $\text{cm}^{-1}$ ) del espectro de **G-NH<sub>2</sub>-Mn** en la figura insertada (b).

Comparando los resultados del ATG del material **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a** y los de su precursor **G-NH<sub>2</sub>**, tal y como se representa en la figura 4.29, el ATG de **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a** muestra una pequeña pérdida de peso (4 %) a 125 °C, que se atribuye al agua ocluida en el material, y una segunda y gran pérdida de peso (52 %) entre 125 y 530 °C, en la que se descompone mayoritariamente el ligando salen del complejo de Mn(III) y los restos de grupos oxigenados del **OGD** remanentes. En cambio, en el ATG del **G-NH<sub>2</sub>** se observa una pérdida de peso entre 50 y 240 °C (12%), debido a las moléculas de agua ocluidas en el material y a la pérdida de los grupos oxigenados remanentes del **OGD**, y se observa una segunda y ligera pérdida de peso (10 %) en el intervalo de 240-510 °C, asignada a los grupos oxigenados remanentes del **OGD**. En ambos ATG se observa una tercera pérdida de peso: entre 530 y 650 °C en el caso del **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a**, que se correspondería con los restos del ligando salen del complejo de Mn(III) y con la combustión del carbono, y entre 510 y 750 °C en el caso del **G-NH<sub>2</sub>**, que



se asigna a la combustión del carbono.<sup>66</sup> Comparando ambos ATG se puede concluir la inmovilización del complejo de Jacobsen en el **G-NH<sub>2</sub>**.

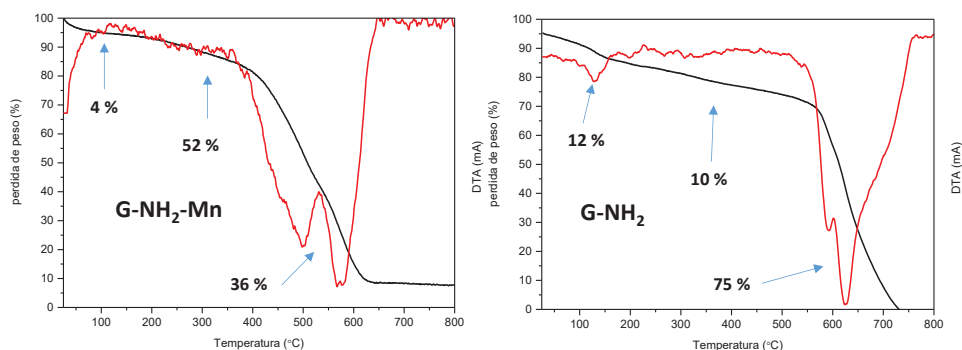


Figura 4.29. ATG/ATD de **G-NH<sub>2</sub>-Mn**, (izquierda). ATG/ATD del **G-NH<sub>2</sub>**, (derecha). Medidos entre 50 y 800 °C en atmósfera de O<sub>2</sub>.

El espectro de UV-Vis medido por reflectancia difusa del **G-NH<sub>2</sub>-Mn** difiere del adquirido para **G-NH<sub>2</sub>** (figura 4.30). El espectro del **G-NH<sub>2</sub>** muestra una absorción a 285 nm que se asigna a las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  de los enlaces aromáticos C=C del soporte, mientras que el **G-NH<sub>2</sub>-Mn** muestra una banda a 565 nm que se asigna con la transición d-d de los iones manganeso, una banda a 414 nm que se asocia a la transferencia de carga Mn-ligando y la banda centrada a 252 nm que se asigna a las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  del ligando salen quiral. Estas bandas muestran un ligero desplazamiento respecto a las bandas asignadas en el espectro de reflectancia difusa del complejo MnCl((*R,R*)-salen) (554, 425 y 240 nm, respectivamente; ver figura 4.30), lo que confirma la inmovilización del complejo en la superficie de **G-NH<sub>2</sub>**.<sup>65,67</sup>

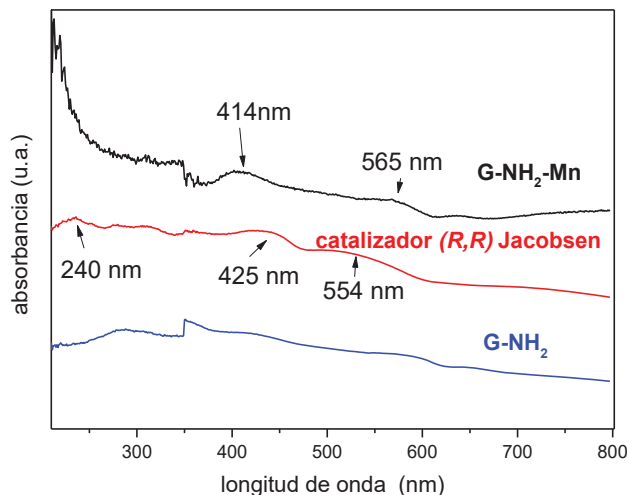


Figura 4.30. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de **G-NH<sub>2</sub>-Mn** y del catalizador (R,R) de Jacobsen.

En el espectro XPS del material **G-NH<sub>2</sub>-Mn** (figura 4.31) aparecen cuatro regiones asociadas al C1s a 284.5 eV, N1s a una energía de enlace de 399.3 eV, O1s a 532.2 eV y Mn2p a 641.4 eV. La señal del N1s se deconvoluciona en 3 componentes a 398.4, 399.7 y 401.5 eV (figura 4.31). La componente a 398.4 eV se asigna a la presencia de nitrógeno piridínico, y la componente a 399.7 eV puede atribuirse al grupo -NH<sub>2</sub> (amina y amida) y al grupo -NH del pirrol.<sup>45,69</sup> La componente a 401.5 eV que aparece después de la inmovilización del Mn se asigna a la presencia de grupos imina (C=NH) y átomos de N cuaternario sobre la superficie del material.<sup>68,69</sup> El pico C1s se ha deconvolucionado en tres componentes con energías de enlace de 284.5, 286.2 y 287.9 eV asociados a los átomos de C de tipo sp<sup>2</sup>, C-N y C=O (grupos amida y carbonilo), respectivamente. La ausencia de los grupos epóxido e hidroxilo se ha confirmado por comparación con el espectro descrito en la literatura para el material gráfenico precursor (**G-NH<sub>2</sub>**).<sup>45,68,69</sup> La presencia del grupo carbonilo se confirma por la energía de enlace de la señal O1s, que es minoritaria. La banda a 641.3 eV que se

observa en la región del Mn2p, se asigna a la componente Mn2p<sub>3/2</sub> y es característica del Mn en estado de oxidación (+III) de los complejos salen, lo que indica que el estado de oxidación del metal se conserva después de la inmovilización. Los resultados obtenidos mediante XPS sugieren que los grupos -NH<sub>2</sub>, -NH y piridínico más expuestos en la superficie gráfica se corresponden con los posibles puntos de anclaje del átomo de manganeso.

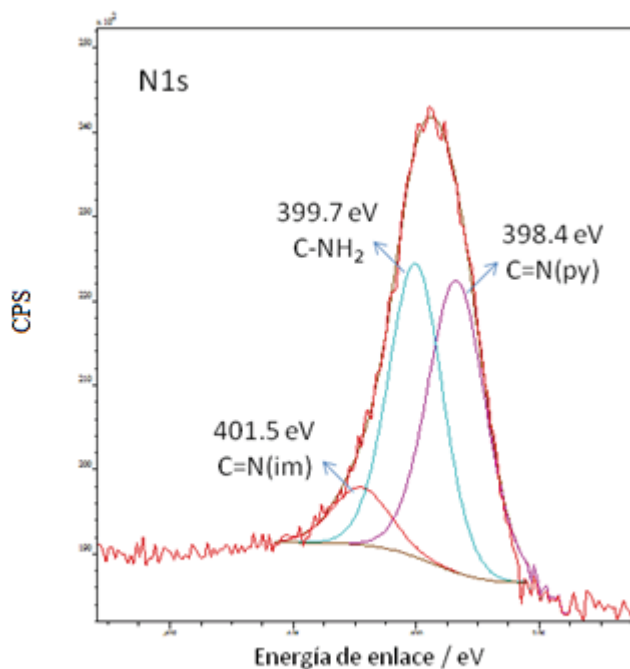


Figura 4.31. Región N1s del espectro de XPS de G-NH<sub>2</sub>-Mn.

### 4.2.3. Pruebas catalíticas: epoxidación enantioselectiva de estireno

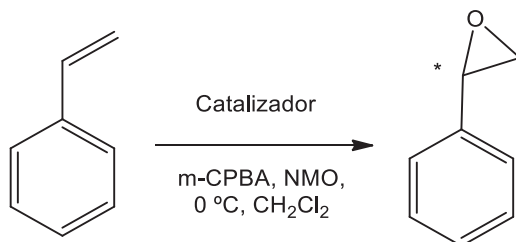
Uno de los objetivos del presente capítulo es emplear los materiales híbridos sintetizados como catalizadores en reacciones de epoxidación asimétrica de alquenos. Este proceso consiste en la oxidación de un sustrato por una epoxidación catalizado por el complejo de manganeso quiral capaz de transformar el alqueno en un epóxido de forma enantioselectiva. Los oxidantes no acuosos tales como el *m*-CPBA, el *tert*-butilhidroperóxido (TBHP) o el monoperoxifalato (MMPP) pueden inducir la epoxidación enantioselectiva del estireno a óxido de estireno en solventes orgánicos en presencia de catalizadores de Mn(III) coordinados a ligandos tipo salen quirales. Jacobsen y col. describieron la reacción de epoxidación del estireno catalizado por MnCl((*R,R*)-salen) en combinación con *m*-CPBA y NMO en diclorometano a 0 °C con un rendimiento del 97 % y un ee de 46 % tras 15 minutos de reacción.<sup>9</sup> En esta tesis se ha probado la actividad catalítica de los materiales híbridos **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a** y **G-NH<sub>2</sub>-Mn-b** en la epoxidación enantioselectiva del estireno.

Los materiales **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a** y **G-NH<sub>2</sub>-Mn-b** (con un contenido de un 4 y 0.55 % (en peso) de Mn, respectivamente) se han añadido en el seno de la reacción en proporciones del 1, 2, 6 y 28 mol % respecto a los moles de estireno. Por otro lado, se ha llevado a cabo un ensayo en condiciones homogéneas, utilizando como catalizador la combinación MnCl((*R,R*)-salen)/anilina. La metodología general ha consistido en adicionar al reactor de reacción estireno, patrón interno, diclorometano seco (1-2 mL), NMO y *m*-CPBA, en este orden, tomar una alícuota a tiempo cero y a continuación añadir el catalizador. La reacción catalítica se ha llevado a cabo a 0 °C y en agitación constante, de forma similar a las condiciones descritas en la literatura.<sup>4</sup> El seguimiento de las reacciones y la cuantificación del exceso enantiomérico se ha realizado mediante cromatografía de gases (CG) con detector FID y habilitado con una columna quiral (β-DEX 120 de Supelco) y los productos obtenidos se han identificado mediante comparación con los respectivos estándares comerciales de elevada pureza. Los productos orgánicos obtenidos se han identificado mediante CG-EM. Para su cuantificación, se ha utilizado undecano como patrón interno.

En la tabla 4.4 se detallan los resultados más relevantes obtenidos. Los materiales **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a** y **G-NH<sub>2</sub>-Mn-b** proporcionan una baja conversión y bajas enantioselectividades (entradas 1-4) y únicamente en proporciones más elevadas de catalizador, se han obtenido los mayores ee (entradas 3 y 4). El material con menor contenido de manganeso (**G-NH<sub>2</sub>-Mn-b**) proporciona un valor de enantioselectividad (entrada 4) que es comparable con la obtenida a partir del catalizador generado *in situ* de a partir MnCl((*R,R*)-salen) y anilina, en condiciones homogéneas (entrada 5), aunque la actividad catalítica es mucho menor. Los valores de ee que se obtienen son comparables con los que se obtienen utilizando la misma especie activa (Mn(*R,R*)-salen)) anclada axialmente en carbones activos (en condiciones similares de reacción), o en MCM-41 (este último caso en presencia de otros oxidantes).<sup>29,34</sup> Estos resultados sugieren que la enantioselectividad de la reacción de epoxidación aumenta en los materiales híbridos con menos carga de metal, que se puede atribuir a la mejor accesibilidad del sustrato al centro activo, que a su vez proporciona una mayor comunicación quiral respecto a los otros materiales.

Este estudio preliminar abre las puertas al uso de **G-NH<sub>2</sub>-Mn-b** como catalizador en la epoxidación de otras olefinas funcionalizadas, como son las cíclicas, susceptibles de proporcionar mayores ee. Considerando los resultados obtenidos, se plantea el estudio catalítico con el resto de familias de materiales híbridos que se han sintetizado y caracterizado en el presente capítulo, los cuales presentan un menor contenido en Mn, una diferente disposición de los centros activos y distintos grupos de anclaje.

Tabla 4.4. Epoxidación enantioselectiva de estireno catalizada por **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a**, **-b** o la mezcla **MnCl((R,R)-salen)/anilina**



| En-<br>trada | Esti-<br>reno | Catalizador                   | Mol %<br>(cataliza-<br>dor) | % Mn<br>(en peso) | Tiempo<br>(h) | Conver-<br>sión<br>(%) <sup>e</sup> | ee<br>(%) |
|--------------|---------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------|---------------|-------------------------------------|-----------|
| 1            | 0.25          | <b>G-NH<sub>2</sub>-Mn-a</b>  | 1 <sup>a</sup>              | 4                 | 3             | 11                                  | 1         |
| 2            | 0.25          | <b>G-NH<sub>2</sub>-Mn-a</b>  | 2 <sup>b</sup>              | 4                 | 3             | 14                                  | 1         |
| 3            | 0.25          | <b>G-NH<sub>2</sub>-Mn-a</b>  | 28 <sup>c</sup>             | 4                 | 6             | 32                                  | 9         |
| 4            | 0.16          | <b>G-NH<sub>2</sub>-Mn-b</b>  | 6 <sup>d</sup>              | 0.55              | 3             | 30                                  | 30        |
| 5            | 0.25          | MnCl((R,R)-<br>salen)/anilina | 6 <sup>e</sup>              |                   | 3             | 78                                  | 43        |

Se han añadido al matraz de reacción los siguientes materiales: <sup>a, b, c</sup> 0.55 mmol de *m*-CPBA y 1.25 mmol de NMO; <sup>d</sup> 0.24 mmol de *m*-CPBA y 0.52 mmol de NMO; <sup>e</sup> 0.015 mmol de anilina, 0.55 mmol de *m*-CPBA y 1.25 mmol de NMO; <sup>d</sup> Determinados por CG utilizando undecano como estándar interno.

### 4.3. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este capítulo, se extraen las siguientes conclusiones:

1- Los materiales grafénicos modificados químicamente con grupos oxigenados (**G-SO<sub>3</sub>H**) y nitrogenados (**G-NH<sub>2</sub>**, **G-(N)-NH<sub>2</sub>**, **G-(Si)-NH<sub>2</sub>**, **G-(Si)-N-BOC** y **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-D**) se han obtenido con éxito según procedimientos de síntesis similares u optimizados respecto a los descritos en la literatura. La caracterización de estos materiales mediante AE indica un contenido de 0.82 mmol de  $-\text{SO}_3\text{H}/\text{g}$  **G-SO<sub>3</sub>H**, 5.8 mmol de N/g **G-NH<sub>2</sub>**, 1.75 mmol de N/g **G-(N)-NH<sub>2</sub>**, ca. 5 mmol de N/g **G-(Si)-NH<sub>2</sub>** y 0.4 mmol de N/g material para **G-(Si)-N-BOC** y **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-D**. La caracterización mediante las técnicas de DRX, FTIR, Raman y RMN-MAS de  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  ha facilitado la identificación de los grupos funcionales anclados covalentemente en la superficie.

2- La caracterización de **G-(Si)-NH<sub>2</sub>** y su reactividad con 2-piridil carboxaldehído indican que el anclaje del alcoxiaminosilano 3APTES tiene lugar mediante sililación y mediante anclaje covalente de los grupos amino a la superficie grafénica, dejando una baja disponibilidad de grupos amino libres. La identificación de **G-(Si)-N-BOC** y **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-D** confirma el anclaje de 3APTES al OG mediante sililación y que esta inmovilización no es tan eficaz debido a que el grupo amino está protegido.

3- La inmovilización coordinativa del complejo de  $\text{MnCl}((R,R)\text{-salen})$  en los materiales **OGD**, **G-SO<sub>3</sub>H**, **G-NH<sub>2</sub>** y **G-(N)-NH<sub>2</sub>** ha proporcionado los materiales híbridos **OG-Mn**, **G-SO<sub>3</sub>-Mn**, **G-NH<sub>2</sub>-Mn** y **G-(N)-NH<sub>2</sub>-Mn**, respectivamente. La inmovilización de la especie metálica en las superficies grafénicas se ha confirmado mediante análisis de FRX, AE, DRX, FTIR, Raman, reflectancia difusa y XPS.

4- El análisis de FRX determina un contenido de % Mn en peso en el **OG-Mn** de 2.3%, en el **G-SO<sub>3</sub>-Mn** de 0.62%, en el **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a** de 4.1% y en el **G-(N)-NH<sub>2</sub>-Mn** de 1.1%, estos resultados muestran la mayor incorporación del catalizador de Jacobsen en los materiales grafénicos que contienen el catalizador (*R,R*) de Jacobsen anclado directamente sobre los grupos funcionales del plano basal y bordes del soporte, por lo que hay menos distancia entre el centro metálico y el soporte.

5- Los materiales de mayor contenido en Mn (**OG-Mn** y el **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a**) se caracterizan adicionalmente mediante las técnicas de ATG, UV-Vis reflectancia difusa, XPS, que confirman la inmovilización axial del catalizador (*R,R*) de Jacobsen.

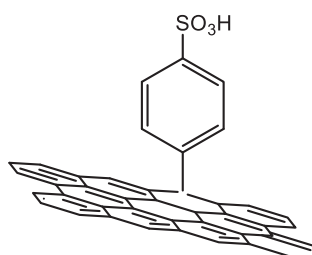
6- Se ha probado la actividad catalítica de los materiales híbridos **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a** y **G-NH<sub>2</sub>-Mn-b** (con un contenido de un 4 y 0.55 % (en peso) de Mn, respectivamente) en la epoxidación enantioselectiva de estireno, a 0 °C utilizando *m*-CPBA y NMO. El material híbrido **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a** proporciona una baja conversión y bajas enantioselectividades. El material **G-NH<sub>2</sub>-Mn-b** favorece la enantioselectividad de la reacción, posiblemente debido a la mayor accesibilidad del sustrato al centro activo.



## 4.4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Los reactivos (3APTES, 3APTES-BOC, isobutil trietoxisilano, propilamina, octadecilamina,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$ , ácido sulfanílico, estireno, óxido de estireno, m-CPBA, NMO, undecano) y disolventes orgánicos utilizados en los siguientes procedimientos de síntesis han sido suministrados por fuentes comerciales. El tolueno anhidro se ha obtenido mediante un equipo de purificación de disolventes (modelo MBraun SPS-800).

### 4.4.1. Síntesis y caracterización

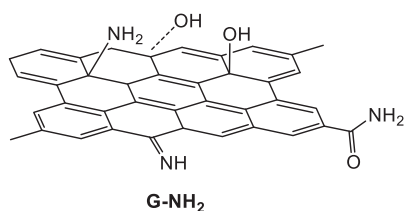


#### G-SO<sub>3</sub>H

Se sigue el procedimiento descrito por Samulski y col.<sup>41</sup> Se prepara la disolución (1) y la suspensión (2). Disolución (1): se pesan 46 mg de ácido sulfanílico en 10 mL de agua milliQ, luego se añade 0.5 g de  $\text{HCl}$  1M, y a continuación 18 mg de  $\text{NaNO}_2$ . La preparación de la mezcla resultante se hace en baño de hielo.<sup>41,42</sup> Se va formando una disolución ligeramente amarillenta que con el tiempo se vuelve anaranjada. Se toma una alícuota, se disuelve en agua deuterada y se caracteriza mediante RMN de  $^1\text{H}$ . Se obtiene un espectro con resonancias a 8.24-8.08 ppm (d, 4H, Ph) que se corresponden con la sal de diazonio sulfonada (4-bencenodiazoniosulfonato).

La suspensión (2) se prepara a partir de 75 mg de **OGD** en 75 mL  $\text{H}_2\text{O}$  milliQ, se sonica durante 1 hora en ultrasonidos, se mide el pH de la dispersión (pH = 2.5) y a continuación se añade  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (5% en peso) hasta pH = 9-10. Se añaden 600 mg de  $\text{NaBH}_4$  en 15 g de  $\text{H}_2\text{O}$ . Se mantiene la mezcla a 80 °C durante 1 hora, se va volviendo negra la disolución y finalmente el sólido se lava con agua destilada hasta pH = 7, la filtración es lenta (tarda entre 5-6 horas). Una vez obtenido el sólido se guarda en el desecador toda la noche. Al día siguiente se dispersa este sólido en 75 g de  $\text{H}_2\text{O}$  milliQ durante 30 minutos en ultrasonidos para obtener la suspensión (2). Se añade la disolución (1) sobre esta suspensión (2) y se mantiene la mezcla en baño de hielo en agitación durante 2 horas. Posteriormente se intenta filtrar la disolución pero va muy lenta por lo que se centrifuga 2 veces a 15000 rpm durante 45 minutos lavando el sólido con agua. El sólido obtenido se seca a 100 °C durante toda la noche.

Al día siguiente, se dispersa el sólido obtenido en 75 mL de agua milliQ y se añaden 7 mL de hidracina al 35% en peso. Se mantiene la mezcla a reflujo a 100 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se para la reacción, se observa una dispersión de color negro oscuro y se añaden aproximadamente 50 gotas de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5% en peso). Se filtra la dispersión y se lava el sólido con agua, se seca el sólido en el desecador durante toda la noche y se obtienen 37 mg de producto que se caracterizan mediante DRX, AE y FTIR (KBr).

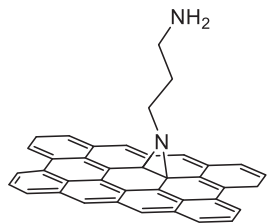


### G-NH<sub>2</sub>

La preparación de este material se lleva a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.<sup>45</sup> Se dispersan 100 mg de **OGD** en 40 mL de etilenglicol anhidro durante 3 horas en ultrasonidos, a con-

tinuación se añade 1 mL de NH<sub>3</sub> (25%) y la solución se transfiere a una funda de teflón de 200 mL dentro de un autoclave de acero. Se mantiene el autoclave a 175 °C, en estático durante 16 horas. El sólido se filtra y se lava con agua destilada hasta pH = 7. Se seca el sólido resultante a 60 °C durante 16 horas. Se obtienen 53 mg que se caracterizan mediante AE, DRX y FTIR (KBr).

### G-(N)-NH<sub>2</sub>

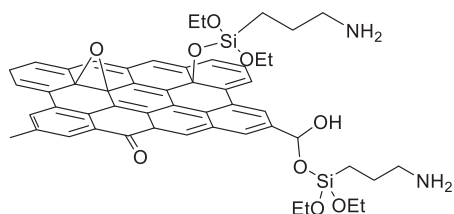


La preparación de este material requiere de la preparación previa de la 3-azidopropan-1-amina, que se realiza siguiendo el procedimiento descrito por Gao y col.<sup>70</sup> En un matraz de fondo redondo, se añaden 11.7 g de N<sub>3</sub>Na (0.18 mol) disueltos en 48 mL de agua milliQ con 11.7g de 3-cloropropilamina (0.09 mol) di-

sueltos en 18 mL de agua. Se mantiene la disolución a 75-78 °C durante 3 días. A continuación, se filtra la disolución, eliminando el precipitado blanco que se forma (NaCl). El líquido del filtrado amarillo se basicifica con NaOH hasta pH=10 y se extrae 5 veces con dietileter (5 x 200 mL). La fracción orgánica se seca con MgSO<sub>4</sub> durante toda la noche y a continuación

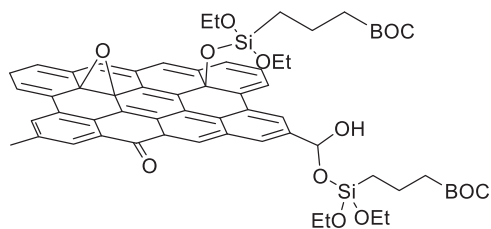
se filtra la disolución, eliminando el  $\text{MgSO}_4$ , se rotavapora a vacío la disolución hasta obtener un aceite amarillo que se caracteriza mediante RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{D}_2\text{O}$ . El espectro muestra las bandas a 3.35 ppm (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}_3$ ), 2.78 (t, 2H,  $\text{NH}_2\text{CH}_2$ ), 1.71 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.27 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ) que se asignan al producto deseado.

La síntesis del material **G-(N)-NH<sub>2</sub>** tiene lugar mediante una modificación el procedimiento descrito por Gao y col.<sup>46</sup> En un balón de 250 mL de dos bocas, se añaden 400 mg de **OGR** que se dispersan en 56 mL de NMP durante 2 horas en ultrasonidos. A continuación se mantiene el balón en  $\text{N}_2$  durante 1 hora. Se añade gota a gota una disolución previamente preparada de 100 mg de azida disueltos en 10 mL de NMP. Se calienta la mezcla a 160 °C, en agitación, durante 48 horas y en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Una vez transcurridas las 48 horas se centrifuga 4 veces la mezcla a 14000 rpm 15 minutos, lavando con acetona. Se seca el sólido a 60 °C, se obtienen 430 mg de un sólido etiquetado como **G-(N)-NH<sub>2</sub>** que se caracteriza mediante AE, DRX y FTIR (KBr).



### **G-(Si)-NH<sub>2</sub>**

Se sigue un procedimiento de síntesis modificado respecto al descrito en la literatura.<sup>50</sup> Se dispersan 100 mg de **OGD** en 4.1 mmol de 3APTES, en ultrasonidos durante 1 hora. A continuación se añaden 5 mL de tolueno y se mantiene la mezcla a 110 °C, durante 24 horas, en nitrógeno. Se filtra la mezcla resultante y se lava el sólido con tolueno y acetona. El sólido obtenido **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-a** se seca en el desecador aproximadamente unas 12 horas. Se realizan 3 experimentos siguiendo el mismo procedimiento anterior pero variando la temperatura a 80 °C y a temperatura ambiente y se obtienen los materiales etiquetados como **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b** y **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-c**, respectivamente; en otro experimento se varia el tiempo de la síntesis a 80 °C durante 72 horas para proporcionar el material **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-d**. Los materiales obtenidos se caracterizan mediante AE, DRX, FTIR (KBr), RMN-MAS de  $^{13}\text{C}$  y de  $^{29}\text{Si}$ .



### G-(Si)-N-BOC

Se dispersan 100 mg de **OGD** en 4.1 mmol de 3APTES-BOC en ultrasonidos durante 1 hora, a continuación se añaden 5 mL de tolueno anhidro y se mantiene la mezcla a 80 °C durante 24 horas en nitrógeno. Se filtra el material y se lava con tolueno y acetona, se seca el sólido en el desecador aproximadamente 12 horas para proporcionar **G-(Si)-NH-BOC-a**. Se realizan 3 experimentos siguiendo el mismo procedimiento anterior pero variando la temperatura a 80 °C y a temperatura ambiente y se sintetizan los materiales que se etiquetan como **G-(Si)-NH-BOC-b** y **G-(Si)-NH-BOC-c**, respectivamente; el otro experimento se varia el tiempo de la síntesis a 80 °C durante 72 horas para proporcionar el material **G-(Si)-NH-BOC-d**. Los sólidos obtenidos se caracterizan mediante AE, DRX, FTIR (KBr) y RMN-MAS de  $^{13}\text{C}$  y de  $^{29}\text{Si}$ .

### G-(Si)-NH<sub>2</sub>-D

Se lleva a cabo la reacción de desprotección de **G-(Si)-N-BOC** mediante el procedimiento descrito por Subra y col.<sup>63</sup> Se introduce **G-(Si)-N-BOC** en un matraz Schlenk a vacío a 160 °C durante 12 horas. El material se caracteriza mediante AE, DRX, FTIR (KBr) y RMN-MAS de  $^{13}\text{C}$  y de  $^{29}\text{Si}$ .

### OG-Mn

En un matraz de fondo redondo de 250 mL se añaden 100 mg de **OGD** en 100 mL tolueno anhidro, se dispersa la mezcla en ultrasonidos durante 30 minutos y a continuación se añaden 277 mg (0.435 mmol) de  $\text{MnCl}((R,R)\text{-salen})$ . Se mantiene a temperatura ambiente durante 3 días en agitación, en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Transcurrido este tiempo, se para la reacción, se filtra y el sólido se lava con tolueno y acetona. Las aguas del filtrado presentan color anaranjado. El sólido se guarda en el desecador una noche y se obtienen 33 mg de **OG-Mn** que se caracteriza mediante DRX, AE, TG, FRX, FTIR (KBr) y Raman.

### **G-SO<sub>3</sub>-Mn**

A 40 mg del material sintetizado anteriormente **G-SO<sub>3</sub>H** se le añaden 40 mL de tolueno seco y la mezcla resultante se dispersa durante 1 hora en ultrasonidos. A continuación se añaden 19 mg (0.03 mmol) de MnCl((*R,R*)-salen). La mezcla se mantiene a 110 °C durante 3 días en agitación, en atmósfera de N<sub>2</sub>. Transcurrido este tiempo se filtra la mezcla y se lava el sólido con tolueno y acetona, las aguas del filtrado presentan coloración anaranjada oscura. El sólido que se obtiene se guarda en el desecador durante toda la noche. Se obtienen 98 mg de **G-SO<sub>3</sub>-Mn**. El sólido se caracteriza mediante FRX, DRX, AE y FTIR (KBr).

### **G-NH<sub>2</sub>-Mn**

La síntesis de este material se ha abordado mediante cinco métodos de síntesis con pequeñas variaciones:

*Método 1:* Se dispersan en ultrasonidos durante 1 hora, 100 mg de **G-NH<sub>2</sub>** en 100 mL de tolueno seco, a continuación se añaden 0.58 mmol del complejo de MnCl((*R,R*)-salen). Se mantiene la mezcla a 110 °C durante 72 horas en agitación y transcurrido este tiempo se detiene la reacción. Se filtra la mezcla resultante y se lava el sólido obtenido con tolueno y acetona. El sólido se seca en desecador durante toda la noche. Se obtienen 85 mg de producto identificado como **G-NH<sub>2</sub>-Mn-a** mediante FRX, DRX, AE, IR (KBr).

*Método 2:* Se dispersan en ultrasonidos durante 1 hora, 100 mg de **G-NH<sub>2</sub>** en 100 mL de tolueno seco, a continuación se añaden 0.16 mmol del complejo de MnCl((*R,R*)-salen). Se mantiene la mezcla a 110 °C durante 72 horas en agitación y transcurrido este tiempo se detiene la reacción. Se filtra la mezcla resultante y se lava el sólido obtenido con tolueno y acetona. El sólido se seca en desecador durante toda la noche. Se obtienen 93 mg de producto identificado como **G-NH<sub>2</sub>-Mn-b** mediante FRX, DRX, AE, ATG y FTIR (KBr).

*Método 3:* Se dispersan en ultrasonidos durante 1 hora, 100 mg de **G-NH<sub>2</sub>** en 100 mL de tolueno seco, a continuación se añaden 0.05 mmol del complejo de MnCl((*R,R*)-salen). Se mantiene la mezcla a 110 °C durante 72 horas en agitación y transcurrido este tiempo se detiene la reacción. Se filtra la mezcla resultante y se lava el sólido obtenido con tolueno y

acetona. El sólido se seca en desecador durante toda la noche. Se obtienen 88 mg de producto identificado como **G-NH<sub>2</sub>-Mn-c** mediante FRX, DRX, AE y FTIR (KBr).

*Método 4:* Se dispersan en ultrasonidos durante 1 hora, 100 mg de **G-NH<sub>2</sub>** en 100 mL de tolueno seco, a continuación se añaden 0.16 mmol del complejo de MnCl((*R,R*)-salen). Se mantiene la mezcla a 110 °C durante 5 días en agitación y transcurrido este tiempo se detiene la reacción. Se filtra la mezcla resultante y se lava el sólido obtenido con tolueno y acetona. El sólido se seca en desecador durante toda la noche. Se obtienen 98 mg de producto identificado como **G-NH<sub>2</sub>-Mn-d** mediante FRX, DRX, AE y FTIR (KBr).

*Método 5:* Este método consiste en 2 etapas. En la primera etapa se declorina el catalizador: En un matraz de fondo redondo de 25 mL con un embudo de adición con presión compensada se añaden 51 mg (0.25 mmol) de AgClO<sub>4</sub> y 5 mL de acetonitrilo seco, el embudo de adición se carga con 150 mg (0.24 mmol) del catalizador (*R,R*)-de Jacobsen en 10 mL de acetonitrilo seco y se añade gota a gota la disolución al matraz. La suspensión resultante se mantiene en agitación y se mantiene a temperatura ambiente durante 72 horas en atmosfera inerte y luego se filtra con celita. El filtrado se recoge en un balón de 250 mL y el solvente se elimina a vacío. En los Resultados de FTIR (KBr), se observa una señal a 1090 cm<sup>-1</sup> que se asigna a la vibración ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; y en EM-ESI (MeOH): aparece un pico a M+ 599.3 m/z que se asigna al el complejo declorinado y un pico a 99.5 m/z (en modo negativo) que confirma la presencia del contraión ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. En la segunda etapa, se inmoviliza el catalizador declorinado en el **G-NH<sub>2</sub>**: para ello, se dispersan 150 mg de **G-NH<sub>2</sub>** en 120 mL de diclorometano seco durante 1 hora en ultrasonidos. A continuación esta dispersión se añade al complejo de manganeso declorinado obtenido en la primera etapa, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 48 horas y el precipitado se filtra y se lava con diclorometano y acetona. Se obtienen 160 mg del producto **G-NH<sub>2</sub>-Mn-dec**.

### **G-(N)-NH<sub>2</sub>-Mn**

En un matraz de fondo redondo de 250 mL se dispersan 100 mg de **G-(N)-NH<sub>2</sub>** en 100 mL de tolueno seco durante 1 hora en ultrasonidos. A continuación se añaden 70 mg del complejo

de  $\text{MnCl}(R,R)\text{-salen}$ ) y se mantiene la mezcla a 110 °C durante 3 días en agitación, en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Trascurrido este tiempo se filtra la mezcla y el sólido se lava con tolueno y acetona. El sólido resultante, 97 mg, se seca en el desecador y se caracteriza mediante AE, FTIR (KBr), FRX, DRX y ATG.

#### 4.4.2. Reacción del **G-(Si)-NH<sub>2</sub>** con 2-piridil carboxaldehido

Se mezclan 100 mg de **G-(Si)-NH<sub>2</sub>** con un exceso de 2-piridin carboxaldehido (3 mL) en 4 mL de tolueno seco y la mezcla se mantiene a 60 °C durante 3 días. Después de la reacción se lava el sólido con acetona hasta eliminar el exceso de aldehído, se seca el sólido en el desecador toda la noche y se caracteriza mediante AE y FTIR (KBr).

#### 4.4.3. Reacción de **OGD** con trietoxisilano

Se hace reaccionar el **OGD** con un isobutiltrietoxisilano (41 mmol silano/g OG) y se sigue el mismo procedimiento descrito que en la preparación de **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b**. El material resultante se caracteriza mediante las técnicas de FTIR y de RMN-MAS de  $^{13}\text{C}$  y de  $^{29}\text{Si}$ .

En el espectro FTIR del **OGD** con el isobutiltrietoxisilano se observan las señales a  $1727\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a las vibraciones del grupo  $\text{C}=\text{O}$  de los grupos carboxilos del OG y la señal a  $1229\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a los  $-\text{OH}$ , tras la funcionalización estas bandas se mantienen mientras que desaparece la señal a  $1383\text{ cm}^{-1}$  de los OH. Aparecen 3 señales nuevas en el espectro, la señal a  $1167\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la sililación del **OGD**, la banda a  $1096\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración Si-O-Si como consecuencia de la condensación de los silanos y la señal a  $1060\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a las vibraciones Si-O-C( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) del material, se observa la presencia de un hombro a  $1002\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración Si-OH. Estas señales indican la incorporación del silano en el OG a través de los grupos hidroxilo.

En el RMN de  $^{13}\text{C}$  del material, se observan las señales correspondientes a los grupos alifáticos ,13,23,32 ppm (CH,CH<sub>2</sub>,CH<sub>3</sub>), la señal asignada a los grupos epoxi (C-O-C ) a 61 ppm, la señal que se asigna a los grupos hidroxilo (C-OH) a 70 ppm, aparece una señal

a 135 ppm que se asigna a los Csp<sup>2</sup> y una nueva señal a 125 ppm que se asigna al nuevo Csp<sup>2</sup> debido a la reducción del material.<sup>71</sup> No se detectan más bandas en el espectro, ni la del grupo carbonilo C=O a 190 ppm ni las carboxílicas O=C-O a 167 ppm, la desaparición de estas señales nos sugiere la reactividad de estas funcionalidades del OG con el silano. En el espectro RMN de <sup>29</sup>Si se observan señales T<sup>2</sup> y T<sup>3</sup>. Se hace un ensayo alternativo donde se añade la mitad de silano para reaccionar con el **OGD** y en el espectro RMN-MAS <sup>13</sup>C de este material, las señales que aparecen son las del **OGD**, resultado que nos sugiere que aparentemente no ha habido modificación de las funcionalidades del **OGD**.

#### 4.4.4. Reacción de OGD con octadecilamina y propilamina

Se hace reaccionar el **OGD** con una octadecilamina o la propilamina (41 mmol amina/g OG) y se sigue el mismo procedimiento descrito que en la preparación de **G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b**. El material resultante se caracteriza mediante las técnicas de FTIR y de RMN-MAS de <sup>13</sup>C.

El espectro FTIR muestra las señales correspondientes a la funcionalización de los grupos del OG por los grupos amino. Se observa la presencia de las bandas a 1545 y 716 cm<sup>-1</sup> que se asignan a las vibraciones N-H, no se observa la señal a 1700cm<sup>-1</sup> que se asigna a las vibraciones del grupo C=O de los ácidos carboxílicos del OG, lo que nos sugiere la funcionalización del OG por estos grupos y por ello se observa la banda a 1660 cm<sup>-1</sup> que se asigna a los grupos amida que se forman. En el espectro aparece una banda a 1210 cm<sup>-1</sup> que se asigna a la vibración C-N, la señal a 1383 cm<sup>-1</sup> que se asigna a los grupos -OH en el **OGD** prácticamente desaparece después de la funcionalización con la amina de igual modo que la señal de los epóxidos a 1050 cm<sup>-1</sup>, lo que sugiere la funcionalización del grupo epóxido del **OGD** por los grupos amino.

En el RMN-MAS de <sup>13</sup>C del material funcionalizado con la octadecilamina, aparecen señales entre 31 y 12 ppm atribuidas a los C alifáticos (CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>), disminuyen las señales a 190 ppm asignada a los grupos carbonilos, la de los grupos epóxidos (60 ppm) y la señal de los hidroxilos (68 ppm) lo que sugiere que puede estar relacionada con la derivati-



zación del OG con aminas. La asignación C=N esperable alrededor de 170 ppm es poco visible.<sup>71</sup> En la muestra funcionalizada con propilamina, se ven las señales asignadas a los carbonos alifáticos (a 8 ppm (CH<sub>3</sub>), 17 ppm (CH<sub>2</sub>), 38 ppm (CH<sub>2</sub>)), una disminución de la señal de los grupos epóxido a 60 ppm y de la señal de los hidroxilos a 70 ppm, como consecuencia de la funcionalización a través de estos grupos. En el espectro la señal del grupo cetónico C=O a 188 ppm no se detecta o la señal es poco intensa y no se aprecia, lo que sugiere la funcionalización por estos grupos y en el espectro se observa la presencia de una señal a 163 ppm que puede ser asignada al O=C-O y/o a la formación del nuevo enlace C=N. En el espectro aparece la señal a 132 ppm que se asigna a los carbonos con hibridación sp<sup>2</sup> y una nueva señal a 122 ppm que puede estar asociada al Csp<sup>2</sup> del material reducido, por analogía con los datos descritos en la literatura.<sup>71</sup>

#### 4.4.5. Ensayos catalíticos

Una mezcla de estireno, undecano, NMO, *m*-CPBA y el catalizador G-NH-Mn-a en diclorometano seco se agitan en un reactor de 3 mL sumergido en un baño de hielo a 0 °C. El rendimiento y la conversión se determinan mediante CG utilizando undecano como patrón interno y el exceso enantiomérico se determina con un CG equipado con una columna quiral. Se toma un volumen de muestra de 40 µL y se diluye con 1 mL de tolueno. Se filtra la muestra con un filtro de membrana acoplado a una jeringa, y se inyecta 1 µL de la muestra en el CG. Los resultados de ee del óxido de estireno se calculan a partir de la expresión:  $ee(S\%) = (S-R) / (S+R) \times 100$ , calculado en valor absoluto a partir de las áreas del cromatograma.

Se han llevado a cabo tres experimentos adicionales como blancos de reacción. En dos experimentos se ha utilizado OGD o G-NH<sub>2</sub>, respectivamente, en cantidades catalíticas de 20 mg y en un tercer blanco, se ha llevado a cabo la reacción en ausencia de catalizador. En todos los casos, la reacciones se realizado en presencia de estireno (0.25 mmol), del oxidante (0.55 mmol de *m*-CPBA) y del cooxidante (1.25 mmol de NMO) en 2 mL de diclorometano seco, de acuerdo con la metodología general descrita. En ninguno de los tres ensayos se ha identificado mediante CG a 24 horas de reacción óxido de estireno.

## 4.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Schurig, V.; Betschinger, F. *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 873.
- (2) Rose, E.; Andrioletti, B.; Zrig, S.; Quelquejeu-Etheve, M. *Chemical Society Reviews* **2005**, *34*, 573.
- (3) Irie, R.; Noda, K.; Ito, Y.; Matsumoto, N.; Katsuki, T. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 481.
- (4) Jacobsen, E. N.; Zhang, W.; Muci, A. R.; Ecker, J. R.; Deng, L. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 7063.
- (5) Palucki, M.; McCormick, G. J.; Jacobsen, E. N. *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 5457.
- (6) Pfeiffer, P.; Breith, E.; Lübbe, E.; Tsumaki, T. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1933**, *503*, 84.
- (7) McGarrigle, E. M.; Gilheany, D. G. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1563.
- (8) Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 2801.
- (9) Palucki, M.; Pospisil, P. J.; Zhang, W.; Jacobsen, E. N. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 9333.
- (10) Larrow, J. F.; Jacobsen, E. N. In *Organometallics in Process Chemistry*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2004**, p. 123.
- (11) Larrow, J. F.; Jacobsen, E. N.; Gao, Y.; Hong, Y.; Nie, X.; Zepp, C. M. *The Journal of Organic Chemistry* **1994**, *59*, 1939.
- (12) Adam, W.; Mock-Knoblauch, C.; Saha-Möller, C. R.; Herderich, M. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 9685.
- (13) Linker, T. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36*, 2060.
- (14) Strassner, T.; Houk, K. N. *Organic Letters* **1999**, *1*, 419.
- (15) Jacobsen, H.; Cavallo, L. *Chemistry – A European Journal* **2001**, *7*, 800.
- (16) Linde, C.; Koliaï, N.; Norrby, P.-O.; Åkermark, B. *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8*, 2568.
- (17) Kürti, L.; Blewett, M. M.; Corey, E. J. *Organic Letters* **2009**, *11*, 4592.
- (18) Adam, W.; Roschmann, Konrad J.; Saha-Möller, Chantu R. *European Journal of Organic Chemistry* **2000**, *2000*, 3519.

- 
- (19) Fan, Q.-H.; Li, Y.-M.; Chan, A. S. C. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3385.
- (20) Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Órfão, J. J. M. *Carbon* **1999**, *37*, 1379.
- (21) Zhang, H.; Xiang, S.; Li, C. *Chemical Communications* **2005**, 1209.
- (22) Domínguez, I.; Fornés, V.; Sabater, M. J. *Journal of Catalysis* **2004**, *228*, 92.
- (23) Borriello, C.; Litto, R. D.; Panunzi, A.; Ruffo, F. *Inorganic Chemistry Communications* **2005**, *8*, 717.
- (24) Kim, Y.-S.; In, G.; Han, C.-W.; Choi, J.-M. *Microchemical Journal* **2005**, *80*, 151.
- (25) Minutolo, F.; Pini, D.; Petri, A.; Salvadori, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 2293.
- (26) Angelino, M. D.; Laibinis, P. E. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7581.
- (27) Zhang, H.; Zhang, Y.; Li, C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 2417.
- (28) Huang, J.; Fu, X.; Wang, G.; Ge, Y.; Miao, Q. *Catalysis Science & Technology* **2012**, *2*, 1040.
- (29) Silva, A. R.; Budarin, V.; Clark, J. H.; de Castro, B.; Freire, C. *Carbon* **2005**, *43*, 2096.
- (30) Silva, A. R.; Vital, J.; Figueiredo, J. L.; Freire, C.; de Castro, B. *New Journal of Chemistry* **2003**, *27*, 1511.
- (31) Silva, A. R.; Freire, C.; de Castro, B. *Carbon* **2004**, *42*, 3027.
- (32) Li, C.; Zhang, H.; Jiang, D.; Yang, Q. *Chemical Communications* **2007**, 547.
- (33) Mahdavi, V.; Mardani, M. *Research of Chemical Intermediates* **2015**, *41*, 8907.
- (34) Cubillos, J.; Holderich, W. *Revista Facultad Ingenieria Universidad Antioquia* **2007**, *41*, 31.
- (35) Teixeira, F.; Mosquera, R. A.; Melo, A.; Freire, C.; Cordeiro, M. N. D. S. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 10788.
- (36) Gaspar, H.; Andrade, M.; Pereira, C.; Pereira, A. M.; Rebelo, S. L. H.; Araújo, J. P.; Pires, J.; Carvalho, A. P.; Freire, C. *Catalysis Today* **2013**, *203*, 103.
- (37) Das, P.; Silva, A. R.; Carvalho, A. P.; Pires, J.; Freire, C. *Catalysis Letters* **2009**, *129*, 367.
- (38) Nasser, M. A.; Allahresani, A.; Raissi, H. *RSC Advances* **2014**, *4*, 26087.

- (39) Pandurangappa, M.; Raghu, G. K. *Chemically Modified Carbon Nanotubes: Derivatization and Their Applications*, **2011**, DOI: 10.5772/16635.
- (40) Paulus, G. L. C.; Wang, Q. H.; Strano, M. S. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46*, 160.
- (41) Si, Y.; Samulski, E. T. *Nano Letters* **2008**, *8*, 1679.
- (42) Li, Y.; Zhao, Q.; Ji, J.; Zhang, G.; Zhang, F.; Fan, X. *RSC Advances* **2013**, *3*, 13655.
- (43) Seredych, M.; Bandosz, T. J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 15596.
- (44) Slabaugh, W. H.; Seiler, B. C. *The Journal of Physical Chemistry* **1962**, *66*, 396.
- (45) Lai, L.; Chen, L.; Zhan, D.; Sun, L.; Liu, J.; Lim, S. H.; Poh, C. K.; Shen, Z.; Lin, J. *Carbon* **2011**, *49*, 3250.
- (46) He, H.; Gao, C. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 5054.
- (47) Choi, J.; Kim, K.-j.; Kim, B.; Lee, H.; Kim, S. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 9433.
- (48) Matsuo, Y.; Fukunaga, T.; Fukutsuka, T.; Sugie, Y. *Carbon* **2004**, *42*, 2117.
- (49) Matsuo, Y.; Tabata, T.; Fukunaga, T.; Fukutsuka, T.; Sugie, Y. *Carbon* **2005**, *43*, 2875.
- (50) Matsuo, Y.; Nishino, Y.; Fukutsuka, T.; Sugie, Y. *Carbon* **2007**, *45*, 1384.
- (51) Lin, Y.; Jin, J.; Song, M. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 3455.
- (52) Bourlinos, A. B.; Gournis, D.; Petridis, D.; Szabó, T.; Szeri, A.; Dékány, I. *Langmuir* **2003**, *19*, 6050.
- (53) Kamitsos, E. I.; Patsis, A. P.; Kordas, G. *Physical Review B* **1993**, *48*, 12499.
- (54) Ou, J.; Wang, J.; Liu, S.; Mu, B.; Ren, J.; Wang, H.; Yang, S. *Langmuir* **2010**, *26*, 15830.
- (55) Park, S.; Hu, Y.; Hwang, J. O.; Lee, E.-S.; Casabianca, L. B.; Cai, W.; Potts, J. R.; Ha, H.-W.; Chen, S.; Oh, J.; Kim, S. O.; Kim, Y.-H.; Ishii, Y.; Ruoff, R. S. *Nature Communications* **2012**, *3*, 638.
- (56) Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M. *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 403.
- (57) Fatnassi, M.; Tourne-Peteilh, C.; Mineva, T.; Devoisselle, J.-M.; Gaveau, P.; Fayon, F.; Alonso, B. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 12285.

- 
- (58) Brochier Salon, M.-C.; Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Belgacem, M. N.; Gandini, A. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *289*, 249.
- (59) Young, S. K.; Jarrett, W. L.; Mauritz, K. A. *Polymer* **2002**, *43*, 2311.
- (60) Alam, T. M.; Assink, R. A.; Loy, D. A. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 2366.
- (61) Glaser, R. H.; Wilkes, G. L. *Polymer Bulletin* **1988**, *19*, 51.
- (62) Geppi, M.; Borsacchi, S.; Mollica, G.; Veracini, C. A. *Applied Spectroscopy Reviews* **2008**, *44*, 1.
- (63) Subra, G.; Mehdi, A.; Enjalbal, C.; Amblard, M.; Brunel, L.; Corriu, R.; Martinez, J. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 6321.
- (64) Baleizão, C.; Gigante, B.; Garcia, H.; Corma, A. *Journal of Catalysis* **2003**, *215*, 199.
- (65) Feth, M. P.; Bolm, C.; Hildebrand, J. P.; Köhler, M.; Beckmann, O.; Bauer, M.; Ramamonjisoa, R.; Bertagnolli, H. *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9*, 1348.
- (66) Reyes Calle, J.; Cubillos, J.; Montes Correa, C. *Ingenieria e Investigacion* **2008**, *28*, 37.
- (67) Karandikar, P.; Dhanya, K. C.; Deshpande, S.; Chandwadkar, A. J.; Sivasanker, S.; Agashe, M. *Catalysis Communications* **2004**, *5*, 69.
- (68) Lai, L.; Huang, G.; Wang, X.; Weng, J. *Carbon* **2010**, *48*, 3145.
- (69) Rizescu, C.; Podolean, I.; Albero, J.; Parvulescu, V. I.; Coman, S. M.; Bucur, C.; Puche, M.; Garcia, H. *Green Chemistry* **2017**, *19*, 1999.
- (70) Gao, C.; He, H.; Zhou, L.; Zheng, X.; Zhang, Y. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 360.
- (71) Chang, D. W.; Lee, E. K.; Park, E. Y.; Yu, H.; Choi, H.-J.; Jeon, I.-Y.; Sohn, G.-J.; Shin, D.; Park, N.; Oh, J. H.; Dai, L.; Baek, J.-B. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 8981.



## Capítulo 5

# COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS DE RU (II) INMOVILIZADOS COVALENTEMENTE SOBRE SUPERFICIES DE GRAFENO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA





## 5.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El desarrollo de catalizadores de metales de transición eficientes en reacciones de transferencia de hidrógeno tiene un amplio interés en investigación básica, en procesos industriales y en química verde.<sup>1-3</sup> Las reacciones de transferencia de hidrógeno más estudiadas implican la reducción de cetonas o iminas, o la oxidación de alcoholes o aminas en condiciones suaves de reacción, donde el catalizador transfiere hidrógeno entre el sustrato y un dador o un aceptor de hidrógeno, tales como 2-propanol o cetonas, respectivamente, ambos amigables con el medio ambiente y fáciles de emplear. De entre los metales de transición empleados en procesos catalíticos de transferencia de hidrógeno (generalmente del grupo 8 y 9), destacan los catalizadores de rutenio, que han sido estudiados tanto en condiciones homogéneas como heterogéneas.<sup>4</sup> Una de las aplicaciones más exitosas de los catalizadores de rutenio en reacciones de transferencia de hidrógeno consiste en la racemización de aminas y primordialmente de alcoholes secundarios, que ha resultado de gran interés en determinadas transformaciones en cascada, como es la resolución cinética dinámica (DKR). La DKR es una combinación de una reacción de racemización con la resolución cinética (KR) de mezclas racémicas (o mezcla equimolecular de enantiómeros), que consiste en la separación total o parcial de dos enantiómeros de una mezcla racémica. Cabe señalar que el éxito de la DKR radica en la transformación de un racemato en un producto enantioméricamente puro con un rendimiento del 100 %, al contrario que ocurre en la resolución cinética (KR), que tiene la limitación de que el rendimiento máximo que se puede obtener del enantiómero deseado es del 50 %.<sup>5</sup>

La combinación *one pot* de catalizadores de rutenio con determinados enzimas ha promovido de forma simultánea el desarrollo de la DKR quimioenzimática de mezclas racémicas de sustratos orgánicos y el desarrollo de catalizadores de rutenio altamente activos en reacciones de racemización. En 1997, Bäckvall y colaboradores descubrieron por primera vez una DKR de alcoholes secundarios eficiente dirigida a la preparación de alcoholes enantioméricamente puros y catalizada por el complejo  $(\eta^5\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4)_2\text{H}\}\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})$  (**1**, figura 5.1) o catalizador de Shvo, que había sido investigado anteriormente como un catalizador muy útil en reacciones de transferencia de hidrógeno, en combinación con la lipasa

CALB (*Candida antarctica* lipasa B) inmovilizada en una resina de poliacrilato.<sup>6-8</sup> Posteriormente, Kim, Park y colaboradores investigaron la DKR de hidroxiácidos, dioles e hidroxialdehídos protegidos catalizada por el mismo complejo.<sup>9,10</sup> Pero el catalizador de Shvo presenta el inconveniente que es activo a altas temperaturas, requiere un enzima estable térmicamente, y en ocasiones requiere la adición de una fuente de hidrógeno y dadores acilo caros y poco disponibles para obtener buenos rendimientos. El desarrollo de catalizadores organometálicos de rutenio similares al de Shvo permitió abordar la racemización y la DKR de alcoholes secundarios a menor temperatura. Los grupos de investigación de Kim, Park y de Bäckvall sintetizaron los respectivos complejos monometálicos  $[\eta^5\text{-C}_5(\text{NH}^i\text{Pr})\text{Ph}_4]\text{RuCl}(\text{CO})_2$  (**2**) y  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{RuCl}(\text{CO})_2$  (**3**), representados en la figura 5.1, que difieren en un sustituyente del ligando ciclopentadienilo.<sup>11-13</sup> Kim, Park y colaboradores describieron que el catalizador **2** racemiza alcoholes secundarios transcurridos 30 minutos de reacción y a temperatura ambiente. Sin embargo, en combinación con la lipasa inmovilizada sobre una resina acrílica, se necesitan tiempos muy largos, de 1 a 7 días, para que tenga lugar la DKR. Bäckvall *et al.* consiguieron la DKR de alcoholes secundarios con el catalizador de rutenio **3** y la lipasa inmovilizada con excelentes rendimientos y excesos enantioméricos a tiempos muy cortos, y observaron una mayor actividad respecto a **2** en la racemización de alcoholes secundarios tras una preactivación con *tert*-butóxido potásico.<sup>6,14-17</sup>

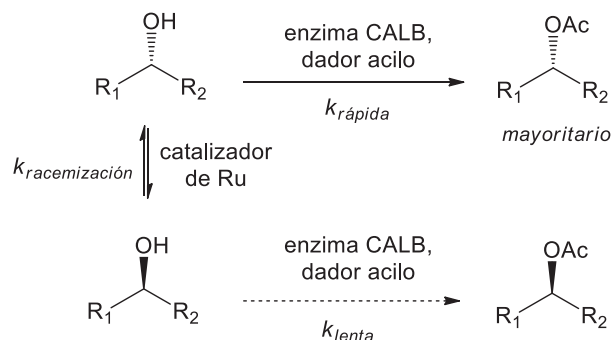
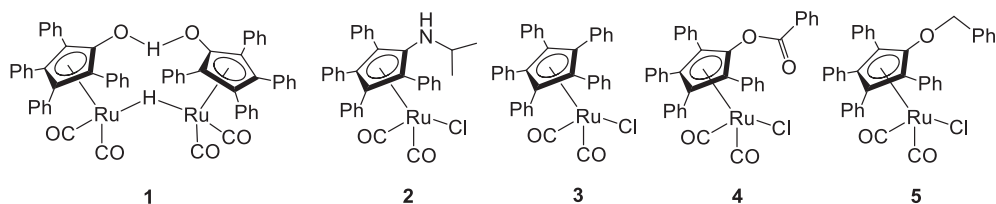


Figura 5.1. Complejos organometálicos de Rutenio utilizados como catalizadores en la racemización y DKR de alcoholes secundarios (arriba). Ejemplo de una reacción DKR quimioenzimática (*R*)-selectiva de alcoholes secundarios (abajo).

Los catalizadores  $\{\eta^5\text{-C}_5[\text{O}(\text{CO})\text{Ph}]\text{Ph}_4\}\text{RuCl}(\text{CO})_2$  y  $[\eta^5\text{-C}_5(\text{OBn})\text{Ph}_4]\text{RuCl}(\text{CO})_2$  (Bn = bencilo) (**4** y **5**, respectivamente, representados en la figura 5.1) fueron desarrollados por Kim, Park y colaboradores.<sup>18,19</sup> Estos son menos reactivos que **3** en la DKR de alcoholes secundarios pero presentan las ventajas de que son más estables y que la racemización y la DKR de alcoholes secundarios tiene lugar con bases menos fuertes. Además, sus métodos de síntesis son más sencillos y con mejores rendimientos que los de los complejos **2** y **3**. Recientemente, Kim, Park y colaboradores investigaron la influencia electrónica de los sustituyentes de los grupos arilo en el compuesto  $\{\eta^5\text{-C}_5[\text{O}(\text{CO})\text{Ar}]\text{Ar}_4\}\text{RuCl}(\text{CO})_2$  (Ar = fenilo funcionalizado) en la DKR de varios alcoholes secundarios y observaron que los sustituyen-

tes electrón-dadores de los fenilos del ligando ciclopentadienilo aumentan la actividad catalítica y que la actividad del catalizador funcionalizado con *p*-metoxifenilo en la racemización de 1-feniletanol es 14 veces superior a la de **4**.<sup>20</sup>

Con el fin de obtener catalizadores de rutenio reciclables y eficaces en racemización y DKR de alcoholes secundarios, Kim, Park y colaboradores prepararon en el 2005 un catalizador organometálico de rutenio anclado sobre un soporte polimérico de hidroximetilpoliestireno y obtuvieron excelentes resultados en presencia de un 4 mol % de catalizador.<sup>19</sup> Hasta la fecha, este es el único ejemplo descrito de inmovilización covalente de un complejo organometálico de rutenio sobre un soporte y que ha proporcionado resultados exitosos en condiciones heterogéneas de DKR. No obstante, existen ejemplos de materiales con rutenio soportado que han resultado útiles en la racemización de alcoholes secundarios. Además, estos catalizadores tras ser recuperados de la reacción por filtración son reutilizados sin pérdida de actividad catalítica ni selectividad. Estos materiales híbridos se han obtenido mediante la inmovilización de hidróxido de rutenio, Ru(OH)<sub>3</sub>, sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hidroxiapatita o TiO<sub>2</sub>.<sup>21-25</sup> Este último material parece ser el más activo y la racemización del (*S*)-1-feniletanol ocurre únicamente con un 0.5 mol % de rutenio en ausencia de base. En todos estos casos, la racemización ocurre mediante reacciones de transferencia de hidrógeno y se obtiene la racemización de alcoholes en tiempos cortos (3-5 horas) con rendimientos del alcohol entorno al 90 %. La obtención de cetona como subproducto de reacción en las reacciones de racemización ha limitado la aplicación de estos materiales en estudios de DKR de alcoholes.<sup>26</sup>

El interés en desarrollar materiales multifuncionales que puedan ser recuperados tras su actividad catalítica en reacciones de isomerización y en DKR de mezclas racémicas de alcoholes resulta atractivo, sobre todo si consideramos materiales con elevada área superficial y grupos funcionales susceptibles del anclaje. Recientemente, se ha descrito que el anclaje enzimas sobre OG o GMC (tales como lipasa, oxidasa bilirrubina, tripsina, catalasa, heparina, peroxidasa horseradish, lisozima, etc.) tiene lugar con éxito debido a las funcionalidades propias de su superficie, a su carácter anfifílico y a su accesibilidad superficial por su estructura laminar. Las enzimas se pueden inmovilizar mediante interacciones débiles de la enzima sobre la superficie hidrófoba del OG, interacciones  $\pi$ - $\pi$  o electrostáticas o mediante

interacciones covalentes a través de los grupos funcionales del OG o mediante el empleo de *cross-linkers*.<sup>27-31</sup>

En este contexto, el **objetivo** que se plantea en el presente capítulo consiste en el desarrollo de un catalizador multifuncional formado por un complejo organometálico de rutenio y la lipasa CALB, ambos inmovilizados en superficies de **OGD**, dirigido a su aplicación en la DKR de alcoholes secundarios. En el marco de este objetivo general, los objetivos concretos que se persiguen son: (I) la inmovilización covalente de catalizadores organometálicos de Ru(II) análogos a los complejos **4** y **5** sobre la superficie de **OGD**, (II) el estudio de los materiales híbridos resultantes en la racemización del (*S*)-1-feniletanol, (III) la inmovilización de la enzima CALB en la superficie del **OGD** modificado químicamente y el estudio del material multifuncional en la DKR de 1-feniletanol.

## 5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.2.1. Síntesis y caracterización

La obtención de los complejos de rutenio (II) **4** y **5**, tiene lugar en dos etapas de síntesis a partir de la tetrafenilciclopentadienona y del clúster  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , tal y como se muestra en la figura 5.2.<sup>18,19,32</sup> En una primera etapa, se obtiene el complejo  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$  y en una segunda etapa, éste reacciona con cloruro de benzoilo o con cloruro de bencilo para proporcionar los complejos **4** y **5**, respectivamente. La inmovilización del complejo de rutenio similar a **5** sobre un hidroximetilpoliestireno sigue la misma metodología que la descrita para el análogo molecular, de modo que se hace reaccionar el complejo  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$  y el grupo 4-(clorometil)benzoilo anclado covalentemente en la superficie del polímero para dar lugar al material híbrido  $[\eta^5\text{-C}_5(\text{OBn@polímero})\text{Ph}_4]\text{RuCl}(\text{CO})_2$ .<sup>19</sup> Debido a los buenos resultados descritos en la literatura, se ha decidido extender la metodología en la inmovilización covalente de los complejos similares a **4** y **5** sobre la superficie de **OGD** modificados químicamente.

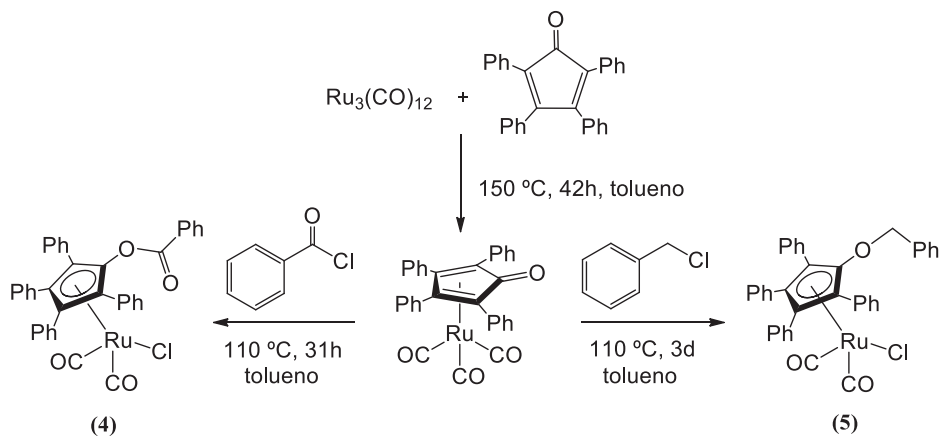


Figura 5.2. Síntesis de los compuestos  $[\eta^5\text{-C}_5(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$ , (**4**) y (**5**)

La modificación química del **OGD** es un requisito para llevar a cabo el anclaje del complejo organometálico. Además, la presencia de los grupos hidroxilo y carboxilo convierten el **OGD** en un excelente precursor para la síntesis de compatibles con disolventes orgánicos.<sup>33</sup> Motivados por el potencial del **OGD** como soporte, hemos abordado dos métodos de preparación de materiales híbridos, que consisten en: i) la funcionalización del **OGD** mediante acilación con cloruro de tionilo (SOCl<sub>2</sub>) seguido de la adición del complejo [η<sup>4</sup>-C<sub>4</sub>(CO)Ph<sub>4</sub>]Ru(CO)<sub>3</sub>; ii) incorporación del grupo *p*-(clorometil)benzoilo en la superficie del **OGD** y su reacción con el complejo [η<sup>4</sup>-C<sub>4</sub>(CO)Ph<sub>4</sub>]Ru(CO)<sub>3</sub>. Paralelamente, se ha llevado a cabo la síntesis de los materiales moleculares de Ru(II) análogos, **4** y **5**, y su elucidación estructural. A continuación, se describe la síntesis y caracterización de los materiales complejos moleculares y seguidamente la de los materiales híbridos propuestos.

La preparación de los complejos moleculares se ha llevado a cabo según las metodologías descritas en la literatura y representadas esquemáticamente en la figura 5.2.<sup>18-20,34,35</sup> La síntesis del precursor organometálico [η<sup>4</sup>-C<sub>4</sub>(CO)Ph<sub>4</sub>]Ru(CO)<sub>3</sub> se ha llevado a cabo a partir de una mezcla de Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> y un exceso de tetrafenilciclopentadienona en tolueno, con un rendimiento del 95 %. La reacción entre [η<sup>4</sup>-C<sub>4</sub>(CO)Ph<sub>4</sub>]Ru(CO)<sub>3</sub> y el cloruro de benzoilo o cloruro de bencilo en tolueno han proporcionado los respectivos complejos **4** o **5** con rendimientos del 28 y 13 %, respectivamente. En el procedimiento de síntesis de **4** el bajo rendimiento obtenido se atribuye a la formación de un subproducto de color naranja identificado como el dímero {[η<sup>5</sup>-C<sub>4</sub>(CO)Ph<sub>4</sub>]<sub>2</sub>H}Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(μ-H) mediante espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X en monocristal. La pureza de los complejos **4** y **5** ha sido confirmada mediante caracterización por MS-ESI, RMN de <sup>1</sup>H y espectroscopia de infrarrojo y concuerda con los resultados descritos en la literatura. La cristalización de **4** y **5** por difusión lenta en mezclas pentano:diclorometano (1:1) ha permitido la elucidación estructural de estos compuestos por primera vez mediante difracción de rayos X en monocristal.

Los compuestos **4** y **5** han cristalizado en el grupo espacial monoclinico P21/n. Sus estructuras cristalográficas se representan en la figura 5.3 y sus distancias de enlace más relevantes se detallan en la tabla 5.1. Las moléculas tienen una geometría pseudooctahédrica de medio sándwich alrededor del rutenio, en la cual el rutenio se encuentra η<sup>5</sup>-coordinado al

anillo ciclopentadienilo (Cp) funcionalizado, a un ligando cloruro y dos ligandos carbonilo. El ligando Cp del metaloceno se encuentra funcionalizado con cuatro grupos fenilo y en la posición C(5) del anillo, con un grupo éster o éter para el complejo **4** o **5**, respectivamente.

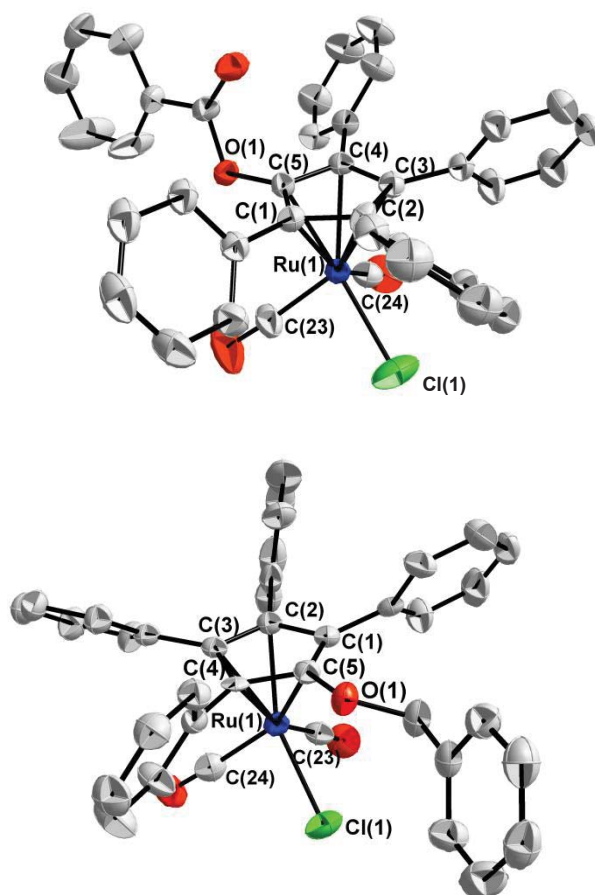


Figura 5.3. Representación de las estructuras moleculares (elipsoides al 50 % de probabilidad) de los compuestos **4** (arriba) y **5** (abajo). Los átomos de hidrógeno no están incluidos por claridad.



Tabla 5.1. Selección de distancias de enlace promedio para los compuestos **4**,  $\{\eta^5\text{-C}_5[\text{O}(\text{CO})\text{CH}(\text{OMe})\text{Ph}]\text{Ph}_4\}\text{RuCl}(\text{CO})_2$ , **5** y  $[\eta^5\text{-C}_5(\text{OH})\text{Ph}_4]\text{RuCl}(\text{CO})_2$ .

| Distancia<br>(Å)       | (4)        | $\{\eta^5\text{-C}_5[\text{O}(\text{CO})\text{CH}(\text{OMe})\text{Ph}]\text{Ph}_4\}\text{RuCl}(\text{CO})_2$ <sup>(a)</sup> | (5)        | $[\eta^5\text{-C}_5(\text{OH})\text{Ph}_4]\text{RuCl}(\text{CO})_2$ <sup>(b)</sup> |
|------------------------|------------|--|------------|--|
| Ru-C(1)                | 2.266(3)   | 2.246(19)  | 2.288(5)   | 2.240(4)   |
| Ru-C(2)                | 2.331(3)   | 2.297(18)  | 2.160(6)   | 2.193(4)   |
| Ru-C(3) <sup>(e)</sup> | 2.252(3)   | 2.202(18)  | 2.207(6)   | 2.196(4)   |
| Ru-C(4) <sup>(e)</sup> | 2.205(3)   | 2.292(18)  | 2.245(5)   | 2.278(4)   |
| Ru-C(5)                | 2.158(3)   | 2.224(20)  | 2.350(5)   | 2.344(5)   |
| C(5)-O(1)              | 1.390(4)   | 1.370(24)  | 1.342(6)   | 1.316(5)   |
| Ru-Cl(1)               | 2.3919(12) | 2.444(8)   | 2.4100(16) | 2.4090(12)   |
| Ru-C(23)               | 1.889(4)   | 1.88(4)  | 1.898(7)   | 1.882(5)   |
| Ru-C(24)               | 1.891(4)   | 1.934(21)  | 1.874(7)   | 1.907(6)   |

( ) Desviación estándar de la medida. <sup>(a)</sup> Datos extraídos de la referencia <sup>36</sup>. En esta estructura, el átomo de cloro y el grupo carbonilo se encuentran desordenados en dos sitios cristalográficos diferentes. Se muestra las distancias Ru-Cl(1) y Ru-C(23) correspondientes a la componente de desorden de mayor ocupación. <sup>(b)</sup> Datos extraídos de la referencia <sup>37</sup>.

Las distancias rutenio-carbonilo, rutenio-cloro y rutenio-Cp son coherentes con un estado de oxidación +2, y tanto éstas como las distancias C-C y C-O del anillo de Cp están en buena concordancia con las descritas en la literatura para los compuestos análogos  $\{\eta^5\text{-C}_5[\text{O}(\text{CO})\text{CH}(\text{OMe})\text{Ph}]\text{Ph}_4\}\text{RuCl}(\text{CO})_2$ ,  $[\eta^5\text{-C}_5(\text{OH})\text{Ph}_4]\text{RuCl}(\text{CO})_2$  (ver tabla 5.1) y otros complejos similares.<sup>13,36-41</sup> Las distancias de enlace rutenio-carbono asociadas a **4** y **5** se encuentran en un amplio intervalo de distancias para todos los átomos de carbono del anillo de cinco miembros. De hecho, se observa un cierto “balanceo” del anillo Cp respecto al átomo de rutenio en ambas estructuras. En el caso concreto del compuesto **4**, el átomo C(2) se encuentra más alejado del átomo de Ru(1), mientras que el átomo C(5) que está directamente enlazado al grupo éster está más cercano al metal. De esta forma, el átomo de oxígeno O(1) de la función éster se encuentra ligeramente desplazado hacia el metal. El complejo **5** muestra

el efecto contrario, y se observa una distancia más corta para Ru(1)-C(2), lo que favorece el acercamiento del átomo de oxígeno del grupo éter al metal. Estas diferencias se pueden atribuir a la diferente disposición del átomo de cloro respecto al anillo Cp para cada una de las estructuras. En el complejo **4**, el Cl(1) se encuentra en una disposición casi perfectamente en *trans* al átomo de carbono C(5). Debido a que el cloruro es  $\pi$ -dador y el carbonilo es  $\pi$ -aceptor, se puede sugerir que las posibilidades de retrodonación hacia el Cp serán mayores para el cloruro en disposición *trans* que frente a otros ligandos más competitivos en disposición *trans*, como el CO, lo que repercute en una menor distancia Ru-C(5). Esta disposición del átomo de cloro en **4** varía respecto a la del complejo  $\{\eta^5\text{-C}_5[\text{O}(\text{CO})\text{CH}(\text{OMe})\text{Ph}]\text{Ph}_4\}\text{RuCl}(\text{CO})_2$ , cuya distancia más corta entre el rutenio y el anillo Cp se corresponde con el enlace Ru(1)-C(3).<sup>36</sup> En el caso del complejo **5** el átomo de cloro se encuentra prácticamente en posición *trans* al átomo C(2) y está situado prácticamente de forma coplanar al plano definido por el átomo de oxígeno del grupo éter, el de C(5) y el de rutenio. El ángulo dihedro O(1)-C(5)-Ru(1)-Cl(1) es de únicamente 2.2°, valor ligeramente inferior al el descrito para el complejo  $[\eta^5\text{-C}_5(\text{OH})\text{Ph}_4]\text{RuCl}(\text{CO})_2$  (9.8°).<sup>37</sup>

De entre las dos metodologías de inmovilización de complejos organometálicos de rutenio (II) propuestas al principio de esta sección, se describe a continuación la primera vía de síntesis (i) que se ha investigado. En una primera etapa de reacción, se ha abordado la acilación de los grupos carboxílicos del **OGD** para formar cloruros de acilo en la superficie del material, tal como se representa en la figura 5.4. La preparación de este material, denominado **OG-COCl**, se ha llevado a cabo a partir de **OGD** y  $\text{SOCl}_2$  en DMF, calentando a 70 °C en atmósfera de  $\text{N}_2$  durante 24 horas.<sup>42</sup> El exceso de cloruro de tionilo se elimina a vacío y el producto se ha lavado con THF mediante decantación en atmósfera inerte. El material que se ha obtenido es hidrolizable, por lo que se conserva intacto y en atmósfera de  $\text{N}_2$  para utilizarlo inmediatamente en la siguiente etapa de reacción.

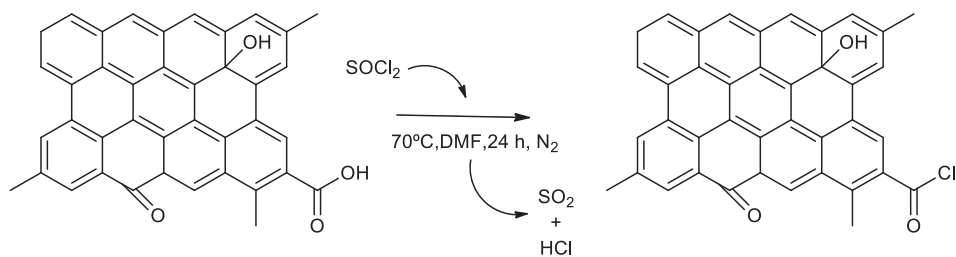


Figura 5.4. Esquema de síntesis del **OG-COCl** a partir de **OGD**

La etapa de síntesis posterior ha consistido en la inmovilización del precursor de rutenio  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$  para dar lugar al producto etiquetado como  $\{\eta^5\text{-C}_5[\text{O}(\text{CO})\text{@G}[\text{Ph}_4]]\text{RuCl}(\text{CO})_2$  (**4@OG**), tal como se representa en la figura 5.5. El sólido **OG-COCl** se ha mezclado con el complejo  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$  en tolueno y en condiciones de agitación a reflujo 80 °C, durante 48 horas en atmósfera de  $\text{N}_2$ . El sólido que se obtiene se ha filtrado, lavado con tolueno y acetonitrilo y se ha secado en el desecador, para finalmente lavar el sólido con isopropanol y se ha guardado a vacío en el desecador.

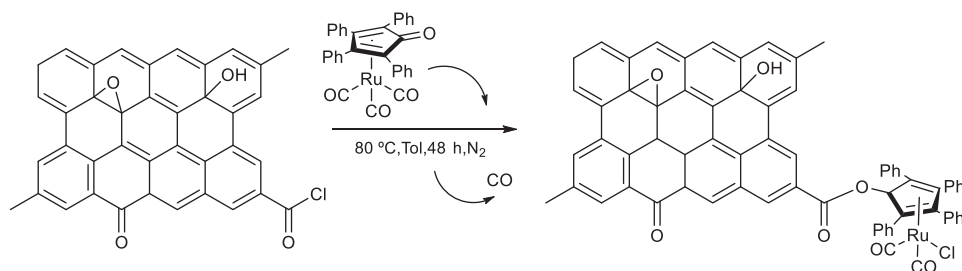


Figura 5.5. Esquema de síntesis del catalizador **4@OG** a partir de **OGD** y  $[(\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4)]\text{Ru}(\text{CO})_3$

El material **4@OG** se ha caracterizado mediante análisis de FRX y se ha obtenido un contenido del 3.5 % Ru en peso. El material híbrido ha sido identificado mediante FTIR y su

espectro se ha comparado con el del homólogo molecular **4** y el del complejo  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$ . Los tres espectros se representan en la figura 5.6. Mientras que el espectro FTIR del complejo  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{COPh}_4)]\text{Ru}(\text{CO})_3$  precursor muestra tres bandas intensas a 2079, 2018 y 2002  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de los ligandos carbonilo y una banda a 1650  $\text{cm}^{-1}$  asignada al grupo cetona de la tetrafenilciclopentadienona, en el espectro del complejo **4** se observan únicamente dos bandas a 2001 y 2050  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a los grupos carbonilo del complejo de Ru, lo que confirma la decarbonilación parcial del complejo precursor, y una banda a 1750  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración (O-C=O) del grupo ester que se forma.<sup>43</sup> El espectro de **4@OG** también muestra dos bandas a 2048 y 1974  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los dos ligandos carbonilo del complejo de Ru soportado en el **OGD** y que aparecen ligeramente desplazadas respecto a las del complejo **4**. La ausencia de la banda a 1650  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro FTIR de **4@OG** confirma la funcionalización del grupo cetónico de la tetrafenilciclopentadienona, como ocurre en el espectro del complejo **4**. En cuanto a la región carboxílica del espectro FTIR de **4@OG**, aparece algo distorsionada. Se aprecia una banda poco intensa centrada a 1750  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde con la vibración del grupo C=O del éster del complejo de rutenio anclado y que no difiere respecto a la frecuencia observada en el complejo **4**. La banda a 1733  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a los grupos carbonilos en el **OGD** original, aparece como una banda poco intensa. Aparecen dos bandas poco intensas a 1792 y 1771  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a los cloruros de acilo saturadas y conjugadas, respectivamente, que han quedado sin reaccionar con el complejo organometálico. Esto sugiere que incluso tras añadir un exceso de  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$  en la reacción con **OG-COCl**, el anclaje del complejo organometálico no es total en las condiciones de reacción, posiblemente debido a la baja accesibilidad del complejo a algunos grupos acilo del soporte grafénico. En el espectro de infrarrojo de **4@OG** aparecen también dos bandas intensas a 1700 y 1685  $\text{cm}^{-1}$  y una banda menos intensa a 1717  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas a las vibraciones *stretching* del C=O de los grupos cetona y aldehído saturados y conjugados del **OGD**. Las bandas entre 1500 y 1650  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a las vibraciones de los dominios no oxidados del soporte grafénico, también presentes en el **OGD**, y la banda a 1626  $\text{cm}^{-1}$  se corresponde a la vibración de tipo  $\delta$  del agua adsorbida en el **OGD** y a las vibraciones de los carbonos  $\text{sp}^2$ . En la región entre 1400 y 1000  $\text{cm}^{-1}$  aparecen bandas nuevas a 1079, 1190  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a la vibración *stretching* C-O del grupo ester del

complejo organometálico anclado. También se aprecian las bandas centradas a 1402, 1218 y 1054  $\text{cm}^{-1}$  que se corresponden a la vibración de deformación O-H, *stretching* de C-OH y *stretching* C-O-C, respectivamente, características del **OGD** precursor y que aparecen ligeramente desplazadas tras los procesos de funcionalización. Esta observación apoya la existencia de grupos alcohol que no han reaccionado con el  $\text{SOCl}_2$ . De hecho, aunque no se ilustra en la figura 5.6, se detecta la banda de vibración *stretching* del grupo O-H ( $3427 \text{ cm}^{-1}$ ), que corresponde no solo a las moléculas de agua adsorbidas, sino también a los grupos alcohol presentes en el material. No aparece ninguna banda característica del cloruro de tionilo ni de su producto de hidrólisis ( $\text{SO}_2$  a  $1350 \text{ cm}^{-1}$ ), lo que confirma la pureza del material obtenido.

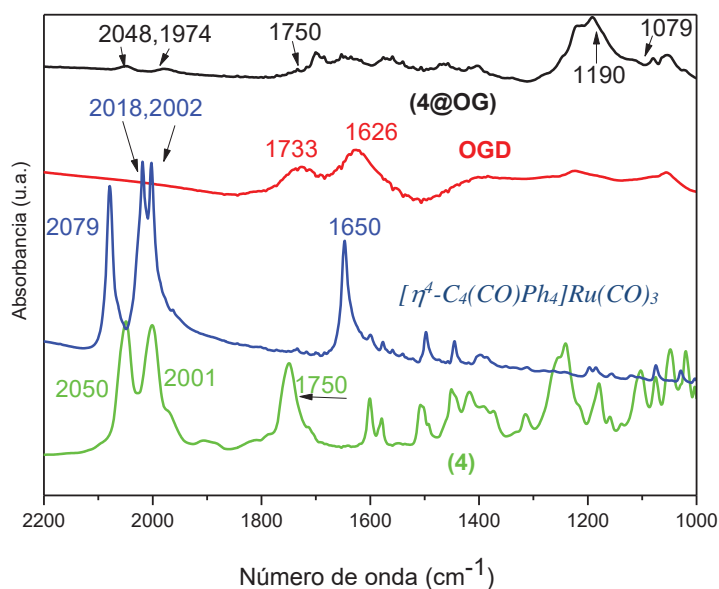


Figura 5.6. Espectro FTIR (KBr) de **4@OG**,  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$  y **4**.

Con el fin de evidenciar la falta de reactividad de los grupos carboxílicos del **OGD** con el precursor de Ru(II) se ha llevado a cabo un ensayo de inmovilización del complejo

$[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$  sobre **OGD** sin modificar, en condiciones más drásticas que las descritas anteriormente. La reacción se ha realizado en tolueno, calentando a reflujo en agitación constante durante 4 días y en atmósfera de argón. Tras lavar el sólido obtenido en diclorometano y acetona y secar a vacío, se ha obtenido un sólido que ha sido caracterizado mediante espectroscopia FTIR. El espectro de infrarrojo no proporciona ninguna banda nueva que indique la inmovilización covalente entre el complejo de Ru y el **OGD**.

La segunda estrategia de inmovilización de complejos organometálicos de Ru (II), denominada (ii) al principio de esta sección, se ha abordado en dos etapas. En una primera etapa se ha preparado el **OGD** modificado químicamente, que hemos denominado **OG-CONHBn** mediante reacción del **OGD** con 4-(clorometil)fenil isocianato, según el procedimiento descrito por Ruoff y colaboradores.<sup>26</sup> El tratamiento del **OGD** con el 4-(clorometil)fenil isocianato permite el anclaje de éste por los grupos carboxílicos de los bordes de las láminas de **OGD** con la consiguiente formación de amidas (reacción B, figura 5.7) y también por los grupos hidroxilo de la superficie de las láminas de **OGD** para formar esteres carbamatos (reacción A, figura 4.7).<sup>44</sup> Durante el procedimiento de síntesis, el **OGD** se ha mantenido en agitación en DMF con el 4-(clorometil)fenil isocianato, en  $\text{N}_2$  durante 24 horas a temperatura ambiente para favorecer la reacción de los grupos funcionales del **OGD** con el grupo isocianato, finalmente se ha lavado el material con diclorometano y se ha liofilizado para obtener el sólido identificado como **OG-CONHBn**.

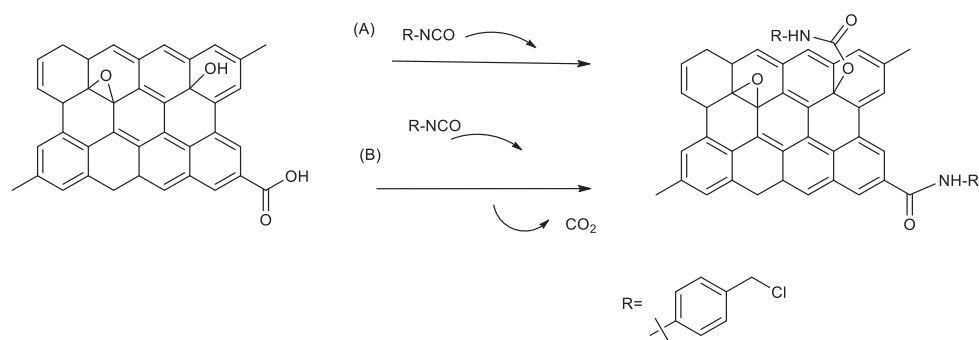


Figura 5.7. Esquema de síntesis del **OG-CONHBn** a partir de **OGD** y 4-cloro-metilfenil-isocianato.

La relación molar carbono y nitrógeno (C/N) determinada por análisis elemental para **OG-CONHBn** se puede relacionar con el grado de funcionalización del material en función del tipo de isocianato. Si la reacción de **OGD** con 4-(clorometil)fenil isocianato proporciona un material con una relación C/N de 7.2, la relación descrita tras el tratamiento con fenil isocianato es de 15.7 en las mismas condiciones.<sup>26</sup> Esto implica que el 4-(clorometil)fenil isocianato es más reactivo en las mismas condiciones de reacción y hay un mayor grado de incorporación del grupo 4-(clorometil)benzoilo que del fenil isocianato en la superficie del grafeno.

La caracterización de **OG-CONHBn** mediante difracción de rayos X de polvo proporciona el difractograma típico del **OGD** con un único pico asignado a un valor de  $2\theta$  de  $9.5 \text{ \AA}$  que corresponde al plano (001) del OG. No se observa desplazamiento del pico que indicaría la posibilidad de pilarización del OG con el 4-(clorometil)fenil isocianato.

El sólido **OG-CONHBn** se ha caracterizado mediante espectroscopia de infrarrojo. Si se compara el espectro FTIR del **OG-CONHBn** con el del **OGD** (figura 5.8), se observa a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  una amplia señal en ambos espectros que se asigna a la vibración *stretching* O-H que se atribuye a la presencia de moléculas de agua adsorbida y, posiblemente, a los grupos alcohol remanentes y en el espectro del **OG-CONHBn** además a la vibración *stretching* N-H. El espectro de **OG-CONHBn** muestra una banda a  $1700 \text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración *stretching* de los grupos carbonilos de los ésteres carbamato que se han formado y no aparece la banda característica del OG ( $1733 \text{ cm}^{-1}$ ), asociada a la vibración *stretching* C=O de los grupos carbonilos. La banda que aparece a  $1650 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración del carbonilo de los grupos amida formados en **OG-CONHBn**, y en el mismo espectro aparece una nueva banda intensa centrada a  $1515 \text{ cm}^{-1}$  y un hombro a  $1536 \text{ cm}^{-1}$  que se atribuyen al acoplamiento de la vibración *stretching* C-N con la vibración de deformación C-NH característica tanto de los ésteres carbamato como de las amidas. La banda centrada a  $1621 \text{ cm}^{-1}$  aparece desdoblada e inalterada tras la funcionalización, corresponde con las vibraciones de las moléculas de agua adsorbidas y a las vibraciones de los dominios no oxidados en el **OGD**. La zona del espectro de  $1000 \text{ a } 1500 \text{ cm}^{-1}$  del **OG-CONHBn** difiere respecto a la del **OGD** debido a la funcionalización del **OGD** por el 4-(clorometil)fenil isocianato. Aparecen bandas nuevas de

intensidad media a 1339, 1317 1210 y 1184  $\text{cm}^{-1}$  que se corresponden con las vibraciones *stretching* C-O de los grupos fenólico, acilo y amido, respectivamente. Las bandas que en el **OGD** precursor aparecen a 1414, 1226 y 1053  $\text{cm}^{-1}$  y que se corresponden a la vibración de deformación O-H y *stretching* de C-OH y a la vibración asignada a los grupos epóxido C-O-C respectivamente, se desplazan a 1416, 1234 y 1118  $\text{cm}^{-1}$  en el material. Esta observación sugiere la existencia de grupos hidroxilo que han quedado sin reaccionar. En el espectro FTIR del **OG-CONHBn** no se observan las señales a 2275-2263  $\text{cm}^{-1}$  asociadas al grupo isocianato del producto de partida, lo que nos sugiere que se ha incorporado el grupo 4-(clorometil)fenil isocianato en la superficie del grafeno y que el isocianato no se encuentra intercalado entre las láminas del **OGD**, resultado que confirma el obtenido mediante DRX.

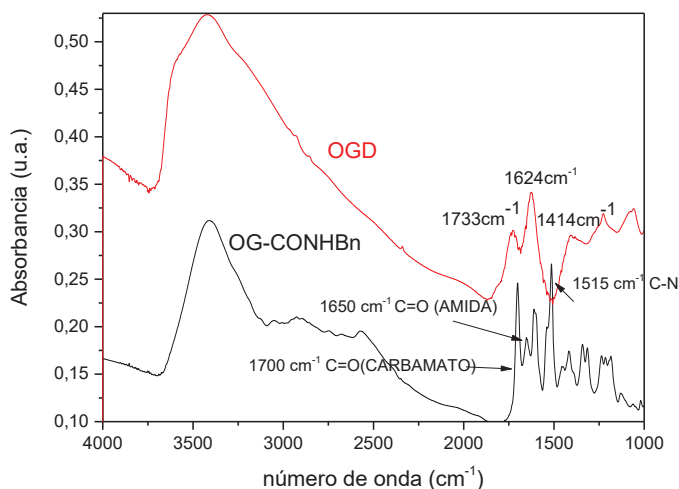


Figura 5.8. Espectro FTIR (KBr) del **OG-CONHBn** y del **OGD** precursor.

En una segunda etapa de reacción de la estrategia de inmovilización que se persigue, se ha abordado el anclaje del complejo  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$  sobre el **OG-CONHBn**. En la figura 5.9 se representa el esquema de reacción para la obtención del material híbrido de interés, denominado  $[\eta^5\text{-C}_5(\text{OBn}@G)\text{Ph}_4]\text{RuCl}(\text{CO})_2$  (**5@OG**). El procedimiento de síntesis



sis ha consistido en mezclar  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$ , y **OG-CONHBn** en tolueno y calentar a reflujo en agitación constante durante 4 días en atmósfera de argón. El sólido obtenido se ha filtrado con acetona y diclorometano. Se ha guardado el sólido en el desecador para proporcionar un sólido marrón-amarillento identificado como **5@OG**.

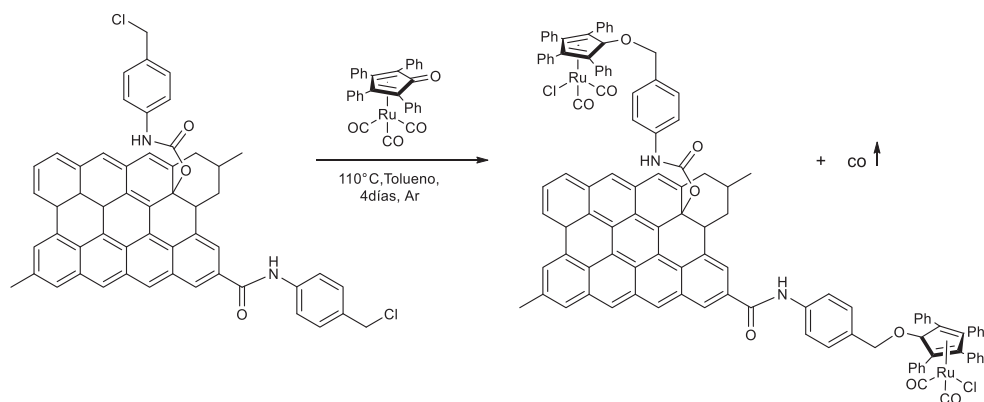


Figura 5.9. Esquema de síntesis del material **5@OG** a partir de **OG-CONHBn** y  $[(\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4)]\text{Ru}(\text{CO})_3$

La identificación mediante AE del material híbrido sintetizado **5@OG** proporciona una relación C/N calculada de 8.0 que es ligeramente superior a la relación C/N del **OG-CONHBn** (C/N = 7) lo que nos sugiere la incorporación de orgánico en el material.

El difractograma del sólido obtenido proporciona un pico poco intenso y muy ancho en torno a  $2\theta = 9.5\text{-}10^\circ$  similar al material precursor **OG-CONHBn** y aparece una banda muy ancha centrada a  $2\theta = 20\text{-}30^\circ$  que se puede asignar a la presencia de material grafénico en la muestra, atribuida a que parte del **OGD** se ha reducido probablemente a grafeno por efecto de la temperatura ( $110^\circ\text{C}$ ) con el tiempo de reacción (4 días).

Se ha determinado el contenido de rutenio en **5@OG** mediante FRX y nos indica un porcentaje del 13 % de Ru en peso en el catalizador. El exceso de complejo que no ha reaccionado se recupera tras lavar el material sólido y se ha identificación mediante FTIR de

las aguas de filtrado, cuyo espectro muestra bandas intensas a 1645, 2086, 2019 y 2000  $\text{cm}^{-1}$  características del complejo  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$ .

El sólido **5@OG** se ha caracterizado mediante FTIR. En la figura 5.10 se comparan el espectro del material híbrido **5@OG** junto con el de su precursor **OG-CONHBn** y el del complejo molecular **5**. En el espectro FTIR de **5@OG** aparecen dos bandas intensas a 2057 y 1983  $\text{cm}^{-1}$  que no se observan en el espectro de **OG-CONHBn** y que se asignan a los ligandos carbonilo del complejo de rutenio soportado. Esta asignación se ha realizado en base al espectro FTIR del complejo molecular **5** que muestra dos bandas centradas en 2036 y 1984  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas a los dos ligandos carbonilo del complejo.<sup>19</sup> Se detecta un hombro a 1650  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración del carbonilo de los grupos amida al igual que en el **OG-CONHBn** precursor. Esta frecuencia coincide con la observada para el grupo cetónico de la ciclopentadienona del complejo precursor  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$ . No obstante, las vibraciones características de los ligandos carbonilo de esta especie no se observan en el material híbrido resultante, lo que confirma que ha tenido lugar de la funcionalización de la ciclona por el **OG-CONHBn**. En la zona entre 1700-1750  $\text{cm}^{-1}$  aparecen dos bandas poco intensas: una asignada a la vibración de los grupos carbonilos de los ésteres carbamato (1700  $\text{cm}^{-1}$ ), que aparece a la misma frecuencia que en el **OG-CONHBn** precursor, y otra asignada a la vibración del grupo C-O del ciclopentadienilo funcionalizado (1734  $\text{cm}^{-1}$ ) y que se puede apreciar en el espectro del compuesto **5**. En la región de 1515-1540  $\text{cm}^{-1}$  del espectro se mantienen las bandas asignadas a las vibraciones C-N de los grupos amida y éster carbamato formados tras la modificación del **OGD**. Aparecen dos bandas en torno a 1600  $\text{cm}^{-1}$  que se corresponden con las vibraciones  $\delta$  (O-H) del agua y a las vibración del carbono  $\text{sp}^2$  del soporte y que aparecen ligeramente desplazadas respecto al material grafénico precursor. La región por debajo de 1515  $\text{cm}^{-1}$  muestra una huella dactilar similar a la del **OG-CONHBn**.

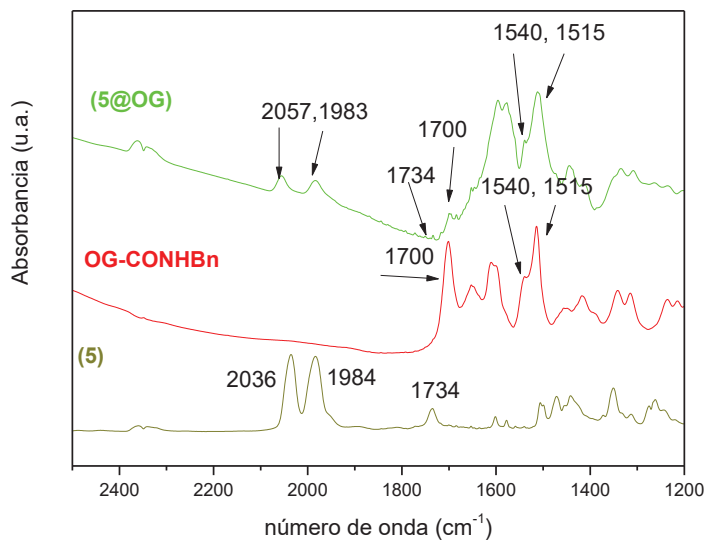


Figura 5.10. Espectros FTIR de 5@OG, OG-CONHBn y 5.

En resumen, la identificación y caracterización mediante AE, FRX, DRX y FTIR de los materiales híbridos, 4@OG y 5@OG, objeto de nuestro estudio ha permitido confirmar la naturaleza de los mismos.

### 5.2.2. Ensayos catalíticos de racemización del (*S*)-1-feniletanol

La actividad de los catalizadores de rutenio en la racemización de alcoholes secundarios a la que se hacía referencia en la introducción de este capítulo, puede modularse mediante los grupos funcionales del ligando ciclopentadienilo, y en el caso de los catalizadores soportados puede verse afectada por las funcionalidades propias del soporte. Motivados por estos estudios, hemos decidido investigar el potencial catalítico de los materiales híbridos 4@OG y 5@OG de forma comparativa frente a sus respectivos análogos moleculares, 4 y 5, en la

racemización catalítica del (*S*)-1-feniletanol que se muestra esquemáticamente en la figura 5.11.

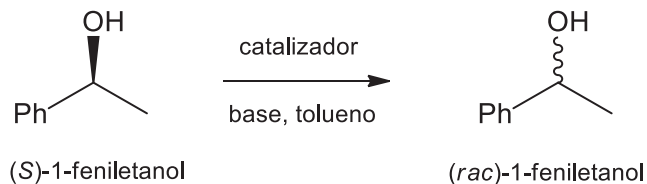


Figura 5.11. Racemización del (*S*)-1-feniletanol.

La actividad catalítica se ha estudiado en presencia de un 0.5 y 4 mol % de catalizador frente al (*S*)-1-feniletanol utilizando tolueno como disolvente y en presencia de proporciones variables de base ( $\text{K}_3\text{PO}_4$  o  $^t\text{BuOK}$ ), de forma similar a las condiciones descritas en la literatura.<sup>15,19</sup> En general, las reacciones tienen lugar en atmósfera inerte y el catalizador se activa con la base en disolución, previamente a la adición del alcohol y el patrón interno. El seguimiento de las reacciones se ha realizado mediante un cromatografo de gases con detector FID y habilitado con una columna quiral ( $\beta$ -DEX 120 de Supelco) y los productos obtenidos se han identificado mediante comparación con los respectivos estándares comerciales de elevada pureza. Los productos orgánicos obtenidos se han identificado mediante CG-EM. Para su cuantificación, se ha utilizado dodecano como patrón interno.

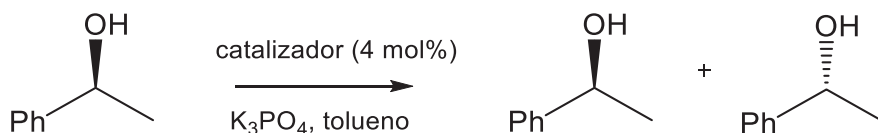
Inicialmente, hemos estudiado la actividad catalítica del complejo **4** en un 4 mol % respecto a (*S*)-1-feniletanol (0.33 mmol) y en presencia de 100 mol % de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  a temperatura ambiente. Si bien no se observa ninguna transformación al cabo de 1 hora de reacción, el exceso enantiomérico del isómero (*S*)-1-feniletanol es del 17 % ee(*S*) tras 22 horas de reacción.<sup>18,20</sup> Estos resultados indican una isomerización parcial del alcohol precursor y que la racemización no tiene lugar incluso tras largos periodos de reacción. Se ha observado que tras 22 horas de reacción el rendimiento del alcohol disminuye hasta el 87 % para dar lugar acetofenona como subproducto. A pesar de los resultados obtenidos en condiciones homogéneas, se ha investigado la isomerización del (*S*)-1-feniletanol en presencia del material hí-

brido **4@OG** en un 4 mol % de Ru y en las mismas condiciones de reacción. Desafortunadamente, el seguimiento hasta 48 horas de reacción mediante análisis por CG quiral ha demostrado que no tiene lugar isomerización alguna del alcohol.

A continuación, se ha decidido investigar la racemización catalítica del (*S*)-1-feniletanol (0.33 mmol) en presencia de un 4 mol % del complejo **5** y de 100 mol % de  $K_3PO_4$  a temperatura ambiente. El esquema de la reacción catalítica y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.2. La cuantificación mediante CG quiral indica que al cabo de 5 horas de reacción se obtiene un 70 % ee(*S*) y tras 24 horas de reacción se alcanza un 2 % ee(*S*) (entrada 1). En un ensayo alternativo, en el cual la reacción tiene lugar sin la activación previa del catalizador, se obtiene un 2 % ee(*S*) transcurridas 72 horas de reacción (entrada 2). Todo apunta a que la preactivación del catalizador favorece la cinética de la isomerización, al igual que ocurre con el análogo  $(\eta^5-C_5Ph_5)RuCl(CO)_2$ .<sup>14</sup> No obstante, la cinética de la isomerización del (*S*)-1-feniletanol es lenta en comparación con los resultados descritos en la literatura, que muestran una racemización completa transcurridas unas pocas horas de reacción.<sup>19</sup> Con el fin de favorecer la eficiencia de la reacción, se han realizado ensayos catalíticos a mayor temperatura (80 °C). Los resultados cromatográficos obtenidos tras 3 horas de reacción indican un 5 % ee(*S*), con un rendimiento del 1-feniletanol de un 84 % (entrada 3). Estos resultados confirman que la reacción de isomerización del alcohol se ve favorecida a tiempos cortos de reacción por el incremento de temperatura, y parece razonable pensar que el aumento de la temperatura junto con la elevada cantidad de base podría promover la degradación del alcohol. Llegados a este punto, se lleva a cabo un ensayo en las mismas condiciones de temperatura y con una cantidad de base menor (5 mol %) para dar lugar a un 45 % ee(*S*) tras 3 horas de reacción (entrada 4). Este resultado indica que la adición de menos base disminuye el rendimiento de isomerización de alcohol. El rendimiento de alcohol obtenido, no varía respecto a la cantidad de base añadida (entradas 3 y 4), y todo parece indicar que la elevada temperatura es el factor responsable de la obtención de acetofenona como subproducto. Por lo tanto, estos ensayos indican que ni el defecto de base ni la elevada temperatura son condiciones favorables para llevar a cabo nuestro objetivo. A sabiendas de que la racemización completa del (*S*)-1-feniletanol no ha tenido lugar en tiempos cortos en condiciones homogéneas, se han ejecutado los ensayos catalíticos con el material híbrido **5@OG** en las

mismas condiciones que las descritas para el análogo molecular y a temperatura ambiente. La identificación cromatográfica de las muestras obtenidas a diferentes tiempos de reacción (tras 30 minutos, 3, 22 y 48 horas (entrada 5) y tras 4 días) indican que no ha habido reacción. Con el fin de obtener resultados esperanzadores, se incrementa la temperatura de reacción hasta 50 °C (entrada 6). Lamentablemente, sólo se obtiene un 98 % ee(S) al cabo de 48 horas de reacción, por lo que la isomerización del alcohol utilizando **5@OG** como catalizador es incipiente en estas condiciones.

Tabla 5.2. Racemización de (S)-1-feniletanol.<sup>a</sup>



| Entrada | Catalizador,<br>(mol % Ru)  | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>(mol %) | T<br>(°C) | Tiempo<br>(h) | ee(S)<br>(%) <sup>c</sup> | Rdto<br>(%) <sup>d</sup> |
|---------|-----------------------------|---|-----------|---------------|---------------------------|--------------------------|
| 1       | <b>5</b> , (4)              | 100                                       | 25        | 24            | 2                         | 100                      |
| 2       | <b>5</b> , (4) <sup>b</sup> | 100                                       | 25        | 72            | 2                         | 100                      |
| 3       | <b>5</b> , (4)              | 100                                       | 80        | 3             | 5                         | 84                       |
| 4       | <b>5</b> , (4)              | 5   | 80        | 3             | 45                        | 83                       |
| 5       | <b>5@OG</b> , (4)           | 100                                       | 25        | 48            | 100                       | n.r.                     |
| 6       | <b>5@OG</b> , (4)           | 100                                       | 50        | 48            | 98                        | 100                      |

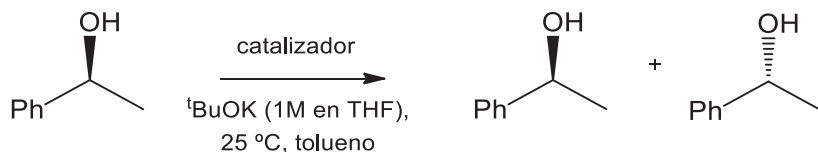
<sup>a</sup> Los ensayos se han llevado a cabo con 0.33 mmol de (S)-1-feniletanol en tolueno en atmósfera inerte.

<sup>b</sup> La reacción tiene lugar sin la activación previa del catalizador. <sup>c</sup> Determinado por GC equipado con columna quiral. <sup>d</sup> Rendimiento del alcohol determinado por GC utilizando dodecano como estándar interno. n.r.=no reacciona

De forma alternativa, se ha investigado la isomerización de (S)-1-feniletanol en presencia de una base más fuerte, como es el *tert*-butóxido de potasio y a temperatura ambiente. El esquema de la reacción catalítica y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.3. El

estudio de la actividad catalítica del complejo **5** en la racemización catalítica del (*S*)-1-feniletanol se ha realizado con cantidades variables de <sup>t</sup>BuOK. La reacción en presencia de un exceso de base (100 mol %) proporciona un 64 % de ee(*S*) a los 45 min (entrada 1). El exceso enantiomérico es comparable con el descrito en la literatura (59 %) para el mismo compuesto a tiempos cortos de reacción, donde no se alcanza un mayor exceso enantiomérico debido a la descomposición del catalizador en presencia de exceso de <sup>t</sup>BuOK.<sup>19</sup> Dicha descomposición parece promover la obtención de acetofenona como subproducto, para dar un rendimiento de la reacción del 81 %. En presencia de pequeñas cantidades de base (1 mol %) se obtiene un 26 % ee(*S*) tras 22 horas de reacción (entrada 2) sin observar degradación del alcohol. De forma paralela, se ha abordado la reacción en presencia de aire y con el mismo defecto de base para dar lugar a un 30 % ee(*S*) tras 22 horas de reacción, que es ligeramente superior al exceso enantiomérico obtenido en las mismas condiciones (entrada 2). Si bien se ha descrito que el complejo **5** es estable al aire, esta ligera disminución del rendimiento de isomerización se puede atribuir a la descomposición de los intermedios activos de rutenio que se forman durante la reacción en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno.<sup>15,19,45</sup> Aunque en ningún caso se obtienen mejores resultados que los obtenidos previamente con fosfato potásico (entrada 1, tabla 5.2), se decide probar la actividad del material híbrido **5@OG** en la reacción de racemización de (*S*)-1-feniletanol y las mismas condiciones de reacción que las seguidas en condiciones homogéneas (entradas 3 y 4, tabla 5.3). De nuevo, no se han obtenido resultados positivos y solo se obtiene un ee(*S*) del 96 % con exceso de base y con un bajo rendimiento de reacción (entrada 3). Se ha llevado a cabo la reacción en defecto de base (entrada 4) y en ausencia de base (entrada 5) y el (*S*)-1-feniletanol no reacciona transcurridas 22 horas de reacción, ni tampoco dejando la reacción durante 4 días. Estos resultados confirman que el exceso de <sup>t</sup>BuOK promueve la degradación del alcohol en el seno de la reacción, como se muestra en las entradas 1 y 3, posiblemente debido a la descomposición del catalizador.

Tabla 5.3. Racemización del (S)-1-feniletanol.



| Entrada | Catalizador, (mol%)              | <sup>t</sup> BuOK<br>(mol %) | T<br>(°C) | Tiempo<br>(h) | ee(S)<br>(%) <sup>c</sup> | Rdto<br>(%) <sup>d</sup> |
|---------|----------------------------------|------------------------------|-----------|---------------|---------------------------|--------------------------|
| 1       | <b>5</b> , (4) <sup>a</sup>      | 100                          | 25        | 0.75          | 64                        | 81                       |
| 2       | <b>5</b> , (0.5) <sup>b</sup>    | 1                            | 25        | 22            | 26                        | 100                      |
| 3       | <b>5@OG</b> , (4) <sup>a</sup>   | 100                          | 25        | 24            | 96                        | 67                       |
| 4       | <b>5@OG</b> , (0.5) <sup>b</sup> | 1                            | 25        | 22            | 100                       | n.r.                     |
| 5       | <b>5@OG</b> , (4) <sup>b</sup>   | -                            | 25        | 22            | 100                       | n.r.                     |

<sup>a</sup> Los ensayos se han llevado a cabo con 0.5 mmol de (S)-1-feniletanol en presencia de <sup>t</sup>BuOK (1M en THF) en tolueno en atmósfera inerte. <sup>b</sup> Los ensayos se han llevado a cabo con 1.0 mmol de (S)-1-feniletanol en presencia de <sup>t</sup>BuOK (1M en THF) en tolueno en atmósfera inerte <sup>c</sup> Determinado por GC equipado con columna quiral. <sup>d</sup> Rendimiento del alcohol determinado por CG utilizando dodecano como estándar interno. n.r. = no reacciona

Los catalizadores heterogéneos derivados de algunos de estos ensayos (entradas 3 y 5) se han recuperado del seno de reacción y se han identificado mediante espectroscopia de FTIR. El espectro obtenido con el catalizador tratado con exceso de base (entrada 3) no muestra las bandas características de los ligandos carbonilo del complejo de rutenio soportado. Sin embargo, el espectro de FTIR del sólido obtenido sin tratamiento previo con base (entrada 5) permanece intacto. En la reacción con exceso de <sup>t</sup>BuOK (entrada 3), la fase líquida del producto de reacción aparece con una coloración anaranjada oscura, por lo que se sospecha que haya tenido lugar un desprendimiento del catalizador de rutenio de la superficie grafénica. Con el fin de identificar las especies metálicas en disolución, se ha llevado a cabo el análisis de esta fase líquida mediante MS-ESI. Los espectros no muestran picos con distribuciones

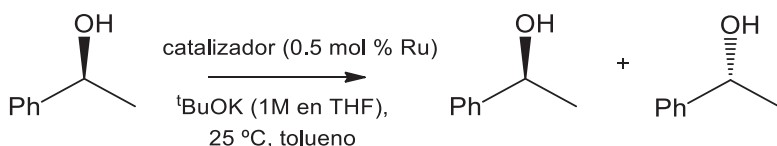


isotópicas derivadas del rutenio en modo positivo, por lo que se confirma que ha tenido lugar la descomposición del catalizador en presencia de exceso de base.

Llegados a este punto nos cuestionamos la influencia del soporte (**OG-COCl**, **OG-CONHBn**) en la reactividad del sitio metálico activo y las razones por las que el rutenio inmovilizado no está funcionando correctamente en las etapas de transferencia de hidrógeno, deshidrogenación oxidativa e hidrogenación reductiva, tal como cabría esperar según los mecanismos de racemización de alcoholes descritos en la literatura.<sup>13,15,21,24</sup> Cabe la posibilidad de que el átomo de rutenio se encuentre atrapado entre láminas del material grafénico en las condiciones de reacción y que no sea accesible por la base para formar el intermedio de reacción necesario para que se de la racemización del alcohol, o bien se puede plantear que ciertas funcionalidades del soporte del **OG-CONHBn** y **OG-COCl**, como son los grupos –OH remanentes, interaccionen con el átomo de rutenio e inhiban su actividad catalítica. Existen casos en la literatura donde el átomo de rutenio está inmovilizado en soportes, tales como alúmina o hidroxiapatita con aditivos funcionales adicionales tales como aminas primarias, secundarias o aromáticas, así como ácidos carboxílicos, ésteres o dioles, que inhiben o disminuyen la reacción catalítica de racemización.<sup>24</sup> En este contexto, hemos decidido estudiar la influencia de un material grafénico que contenga una elevada proporción de grupos –OH y –COOH, como es el óxido de grafeno **OGD**, en la actividad del catalizador comercial ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>)RuCl(CO)<sub>2</sub>. Se han llevado a cabo cuatro reacciones, una de ellas utilizando ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>)RuCl(CO)<sub>2</sub> en condiciones homogéneas y otras tres en condiciones heterogéneas (con **OGD** sólo y con 2 mezclas de ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>)RuCl(CO)<sub>2</sub>/ **OGD**). Las pruebas catalíticas se han realizado a partir de (*S*)-1-feniletanol (1 mmol) en presencia del catalizador de rutenio (0.5 mol %) y de base (1 mol % de <sup>t</sup>BuOK) a temperatura ambiente. El esquema de la reacción catalítica y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.4. El exceso enantiomérico del (*S*)-1-feniletanol aumenta del 11 % (entrada 1) al 51 % (entrada 2) en presencia de **OGD** al cabo de 30 minutos de reacción. La adición de un exceso de **OGD** disminuye la capacidad de isomerización del complejo de rutenio, para dar lugar a un ee(*S*) del 90 % al cabo de 1 hora de reacción (entrada 3). Estos resultados indican claramente una disminución en la efi-

ciencia de isomerización del complejo  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{RuCl}(\text{CO})_2$  respecto a las cantidades crecientes de **OGD**. A partir de estos resultados se puede proponer la hipótesis de que los grupos alcoxo y carboxilato de la superficie del material grafénico, generados en el medio de reacción en medio básico, pueden formar un aducto estable con el complejo de rutenio inmovilizado que inhiba la reactividad con el alcohol. Aunque no se han llevado a cabo experimentos análogos con los materiales funcionalizados **OG-CONHBn** y **OG-COCl**, esta hipótesis se puede extrapolar a los resultados catalíticos negativos obtenidos a partir de los respectivos materiales funcionalizados con rutenio. En una última prueba catalítica se observa que la reacción de isomerización no tiene lugar en presencia del **OGD**, tal como cabe esperar ya que no dispone de rutenio soportado (entrada 4). Con el fin de minimizar el efecto de los grupos oxigenados del OG, se plantea el uso de OG menos oxidados o reducidos (OGr o GCC), como soporte para posteriores experimentos de estudios de racemización de alcoholes secundarios.

Tabla 5.4. Influencia del **OGD** en la racemización del (*S*)-1-feniletanol catalizada por  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{RuCl}(\text{CO})_2^a$



| Entrada        | Catalizador   | <sup>t</sup> BuOK<br>(mol %) | Tiempo<br>(h) | ee( <i>S</i> )<br>(%) <sup>c</sup> |
|----------------|---|------------------------------|---------------|------------------------------------|
| 1              | $(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{RuCl}(\text{CO})_2$            | 1                            | 0.5           | 11                                 |
| 2 <sup>b</sup> | $(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{RuCl}(\text{CO})_2/\text{OGD}$ | 1                            | 0.5           | 51                                 |
| 3 <sup>c</sup> | $(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{ClRu}(\text{CO})_2/\text{OGD}$ | 1                            | 1             | 90                                 |
| 4 <sup>d</sup> | <b>OGD</b>  | 1                            | 0.5           | 100                                |

<sup>a</sup> Los ensayos se han llevado a cabo con 1.0 mmol de (*S*)-1-feniletanol y con 0.5 mol% de rutenio y un 1 mol % de <sup>t</sup>BuOK. <sup>b</sup> La reacción tiene lugar con 6 mg de **OGD** y un 1 mol % de <sup>t</sup>BuOK. <sup>c</sup> La reacción tiene lugar con 50 mg de **OGD** y un 1 mol % de <sup>t</sup>BuOK. <sup>d</sup> La reacción tiene lugar con 20 mg de **OGD**. <sup>e</sup> Determinado por CG equipado con columna quiral.

### 5.2.3. Ensayos catalíticos de la KR del 1-feniletanol

A la vista de los resultados poco satisfactorios obtenidos en la racemización de (*S*)-1-feniletanol en presencia de los materiales híbridos de rutenio y GMC, pero motivados por la capacidad del OG como soporte de enzimas, se decide explorar la inmovilización de la enzima lipasa CALB (*Candida antarctica* B) en la superficie del **5@OG** y del **OGD** y evaluar la capacidad catalítica de estos catalizadores en la KR de (*rac*)-1-feniletanol en presencia de isopropenil acetato para proporcionar (*R*)-1-feniletanol acetato, tal como se ilustra en la figura 5.12.

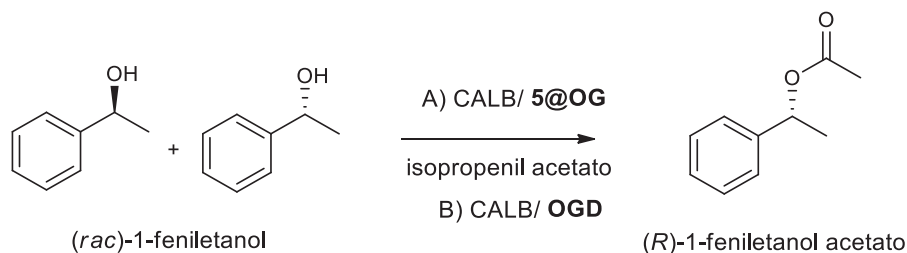


Figura 5.12. Esquema de la KR del 1-feniletanol catalizada por **5@OG** y CALB.

El procedimiento de inmovilización de la enzima líquida o libre sobre el **5@OG** y sobre el **OGD** se ha llevado a cabo en tolueno a temperatura ambiente y en agitación continua durante toda una noche. La mezcla resultante se ha centrifugado y se ha separado el sólido de la disolución sobrenadante. El análisis por UV-Vis del sobrenadante confirma que no hay enzima en la disolución. Se ha aislado el sólido de coloración oscura denominado CALB/**5@OG** que es el material multifuncional objeto de estudio.

El ensayo catalítico de la KR del 1-feniletanol se ha llevado a cabo de forma exploratoria en presencia de A) CALB/**5@OG** o de B) CALB/**OGD** como catalizadores en condiciones experimentales similares a las descritas en la literatura.<sup>19</sup> La reacción tiene lugar a 50 °C en tolueno en presencia del catalizador con la enzima soportada, el patrón interno y en atmósfera inerte. La identificación del producto obtenido como (*R*)-1-feniletanol acetato y su cuantificación se ha llevado a cabo mediante CG. Los resultados se listan en la tabla 5.5.

Transcurridas 24 horas de reacción, la reacción en presencia de CALB/**5@OG** proporciona un 27 % de rendimiento (entrada 1), mientras que en presencia de CALB/**OGD** se obtiene un 43% (entrada 2).<sup>29</sup> Estos resultados indican que la presencia del metal en el **OGD** inhibe claramente la actividad enzimática de la lipasa inmovilizada en la KR.

Tabla 5.5. KR de 1-feniletanol. <sup>a</sup>

| Entrada | Catalizador          | Tiempo<br>(h) | Rdto.<br>(%) <sup>b</sup> |
|---------|----------------------|---------------|---------------------------|
| 1       | CALB/( <b>5@OG</b> ) | 24            | 27                        |
| 2       | CALB/ <b>OGD</b>     | 24            | 43                        |

<sup>a</sup> Los ensayos se han llevado a cabo a partir de 1.0 mmol de (rac)-1-feniletanol, en presencia de 1.0 mmol de K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1.5 mmol de isopropenil acetato a 50 °C en tolueno (3 mL). 4 %mol de Ru(5 mg de **5@OG**) o 5 mg de **OGD**, 2000 µl de CALB. <sup>b</sup> Rendimiento del producto final determinado por CG utilizando dodecano como estándar interno.

### 5.3. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el presente capítulo, se extraen las siguientes conclusiones:

1- Se ha abordado la inmovilización covalente de  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$  sobre la superficie del material **OG-COCl**. Este material se obtiene mediante acilación de los grupos carboxílicos del **OGD** con  $\text{SOCl}_2$  para, posteriormente hacerlo reaccionar con  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$  y proporcionar el material híbrido **4@OG**. El anclaje del complejo organometálico de rutenio se confirma mediante FRX (3.5 % Ru en peso) y la técnica de FTIR, proporciona un espectro que muestra dos bandas (2048 y 1974  $\text{cm}^{-1}$ ) asignadas a dos ligandos carbonilo y una banda correspondiente a la vibración  $\text{C}=\text{O}$  (1750  $\text{cm}^{-1}$ ) del grupo éster formado tras la reacción del cloruro de acilo del **OG-COCl** con el grupo cetónico de la ciclo-pentadienona.

2- La síntesis del material híbrido **5@OG** tiene lugar a partir del precursor organometálico y GMC, **OG-CONHBn**. Este material se obtiene mediante modificación de los grupos carboxilos e hidroxilos con 4-(clorometil)fenil isocianato para formar grupos amida y ésteres carbamatos anclados en la superficie del **OGD**. El contenido de nitrógeno determinado mediante AE para **OG-CONHBn** y los resultados obtenidos a partir del espectro de FTIR (con la detección de nuevas bandas a 1640  $\text{cm}^{-1}$  (CO, amida), 1705  $\text{cm}^{-1}$  (CO, éster carbamato) y 1515  $\text{cm}^{-1}$  (CN, éster carbamato)) confirman la funcionalización del **OGD**. En una etapa posterior, tiene lugar la inmovilización covalente entre  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$  y el material **OG-CONHBn** para proporcionar **5@OG**. La detección de rutenio en este nanomaterial mediante FRX (13 % en peso), y su caracterización mediante espectroscopia FTIR (aparición en el espectro de dos bandas de los dos ligandos carbonilo a 2057 y 1983  $\text{cm}^{-1}$ , y una banda a 1734  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del grupo C-O (éter) formado tras la reacción del haluro de bencilo inmovilizado en **OG-CONHBn** con el grupo cetónico de la ciclo-pentadienona) confirma la inmovilización covalente del complejo organometálico sobre la superficie de **OG-CONHBn**.

3- Los estudios de racemización de (*S*)-1-feniletanol catalizados por los complejos **4** o **5** (4 mol % respecto al alcohol) realizados en presencia de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (100 mol %) a temperatura

ambiente y en atmósfera de nitrógeno indican que no tiene lugar la completa racemización del (*S*)-alcohol. El ee(*S*) óptimo es del 17 % en presencia del catalizador **4** tras 22 horas de reacción, y el ee(*S*) obtenido en presencia de **5** es del 2 % tras 24 horas de reacción, lo que contrasta con la racemización completa descrita en la literatura tras 2.5 horas de reacción. Los resultados obtenidos en presencia de **5**, la misma base (5 mol %) y a 80 °C indican una disminución del rendimiento de la reacción promovida por el aumento de la temperatura. Los resultados de ee(*S*) obtenidos tras la reacción de (*S*)-1-feniletanol con los materiales híbridos **4@OG** o **5@OG** (4 mol % respecto al alcohol), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (100 mol %) a temperatura ambiente y a 50 °C, respectivamente, indican que la isomerización no tiene lugar tras 48 horas de reacción.

4- El estudio catalítico de **5** (4 mol %) en presencia de otra base (<sup>t</sup>BuOK, 100 mol %) a temperatura ambiente proporciona un ee(*S*) similar al descrito en la literatura a tiempos cortos de reacción. No obstante, se obtiene acetofenona como subproducto que se atribuye a la descomposición del catalizador. Si tiene lugar la reacción catalítica en presencia de una pequeña cantidad de base (1 mol %), en la que no se observa la degradación del catalizador, pero disminuye el rendimiento de la isomerización del alcohol. Los resultados obtenidos en la isomerización del (*S*)-1-feniletanol en presencia de **5@OG** sin base, con <sup>t</sup>BuOK (1 y 100 mol %) confirman que el exceso de <sup>t</sup>BuOK promueve la degradación del alcohol, posiblemente debido a la descomposición del catalizador, y que apenas tiene lugar la isomerización del alcohol.

5- Se plantean varias hipótesis para explicar la baja actividad catalítica del rutenio inmovilizado en la reacción de transferencia de hidrógeno: i) que el átomo de rutenio se encuentre atrapado entre láminas del material grafénico en las condiciones de reacción, de modo que la base no sea accesible para formar el intermedio clave para que se de la racemización del alcohol; ii) que ciertas funcionalidades del soporte (**OG-CONHBn** o **OG-COCl**), como son los grupos –OH remanentes, interaccionen con el átomo de rutenio e inhiban su actividad catalítica. Para apoyar esta hipótesis, se llevan a cabo varios ensayos con **OGD** y ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>)RuCl(CO)<sub>2</sub> y se obtiene una disminución en la eficiencia de isomerización del complejo ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>)RuCl(CO)<sub>2</sub> respecto a las cantidades crecientes de **OGD**. Estos resultados

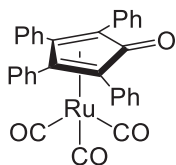
sugieren que los grupos alcoxo y carboxilato de la superficie del material grafénico, generados en el medio de reacción en medio básico, pueden formar un aducto estable con el complejo de rutenio inmovilizado que inhiba la reactividad con el alcohol.

6- Los resultados catalíticos de KR de 1-feniletanol realizados en presencia de CALB/5@OG, isopropenil acetato,  $K_3PO_4$  (100 mol %) a 50 °C indican que la presencia del complejo metálico inhibe claramente la actividad enzimática de la lipasa inmovilizada en la KR.

## 5.4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

### 5.4.1. Síntesis y caracterización

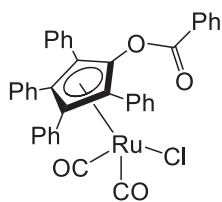
#### $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$



La síntesis se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento similar al descrito en la literatura.<sup>35,46</sup> A partir de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (324 mg, 0.51 mmol) y un exceso de tetrafenilciclopentadienona (785 mg, 2.04 mmol) en 5 mL de tolueno seco a 150 °C, en un Schlenk de alta presión, en atmósfera de argón. La reacción se mantiene en agitación continua durante 18 horas a 150 °C en atmósfera de argón. Pasado este tiempo, se abre el matraz para liberar el CO producido durante la reacción y se vuelve a rellenar con argón el matraz. Finalmente, se deja agitando a 150 °C durante otras 24 horas. Transcurrido este tiempo, se evapora el disolvente y el bruto de reacción se redisuelve en una mínima cantidad de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : pentano (1:1) y se carga en una columna cromatográfica de sílice. Se lava con la misma mezcla de disolventes y eluye una primera fracción roja identificada mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  como tetrafenilciclopentadienona. La elución con acetato de etilo proporciona una fracción amarilla. Las fracciones se siguen mediante capa fina (TCL). La última fracción se evapora a vacío y se aíslan 827 mg de un sólido de color amarillo pálido identificado como el complejo  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$  en un rendimiento del 95 %.

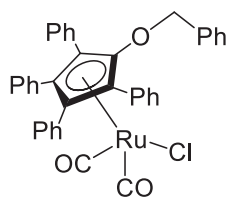
Se ha caracterizado el producto deseado mediante espectroscopia de infrarrojo (KBr) y el espectro obtenido presenta bandas intensas a 2079, 2018 y 2002  $\text{cm}^{-1}$  (figura 5.6) que se asignan a los ligandos carbonilo (en la literatura: 2081, 2026 y 2005  $\text{cm}^{-1}$ ) y se observa una banda intensa adicional correspondiente al grupo CO cetónico a 1650  $\text{cm}^{-1}$  (en la literatura: 1657  $\text{cm}^{-1}$ ). La identificación del producto previamente disuelto en una mezcla  $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mediante MS-ESI (voltaje de cono de 20 V) muestra dos picos característicos a  $m/z$  de 570.9 (pico base,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ) y a 593.0 (20 % Int rel.,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ). El estudio de fragmentaciones (energías de colisión 15 eV) indica una pérdida secuencial de 3 equivalentes de CO.



$\{\eta^5\text{-C}_5[\text{O}(\text{CO})\text{Ph}]\text{Ph}_4\}\text{RuCl}(\text{CO})_2$ , (4)

La síntesis se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento similar al descrito en la literatura.<sup>18,20</sup> A un Schlenk seco de alta presión de volumen 20 mL se le añaden 231 mg de ciclopentadienona (2.89 mmoles) y 130 mg (0.20 mmoles) de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  y 10 mL de tolueno (SPS) en atmósfera de nitrógeno. Se calienta la reacción en baño de silicona a 110 °C en agitación continua y se sigue la reacción por TLC cogiendo muestra a las 23, 25 y 26 horas. Se deja enfriar la mezcla de reacción y se añade a continuación el cloruro de benzoilo (50  $\mu\text{L}$ ) en atmósfera de argón y se calienta a 110 °C durante 5 h más. Se retira del baño y se deja enfriar toda la noche. Se analiza el bruto de reacción por TCL. Se evapora el producto en el rotavapor, se disuelve en un mínimo de volumen de acetato de etilo y se añade celita. Se vuelve a llevar a sequedad y el sólido se carga en una columna cromatográfica de sílice (13 cm x 1 cm) en diclorometano. Con una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /pentano (1:1) eluye una primera fracción de color rojo intenso, una segunda fracción de color naranja y una tercera de color amarillo intenso. La primera fracción se evapora al aire, para dar lugar a un producto rojo oscuro microcristalino. La segunda fracción se evapora a vacío para dar lugar a un sólido amarillo microcristalino (115 mg) identificado como  $\{\eta^5\text{-C}_5[\text{O}(\text{CO})\text{Ph}]\text{Ph}_4\}\text{RuCl}(\text{CO})_2$  en un rendimiento del 28 %.

El producto deseado se ha caracterizado mediante espectroscopia de infrarrojo de Germanio y el espectro FTIR obtenido muestra las bandas características a 1750  $\text{cm}^{-1}$  (C=O, cetona), 2001 y 2050  $\text{cm}^{-1}$  (CO, ligandos carbonilo). La identificación del producto previamente disuelto en  $\text{CH}_3\text{OH}$  mediante MS-ESI (voltaje de cono de 5 V) muestra indica un pico base con masa exacta (647.0782  $m/z$ ) asignada a la especie  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ . Las cantidades obtenidas del sólido rojo microcristalino no se consideran óptimas para calcular el rendimiento.

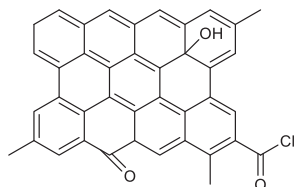
$[\eta^5\text{-(C}_5\text{(OBn)Ph}_4\text{)RuCl(CO)}_2\text{], (5)$ 

La síntesis se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento similar al descrito en la literatura.<sup>19</sup> A un matraz Schlenk de alta presión, se le añaden 200 mg (0,35 mmoles) de  $[\eta^4\text{-C}_4\text{(CO)Ph}_4\text{]Ru(CO)}_3$ , 44.4  $\mu\text{l}$  (0.35mmoles) de cloruro de benzilo y 4 mL de tolueno seco. La disolución se mantiene en agitación continua a 110 °C en atmósfera de

argón durante 3 días. La reacción se concentra y se analiza por TCL. El sólido obtenido se redissuelve en una mínima cantidad de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se carga en una columna cromatográfica de sílice. Se eluye una primera fracción con una mezcla 1:1 pentano:diclorometano y con acetato de etilo se eluyen los restos del complejo precursor. La primera fracción de color amarillo pálido se evapora a vacío para dar lugar a un producto microcristalino (30 mg) identificado como  $[\eta^5\text{-(C}_5\text{(OBn)Ph}_4\text{)RuCl(CO)}_2\text{]$  en un rendimiento del 13 %.

El producto deseado se ha caracterizado mediante espectroscopia de infrarrojo de Germanio y el espectro obtenido presenta bandas intensas a 1983 y 2036  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden con los ligandos carbonilo ( en la literarura aparecen a 2036.7y 1989.4 $\text{cm}^{-1}$ ) y aparece una banda a 1734.3 $\text{cm}^{-1}$  que puede ser asignada a la vibración del C-O del ciclopentadienilo funcionalizado.La caracterización mediante RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) proporciona resonancias a 7.53-7.56 ppm (m, 4H, Ph), 6.93-7.29 ppm (m, 20H, Ph) y 4.85 ppm (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ) coherentes con las descritas en la literatura. La identificación del producto previamente disuelto en  $\text{CH}_3\text{OH}$  mediante MS-ESI (voltaje de cono de 20 V) proporciona dos señales a  $m/z$  633 (pico base,  $[\text{M-Cl}]^+$ ) y 691 (30,  $[\text{M+Na}]^+$ ).

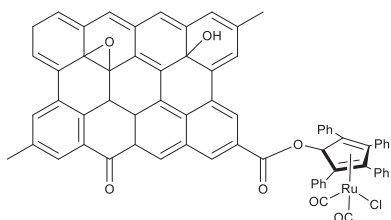
## OG-COCl



En un balón se introducen 25 mg de **OGD** con 10 mL de cloruro de tionilo en 0.5 ml de DMF, se mantiene en agitación a 70 °C durante 24 horas.<sup>42</sup> Transcurrido este tiempo, el exceso de cloruro de tionilo se elimina a través del vacío y el producto se lava con THF mediante decantación en atmósfera inerte de

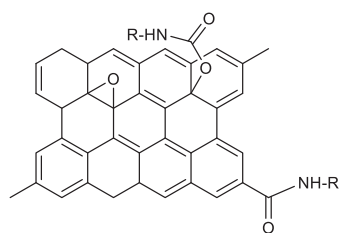
N<sub>2</sub>, después de lavarlo 2 veces se lleva a sequedad a vacío. El producto requiere de condiciones inertes para su almacenamiento ya que este material es fácilmente hidrolizable. Este material OG-COCl no se ha caracterizado y lo conservamos intacto en N<sub>2</sub> para utilizarlo en la síntesis del siguiente material.

### { $\eta^5$ -C<sub>5</sub>[O(CO)@G]Ph<sub>4</sub>}RuCl(CO)<sub>2</sub> 4@OG



Se introduce en un matraz Schlenk de alta presión, 50 mg de [ $\eta^4$ -C<sub>4</sub>(CO)Ph<sub>4</sub>]Ru(CO)<sub>3</sub> con 25 mg de OG@COCl en 10 mL de tolueno seco. Se mantiene en agitación, en atmósfera de N<sub>2</sub> a 80 °C durante 48 h<sup>47</sup>. A continuación se ha filtrado con tolueno y acetónitrilo el sólido y se ha secado en el desecador. El material no está seco del todo y se lava con isopropanol, se deja en agitación 2 horas y se filtra con isopropanol. A continuación, se ha guardado el producto en el desecador. Se ha caracterizado el producto mediante FRX, DRX, FTIR. Se han obtenido 230 mg del producto identificado como 4@OG.

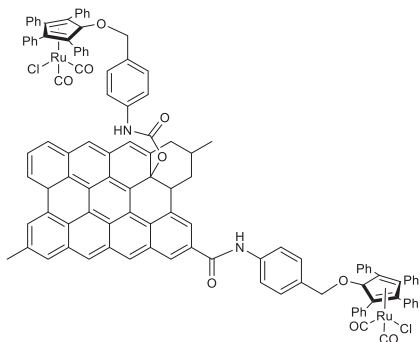
### OG-CONHBn



En un matraz de alta presión, se introducen 25 mg de OGD con 167.6 mL de 4-clorometilfenilisocianato, se mantienen en N<sub>2</sub> durante 15 minutos y a continuación se añaden 5 mL de dimetilformamida anhidra, se mantiene la dispersión en continua agitación, en atmósfera de N<sub>2</sub> durante 24 horas,<sup>48</sup>. Transcurrido este tiempo, se añade diclorometano (aproximadamente 25 mL) y se coagula el material, posteriormente se filtra con diclorometano y se seca a vacío durante toda la noche y al día siguiente se liofiliza el producto. Se obtienen el producto de color marrón-naranja. El rendimiento del sólido identificado como OG-

**CONHBn**, es del 92 %, calculado a partir del contenido en nitrógeno del material determinado mediante análisis elemental. Se ha caracterizado el producto mediante DRX, FTIR, AE y ATG.

### $\{\eta^5\text{-C}_5(\text{OBn@G})\text{Ph}_4\}\text{RuCl}(\text{CO})_2$ (**5@OG**)



Se introducen en un matraz Schlenk de alta presión, 252 mg de  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$  con 70 mg del OG-CONHBn liofilizado en 1 ml de tolueno seco, se mantiene en continua agitación, en atmósfera de Ar a 110 °C durante 4 días. A continuación, se filtra el material con acetona y diclorometano. Se ha guardado el sólido en el desecador y se ha caracterizado mediante DRX, AE, FTIR, FRX. El filtrado

presenta una ligera coloración naranja rojiza que se ha caracterizado mediante ICP de líquidos y FT-IR. Se han obtenido 70 mg de sólido oscuro identificado como **5@OG**.

### Inmovilización de la enzima lipasa

Los ensayos de inmovilización de la enzima y su estudio, se han llevado a cabo en colaboración con la Dra. María Mifsud del ITQ. La inmovilización de la enzima líquida o libre (2000  $\mu\text{L}$ ) sobre **5@OG** y sobre **OGD** (5 mg) se ha llevado a cabo en tolueno a temperatura ambiente y en agitación continua en un agitador de rodillos durante toda una noche. La mezcla resultante se ha centrifugado y se ha separado el sólido de la disolución sobrenadante. El análisis por UV-Vis del sobrenadante confirma que no hay enzima en la disolución. El reactivo de Bradford se utiliza para determinar la concentración de la enzima en la solución, y el procedimiento se basa en la formación de un complejo entre el colorante Brilliant Blue G y la enzima en solución. Se aísla el sólido de coloración oscura denominado CALB/**5@OG** y que será el material multifuncional objeto de estudio.

## 5.4.2. Ensayos catalíticos de racemización y KR

### 5.4.2.1. Estudios con los catalizadores 4, 5, 4@OG y 5@OG

Las reacciones de racemización se llevan a cabo en un reactor de alta presión de vidrio y en agitación magnética continua. En los ensayos catalíticos se toma como sustrato el (*S*)-1-feniletanol (1 mmol, 0.25 mmol, 0.33 mmol) y 50 mol % de dodecano como patrón interno en tolueno anhidro (2 mL) y se varían diferentes condiciones de reacción, tales como el tipo de base y su cantidad ( $K_3PO_4$  (100 mol %, 5 mol %) y  $tBuOK$  (100 mol %, 1 mol %)), la cantidad de catalizador introducida (0,5 mol %, 4 mol %), la temperatura de la reacción (25, 50, 80 °C) y la atmósfera de la reacción (aire, argón). En la activación previa del catalizador, se introduce en el reactor de vidrio el catalizador, dodecano, la base y tolueno, se agita en atmósfera de argón durante 30 minutos y a continuación se añade el alcohol. En todos los casos, las muestras se tomaron periódicamente durante el transcurso de la reacción a diferentes tiempos (0, 3, 5, 15, 30 minutos, 3, 6, 22 horas o inclusive días). Se toman alícuotas de 30  $\mu$ l de las muestras a las que se les añade un 1 mL de tolueno. Se toma 1  $\mu$ l de cada mezcla resultante y se inyecta en un cromatógrafo de gases (CG) equipado con una columna quiral (SUPELCO  $\beta$ -DEX 120, 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y  $d_f$  0.25  $\mu$ m) y un detector FID. El programa de temperatura empleado fue: isoterma a 50 °C (20 minutos), rampa a 5 °C/min hasta 140 °C, isoterma (20 minutos), rampa a 5 °C/min hasta 210 °C, isoterma (20 minutos). La temperatura del inyector y del detector es de 250 °C. Los resultados de exceso enantiomérico del (*S*)-1-feniletanol se calculan a partir de la expresión:  $ee(S\%) = (S-R) / (S+R) \times 100$ , calculado en valor absoluto a partir de las áreas del cromatograma. Los productos de reacción se identifican mediante un cromatógrafo de gases/masas. Las cantidades que se pesan en el estudio en base a un 1 mmol de (*S*)-1-feniletanol (122 mg de (*S*)-1-feniletanol) se esquematizan en la tabla 5.6.

Tabla 5.6. Tabla con los diferentes catalizadores y distintas condiciones de reacción en la racemización de 1mmol de (S)-1-feniletanol.<sup>a</sup>

| Catalizador | Cantidad de catalizador | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | <sup>t</sup> BuOK (1M THF) |
|-------------|-------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 4           | 4 mol % (24 mg)         | 100 mol % (213 mg)             |                            |
| 5           | 4 mol % (27 mg)         | 100 mol % (213 mg)             |                            |
| 5           | 4 mol % (27 mg)         | 5 mol % (10.6 mg)              |                            |
| 5           | 4 mol % (27 mg)         |                                | 100 mol % (1 mL)           |
| 5           | 0.8 mol % (5 mg)        |                                | 1%mol (10 μL)              |
| 5@OG        | 4 mol % (31 mg)         | 100 mol % (213 mg)             |                            |
| 5@OG        | 4 mol % (31 mg)         |                                | 100%mol (0.99 mL)          |
| 5@OG        | 4mol % (31 mg)          |                                | 1% mol (10 μL)             |
| 5@OG        | 0.5 mol % (5 mg)        |                                | 1% mol (10 μL)             |

<sup>a</sup> En todos los ensayos se añade un 50mol % de dodecano (85 mg).

#### 5.4.2.2. Estudios de la influencia del OGD en la eficiencia del catalizador molecular ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>)RuCl(CO)<sub>2</sub>

Se han preparado dos muestras 1) Con una relación metal/OGD alta (5.3% Ru w/w), para ello se pesan 6 mg de OGD que se añaden a un Schlenk con 4 mg ( $\eta^5$ -Ph<sub>5</sub>C<sub>5</sub>)RuCl(CO)<sub>2</sub> (0.005 mmol) y 2 mL de tolueno seco (SPS) en atmósfera de N<sub>2</sub> a temperatura ambiente. Se añaden 10 μL (0.01 mmol) de <sup>t</sup>BuOK (1.0 M en THF) y se observa una suspensión de color naranja. Se añade el (s)-fenil alcohol (120 μL, 1.0 mmol) y se toman tiempos de reacción a 30min, 2) se hace otro ensayo con una relación metal/OGD más baja (1.2 % Ru w/w), se

sigue el mismo procedimiento anterior, solo que se han añadido 50 mg de **OGD**. Se toman tiempos de reacción de 1 hora.

#### 5.4.2.3. Estudio con **OGD**

Se ha realizado un ensayo en el que se emplea el **OGD** sin el complejo de rutenio. Se introduce en el reactor 20.6 mg de **OGD**, 0.66 ml de <sup>1</sup>BuOK (1.0 M en THF), 56 mg de dodecano, 80.6 mg de *S*-feniletanol y 2 mL de tolueno, en atmosfera de argón a temperatura ambiente y en agitación.

#### 5.4.2.4. Estudio de **KR**

Las reacciones de **KR** se han llevado a cabo en colaboración con la Dra. María Mifsud del ITQ. En los ensayos catalíticos se utiliza un reactor de alta presión de vidrio y en agitación magnética continua. Se toma como sustrato (*rac*)-1-feniletanol (1.0 mmol), en presencia de CALB/(**5@OG**) o CALB/**OGD** en proporciones catalíticas, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1.0 mmol), isopropenil acetato (1.5 mmol) y dodecano como patrón interno, a 50 °C en tolueno (3 mL) y en atmósfera inerte. La identificación del producto obtenido como (*R*)-1-feniletil acetato y su cuantificación se ha llevado a cabo mediante cromatografía de gases habilitado con una columna quiral (β-DEX 120 de Supelco).

### 5.4.3. Determinación estructural

La toma de datos y la resolución de las estructuras cristalinas que aparecen en este capítulo se han llevado a cabo utilizando el procedimiento general que se detalla a continuación. La recogida de datos se ha realizado en un difractor Agilent Supernova equipado con un detector Atlas CCD, empleando una radiación monocromática Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) o Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ). La integración de los datos se ha realizado mediante el programa CrysAlisPro y se han aplicado correcciones basadas en el método multi-scan.<sup>49</sup> Las estructuras se han resuelto mediante métodos directos utilizando SHELXS-13 y se han refinado con SHELXL utilizando el método de mínimos cuadrados.<sup>50,51</sup> El paquete Olex2 1.2 se ha utilizado como interfaz para la resolución estructural.<sup>52</sup> Todos los átomos se han refinado anisotrópicamente excepto los átomos de hidrógeno. Éstos se incluyen en posiciones idealizadas y se refinan como átomos “jinete”, con un parámetro térmico de desplazamiento proporcional al átomo al que se encuentra enlazado (1.2 cuando están unidos a un átomo de carbono secundario o aromático; 1.5 cuando están unidos a un átomo primario o a un átomo de oxígeno). Para cada estructura se detalla el método de cristalización, los parámetros cristalográficos, las condiciones de registro y refino. Adicionalmente, se lista una selección de distancias de enlace y ángulos interatómicos asociados a cada compuesto. Las estructuras se han representado utilizando el programa Diamond 3.1.<sup>53</sup>



### 5.4.3.1. Estructura de $\{\eta^5\text{-C}_5[\text{O}(\text{CO})\text{Ph}]\text{Ph}_4\}\text{RuCl}(\text{CO})_2$ (**4**)

La obtención de cristales adecuados para su elucidación estructural se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de pentano en una disolución concentrada de este compuesto en diclorometano, con una relación volumétrica 1:1. Este compuesto ha cristalizado en forma de láminas translúcidas estables al aire y con apenas color. El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial monoclinico P21/n.

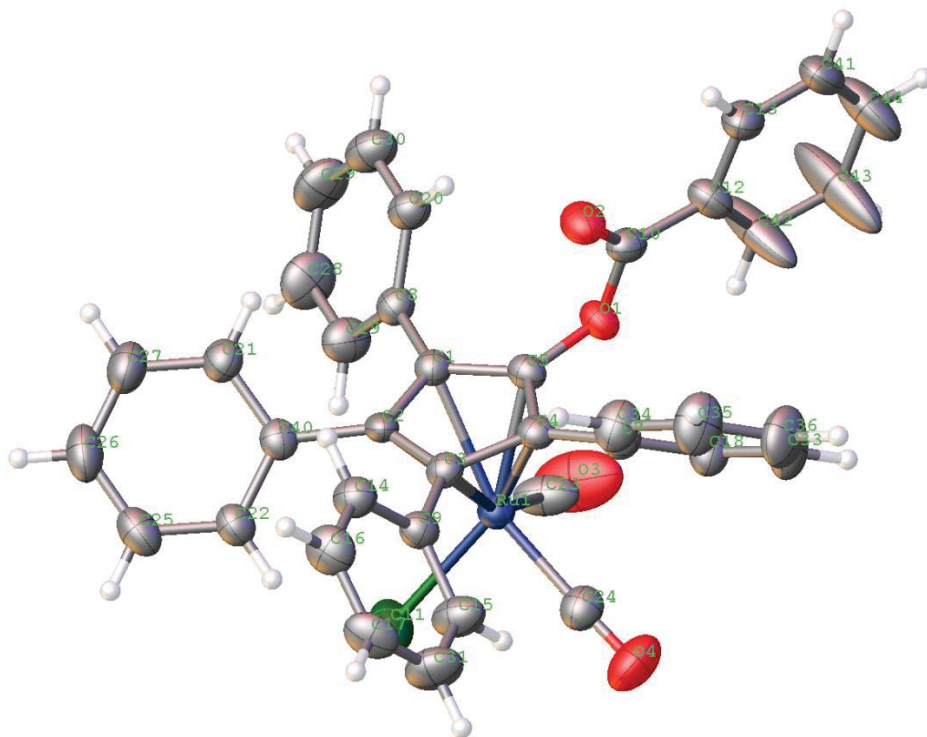


Figura 5.13. Representación de la estructura molecular de **4**.

Tabla 5.7. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento de 4.

| <i>Datos cristalinicos</i>   |  |  |                        |
|--|--|--|------------------------|
| <b>Especie</b>   | $(\eta^5\text{-C}_5\text{O}(\text{CO})\text{Ph})\text{Ph}_4\text{RuCl}(\text{CO})_2$ | <b>Sistema cristalinico</b>                | Monoclínico            |
| <b>Fórmula</b>   | $\text{C}_{38}\text{H}_{25}\text{ClO}_4\text{Ru}$                                    | <b>Peso fórmula</b>                        | 682.10                 |
| <b>Grupo espacial</b>  | $P21/n$  | <b><math>\alpha</math> (°)</b>             |                        |
| <b>a (Å)</b>   | 13.6296(6)   | <b><math>\beta</math> (°)</b>              | 95.083(5)              |
| <b>b (Å)</b>   | 13.9706(6)   | <b><math>\gamma</math> (°)</b>             |                        |
| <b>c (Å)</b>   | 16.8657(6)   | <b>Vol (Å<sup>3</sup>)</b>                 | 3198.9(2)              |
| <b>Z</b>   | 4  | <b>Tamaño del cristal (mm)</b>             | $0.1598 \times 0.0421$ |
| <b>Color</b>   | amarillo   | <b><math>\lambda</math> (Å)</b>            | 0.71073                |
| <b><math>d_{\text{calc}}</math> (mg/m<sup>3</sup>)</b>                               | 1.416  | <b>F (000)</b>                             | 1384.0                 |
| <b>Coefficiente de absorción (mm<sup>-1</sup>)</b>                                   | 0.613  |  |                        |
| <i>Parámetros experimentales</i>   |  |  |                        |
| <b>Temperatura (°K)</b>  | 200  | <b>R(int)</b>                              | 0.0756                 |
| <b>Tiempo por marco (s)</b>  | 25   | <b>R (<math>\sigma</math>)</b>             | 0.0639                 |
| <b>Límites <math>2\theta</math> (°)</b>  | 5.83 y 58.79   | <b>Límites h, k, l (min/máx)</b>           | $-18 \leq h \leq 16$   |
|  |  |  | $-18 \leq k \leq 19$   |
|  |  |  | $-16 \leq l \leq 23$   |
| <b>N° de reflexiones registradas</b>   | 25119  | <b>N° de reflexiones independientes</b>    | 7590                   |
| <i>Resolución y refinamiento</i>   |  |  |                        |
| <b>N° de variables</b>   | 397  | <b>G. O. F. en F<sup>2</sup></b>           | 1.055                  |
| <b>N° de restricciones</b>   | 0  | <b>R1 (todos los datos)</b>                | 0.0780                 |
| <b>R1 final (<math> I  &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>                                   | 0.0550   | <b>wR2 (todos los datos)</b>               | 0.1552                 |
| <b>wR2 final (<math> I  &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>                                  | 0.1333   | <b>Máx. desplazam./<math>\sigma</math></b> | 0.003                  |
| <b><math>\Delta\rho</math> e<sup>-</sup> residual (e<sup>-</sup>·Å<sup>-3</sup>)</b> | 0.98 y -1.24   |  |                        |

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 5.8. Longitudes de enlace de 4.

| Átomo | Átomo | Longitud de enlace (Å) | Átomo | Átomo | Longitud de enlace (Å) |
|-------|-------|------------------------|-------|-------|------------------------|
| Ru1   | C11   | 2.3919(12)             | O2    | C10   | 1.200(4)               |
| Ru1   | C1    | 2.266(3)               | C10   | C12   | 1.480(5)               |
| Ru1   | C2    | 2.331(3)               | C13   | C12   | 1.378(6)               |
| Ru1   | C3    | 2.252(3)               | C13   | C41   | 1.388(6)               |
| Ru1   | C4    | 2.205(3)               | C12   | C42   | 1.362(7)               |
| Ru1   | C5    | 2.158(3)               | C19   | C28   | 1.384(6)               |
| Ru1   | C23   | 1.889(4)               | C14   | C16   | 1.389(5)               |
| Ru1   | C24   | 1.891(4)               | C18   | C33   | 1.372(6)               |
| C1    | C2    | 1.443(5)               | C20   | C30   | 1.386(5)               |
| C1    | C5    | 1.421(5)               | C17   | C16   | 1.374(6)               |
| C1    | C8    | 1.491(5)               | C17   | C31   | 1.355(6)               |
| C2    | C3    | 1.428(5)               | C15   | C31   | 1.391(5)               |
| C2    | C40   | 1.487(5)               | O4    | C24   | 1.119(5)               |
| C3    | C4    | 1.447(5)               | C21   | C27   | 1.381(6)               |
| C3    | C9    | 1.493(4)               | C22   | C25   | 1.389(6)               |
| C4    | C5    | 1.421(5)               | C23   | O3    | 1.129(5)               |
| C4    | C7    | 1.481(5)               | C25   | C26   | 1.381(6)               |
| C5    | O1    | 1.390(4)               | C27   | C26   | 1.381(6)               |
| C40   | C21   | 1.399(5)               | C30   | C29   | 1.369(7)               |
| C40   | C22   | 1.390(5)               | C28   | C29   | 1.391(7)               |
| O1    | C10   | 1.382(4)               | C33   | C36   | 1.378(6)               |
| C7    | C18   | 1.397(5)               | C34   | C35   | 1.389(6)               |
| C7    | C34   | 1.385(5)               | C35   | C36   | 1.367(7)               |
| C8    | C19   | 1.376(6)               | C41   | C44   | 1.347(8)               |
| C8    | C20   | 1.397(5)               | C42   | C43   | 1.379(7)               |
| C9    | C14   | 1.387(5)               | C44   | C43   | 1.365(8)               |
| C9    | C15   | 1.381(5)               |       |       |                        |

Tabla 5.9. Ángulos de enlace (°) de **4**.

| Átomo | Átomo | Átomo | Ángulo (°) | Átomo | Átomo | Átomo | Ángulo (°) |
|-------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|------------|
| C1    | Ru1   | C11   | 114.34(10) | C1    | C5    | Ru1   | 75.4(2)    |
| C1    | Ru1   | C2    | 36.57(11)  | C1    | C5    | C4    | 111.3(3)   |
| C2    | Ru1   | C11   | 94.75(9)   | C4    | C5    | Ru1   | 72.78(19)  |
| C3    | Ru1   | C11   | 107.36(10) | O1    | C5    | Ru1   | 122.0(2)   |
| C3    | Ru1   | C1    | 62.31(12)  | O1    | C5    | C1    | 124.7(3)   |
| C3    | Ru1   | C2    | 36.26(12)  | O1    | C5    | C4    | 123.9(3)   |
| C4    | Ru1   | C11   | 144.34(10) | C21   | C40   | C2    | 118.9(3)   |
| C4    | Ru1   | C1    | 63.30(12)  | C22   | C40   | C2    | 122.8(3)   |
| C4    | Ru1   | C2    | 61.64(12)  | C22   | C40   | C21   | 118.2(4)   |
| C4    | Ru1   | C3    | 37.89(12)  | C10   | O1    | C5    | 114.2(3)   |
| C5    | Ru1   | C11   | 151.66(10) | C18   | C7    | C4    | 121.5(3)   |
| C5    | Ru1   | C1    | 37.37(13)  | C34   | C7    | C4    | 120.0(3)   |
| C5    | Ru1   | C2    | 60.96(12)  | C34   | C7    | C18   | 118.2(4)   |
| C5    | Ru1   | C3    | 62.55(12)  | C19   | C8    | C1    | 122.3(3)   |
| C5    | Ru1   | C4    | 38.01(12)  | C19   | C8    | C20   | 119.7(3)   |
| C23   | Ru1   | C11   | 89.71(16)  | C20   | C8    | C1    | 117.9(3)   |
| C23   | Ru1   | C1    | 97.98(15)  | C14   | C9    | C3    | 119.0(3)   |
| C23   | Ru1   | C2    | 130.62(16) | C15   | C9    | C3    | 122.5(3)   |
| C23   | Ru1   | C3    | 157.75(15) | C15   | C9    | C14   | 118.5(3)   |
| C23   | Ru1   | C4    | 125.86(18) | O1    | C10   | C12   | 112.2(3)   |
| C23   | Ru1   | C5    | 95.66(16)  | O2    | C10   | O1    | 121.1(3)   |
| C23   | Ru1   | C24   | 90.66(19)  | O2    | C10   | C12   | 126.7(4)   |
| C24   | Ru1   | C11   | 88.39(13)  | C12   | C13   | C41   | 120.1(4)   |
| C24   | Ru1   | C1    | 155.56(16) | C13   | C12   | C10   | 118.6(4)   |
| C24   | Ru1   | C2    | 138.53(14) | C42   | C12   | C10   | 122.6(4)   |
| C24   | Ru1   | C3    | 103.69(14) | C42   | C12   | C13   | 118.7(4)   |
| C24   | Ru1   | C4    | 93.14(15)  | C8    | C19   | C28   | 120.8(4)   |
| C24   | Ru1   | C5    | 119.26(16) | C9    | C14   | C16   | 120.9(4)   |
| C2    | C1    | Ru1   | 74.17(18)  | C33   | C18   | C7    | 120.9(4)   |
| C2    | C1    | C8    | 127.8(3)   | C30   | C20   | C8    | 119.1(4)   |
| C5    | C1    | Ru1   | 67.21(18)  | C31   | C17   | C16   | 120.3(3)   |
| C5    | C1    | C2    | 105.6(3)   | C17   | C16   | C14   | 119.4(4)   |
| C5    | C1    | C8    | 126.3(3)   | C9    | C15   | C31   | 120.1(4)   |

---

|     |    |     |           |     |     |     |          |
|-----|----|-----|-----------|-----|-----|-----|----------|
| C8  | C1 | Ru1 | 127.7(2)  | C27 | C21 | C40 | 121.0(4) |
| C1  | C2 | Ru1 | 69.26(18) | C25 | C22 | C40 | 120.3(4) |
| C1  | C2 | C40 | 123.8(3)  | O3  | C23 | Ru1 | 176.0(4) |
| C3  | C2 | Ru1 | 68.85(17) | O4  | C24 | Ru1 | 177.2(4) |
| C3  | C2 | C1  | 109.0(3)  | C26 | C25 | C22 | 120.8(4) |
| C3  | C2 | C40 | 127.3(3)  | C21 | C27 | C26 | 120.3(4) |
| C40 | C2 | Ru1 | 128.8(2)  | C25 | C26 | C27 | 119.3(4) |
| C2  | C3 | Ru1 | 74.89(19) | C29 | C30 | C20 | 121.1(4) |
| C2  | C3 | C4  | 108.0(3)  | C19 | C28 | C29 | 119.3(5) |
| C2  | C3 | C9  | 126.2(3)  | C30 | C29 | C28 | 119.9(4) |
| C4  | C3 | Ru1 | 69.32(18) | C18 | C33 | C36 | 120.5(4) |
| C4  | C3 | C9  | 125.0(3)  | C17 | C31 | C15 | 120.7(4) |
| C9  | C3 | Ru1 | 129.5(2)  | C7  | C34 | C35 | 120.2(4) |
| C3  | C4 | Ru1 | 72.79(19) | C36 | C35 | C34 | 120.9(4) |
| C3  | C4 | C7  | 129.1(3)  | C35 | C36 | C33 | 119.3(4) |
| C5  | C4 | Ru1 | 69.22(19) | C44 | C41 | C13 | 120.5(4) |
| C5  | C4 | C3  | 106.0(3)  | C12 | C42 | C43 | 120.6(5) |
| C5  | C4 | C7  | 124.4(3)  | C41 | C44 | C43 | 119.7(5) |
| C7  | C4 | Ru1 | 129.3(2)  | C44 | C43 | C42 | 120.3(6) |

### 5.4.3.2. Estructura de $[\eta^5\text{-C}_5(\text{OBn})\text{Ph}_4]\text{RuCl}(\text{CO})_2$ (5)

La obtención de cristales adecuados para su elucidación estructural se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de pentano en una disolución concentrada de este compuesto en diclorometano, con una relación volumétrica 1:1. Este compuesto ha cristalizado en forma de láminas translúcidas y con apenas color y que evolucionan al eliminar las aguas madres. El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial monoclinico P21/n.

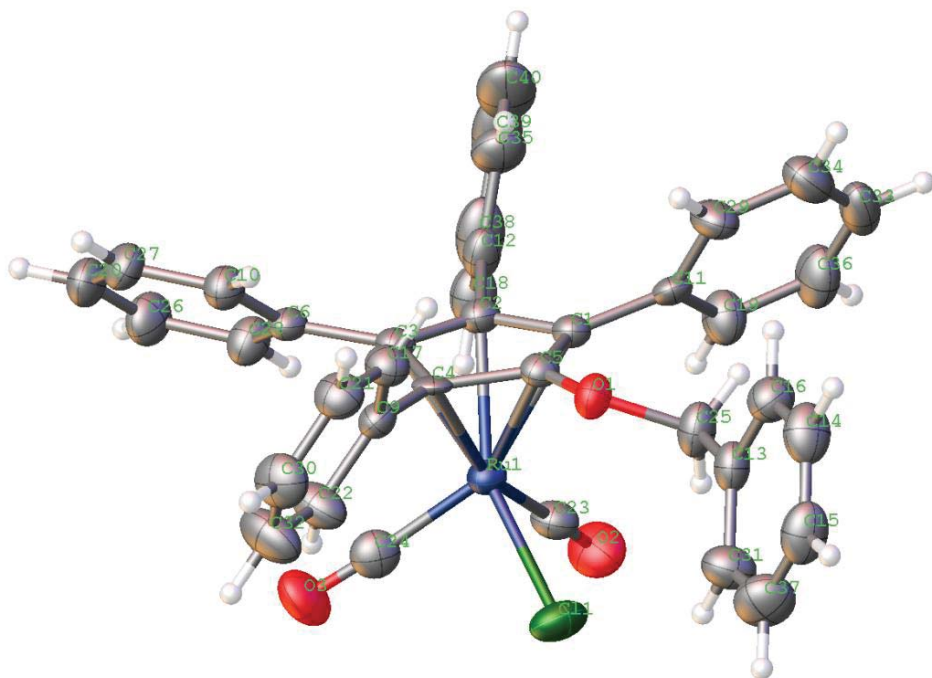


Figura 5.14. Representación de la estructura molecular de 5.

Tabla 5.10. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento de (5).

| <i>Datos cristalinicos</i>                          |  |   |  |
|---|--|---|--|
| <b>Especie</b>                                      | ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> (OBn)Ph <sub>4</sub> )RuCl(CO) <sub>2</sub> | <b>Sistema cristalinico</b>             | Monoclinico                                  |
| <b>Fórmula</b>                                      | C <sub>38</sub> H <sub>27</sub> ClO <sub>3</sub> Ru                    | <b>Peso fórmula</b>                     | 668.11                                       |
| <b>Grupo espacial</b>                               | P21/n  | <b>α (°)</b>                            |  |
| <b>a (Å)</b>  | 11.25997(16)   | <b>β (°)</b>                            | 101.2209(14)                                 |
| <b>b (Å)</b>  | 13.6456(2)   | <b>γ (°)</b>                            |  |
| <b>c (Å)</b>  | 19.9220(3)   | <b>Vol (Å<sup>3</sup>)</b>              | 3002.49(8)                                   |
| <b>Z</b>  | 4  | <b>Tamaño del cristal (mm)</b>          | 0.6458 × 0.0692 × 0.0268                     |
| <b>Color</b>  | amarillo   | <b>λ (Å)</b>                            | 1.54184                                      |
| <b>d<sub>calc</sub> (mg/m<sup>3</sup>)</b>          | 1.478  | <b>F (000)</b>                          | 1360.0                                       |
| <b>Coefficiente de absorción (mm<sup>-1</sup>)</b>  | 5.340  |   |  |
| <i>Parámetros experimentales</i>                    |  |   |  |
| <b>Temperatura (°K)</b>                             | 200.05(10)   | <b>R(int)</b>                           | 0.0552                                       |
| <b>Tiempo por marco (s)</b>                         | 25   | <b>R (σ)</b>                            | 0.0449                                       |
| <b>Límites 2θ (°)</b>                               | 7.90 y 144.44  | <b>Límites h, k, l (min/máx)</b>        | -13 ≤ h ≤ 13<br>-14 ≤ k ≤ 16<br>-24 ≤ l ≤ 24 |
| <b>Nº de reflexiones registradas</b>                | 27089  | <b>Nº de reflexiones independientes</b> | 5808   |
| <i>Resolución y refinamiento</i>                    |  |   |  |
| <b>Nº de variables</b>                              | 388  | <b>G. O. F. en F<sup>2</sup></b>        | 1.100  |
| <b>Nº de restricciones</b>                          | 0  | <b>R1 (todos los datos)</b>             | 0.0712                                       |
| <b>R1 final ( I  &gt; 2σ(I))</b>                    | 0.0570   | <b>wR2 (todos los datos)</b>            | 0.1441                                       |
| <b>wR2 final ( I  &gt; 2σ(I))</b>                   | 0.1390   | <b>Máx. desplazam./σ</b>                | 0.003  |
| <b>Δρ e<sup>-</sup> residual (e·Å<sup>-3</sup>)</b> | 1.28 y -0.88   |   |  |

$$R1 = \frac{\sum \| |F_0| - |F_c| \|}{\sum F_0}$$

$$wR2 = \left[ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 5.11. Longitudes de enlace de (5).

| Átomo | Átomo | Longitud de enlace (Å) | Átomo | Átomo | Longitud de enlace (Å) |
|-------|-------|------------------------|-------|-------|------------------------|
| Ru1   | C11   | 2.4100(16)             | C11   | C29   | 1.383(9)               |
| Ru1   | C1    | 2.288(5)               | C12   | C18   | 1.391(10)              |
| Ru1   | C2    | 2.160(6)               | C12   | C35   | 1.392(10)              |
| Ru1   | C3    | 2.207(6)               | C13   | C16   | 1.387(9)               |
| Ru1   | C5    | 2.350(5)               | C13   | C25   | 1.494(8)               |
| Ru1   | C23   | 1.897(7)               | C13   | C31   | 1.375(10)              |
| Ru1   | C24   | 1.874(7)               | C14   | C15   | 1.359(11)              |
| Ru1   | C4    | 2.245(5)               | C14   | C16   | 1.383(9)               |
| C1    | C2    | 1.456(8)               | C15   | C37   | 1.375(11)              |
| C1    | C5    | 1.419(8)               | C17   | C21   | 1.384(9)               |
| C1    | C11   | 1.482(8)               | C19   | C36   | 1.385(9)               |
| C2    | C3    | 1.424(8)               | C20   | C27   | 1.372(10)              |
| C2    | C12   | 1.505(8)               | C20   | C26   | 1.379(10)              |
| C3    | C6    | 1.489(8)               | C21   | C30   | 1.369(10)              |
| C3    | C4    | 1.454(8)               | C22   | C32   | 1.383(10)              |
| C5    | O1    | 1.342(6)               | C24   | O3    | 1.142(8)               |
| C5    | C4    | 1.440(7)               | C18   | C38   | 1.389(10)              |
| O1    | C25   | 1.455(7)               | C26   | C28   | 1.390(9)               |
| C6    | C10   | 1.380(8)               | C29   | C34   | 1.384(10)              |
| C6    | C28   | 1.404(8)               | C31   | C37   | 1.388(10)              |
| C9    | C17   | 1.386(8)               | C30   | C32   | 1.378(11)              |
| C9    | C22   | 1.376(9)               | C33   | C34   | 1.367(11)              |
| C9    | C4    | 1.488(8)               | C33   | C36   | 1.369(12)              |
| C10   | C27   | 1.393(8)               | C35   | C40   | 1.401(11)              |
| O2    | C23   | 1.133(8)               | C38   | C39   | 1.366(15)              |
| C11   | C19   | 1.385(9)               | C39   | C40   | 1.386(15)              |



Tabla 5.12. Ángulos de enlace de (5).

| Átomo | Átomo | Átomo | Ángulo (°) | Átomo | Átomo | Átomo | Ángulo (°) |
|-------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|------------|
| C1    | Ru1   | C11   | 112.56(14) | C4    | C5    | Ru1   | 67.8(3)    |
| C1    | Ru1   | C5    | 35.60(19)  | C5    | O1    | C25   | 120.0(4)   |
| C2    | Ru1   | C11   | 150.22(16) | C10   | C6    | C3    | 119.6(5)   |
| C2    | Ru1   | C1    | 38.1(2)    | C10   | C6    | C28   | 118.8(5)   |
| C2    | Ru1   | C3    | 38.0(2)    | C28   | C6    | C3    | 121.6(5)   |
| C2    | Ru1   | C5    | 61.1(2)    | C17   | C9    | C4    | 118.5(5)   |
| C2    | Ru1   | C4    | 63.7(2)    | C22   | C9    | C17   | 118.2(6)   |
| C3    | Ru1   | C11   | 139.11(16) | C22   | C9    | C4    | 123.3(5)   |
| C3    | Ru1   | C1    | 62.89(19)  | C6    | C10   | C27   | 120.7(6)   |
| C3    | Ru1   | C5    | 60.96(19)  | C19   | C11   | C1    | 123.1(6)   |
| C3    | Ru1   | C4    | 38.1(2)    | C29   | C11   | C1    | 118.7(6)   |
| C5    | Ru1   | C11   | 91.46(14)  | C29   | C11   | C19   | 118.1(6)   |
| C23   | Ru1   | C11   | 87.0(2)    | C18   | C12   | C2    | 122.5(7)   |
| C23   | Ru1   | C1    | 101.4(2)   | C18   | C12   | C35   | 119.6(7)   |
| C23   | Ru1   | C2    | 102.0(3)   | C35   | C12   | C2    | 117.7(6)   |
| C23   | Ru1   | C3    | 133.7(2)   | C16   | C13   | C25   | 119.6(6)   |
| C23   | Ru1   | C5    | 130.6(2)   | C31   | C13   | C16   | 119.3(6)   |
| C23   | Ru1   | C4    | 163.4(2)   | C31   | C13   | C25   | 121.1(6)   |
| C24   | Ru1   | C11   | 89.7(2)    | C15   | C14   | C16   | 120.5(7)   |
| C24   | Ru1   | C1    | 155.4(3)   | C14   | C15   | C37   | 120.0(7)   |
| C24   | Ru1   | C2    | 118.3(3)   | C21   | C17   | C9    | 121.1(6)   |
| C24   | Ru1   | C3    | 93.6(3)    | C14   | C16   | C13   | 120.1(7)   |
| C24   | Ru1   | C5    | 139.7(2)   | O2    | C23   | Ru1   | 176.7(6)   |
| C24   | Ru1   | C23   | 89.7(3)    | C36   | C19   | C11   | 120.7(7)   |
| C24   | Ru1   | C4    | 104.2(2)   | C27   | C20   | C26   | 120.0(6)   |
| C4    | Ru1   | C11   | 101.79(15) | C30   | C21   | C17   | 120.0(6)   |
| C4    | Ru1   | C1    | 62.34(19)  | C9    | C22   | C32   | 120.9(7)   |
| C4    | Ru1   | C5    | 36.43(18)  | O3    | C24   | Ru1   | 177.0(7)   |
| C2    | C1    | Ru1   | 66.2(3)    | C38   | C18   | C12   | 120.4(8)   |
| C2    | C1    | C11   | 125.4(5)   | O1    | C25   | C13   | 107.9(5)   |
| C5    | C1    | Ru1   | 74.6(3)    | C20   | C27   | C10   | 120.2(6)   |
| C5    | C1    | C2    | 106.1(5)   | C20   | C26   | C28   | 120.4(6)   |
| C5    | C1    | C11   | 127.0(5)   | C11   | C29   | C34   | 120.9(7)   |

|     |    |     |          |     |     |     |          |
|-----|----|-----|----------|-----|-----|-----|----------|
| C11 | C1 | Ru1 | 134.7(4) | C26 | C28 | C6  | 119.9(6) |
| C1  | C2 | Ru1 | 75.7(3)  | C13 | C31 | C37 | 120.0(7) |
| C1  | C2 | C12 | 120.7(5) | C21 | C30 | C32 | 119.6(7) |
| C3  | C2 | Ru1 | 72.8(3)  | C34 | C33 | C36 | 119.8(7) |
| C3  | C2 | C1  | 109.1(5) | C30 | C32 | C22 | 120.2(7) |
| C3  | C2 | C12 | 128.0(5) | C12 | C35 | C40 | 119.7(9) |
| C12 | C2 | Ru1 | 131.3(5) | C33 | C34 | C29 | 120.2(7) |
| C2  | C3 | Ru1 | 69.2(3)  | C33 | C36 | C19 | 120.3(7) |
| C2  | C3 | C6  | 126.7(5) | C15 | C37 | C31 | 120.2(8) |
| C2  | C3 | C4  | 107.8(5) | C39 | C38 | C18 | 119.7(9) |
| C6  | C3 | Ru1 | 128.3(4) | C38 | C39 | C40 | 121.2(8) |
| C4  | C3 | Ru1 | 72.4(3)  | C39 | C40 | C35 | 119.4(9) |
| C4  | C3 | C6  | 125.3(5) | C3  | C4  | Ru1 | 69.5(3)  |
| C1  | C5 | Ru1 | 69.8(3)  | C3  | C4  | C9  | 130.4(5) |
| C1  | C5 | C4  | 110.3(5) | C5  | C4  | Ru1 | 75.7(3)  |
| O1  | C5 | Ru1 | 126.8(4) | C5  | C4  | C3  | 106.2(5) |
| O1  | C5 | C1  | 130.7(5) | C5  | C4  | C9  | 122.5(5) |
| O1  | C5 | C4  | 118.9(5) | C9  | C4  | Ru1 | 128.3(4) |

---

## 5.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Alberico, E. *Transition Metal for Organic Synthesis*, Vol. 2; Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- (2) Clapham, S. E.; Hadzovic, A.; Morris, R. H. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248, 2201.
- (3) Bäckvall, J.-E. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 652, 105.
- (4) Samec, J. S. M.; Backvall, J.-E.; Andersson, P. G.; Brandt, P. *Chemical Society Reviews* **2006**, 35, 237.
- (5) Fiaud, J. C. K., H.B S.H. *Topics in Stereochemistry* **1988**, 18, 249.
- (6) Larsson, A. L. E.; Persson, B. A.; Bäckvall, J.-E. *Angewandte Chemie* **1997**, 109, 1256.
- (7) Persson, B. A.; Larsson, A. L. E.; Le Ray, M.; Bäckvall, J.-E. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 1645.
- (8) Menashe, N.; Shvo, Y. *Organometallics* **1991**, 10, 3885.
- (9) Kim, M.-J.; Choi, Y. K.; Choi, M. Y.; Kim, M. J.; Park, J. *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, 66, 4736.
- (10) Jung, H. M.; Koh, J. H.; Kim, M.-J.; Park, J. *Organic Letters* **2000**, 2, 409.
- (11) Choi, J. H.; Kim, Y. H.; Nam, S. H.; Shin, S. T.; Kim, M.-J.; Park, J. *Angewandte Chemie* **2002**, 114, 2479.
- (12) Choi, J. H.; Choi, Y. K.; Kim, Y. H.; Park, E. S.; Kim, E. J.; Kim, M.-J.; Park, J. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, 69, 1972.
- (13) Martín-Matute, B.; Edin, M.; Bogár, K.; Kaynak, F. B.; Bäckvall, J.-E. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 8817.
- (14) Martín-Matute, B.; Edin, M.; Bogár, K.; Bäckvall, J.-E. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43, 6535.
- (15) Csjernyik, G.; Bogár, K.; Bäckvall, J.-E. *Tetrahedron Letters* **2004**, 45, 6799.
- (16) Panke, S.; Held, M.; Wubbolts, M. *Current Opinion in Biotechnology* **2004**, 15, 272.
- (17) Pàmies, O.; Bäckvall, J.-E. *Chemical Reviews* **2003**, 103, 3247.
- (18) Kim, M.-J.; Choi, Y. K.; Kim, S.; Kim, D.; Han, K.; Ko, S.-B.; Park, J. *Organic Letters* **2008**, 10, 1295.

- (19) Kim, N.; Ko, S.-B.; Kwon, M. S.; Kim, M.-J.; Park, J. *Organic Letters* **2005**, *7*, 4523.
- (20) Lee, J. H.; Kim, N.; Kim, M.-J.; Park, J. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 354.
- (21) Kim, W.-H. K., Ramassamy; Park, Jai-Wook *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2004**, *25*, 931.
- (22) Zsigmond, Á.; Kecskeméti, A.; Bogár, K.; Notheisz, F.; Mernyák, E. *Catalysis Communications* **2005**, *6*, 520.
- (23) Yamaguchi, K.; Koike, T.; Kotani, M.; Matsushita, M.; Shinachi, S.; Mizuno, N. *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 6574.
- (24) Wuyts, S.; De Vos, D. E.; Verpoort, F.; Depla, D.; De Gryse, R.; Jacobs, P. A. *Journal of Catalysis* **2003**, *219*, 417.
- (25) Yamaguchi, K.; Koike, T.; Kim, J. W.; Ogasawara, Y.; Mizuno, N. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 11480.
- (26) Långvik, O.; Saloranta, T.; Kirilin, A.; Liljebld, A.; Mäki-Arvela, P.; Kanerva, L. T.; Murzin, D. Y.; Leino, R. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1615.
- (27) Hermanova, S.; Zarevucka, M.; Bousa, D.; Pumera, M.; Sofer, Z. *Nanoscale* **2015**, *7*, 5852.
- (28) Das, K.; Maiti, S.; Ghosh, M.; Mandal, D.; Das, P. K. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *395*, 111.
- (29) Li, Q.; Fan, F.; Wang, Y.; Feng, W.; Ji, P. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*, 6343.
- (30) Zhang, Y.; Wu, C.; Guo, S.; Zhang, J. *Nanotechnology Reviews* **2013**, *2*, 27.
- (31) Bolibok, P.; Wiśniewski, M.; Roszek, K.; Terzyk, A. P. *The Science of Nature* **2017**, *104*, 36.
- (32) Chen, Q.; Yuan, C. *Chemical Communications* **2008**, 5333.
- (33) Lerf, A.; He, H.; Riedl, T.; Forster, M.; Klinowski, J. *Solid State Ionics* **1997**, *101–103, Part 2*, 857.
- (34) Chen, C. S.; Fujimoto, Y.; Girdaukas, G.; Sih, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 7294.

- 
- (35) Martín-Matute, B.; Bäckvall, J.-E. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 9191.
- (36) Bailey, N. A.; Jassal, V. S.; Vefghi, R.; White, C. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1987**, 2815.
- (37) Jung, H. M.; Choi, J. H.; Lee, S. O.; Kim, Y. H.; Park, J. H.; Park, J. *Organometallics* **2002**, *21*, 5674.
- (38) Mavrynsky, D.; Sillanpää, R.; Leino, R. *Organometallics* **2009**, *28*, 598.
- (39) Verho, O.; Bäckvall, J.-E. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 3996.
- (40) Mavrynsky, D.; Päiviö, M.; Lundell, K.; Sillanpää, R.; Kanerva, L. T.; Leino, R. *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, *2009*, 1317.
- (41) Mavrynsky, D.; Rahkila, J.; Bandarra, D.; Martins, S.; Meireles, M.; Calhorda, M. J.; Kovács, I. J.; Zupkó, I.; Hänninen, M. M.; Leino, R. *Organometallics* **2013**, *32*, 3012.
- (42) Salavagione, H. J.; Gómez, M. A.; Martínez, G. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6331.
- (43) Mays, M. J.; Morris, M. J.; Raithby, P. R.; Shvo, Y.; Czarkie, D. *Organometallics* **1989**, *8*, 1162.
- (44) Blagbrough, I. S.; Mackenzie, N. E.; Ortiz, C.; Scott, A. I. *Tetrahedron Letters* **1986**, *27*, 1251.
- (45) Hintermann, L. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2007**, *3*, 22.
- (46) Huerta, F. F.; Laxmi, Y. R. S.; Bäckvall, J.-E. *Organic Letters* **2000**, *2*, 1037.
- (47) Yu, D.; Yang, Y.; Durstock, M.; Baek, J.-B.; Dai, L. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5633.
- (48) Stankovich, S.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Carbon* **2006**, *44*, 3342.
- (49) Blessing, R. *Acta Crystallographica Section A* **1995**, *51*, 33.
- (50) Sheldrick, G. *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112.
- (51) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallographica. Section C, Structural Chemistry* **2015**, *71*, 3.
- (52) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *Journal of Applied Crystallography* **2009**, *42*, 339.
- (53) <http://www.crystalimpact.com/diamond>.



## Capítulo 6

# CLÚSTERES HEXANUCLEARES DE MOLIBDENO (II), INMOVILIZACION COORDINATIVA EN SUPERFICIES DE OG Y APLICACIONES CATALÍTICAS





## 6.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Blomstrad describió por primera vez los haluros de Mo(II) en 1859 y poco después se prepararon los análogos de wolframio.<sup>1,2</sup> En esa época se sugirió que estos compuestos eran polinucleares, pero fue en 1945 cuando se identificó cristalográficamente el compuesto  $\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , cuya estructura contiene una unidad central con seis átomos de molibdeno dispuestos en geometría octaédrica.<sup>3</sup> En 1964, con la introducción del término “clúster” definido por F. A. Cotton,<sup>1</sup> estos compuestos hexanucleares del grupo 6 se reconocieron como clústeres metálicos.<sup>4</sup> Desde el descubrimiento del primer clúster octaédrico de molibdeno (II), se han preparado un amplio abanico de complejos clúster de fórmula general  $[\text{M}_6\text{X}_8\text{L}_6]$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  o  $\text{W}$ ) constituidos por ligandos  $\text{X}^i$  o ligandos “internos” de tipo halógeno (Cl, Br o I), y por ligandos  $\text{L}^a$ , denominados ligandos terminales o “apicales”, que son normalmente ligandos inorgánicos, tales como halógenos o azidas, o ligandos orgánicos, como alcóxidos, carboxilatos o piridina, entre otros. Los ligandos internos están coordinados de forma apuntada a tres centros metálicos, mientras que los ligandos apicales se corresponden con ligandos monodentados, tal como se ilustra en la figura 6.1. Los enlaces  $\text{Mo-L}^i$  poseen un carácter covalente, mientras que los enlaces  $\text{Mo-X}^a$  muestran un carácter iónico o covalente en función del tipo de ligando apical. Cabe señalar que esta química se ha ampliado a los compuestos clúster análogos de renio con calcógenos (S, Se o Te) como ligandos internos, aunque ésta ha sido menos desarrollada.<sup>5-8</sup>

---

<sup>1</sup> El término “clúster” se atribuye a los compuestos formados por un grupo finito de átomos que presentan una interacción directa metal-metal.

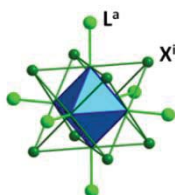


Figura 6.1. Representación del clúster octaédrico  $[M_6X_8L_6]$ . La unidad clúster hexametálica está representado en azul y está unida a ocho ligandos trihapto ( $X^i$ ) y a seis ligandos apicales ( $L^a$ ).

Los complejos clúster  $[M_6X_8L_6]$  están constituidos por metales de transición con bajos estados de oxidación y 12 enlaces metal-metal con 24 electrones de valencia deslocalizados entre los seis átomos metálicos del clúster (VEC). Esta deslocalización electrónica confiere a estos complejos unas propiedades redox y de luminiscencia intrínsecas de la unidad clúster y que están moduladas por el entorno de coordinación.<sup>9,10</sup> En el caso de los complejos clúster de molibdeno, estos emiten en la región del visible y cerca de la región del infrarrojo (550 – 950 nm) en un rango de longitud de onda de excitación desde 300 a 550 nm.<sup>11-13</sup> Estos complejos exhiben una elevada fosfoestabilidad (estabilidad de su estado triplete), moderados a elevados rendimientos cuánticos y tiempos de vida media de varios cientos de microsegundos de modo que pueden actuar como fotosensibilizadores y muestran un excelente rendimiento de generación de oxígeno singulete ( $^1O_2$ ).<sup>14-21</sup>

Los complejos clúster  $[Mo_6X_8L_6]$  pueden existir como especies poliméricas  $Mo_6X_{12}$ , cuya fórmula extendida es  $Mo_6X_8L_{4/2}L_{2/2}$ , y que se ilustran en la figura 6.2, donde las unidades clúster comparten cuatro halógenos apicales con cuatro unidades clúster adyacentes en el plano ecuatorial para formar una red bidimensional de clústeres interpenetrados. Estas fases poliméricas se obtienen mediante síntesis en estado sólido a elevada temperatura (600-950 °C).<sup>22,23</sup> Se trata de una clase de nanomateriales moleculares inorgánicos atractivos para la formación de nanocomposites y materiales híbridos, pero su comportamiento cerámico, fragilidad, baja plasticidad y solubilidad limita su uso como componente funcional en algunos dispositivos.

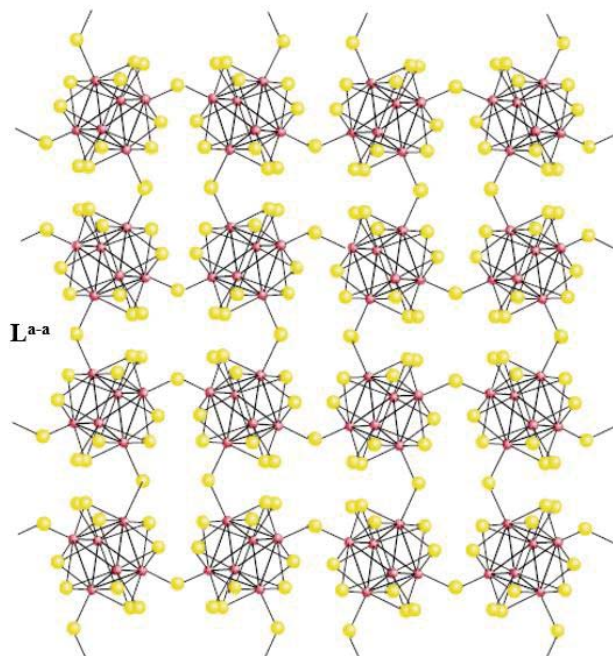


Figura 6.2 Representación de las fases  $\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^{a-a}_{4/2}\text{L}^a_2$ . Imagen reproducida de la referencia 24 con permiso de la editorial.

En las últimas décadas, se han diseñado diversas estrategias de síntesis dirigidas a la obtención de clústeres de unidad  $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$  solubles en medio acuoso u orgánico a partir de especies moleculares  $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^a_6]^{2-}$ . Éstas se pueden obtener fácilmente mediante la escisión de las unidades clúster integradas en la matriz polimérica ( $\text{Mo}_6\text{X}_{12}$ ) en presencia de sales o ácidos inorgánicos, como  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{CsX}$  o  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  o  $\text{I}$ ).<sup>22,25</sup> Una de las estrategias más empleadas consiste en una reacción de metátesis catiónica a partir de los clústeres inorgánicos  $\text{H}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}^a_6$ , o  $\text{A}_2\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^a_6$  ( $\text{A} =$  catión alcalino) y una sal orgánica, habitualmente de tetra-*n*-butilamonio (TBA).<sup>25,26</sup> Recientemente, se ha descrito la transformación en un solo paso de  $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$  en presencia de TBAF para proporcionar  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$ .<sup>27</sup> Según Cordier, Molard y colaboradores, el interés de este compuesto radica en que muestra una inusual

reactividad con derivados de ácidos carboxílicos, donde los ligandos fluorido actúan como una base de Brönsted con los ácidos carboxílicos formando HF y carboxilatos. Durante este proceso el grupo carboxilato se ancla *in situ* sobre el clúster en posición apical con la formación del nuevo enlace Mo-O, tal como se representa en la ecuación 1, donde R es un grupo alquílico o aromático.<sup>28</sup> La inmovilización de  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]^{2-}$  en moléculas aromáticas funcionales, conteniendo en un lado ácido carboxílico y en el otro lado largas cadenas terminadas en cianobifenilo, proporciona una clase nueva de cristales líquidos fosforescentes que se denominan clustomesógenos, que es un material mesomórfico que contiene como unidad central un clúster metálico.<sup>29</sup> Esta estrategia de síntesis también se ha aplicado en la sustitución de los seis fluoruros apicales del clúster  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  por grupos metacrílicos que posteriormente copolimerizan con una solución monomérica de metilmetacrilato, para proporcionar un nuevo material híbrido que mantiene las propiedades de luminiscencia de la unidad clúster.<sup>30</sup> Recientemente, se ha descrito el ensamblaje de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  en superficies silíceas tipo Si(111) modificadas con ácidos carboxílicos (ácido undecanoico, entre otros).<sup>31</sup>



Otra estrategia de obtención de complejos hexanucleares de Mo(II) solubles en disolventes orgánicos consiste en una reacción de sustitución de los ligandos apicales en  $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]^{2-}$  por ligandos orgánicos ( $\text{Y}^a$ ), promovido por deshalogenación del clúster con una sal de plata, tal como se representa en la ecuación 2. Esta estrategia se ha utilizado recientemente para la modificación del entorno de coordinación de clústeres de unidad  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ .



El empleo de estas estrategias de síntesis ha permitido preparar clústeres moleculares  $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]^{2-}$  funcionalizados con ligandos apicales orgánicos que aportan una especial estabilidad a estos complejos, tales como ligandos S- o O-dadores, como tiolatos o carboxilatos, o más recientemente ligandos C-dadores, como alquinilos.<sup>12,13,32-34</sup> Además, la incorporación de ligandos N-dadores ha permitido la aplicación de clústeres  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  en química supramolecular.<sup>35</sup> Asimismo, se ha investigado la obtención de materiales híbridos mediante

la inmovilización de la unidad  $\text{Mo}_6\text{L}_8^i$  ( $\text{L}^i = \text{X}$  o Calcógeno) en cristales líquidos, en polímeros, y en superficies semiconductoras (soportes silíceos, ZnO, OG...).<sup>10,20,28,36-45</sup>

La funcionalización de clústeres de unidad  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  con determinados carboxilatos orgánicos ha proporcionado complejos clúster, tales como  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})_6$  y  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6$  entre otros, que son altamente fotoestables, emiten en la "ventana terapéutica" (500 – 900 nm) de tejidos biológicos, poseen un elevado rendimiento cuántico y reaccionan con el oxígeno para producir  $^1\text{O}_2$ .<sup>34,38</sup> Estas características los convierten en fotosensibilizadores útiles en fotocatalisis, en terapia fotodinámica (PTD) de tejidos tumorales y en la inactivación fotodinámica de microorganismos en el campo de la medicina. Sin embargo, las limitaciones de estos complejos en el campo biológico radica en que son insolubles en agua, o que tras disolverse en agua se hidrolizan formando productos insolubles que pueden reaccionar con el entorno fisiológico. Para evitar estos inconvenientes, los clústeres hexanucleares se encapsulan y se introducen dentro de matrices inertes tales como nanopartículas de sílice o polímeros.<sup>10,11,16,18,20,37,46-48</sup> Algunos de los materiales híbridos obtenidos han resultado prometedores o se han aplicado como fotosensibilizadores o en PTD, y se ha encontrado baja toxicidad de algunos de los clústeres  $\text{Mo}_6\text{L}_8^i$  inmovilizados en células humanas y de plantas.<sup>18,48</sup> Recientemente se ha descrito que el clúster  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})_6$  inmovilizado sobre un polímero actúa como fotosensibilizador en la generación de  $^1\text{O}_2$  con una actividad fotodinámica antimicrobiana contra infecciones bactericidas (fotoinactivación de *S. aureus*).<sup>39</sup> A pesar de la elevada eficiencia de los clústeres hexanucleares de Mo(II) en la generación de  $^1\text{O}_2$  en condiciones fotoquímicas, su aplicación en transformaciones catalíticas dirigidas por el  $^1\text{O}_2$  ha sido poco explorada.<sup>49-51</sup> Recientemente, el material híbrido producto de la inmovilización de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})_6$  en un polímero ha mostrado su eficiencia en fotooxigenaciones catalíticas de derivados de antraceno, naftaleno y ácido furoico con una elevada reciclabilidad.<sup>39</sup>

El uso de los nanoclústeres octaédricos de molibdeno (II) como fotosensibilizadores y su aplicación en fotocatalisis se presenta como una alternativa prometedora a los metales nobles. Sin embargo, la aplicación de estos materiales en transformaciones fotocatalíticas descrita hasta el momento se limita a unas pocas transformaciones de interés medioambiental,

como es la degradación de colorantes orgánicos tóxicos y la descomposición de CO<sub>2</sub>. En el 2013, Boukherroub *et al.* prepararon un nanocomposite formado por Na<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>(N<sub>3</sub>)<sup>a</sup><sub>6</sub>, nanopartículas de oro y OG y describieron su elevada actividad en la degradación de la rodamina B bajo irradiación UV-Visible.<sup>52</sup> Recientemente, los mismos autores han descrito la actividad de A<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>Br<sup>a</sup><sub>6</sub> (A = Cs o Bu<sub>4</sub>N) en la fotorreducción de CO<sub>2</sub> a metanol con irradiación de luz visible, con un rendimiento superior al descrito para otros complejos tales como renio (I)-bipiridina, complejos de rutenio (II) con ligandos carbonilo y polipiridina, trisbipiridina de cobalto (II), macrociclos de cobalto (III), ftalocianina de cobalto (II) o complejos de rutenio con fosfina.<sup>53</sup> En los dos casos descritos, el clúster no sólo actúa como fotosensibilizador sino también como catalizador del proceso fotocatalítico. Sin embargo, estos fotocatalizadores necesitan de una especie donante de electrones y no son reutilizables por lo que estos procesos catalíticos resultan caros económicamente. Recientemente, se ha descrito la inmovilización de A<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>Br<sup>a</sup><sub>6</sub> en la superficie del OG y la utilización del material híbrido resultante como fotocatalizador heterogéneo para la reducción de CO<sub>2</sub> a metanol y dimetilcarbonato.<sup>44,45</sup> En el primer caso, no sólo se consigue una reutilización del catalizador, sino que se establece una sinergia entre el complejo y el soporte que permite una mejor transferencia de electrones hacia el CO<sub>2</sub>.

El OG es un material laminar y fotoactivo que actúa como un semiconductor dependiendo de su composición química y de su habilidad de capturar y transportar carga. Presenta una banda prohibida o *bandgap* modulable en función de los grupos oxigenados de su estructura y se puede combinar con otros materiales, como por ejemplo semiconductores de tipo p para formar fotocatalizadores de tipo diodo, o actuar como sensibilizador para aplicaciones fotocatalíticas o fotovoltaicas.<sup>54-56</sup> Las propiedades semiconductoras del OG y de los materiales híbridos derivados del OG lo convierten en un buen candidato en la producción de H<sub>2</sub> como fuente de energía limpia y como una parte esencial del futuro de producción energética. En los últimos años, se ha investigado la actividad del OG y del OGr combinado con TiO<sub>2</sub> como catalizador de generación de hidrógeno a partir de agua bajo irradiación UV.<sup>57-61</sup> La combinación de ambos mejora la actividad catalítica del TiO<sub>2</sub>, de modo que los materiales gráfenicos actúan como sensibilizadores y como transportadores de carga evitando la rápida recombinación de electrones y huecos que se generan en el semiconductor (TiO<sub>2</sub>) durante el

proceso catalítico. El OG en combinación con otros fotocatalizadores tales como CdS o BiVO<sub>4</sub>, se ha aplicado en la descomposición del agua (*water splitting*) con luz visible o en celdas fotoelectroquímicas.<sup>62-64</sup>

El OG es un material laminar con defectos estructurales y grupos oxigenados en su estructura (grupos carboxilos e hidroxilos) que hacen del OG un soporte prometedor para la inmovilización de clústeres metálicos, nanopartículas o funcionalizaciones orgánicas, con un alto grado de dispersión y carga sobre su superficie. En 2012, García *et al.* describen un incremento en la producción catalítica de H<sub>2</sub> con el OG modificado con el complejo de rutenio (II) tris(2,2-bipiridilo) como fotosensibilizador frente al OG sin modificar, usando metanol como dador de electrones y bajo irradiación con luz visible.<sup>65</sup> Hasta el momento, no se han descrito materiales híbridos basados en metales del grupo 6 inmovilizados en OG con aplicaciones en la activación fotocatalítica del agua, aunque sí que se ha descrito esta activación utilizando otros materiales carbonosos como soporte. Jaramillo *et al.* han descrito la evolución de hidrógeno del clúster trinuclear de molibdeno (IV), [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup>, soportado en grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) en condiciones electroquímicas.<sup>66</sup>

El **objetivo** principal del presente capítulo es sintetizar materiales híbridos con complejos hexanucleares de molibdeno (II) inmovilizados en superficies de OG con el fin de obtener catalizadores de molibdeno estables, reciclables y eficaces en determinadas transformaciones fotocatalíticas. Concretamente, se abordará: (I) la inmovilización de los clústeres (TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub><sup>a</sup>, Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>Br<sub>6</sub><sup>a</sup>, (TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub><sup>a</sup> y Mo<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> en superficies de OG y (II) se estudiará la actividad catalítica de estos clústeres moleculares y de los nanohíbridos obtenidos en la generación de H<sub>2</sub> a partir del agua y en la fotooxigenación de moléculas sonda orgánicas.

## 6.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.2.1. Propiedades fotofísicas y redox de los clústeres de unidad $\{\text{Mo}_6\text{X}_8^i\}^{4+}$ ( $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

Los complejos con unidad clúster  $\{\text{Mo}_6\text{X}_8^i\}^{4+}$  ( $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) tienen propiedades fotofísicas y electroquímicas intrínsecas de la unidad hexametálica. Muestran una amplia ventana de absorción desde el UV hasta el visible y una ventana de emisión desde el rojo hasta el infrarrojo. Estas propiedades convierten a los complejos clúster  $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^a_6]$  ( $\text{L}^a =$  halógeno o otros ligandos orgánicos) en buenos candidatos como catalizadores en procesos de transferencia electrónica promovidos por radiación solar.<sup>44,52,53</sup> Además, los complejos  $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^a_6]$  son buenos generadores de oxígeno singulete y todavía son escasas sus aplicaciones en oxidaciones catalíticas promovidas por  $^1\text{O}_2$ .<sup>39</sup> Motivados por las perspectivas que ofrecen estos materiales en el campo de la fotocatalisis, se han preparado los compuestos  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}^a_6$ ,  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6$  y  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ , se han llevado a cabo estudios redox y espectroscópicos mediante UV-Vis y fluorescencia del clúster  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$  y se han comparado con las descritas para otros compuestos  $\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^a_6$ .<sup>26,67-69</sup>

El interés que conlleva utilizar sistemas eficientes que promuevan la activación de agua y la obtención de  $\text{H}_2$ , como fuente de energía limpia y como una alternativa a los combustibles fósiles, ha promovido en los últimos años el diseño y desarrollo de sistemas fotoactivos que aprovechen la luz solar.<sup>70-74</sup> Para evaluar la capacidad de los clústeres hexanucleares de molibdeno en la transferencia de electrones a los protones bajo excitación lumínica, se ha llevado a cabo el posicionamiento de los niveles energéticos de los orbitales moleculares frontera de uno de los complejos,  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$ , respecto al potencial de reducción  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (-4.44 eV) en el vacío.

El espectro UV-Vis del complejo molecular  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$  muestra una banda de absorción intensa centrada a 328 nm y un hombro a 400 nm (figura 6.3). La banda de absorción menos energética está relacionada con una transferencia de carga metal-metal (MMCT) asociado al complejo clúster en estado singulete fundamental ( $\text{S}_0$ ), de acuerdo con



los estudios teóricos realizados con complejos clúster  $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^a_6]$ .<sup>75,76</sup> El valor de la *bandgap* óptico ( $E_g$ ) u *onset* de la banda de absorción obtenido a partir de la representación de Tauc es de 2.96 eV (figura 6.3), lo que indica el carácter semiconductor de este complejo. Para determinar el posicionamiento energético del estado fundamental  $S_0$  y del estado singulete excitado ( $S_1$ ), se ha llevado a cabo un estudio mediante voltametría cíclica del complejo frente al electrodo de Ag/AgCl (KCl saturado). El complejo  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$  no muestra ningún proceso de reducción en la región catódica (de 0 a -1.2 V), pero si que se detecta una única onda de oxidación a 1.35 V (figura 6.3). Este proceso anódico es característico de otros complejos  $\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^a_6$ , que muestran potenciales de oxidación de entre 0.5 y 1.6 V respecto al electrodo de Ag/AgCl (KCl, saturado), y que se asigna a una oxidación monoelectrónica  $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^a_6]^{2-}/[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^a_6]^-$ .<sup>17</sup> El potencial *onset* de la onda de oxidación de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$  determina la energía necesaria para arrancar un electrón del estado fundamental del complejo, es decir, la energía de  $S_0$  (figura 6.3). Aplicando los factores de conversión pertinentes, el valor de la energía de  $S_0$  para  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$  se corresponde con -5.685 eV en el vacío.<sup>27</sup> Teniendo en cuenta los valores obtenidos de  $S_0$  y  $E_g$ , la energía de  $S_1$  calculada a partir de la ecuación 3 resulta en -2.685 eV.

$$E(S_1) = E(S_0) + E_g \quad (3)$$

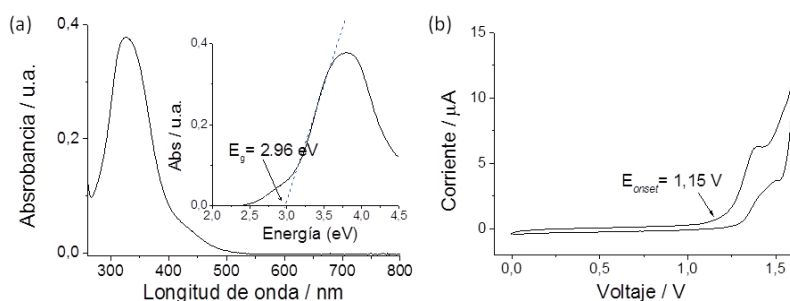


Figura 6.3. UV-Vis del complejo  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$  (a), adquirido en acetonitrilo y en el recuadro se muestra la representación de Tauc; voltagrama cíclico del  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$  y onset del potencial de oxidación adquirido en acetonitrilo (b).

El estado singulete excitado ( $S_1$ ) de los complejos clúster  $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^a_6]$  evoluciona hacia un estado triplete ( $T_1$ ) menos energético mediante un proceso de cruzamiento de sistemas muy eficiente.<sup>76</sup> Hemos calculado la energía de  $T_1$  (-3.635 eV) a partir de la energía  $E'_g$  determinada a partir del *onset* de la banda del espectro de emisión de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{F}^a_6$  en estado sólido (figura 6.4) y la energía de  $S_0$ , según la ecuación 4. El espectro de emisión de este compuesto muestra un máximo de emisión a 714 nm, que se encuentra en el rango de emisión de entre 550-950 nm descrito para otros complejos  $[\text{Mo}_6\text{X}^i_8\text{L}^a_6]$ .

$$E(T_1) = E(S_0) + E'_g \quad (4)$$

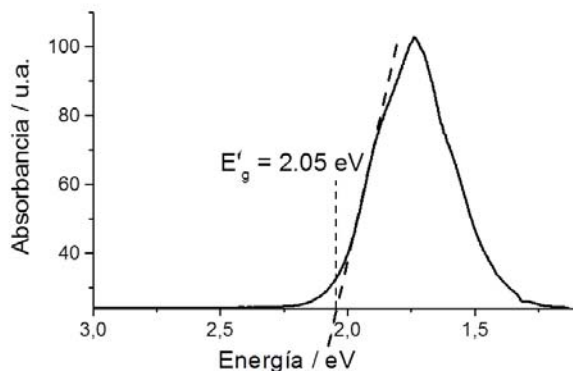


Figura 6.4. Espectro de emisión y representación de  $T_{auc}$  de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{F}^a_6$  en polvo.

La figura 6.5 representa que las energías de  $S_1$  y  $T_1$  son más elevadas que el potencial absoluto de reducción de  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , lo que sugiere que  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{F}^a_6$  puede promover la fotorreducción de los protones del agua a  $\text{H}_2$  (ecuación 5) y que dicho complejo puede actuar a la vez como fotosensibilizador y como agente de transferencia de electrones.



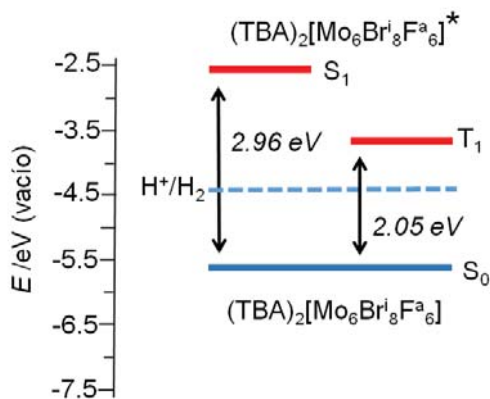


Figura 6.5. Diagrama de los estados fundamental y excitados de  $(TBA)_2Mo_6Br_8F_6$  frente al potencial de reducción  $H^+/H_2$ .

La lista de posibles candidatos a catalizadores de tipo  $Mo_6X_8L^a_6$  en procesos de generación de hidrógeno a partir de agua puede ampliarse según los ligandos que envuelven a la unidad hexametálica central. En general, las propiedades fotoactivas y redox de estos compuestos no varían enormemente respecto a las estudiadas para  $(TBA)_2Mo_6Br_8F_6$ . Concretamente, los espectros de UV-Vis de los complejos  $Cs_2Mo_6Br_8Br^a_6$ ,  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)^a_6$  y  $(TBA)_2Mo_6Cl_8Cl^a_6$  muestran máximos de absorbancia en la misma región del espectro que la observada para el clúster  $(TBA)_2Mo_6Br_8F_6$ . Según la literatura, el complejo  $Cs_2Mo_6Br_8Br^a_6$  muestra tres bandas de absorción a 300, 330 y 385 nm, el  $(TBA)_2Mo_6Cl_8Cl^a_6$  dos bandas a 320 y 350 nm y el  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)^a_6$  una banda a 349 nm y dos hombros a 293 y 400 nm en acetonitrilo.<sup>17,34</sup> Las ondas de oxidación características de  $(TBA)_2Mo_6Cl_8Cl^a_6$ ,  $Cs_2Mo_6Br_8Br^a_6$  y  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)^a_6$  se centran en 1.18, 0.97 y 0.57 V, respectivamente, frente al electrodo de Ag/AgCl (KCl sat) en acetonitrilo, y los máximos de emisión descritos para estos compuestos oscilan entre 700 y 760 nm.<sup>17,34</sup> Por lo tanto, estos materiales se proponen como buenos sensibilizadores y catalizadores en el proceso redox de generación de  $H_2$ .

La versatilidad que ofrecen los complejos clúster  $[\text{Mo}_6\text{X}_i\text{L}_6^a]$  en su inmovilización sobre sólidos orgánicos o inorgánicos es atractiva a la hora de obtener materiales híbridos con aplicaciones en catálisis heterogénea. El óxido de grafeno es un material con grupos oxigenados que resultan ser puntos de anclaje de metales, y es un material que tiene propiedades semiconductoras modulables en función de las funcionalidades de su superficie. Además, el OG es un material activo en la fotorreducción de agua a  $\text{H}_2$  solo o con fotosensibilizadores y se considera un buen candidato en procesos de disociación de agua en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ .<sup>57,65,77</sup> Si tenemos en cuenta el posicionamiento energético de  $\text{S}_1$  de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6^a$ , este complejo puede promover la inyección de electrones en la banda de conducción del óxido de grafeno, que se encuentra posicionado a  $-3.553$  eV respecto el vacío. Teniendo en cuenta que el OG presenta un máximo de absorción a  $275$  nm en agua, con una banda prohibida que oscila entre  $3.3$ - $4.3$  eV, y que el potencial de oxidación del agua  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  es de  $-5.32$  eV, el clúster  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6^a$  combinado con el OG podría promover la disociación del agua en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ . Recientemente, Jain y colaboradores han propuesto que el agua participa en la fotorreducción de  $\text{CO}_2$  a metanol catalizada por el nanocompuesto  $\text{A}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}_6^a\text{-OG}$  ( $\text{A} = \text{Cs}$  o  $\text{TBA}$ ), de modo que el agua es la especie que proporciona electrones y  $\text{O}_2$  al medio de reacción, tal como se ilustra en la figura 6.6.<sup>44</sup>

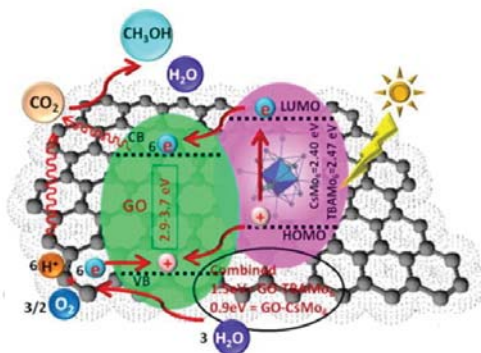


Figura 6.6. Mecanismo plausible de fotorreducción de  $\text{CO}_2$  a metanol catalizado por el nanocompuesto de  $\text{A}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}_6^a\text{-OG}$  ( $\text{A} = \text{Cs}$  o  $\text{TBA}$ ). Ilustración tomada de la referencia 44 con permiso de la editorial.

## 6.2.2. Propiedades catalíticas de los clústeres $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ( $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) en la fotorreducción de agua en $\text{H}_2$

Las propiedades de absorción y redox de los clústeres de unidad  $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$  ( $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}$  o  $\text{I}$ ) permiten que estos compuestos actúen como fotosensibilizadores y como agentes de transferencia de electrones. Estas características nos han motivado a investigar la actividad catalítica de los clústeres  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^{\text{a}}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}^{\text{a}}_6$ ,  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^{\text{a}}_6$  y  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$  en la producción de  $\text{H}_2$  a partir de agua, bajo irradiación UV-Vis y en presencia de una especie dadora de electrones o especie sacrificante. El esquema de la reacción catalítica se representa en la figura 6.7.

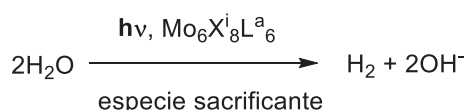


Figura 6.7. Esquema de la fotorreducción de agua a  $\text{H}_2$  catalizada por  $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^{\text{a}}_6]^{2-}$  y una especie sacrificante.

Los primeros ensayos se han dirigido a investigar las propiedades fotocatalíticas de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^{\text{a}}_6$  en la producción de  $\text{H}_2$  a partir del agua. Los ensayos se han llevado a cabo a partir de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^{\text{a}}_6$  como catalizador, agua MilliQ y la especie sacrificante en un reactor de cuarzo, con agitación continua, a 25 °C y en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Se ha utilizado una lámpara de xenón como fuente de irradiación UV-Vis y las muestras gaseosas se han analizado y cuantificado mediante cromatografía de gases con un conductor térmico (TCD). Se ha investigado la influencia de la especie sacrificante en el rendimiento de la reacción. Los agentes sacrificantes utilizados en los ensayos han sido metanol (30% v/v) y trietilamina (TEA 5% v/v). El estudio del rendimiento de la reacción de producción de  $\text{H}_2$  frente al tiempo con el uso de diferentes especies orgánicas dadoras de electrones, indica que la producción de hidrógeno depende de la especie dadora de electrones, tal como se muestra en la figura 6.8. A las 5 horas de irradiación en presencia de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^{\text{a}}_6$  y metanol se producen

pequeñas cantidades de  $H_2$  ( $30 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  de catalizador). Sin embargo, a las 5 horas de reacción y utilizando TEA como especie dadora de electrones se alcanza un rendimiento de producción de  $H_2$  de  $3205 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Esta cantidad es el triple que la que se obtiene en condiciones similares por el clúster octaédrico análogo de tántalo  $\text{Ta}_6\text{Br}_8\text{Br}^{\text{a}}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .<sup>78</sup> Después de 5 horas de irradiación, la producción de  $H_2$  prácticamente se detiene y alcanza un *plateau* hasta las 24 horas de reacción (figura 6.8). Cabe resaltar el incremento considerable (x 100) en la producción de hidrógeno cuando se emplea TEA en lugar de metanol como dador de electrones.

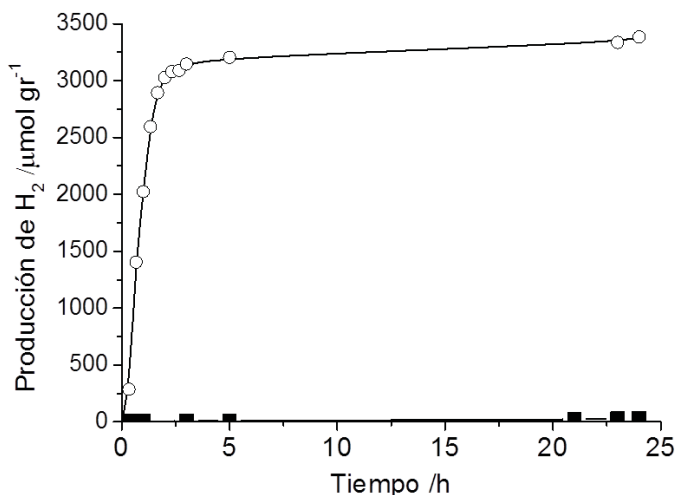


Figura 6.8. Generación de  $H_2$  catalizada por  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^{\text{a}}$  en solución acuosa en presencia de TEA (5% v/v, O) y en metanol (30% v/v, ■) bajo irradiación UV-Vis.

La caracterización de una muestra obtenida después de 5 horas de irradiación se ha llevado a cabo mediante MS-ESI y XPS. Mientras que el análisis de masas de la mezcla de reacción antes de la irradiación proporciona un espectro con un pico centrado a  $m/z$  664 que se asigna al complejo  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]^{2-}$ , tras 5 horas de irradiación, este pico desaparece y se observa un pico a  $m/z$  163 que se asigna a la especie  $[\text{MoO}_3(\text{OH})]^-$ . Este resultado sugiere la degradación del clúster precursor. Después de 5 horas de irradiación, aparece un sólido negro

en la disolución que se ha separado por filtración tras adicionar una mezcla (3:1) de etanol/diclorometano. Tanto el sólido como la disolución se han analizado mediante ICP y se reutilizan ambas fases en la reacción fotocatalítica con el objeto de comprobar su actividad. El análisis por ICP de la solución muestra que 0.126 mg de molibdeno proveniente del clúster precursor se han desprendido en la solución y los resultados catalíticos de la fase sólida y líquida muestran una actividad catalítica de tan solo 5 y 7  $\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2$ , respectivamente, en comparación con la actividad de  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]^{2-}$  que es de 3205  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , a las 5 horas de irradiación. Estos resultados provienen probablemente de las especies clúster de molibdeno residuales que quedan en ambas fases. Estos resultados catalíticos nos confirman la degradación del clúster precursor.

Se ha llevado a cabo un análisis mediante XPS del producto de partida  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  y del material sólido obtenido después de 5 horas de irradiación. El espectro de XPS de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  muestra cuatro regiones Mo3d, Br3d, F1s y N1s. El pico de Mo3d se deconvoluciona en dos picos con energías de enlace de 230.5 y 233.7 eV que se asignan a las componentes  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  respectivamente, del átomo de molibdeno con un estado de oxidación de +II. El pico Br3d aparece a una energía de enlace de 71.4 eV que se corresponde a los ligandos  $\mu_3$ -Br asociados a la unidad clúster hexametalica.<sup>79</sup> El pico de F1s muestra una energía de enlace de 686.0 eV que se asigna a la interacción Mo-F, y la señal de N1s aparece a 402.8 eV y es característica del contracción. En cambio, el espectro de XPS del sólido obtenido tras 5 horas de irradiación muestra especies oxidadas de Mo(V) y Mo(VI) con energías de enlace de 232.05 y 233.7 eV para la componente  $\text{Mo}3d_{5/2}$  y 235.2 y 237.2 eV para la componente  $\text{Mo}3d_{3/2}$ , respectivamente. Las señales Br3d y F1s apenas son detectables en el espectro del sólido recuperado, lo que sugiere la eliminación de los ligandos Br y F<sup>-</sup> del clúster  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  y apunta a la completa degradación del mismo. El cálculo de relaciones atómicas Mo/Br y Mo/F en el complejo antes y después de la irradiación, a partir de un análisis cuantitativo de los espectros (ver tabla 6.1), apoyan esta conclusión.

Tabla 6.1. Composición atómica determinada mediante análisis XPS de  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$  (entrada 1) antes de la reacción; (entrada 2) después de la reacción fotocatalítica.

| Entrada | Material               | Mo:Br:F     | Mo/Br | Mo/F | Br/F |
|---------|------------------------|-------------|-------|------|------|
| 1       | $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$ | 3.6:5.6:4.8 | 0.64  | 0.75 | 1.16 |
| 2       | $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$ | 8.2:1.1:1.3 | 7.46  | 6.31 | 0.85 |

Los resultados que se obtienen tanto por MS-ESI como por XPS acerca de la actividad fotocatalítica del clúster molecular en homogénea, nos sugieren que el clúster después de 5 horas de irradiación se ha degradado. Todo parece indicar que la degradación del clúster puede ser debida a la radiación UV-Vis o por la basicidad del medio. Para investigar estos resultados se han realizado dos ensayos. Un primer ensayo se ha llevado a cabo en ausencia de irradiación a partir de una disolución de  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$  en  $H_2O/TEA$  (5% v/v) y tras 5 horas de reacción, se analiza la muestra mediante MS-ESI. El resultado que se obtiene es que el clúster permanece intacto y no hay formación de especies intermedias ni degradación del clúster. Asimismo, tampoco se observa producción de gas. En un segundo ensayo se ha estudiado el efecto de la basicidad del medio durante la reacción. Según los estudios previos de Sheldon, los clústeres hexanucleares de Mo (II) coordinados a halógenos en soluciones calientes alcalinas (0.01-0.1N de NaOH) se descomponen en hidróxido de Mo (III).<sup>67</sup> Se ha llevado a cabo un estudio a partir de una disolución de  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$  en  $H_2O/TEA$  (5% v/v) bajo irradiación y variando el pH inicial de la reacción de 11.5 con la adición de una disolución tampón. Así, con un valor de pH de 12.7, el rendimiento de la producción de  $H_2$  disminuye de 3205 a 1635  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  tras 5 horas de irradiación, mientras que con un pH de 10.6, el rendimiento obtenido es de 1063  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Sorprendentemente, el rendimiento de producción de  $H_2$  disminuye a pH más ácido.

Las condiciones óptimas de activación fotoquímica de  $H_2O$  descritas anteriormente para  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$  se han aplicado a la misma transformación utilizando los clústeres  $Cs_2Mo_6Br_8Br^a_6$ ,  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)^a_6$  y  $Mo_6Cl_{12}$  como catalizadores. En estas condiciones de reacción, la producción de gas para estos materiales se detiene aproximadamente a partir de las 5 horas de irradiación (figura 6.9), al igual que ocurre con el complejo



$(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$ , lo que sugiere una degradación del clúster en las condiciones de reacción. Los resultados obtenidos de producción de  $H_2$  tras 5 horas de reacción en presencia de TEA (5% v/v) como especie dadora de electrones e irradiación UV-Vis se muestran en la tabla 6.2. El rendimiento de la reacción de  $Cs_2Mo_6Br_8Br^a_6$  (entrada 2) es similar al descrito para el catalizador  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$  (entrada 1), lo que parece indicar que la producción de  $H_2$  viene dominada por la unidad  $\{Mo_6Br_8\}^{4+}$ . La sustitución de átomos internos de bromo por iodo proporciona una baja actividad en las condiciones de reacción (entrada 3). Sin embargo, el catalizador sólido  $Mo_6Cl_{12}$  es el catalizador más activo (con pocas diferencias significativas respecto a los clústeres de unidad  $\{Mo_6Br_8\}^{4+}$ ), y su actividad se puede atribuir tentativamente a la formación de la especie  $Mo_6Cl_8(OH)_4(H_2O)_2$  que puede estar promovida por el medio básico en el seno de la reacción.<sup>68</sup> En todos los casos se han realizado ensayos de control en ausencia de catalizador, de sacrificante y de luz, y en todos los casos no se ha observado producción de gas. En el caso de  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$  se ha llevado a cabo un estudio *in operando* de la transformación catalítica mediante espectrometría de masas acoplado a un cuadrupolo (MS-Q) y no se ha detectado producción de  $O_2$ , lo que indica que la reacción de descomposición de agua en  $H_2$  y  $O_2$  en condiciones fotocatalíticas no ha tenido lugar.

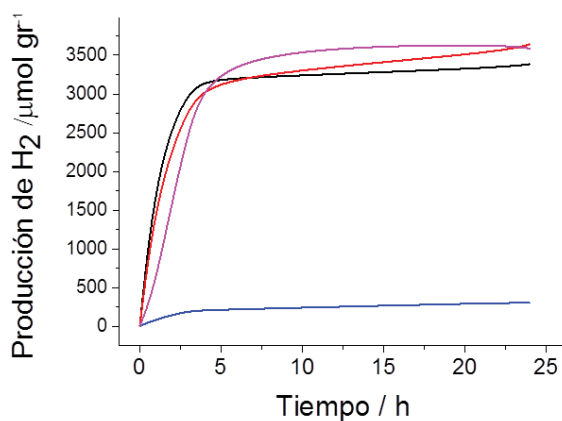
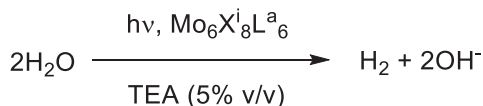


Figura 6.9. Generación de  $H_2$  catalizada por  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$  (línea negra),  $Cs_2Mo_6Br_8Br^a_6$  (línea roja),  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)^a_6$  (línea azul), y  $Mo_6Cl_{12}$  (línea rosa) en presencia de TEA (5% v/v) bajo irradiación UV-Vis.

Tabla 6.2 Producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> promovida por los complejos clúster [Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>L<sub>6</sub><sup>a</sup>] y el sólido Mo<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> en disolución acuosa.<sup>a</sup>



| Entrada | Catalizador   | μmol de H <sub>2</sub> ·g <sup>-1</sup> de catalizador |
|---------|---|--|
| 1       | (TBA) <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Br <sub>8</sub> F <sub>6</sub> <sup>a</sup>                    | 3205   |
| 2       | Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Br <sub>8</sub> Br <sub>6</sub> <sup>a</sup>                      | 3239   |
| 3       | (TBA) <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub> <sup>a</sup> | 217  |
| 4       | Mo <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub>  | 3590   |

<sup>a</sup> Producción de hidrógeno a las 5 horas de reacción. T = 25 °C; atmósfera de N<sub>2</sub>; irradiación UV-Vis. (lámpara de Xe Hamamatzu); 30 mg de catalizador; TEA (5% v/v); 15 mL de agua MilliQ.

### 6.2.3. Estudio cinético de la reacción de generación de H<sub>2</sub> catalizada por (TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub><sup>a</sup>

Con el fin de investigar las especies involucradas en la reacción fotocatalítica de producción de hidrógeno, se han llevado a cabo un estudio cinético y de caracterización de especies generadas *in situ* a partir de (TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub><sup>a</sup> y utilizando diversas metodologías. El procedimiento experimental y los resultados de estas investigaciones se detallan a continuación.

Se han llevado a cabo estudios cinéticos de la reacción producción de H<sub>2</sub> a partir del agua en presencia de (TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub><sup>a</sup> y TEA (5% v/v) mediante cromatografía de gases. La toma de datos a tiempos cortos de reacción ha facilitado esta tarea. Tal y como se puede apreciar en la gráfica insertada de la figura 6.10, a los 5 minutos de la reacción, se obtiene una velocidad de producción de gas baja (117 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>) y luego se observa que la velocidad de producción de hidrógeno rápidamente aumenta de forma lineal con el tiempo de la reacción, con una velocidad inicial de reacción de 3352 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. En un estudio reciente, se ha descrito que el complejo clúster trimetálico de Mo (IV) de fórmula

(TBA)[Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Br<sub>4</sub>{(CO<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>)bpy}Br] ((CO<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>)bpy = 4,4'-dimetildicarboxilato-2,2'-bipiridina) promueve foto- y electroquímicamente la reducción del H<sub>2</sub>O con una velocidad de generación de H<sub>2</sub> de 2 μmol·gr<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> cuando se suspende el complejo en agua o mezclas agua/acetona bajo irradiación visible.<sup>80</sup> El rápido aumento lineal de la velocidad de evolución de H<sub>2</sub> tras 5 min de irradiación UV-Vis y en presencia de TEA como especie dadora de electrones, sugiere la formación *in situ* de especies que son mucho más activas que el complejo inicial [Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Se trata de especies dinámicas activas que dependen de las condiciones de reacción. A continuación veremos el estudio, identificación y caracterización de dichas especies mediante técnicas espectrométricas y difracción de rayos X.

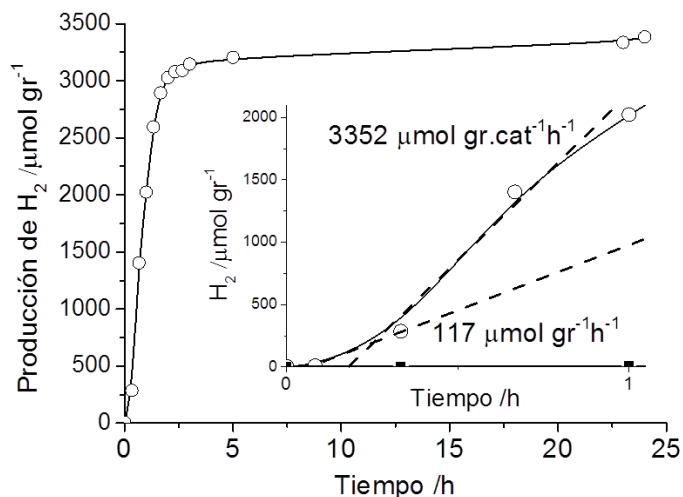


Figura 6.10. Generación de H<sub>2</sub> catalizada por (TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub> en solución acuosa en presencia de TEA (5% v/v, O) con irradiación UV-Vis. La imagen insertada muestra la velocidad de reacción a cortos tiempos de reacción en presencia de TEA.

La caracterización de las alícuotas tomadas a diferentes tiempos de reacción se ha llevado a cabo mediante las técnicas de MS-ESI, RMN de <sup>19</sup>F en disolución y estudios de luminiscencia. El análisis mediante MS-ESI de la mezcla de reacción antes de la irradiación

proporciona un espectro con un pico a  $m/z$  664 asociado a la especie  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]^{2-}$ . Transcurridos 5 minutos de irradiación el pico se desplaza a  $m/z$  663 (ver figura 6.11) y tras 10 minutos de irradiación aparece un nuevo pico a  $m/z$  661. Estos picos se asignan a las especies  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_5(\text{OH})]^{2-}$  y  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_3(\text{OH})_3]^{2-}$ , respectivamente. Transcurridos 30 minutos de irradiación, el espectro MS-ESI muestra un solo pico centrado a  $m/z$  659 que se asigna a la especie  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})_6]^{2-}$ , con una buena concordancia entre la distribución isotópica del pico experimental y el simulado (figura 6.12(a)). Esta asignación apunta a que los ligandos hidroxilo se encuentran en las posiciones apicales de la unidad  $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8^i\}^{4+}$ , tal como se representa en la figura 6.12 (b). El compuesto  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})_6]^{2-}$  ha sido previamente identificado únicamente mediante espectroscopia UV-Vis tras la adición de NaOH (0.01-0.1 N) a una suspensión de  $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$  en disolución acuosa.<sup>67</sup> Los resultados obtenidos mediante MS-ESI sugieren que conforme avanza la producción fotoquímica de  $\text{H}_2$ , se generan *in situ* especies intermedias de unidad  $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8^i\}^{4+}$  con parcial o total sustitución de los ligandos fluorido en posición apical por los hidroxilos presentes en el medio. Estos resultados sugieren que estas especies intermedias son más activas que el clúster original y las responsables del aumento en la producción fotoquímica de  $\text{H}_2$ .

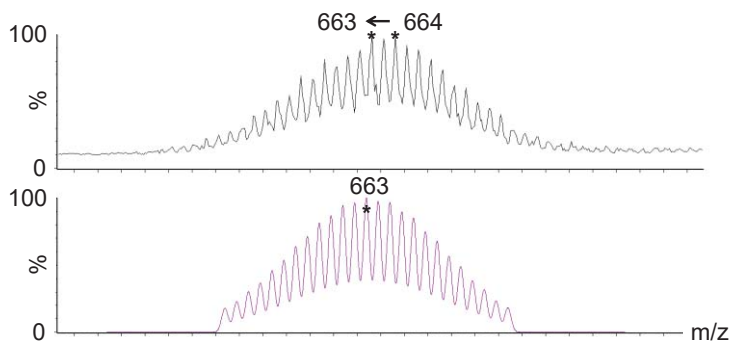


Figura 6.11. Pico experimental (arriba) y calculado (abajo) del espectro de masas adquirido en  $\text{CH}_3\text{CN}$  a  $U_c = 20\text{V}$  y que en el pico experimental se identifican los iones  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_5(\text{OH})]^{2-}$  ( $m/z$  663) y  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]^{2-}$  ( $m/z$  664).

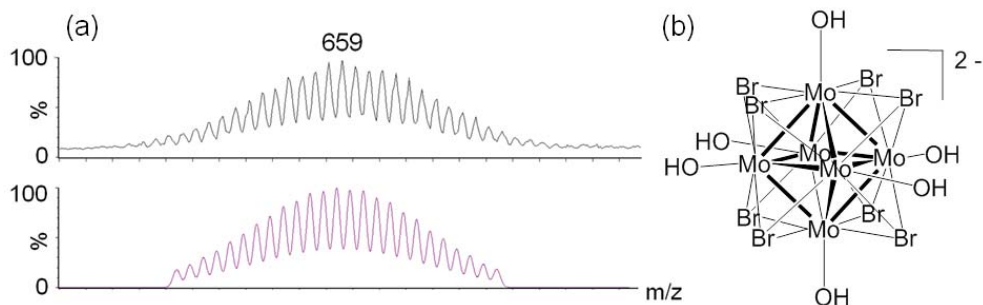


Figura 6.12. Pico experimental (arriba) y calculado (abajo) del espectro de masas adquirido en  $\text{CH}_3\text{CN}$  a  $U_c = 20 \text{ V}$  (a); representación esquemática del clúster of  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})_6]^{2-}$  (b).

La presencia de especies intermedias en el seno de la reacción catalítica se ha investigado mediante un seguimiento *in situ* mediante RMN de  $^{19}\text{F}$ . En primer lugar, el complejo  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  se ha disuelto en  $\text{D}_2\text{O}/\text{TEA}$  en un tubo de RMN cerrado en atmósfera de nitrógeno. El espectro adquirido muestra un único singulete a  $-189 \text{ ppm}$  y que integra los seis átomos de flúor del clúster que son equivalentes en disolución.<sup>42</sup> Tras 5 minutos de irradiación, la señal característica de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  desaparece y aparece un singulete centrado a  $-122 \text{ ppm}$  que se asigna a la formación de TBAF en  $\text{D}_2\text{O}/\text{TEA}$  junto con nueve singuletes localizados entre  $-216$  y  $-235 \text{ ppm}$ , y que se muestran en la figura 6.13. Estas nuevas señales apoyan la formación de las especies  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_x(\text{OH})_{6-x}]^{2-}$  ( $1 \leq x \leq 5$ ) en solución, y nos sugieren la sustitución de los ligandos  $\text{F}^-$  de la unidad  $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$  por los ligandos  $\text{OH}^-$  que se sitúan en posiciones ecuatoriales o axiales del clúster. Esta sustitución es estadística, es decir, que el intercambio de ligandos tiene lugar en varias posiciones a la vez. Después de 30 minutos de irradiación, el espectro de RMN muestra una única señal a  $-122 \text{ ppm}$ , lo que implica la ausencia de ligandos  $\text{F}^-$ , resultado que nos reafirma la formación de la especie  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})_6]^{2-}$  identificada anteriormente mediante MS-ESI.

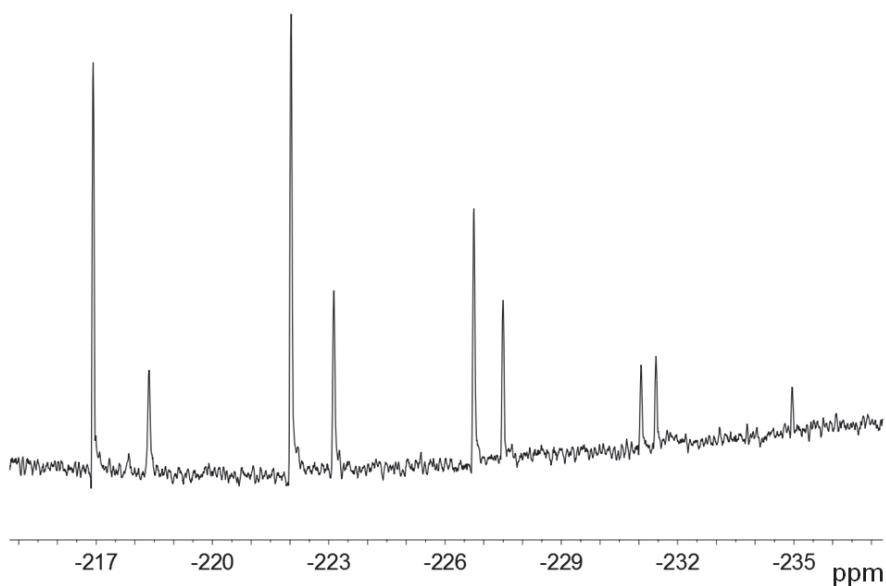


Figura 6.13. Región del espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6^{\text{a}}$  en  $\text{D}_2\text{O}/\text{TEA}$  (5% v/v) tras 5 minutos de irradiación UV-Vis.

Los resultados anteriores muestran que hay una evidencia clara de la generación *in situ* de nuevas especies activas, cuya formación puede atribuirse al efecto de la luz y de la basicidad del medio a lo largo de la reacción. Con el fin de investigar las propiedades ópticas de absorción y emisión de estas nuevas especies, se ha llevado a cabo una monitorización de la reacción mediante espectroscopias de absorción y de emisión.

El espectro de emisión se ha adquirido tras irradiar la mezcla  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6^{\text{a}}$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEA}$  (5% v/v), contenida en una cubeta sellada en atmósfera de  $\text{N}_2$ , a la longitud de onda de excitación de 350 nm, con una potencia de la lámpara de 75 W. El seguimiento de la reacción con el tiempo muestra que el comportamiento luminiscente de la muestra varía de forma significativa a lo largo de la reacción. Se observa un desplazamiento de la banda de emisión desde 670 nm a tiempo cero hacia a 685 nm transcurridos 40 minutos de irradiación (figura 6.14). Además, el aumento de la intensidad relativa de emisión que se observa después

de 40 min de irradiación sugiere un rendimiento cuántico elevado para la(s) especie(s) luminiscente(s) generadas en el seno de la disolución. Cabe señalar que la banda de emisión característica de  $(TBA)_2[Mo_6Br^i_8F^a_6]$  en disolución está centrada en 670 nm, y difiere del espectro de emisión en estado sólido (dentro del error de medida), el cual presenta una banda centrada a 714 nm. En vista de estos resultados, se sugiere la presencia de una o varias especies clúster solvatadas que resultan ser luminiscentes en mezclas  $H_2O/TEA$ . La identificación mediante MS-ESI de la muestra en disolución tras 40 minutos de irradiación en el espectrofotómetro proporciona un espectro donde aparecen dos picos a  $m/z$  1310 y 1571, que se asignan a las especies  $[Mo_6Br^i_8F^a_5]^-$  y  $[Mo_6Br^i_8F^a_6(TEA)]^-$ , respectivamente. Estas especies representan menos de un 10% de intensidad relativa respecto al pico base.

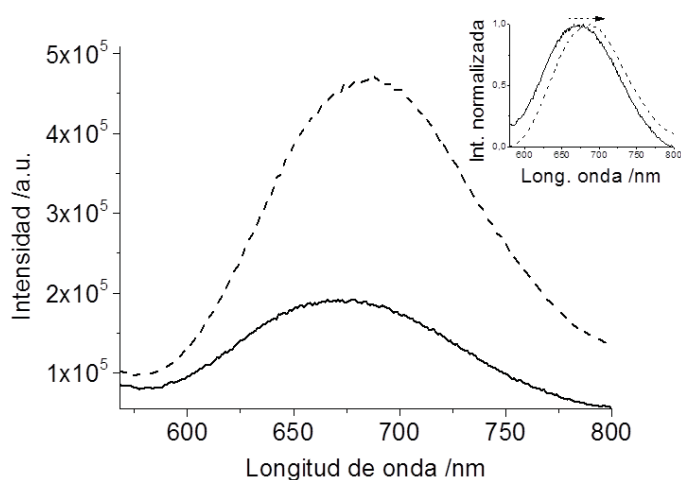


Figura 6.14. Espectro de emisión de  $(TBA)_2Mo_6Br^i_8F^a_6$  en  $H_2O/TEA$  (5% v/v) adquirido a  $t = 0$  (línea continua) y  $t = 40$  min (línea discontinua) bajo excitación a 350 nm.

Uno de los ensayos catalíticos con  $(TBA)_2Mo_6Br^i_8F^a_6$  ha consistido en detener la irradiación tras 5 minutos de reacción, extraer la mezcla del reactor de cuarzo y dejarla al aire. Al cabo de cuatro días, aparecen flotando sobre una disolución transparente de  $H_2O/TEA$  unos cristales cúbicos de color amarillo (figura 6.15 (a)) que son estables al aire.

Estos cristales se han caracterizado mediante espectroscopia de absorción y de emisión, Raman, XPS, SEM-EDX y mediante difracción de rayos X en monocristal. Para llevar a cabo las medidas espectrofotométricas, se han depositado los cristales entre dos portamuestras de cuarzo. El espectro de absorción de los cristales muestra absorción entre 200 y 600 nm, sin un máximo detectable (figura 6.15 (b)), posiblemente debido al error de la técnica de medida.

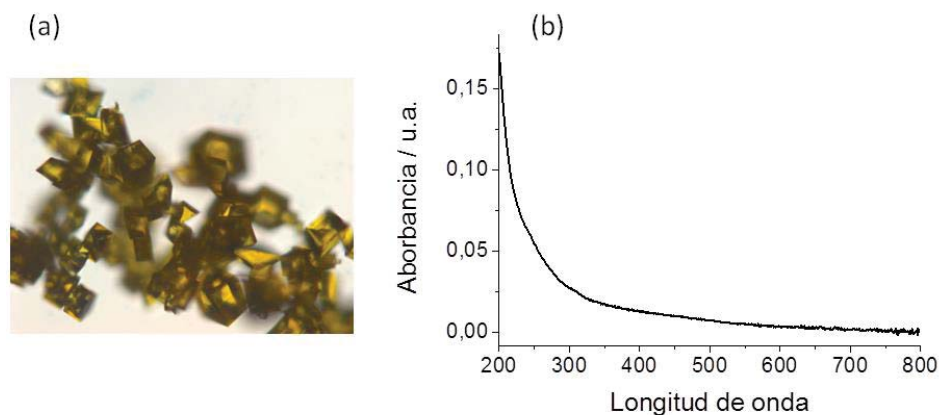


Figura 6.15. Fotografía tomada en microscopio Leica DM4000B de los cristales aislados (a) y su espectro de absorción (b).

Con el fin de investigar las propiedades de luminiscencia de los cristales obtenidos, se han adquirido los espectros de emisión a diferentes longitudes de onda de excitación desde 390-430 nm (figura 6.16 (b)). Se observa una banda máxima de emisión centrada a 670 nm, lo que nos confirma que estos cristales son luminiscentes, tal como se aprecia en la figura 6.16 (a), y que muestra una emisión característica de los clústeres octaédricos de molibdeno (II).<sup>17</sup> Además, este máximo de emisión se encuentra desplazado respecto al máximo de emisión de  $(TBA)_2Mo_6Br_8F_6$  en estado sólido (714 nm), lo que sugiere que han cristalizado nuevas especies clúster.



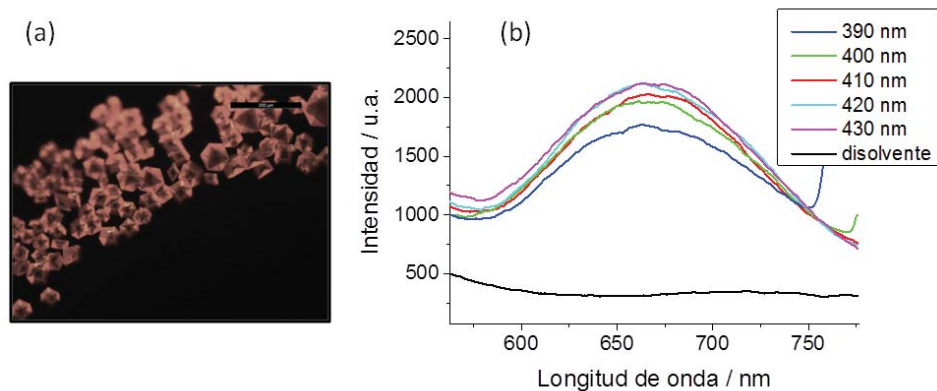


Figura 6.16. Luminiscencia de los cristales aislados adquirida bajo irradiación de 540 nm en microscopio Leica DM4000B. (a); espectro de emisión de los cristales aislados adquirido con diferentes longitudes de onda de excitación (b).

Estos cristales se han caracterizado mediante Raman, XPS y mediante técnicas espectroscópicas de SEM-EDX. El espectro Raman de esta nueva especie cristalina muestra las bandas características de la unidad  $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$  a desplazamientos Raman de 145, 170, 202, 287 y 339  $\text{cm}^{-1}$  (figura 6.17) que se asignan a las vibraciones Mo-Br<sup>i</sup> y Mo-Mo, y una banda a 221  $\text{cm}^{-1}$  que se asocia a la vibración Mo-O y que se atribuye a la coordinación de los OH<sup>-</sup> del medio a la unidad clúster.<sup>81</sup>

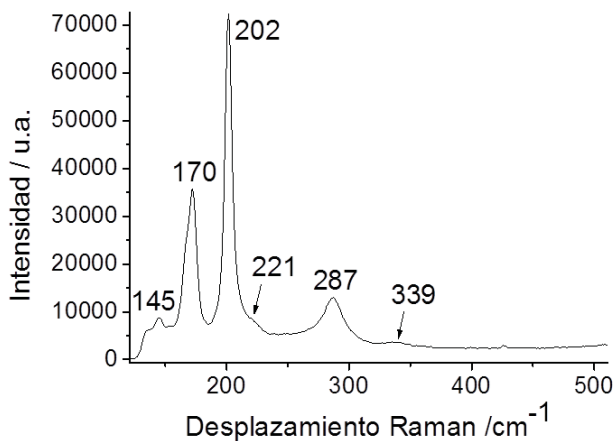


Figura 6.17. Región Raman de los cristales aislados medidos a 785 nm. Las bandas identificadas son características de la unidad  $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$ .

El espectro de XPS de los cristales proporciona las dos regiones Mo3d y Br3d, al igual que el espectro de XPS del complejo  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  precursor, lo que confirma la presencia de la unidad  $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$  y la ausencia de fluoruros en los cristales. En la región Mo3d del espectro (figura 6.18), el pico Mo3d<sub>3/2</sub> aparece ligeramente desplazado en sólo 0.2 eV respecto el mismo pico registrado para  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ , lo que confirma la integridad de la unidad clúster. Para determinar la composición de estos cristales, se ha utilizado microscopia SEM-EDX. Los resultados obtenidos confirman la presencia del núcleo del clúster  $\text{Mo}_6\text{Br}_8$  y la ausencia de fluoruros y nitrógeno en los cristales.<sup>27</sup>

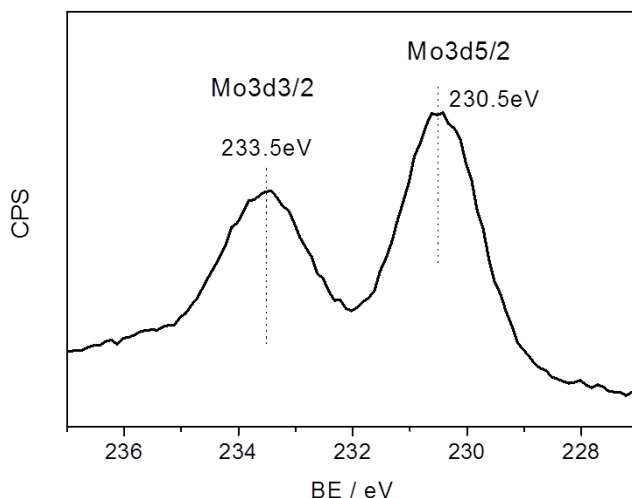


Figura 6.18. Región Mo3d del espectro de XPS de los cristales aislados.

La resolución de la estructura cristalina de los cristales obtenidos mediante difracción de rayos X en monocristal nos ha permitido conocer la naturaleza del clúster de fórmula  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8^{\text{i}}(\text{OH})_6^{\text{a}} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  que ha cristalizado en el grupo espacial trigonal R-3m. En la figura 6.19 se representa la estructura del complejo clúster  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8^{\text{i}}(\text{OH})_6^{\text{a}}]^{2-}$ . Mediante esta técnica se confirma que la sustitución de ligandos  $\text{F}^-$  por los ligandos  $\text{OH}^-$  ha tenido lugar de forma cuantitativa y que ha dado lugar a una especie clúster solvatada. En la literatura se encuentran descritos únicamente dos compuestos en los que la unidad  $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8^{\text{i}}\}^{4+}$  está enlazada a  $\text{H}_2\text{O}$  y/o  $\text{OH}^-$ , se trata de las especies  $\text{Mo}_6\text{Br}_8^{\text{i}}(\text{OH})_4^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mo}_6\text{Br}_8^{\text{i}}\text{Br}_4^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})_2$ .<sup>67</sup> Según fuentes bibliográficas se conoce que la estructura del compuesto  $\text{Mo}_6\text{Br}_8^{\text{i}}(\text{OH})_4^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  es isoestructural a la especie  $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{\text{i}}(\text{OH})_4^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . La distancia del enlace Mo-O es de  $(2.102(3) \text{ \AA})$  en  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8^{\text{i}}(\text{OH})_6^{\text{a}} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  concuerda con la presencia de grupos hidroxilos. Esta distancia es más corta que la distancia Mo-O que se encuentra en los compuestos  $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{\text{i}}(\text{OH})_4^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $2.28 \text{ \AA}$ ) ( $2.19(2) \text{ \AA}$ ) y  $\text{Mo}_6\text{Br}_8^{\text{i}}\text{Br}_4^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})_2$ .<sup>82</sup> La distancia O-O de los dos grupos hidroxilo de dos clústeres adyacentes es de  $2.614(5) \text{ \AA}$ , y es más corta

que el valor de 2.79 (2) Å que la que se observa en los compuestos de  $\text{Re}_6\text{S}_i^i(\text{OH})^a_2\text{L}^a_4$  ( $\text{L}^a = 4,4'$ -bipiridina o 4-aminopiridina).<sup>83</sup>

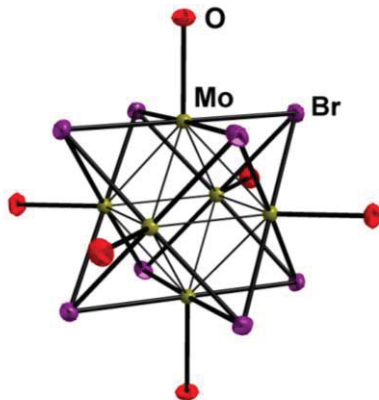


Figura 6.19. Representación gráfica de la estructura de  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})^a_6]^{2-}$  (elipsoides al 50 % de probabilidad; los átomos de hidrógeno no están incluidos).

La especie cristalina identificada como  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})^a_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  es insoluble en agua, metanol DMSO, DMF, etanol, acetonitrilo, diclorometano y en soluciones de  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEA}$  (5% v/v). Todos los intentos de obtener  $(\text{A})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})^a_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{H}_3\text{O}$  o TBA) como un material soluble han sido infructuosos. Se ha sintetizado  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})^a_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  en el laboratorio mediante dos métodos distintos: por hidrólisis del clúster  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$  en agua y por tratamiento del clúster  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$  en medio básico acuoso a 60 °C. A pesar de sus problemas de solubilidad se ha probado su actividad catalítica en medio acuoso/TEA (5% v/v) con irradiación UV-Vis a 25 °C y en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Desde tiempo cero tiene lugar una solubilización parcial del clúster, probablemente debido a la ruptura de los enlaces de hidrógeno en el material. Tras 5 horas de irradiación, se obtiene una actividad catalítica de 4298  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$  de  $\text{H}_2$ , lo que indica que la actividad catalítica del complejo  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})^a_6]^{2-}$  es mayor que la del precursor  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6]^{2-}$  (3205  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$  de  $\text{H}_2$ ). De nuevo se confirma la naturaleza de la especie clúster activa. Esta especie resulta no ser estable al cabo de 5 horas de reacción, de modo que se observa la aparición de un sólido negro asociado a la degradación del complejo clúster.

### 6.2.4. Inmovilización de clústeres de unidad $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ( $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) en superficies de OGD

La modificación del entorno de coordinación de los complejos clúster  $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^a_6]$  implica los ligandos que se sitúan en las posiciones apicales son más lábiles que los ligandos internos, y en consecuencia, más fácilmente reemplazables. Esta reactividad se ha observado en los clústeres  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$  y  $[\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{Br}^a_6]^{2-}$ , que reaccionan de forma selectiva con haluros de ácido o sales inorgánicas u orgánicas en disolventes próticos.<sup>22,25,69,84</sup> Concretamente, en el caso del complejo  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{F}^a_6$ , intercambia los fluoruros apicales por carboxilatos funcionalizados en presencia del ácido conjugado.<sup>28</sup> Los grupos hidroxilo y carboxilo presentes en el OG se plantean como puntos de anclaje potenciales para los clústeres de unidad  $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ . Con la finalidad de obtener catalizadores heterogéneos fácilmente recuperables después de la actividad catalítica y de aumentar la estabilidad del clúster evitando la degradación del mismo, nos hemos propuesto investigar la inmovilización coordinativa de estos clústeres hexanucleares de Mo (II) sobre los grupos oxigenados anclados en la superficie del OG.

En este capítulo se describe la inmovilización de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{F}^a_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{Br}^a_6$  y  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$  sobre la superficie de **OGD**. La reacción de inmovilización se plantea de forma esquemática en la figura 6.20, donde se representa la reacción de sustitución de un ligando apical del complejo  $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^a_6]$  por los grupos alcoxo y/o carboxilato, para proporcionar el material híbrido resultante. Para facilitar la identificación de los materiales híbridos resultantes de la reacción de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{F}^a_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{Br}^a_6$  y  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$  con **OGD**, estos se han etiquetado como  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{F}^a_6@OG$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{Br}^a_6@OG$  y  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}@OG$ , respectivamente.

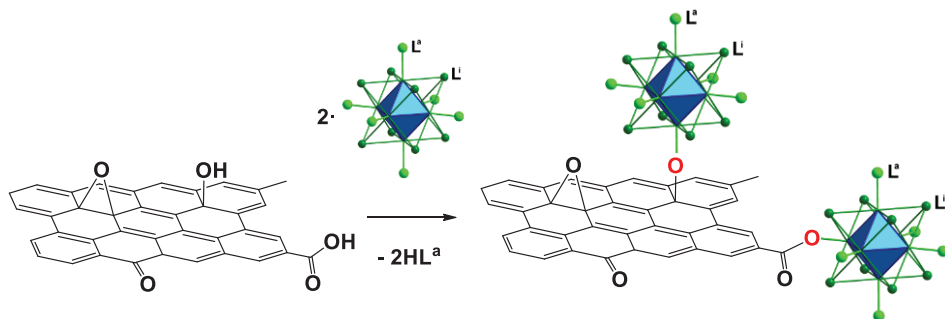


Figura 6.20. Esquema de síntesis de los materiales híbridos  $\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6@OG$  a partir de los clústeres  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}^a_6$  o  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$  y  $OGD$ .

El procedimiento de síntesis general se ha abordado en dos etapas: una primera etapa, se ha dispersado el **OGD** en THF seco con ultrasonidos durante 1 hora. En una segunda etapa, se ha añadido un exceso del clúster de molibdeno (x 3 en peso respecto al contenido de grupos carboxilo del **OGD**) en estado sólido ( $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$ ) o previamente disuelto en etanol ( $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ ) o en acetonitrilo ( $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}^a_6$ ) y se mantiene la dispersión con agitación constante a 60 °C, durante 16 horas y en atmósfera de  $\text{N}_2$ . La optimización de la inmovilización del clúster  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$  llevada a cabo a partir del clúster previamente disuelto en etanol o en ausencia de luz (para evitar la posible fotodegradación del clúster) no ha proporcionado mejora alguna en la cantidad de clúster inmovilizado.

Las propiedades texturales y estructurales de los nanohíbridos se han caracterizado mediante AE, FRX, DRX, XPS y espectrometría de UV-Vis, IR, Raman, RMN de  $^{19}\text{F}$  y HRTEM. La presencia de molibdeno en los materiales y su cuantificación se ha determinado mediante FRX. El material  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6@OG$  contiene la mayor carga de molibdeno (7 % en peso) en comparación con  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}^a_6@OG$  y  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}@OG$ , que contienen un 3 y 2%, respectivamente. Cabe señalar que la cantidad de molibdeno contenido en  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}^a_6@OG$  supera el descrito por Jain y colaboradores (1%), quienes obtuvieron este nanomaterial mediante un procedimiento de síntesis alternativo, en el cual dispersan OG y  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}^a_6$  en una mezcla de agua y etanol durante 48 horas a temperatura ambiente.<sup>45</sup>

Los resultados de análisis elemental indican un contenido de nitrógeno (0.7 %) para el material  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@\text{OG}$  que se asocia con la presencia de las dos unidades del contraión TBA presentes en el clúster. El contenido en carbono en todos los materiales híbridos es de un 40-50 %, resultado que nos indica que el **OGD** no se reduce a grafeno.

La caracterización de los materiales híbridos sintetizados mediante DRX proporciona los difractogramas que se ilustran en la figura 6.21. Los materiales  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{OG}$  y  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}@\text{OG}$  muestran un único pico a  $2\theta = 11.5^\circ$ , con una distancia interlamilar de 7.5 Å que se corresponde con el plano (001) del **OGD**. Este pico se encuentra ligeramente desplazado en el caso de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@\text{OG}$  ( $2\theta = 10.5^\circ$ , que se corresponde con un espaciado interlamilar de 8.3 Å), lo que sugiere un ligero hinchamiento de las láminas de **OGD** debido a la inclusión de moléculas de THF, utilizado como disolvente en la reacción de in-movilización, entre las láminas de **OGD**. Este fenómeno se ha observado en OG que contienen otros disolventes orgánicos polares.<sup>85</sup>

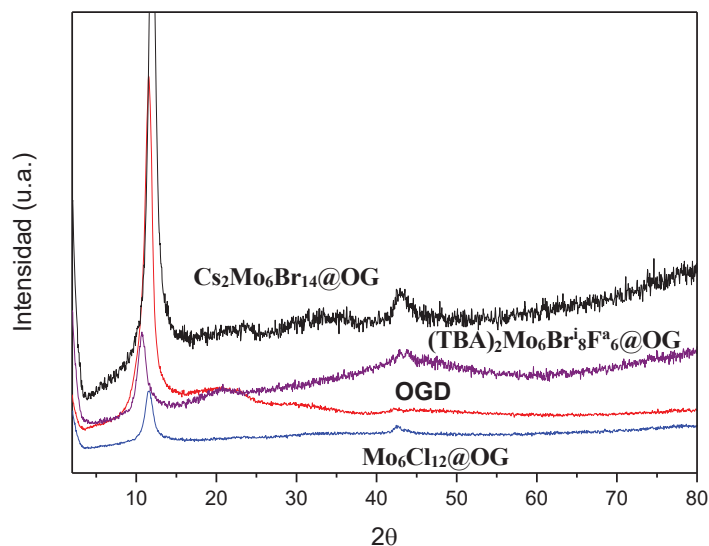


Figura 6.21. Difractogramas del **OGD** y de los diferentes materiales híbridos sintetizados.

Los espectros de UV-Vis adquiridos en agua muestran bandas con un ligero desplazamiento batocrómico (2-22 nm) de las bandas características del **OGD** de menor energía (tabla 6.3). El ligero desplazamiento de estas bandas se atribuye a la inmovilización del complejo en el **OGD**. En el caso de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@OG$  se detectan bandas de absorción desplazadas respecto a las del **OGD** y una nueva absorción a 368 nm (figura 6.22), que aparece desplazada respecto al máximo de absorción del complejo  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  (328 nm, en acetonitrilo), y que se asocia al complejo anclado en el **OGD**.

Tabla 6.3. Bandas características del espectro de UV-Vis de los nanomateriales  $\text{Mo}_6\text{L}^i_8\text{L}^a_6@OG$  y **OGD** dispersados en agua MilliQ.

| Entrada | Material  | Máximos de absorción (nm)    |
|---------|---|------------------------------|
| 1       | $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@OG$ | 251 (sh), 310 (sh), 368 (sh) |
| 2       | $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}_6@OG$   | 232 (b), 305 (sh)            |
| 3       | $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}@OG$                      | 233 (b), 302 (sh)            |
| 4       | <b>OGD</b>  | 229 (b), 300 (sh)            |

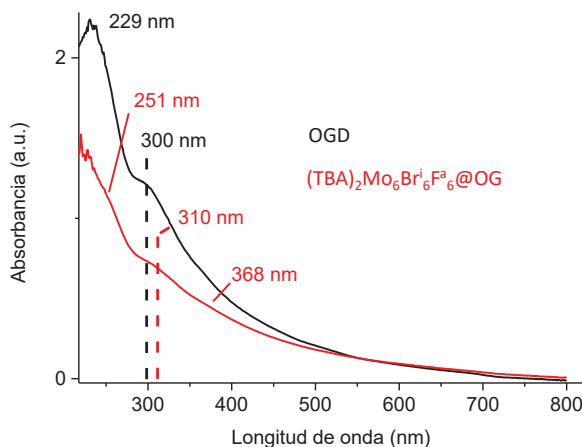


Figura 6.22. Espectros de UV-Vis de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@OG$  y **OGD** adquiridos en agua.



La caracterización espectroscópica mediante FTIR y Raman de los materiales obtenidos proporcionan una valiosa información sobre el tipo de inmovilización que tiene lugar y sobre la integridad del clúster hexametálico. La espectroscopia de FTIR proporciona las bandas de vibración por encima de  $400\text{ cm}^{-1}$ , que se corresponde con el límite de detección del equipo disponible en el ITQ. En cambio, la técnica de Raman proporciona información sobre las vibraciones Mo-Mo y Mo-ligando de los clústeres hexanucleares de Mo(II) con desplazamientos Raman que se encuentran entre  $150$  y  $450\text{ cm}^{-1}$ .<sup>25,81</sup> A continuación se describe detalladamente la caracterización mediante FTIR y Raman de cada uno de los materiales sintetizados.

El espectro infrarrojo del material  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{F}^a_6@OG$  muestra diferencias si se compara con el FTIR del **OGD** precursor, como se puede apreciar en la figura 6.23. Después de la inmovilización, se observan cambios significativos en la región de los hidroxilos en torno a  $900$ - $1200\text{ cm}^{-1}$ . En el **OGD** se observa a  $1384\text{ cm}^{-1}$  la banda asignada a la vibración *bending* C-OH de los alcoholes terciarios y a  $1224\text{ cm}^{-1}$  la banda que se asignan a la vibración *stretching* C-OH de los grupos fenólicos, en cambio tras la inmovilización del clúster en esta zona aparecen dos bandas nuevas a  $977$  y a  $1110\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a las vibraciones Mo(O-C) que se forman. Los grupos metal-alcoxo se generan a partir de la sustitución de los ligandos halógeno del clúster por los grupos hidroxilo del **OGD**. Estas bandas pueden atribuirse a la vibración Mo(O-C) resultante de la sustitución de los halógenos en posiciones apicales por grupos alcoxo, o también a la vibración Mo(O-C)<sup>i</sup> obtenida por metátesis de los halógenos en posiciones internas. Esta asignación se corresponde con las vibraciones Mo(O-C) descritas en la literatura para los complejos  $\text{Na}_2\text{Mo}_6\text{Cl}^i_8(\text{OMe})^a_6$  ( $1047\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Na}_2\text{Mo}_6(\text{OMe})^i_8(\text{OMe})^a_6$  ( $1047$  y *ca.*  $1065\text{ cm}^{-1}$ ) y  $(\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_5)_2\text{Mo}_6\text{X}^i_8(\text{OMe})^a_6$  ( $X^i = \text{Cl}^i$ ,  $1048\text{ cm}^{-1}$ ;  $X^i = \text{Br}$ ,  $1044\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>69,79</sup> En el espectro (figura 6.23) aparecen tres bandas nuevas de intensidad media a  $1560$ ,  $1479$  y  $1456\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a los modos de vibración *bending* del C-H del TBA.

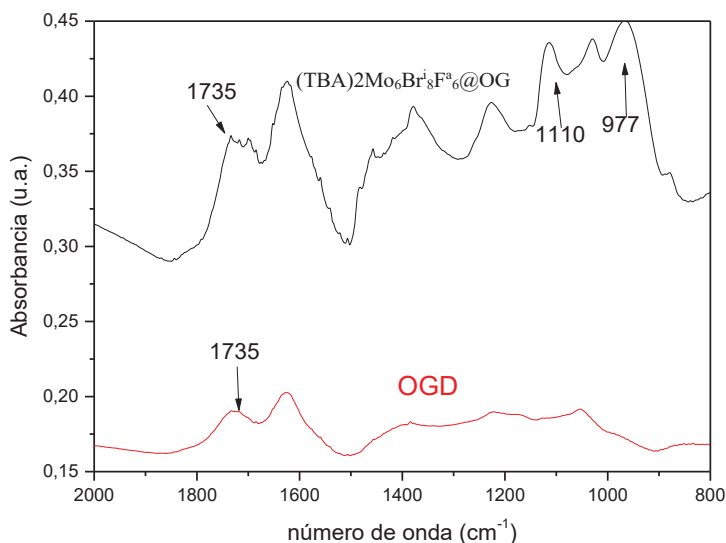


Figura 6.23. Espectros FTIR de los materiales **OGD** y de  $(TBA)_2Mo_6Br_8F_6@OG$ .

El resto de bandas asignadas del espectro aparece inalterado con respecto al **OGD** precursor, se mantiene la banda asignada al grupo epóxido o éter en el **OGD** a  $1040\text{ cm}^{-1}$ , al igual que la banda a  $1624\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración de las moléculas de agua adsorbidas en el **OGD** o al  $Csp^2$  en el **OGD**. Las vibraciones *stretching*  $C=O$  de los grupos carbonilos ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) y carboxílicos ( $1650\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ ) del **OGD** no se ven afectadas en presencia del clúster. Este resultado contrasta con las observaciones de Molard y Cordier con  $(TBA)_2Mo_6Br_8(RCOO)_6$  ( $R =$  sustituyente aromático funcionalizado), quienes describen un desplazamiento de las vibraciones de las señales  $C=O$  carboxílicas tras la coordinación del carboxilato al molibdeno.<sup>28</sup>

El espectro Raman del material híbrido  $(TBA)_2Mo_6Br_8F_6@OG$  muestra las bandas a  $150, 176, 209$  y  $284\text{ cm}^{-1}$  que se corresponden con las vibraciones molibdeno-halógeno del clúster molecular  $(TBA)_2Mo_6Br_8F_6$  (figura 6.24, (a) y (b)).<sup>86,25,81</sup> Estas bandas permanecen inalteradas o ligeramente desplazadas tras la inmovilización del clúster de molibdeno.

Aparecen en el espectro tres bandas nuevas a 240, 334 y 310  $\text{cm}^{-1}$ . La banda a 240  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a la vibración Mo-O del nuevo enlace que puede atribuirse a la coordinación del ligando alcóxido en posiciones apicales o incluso posiciones internas de la unidad clúster. Esta asignación se realiza por analogía a la vibración Mo-O descrita para los compuestos  $\text{Na}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OMe})_6$  (229 y 255  $\text{cm}^{-1}$ ) y  $\text{Na}_2\text{Mo}_6(\text{OMe})_8(\text{OMe})_6$  (222, 241, 257 y 292  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>81</sup> Se observan otras bandas a 334 y 370  $\text{cm}^{-1}$  que se asignan a las vibraciones Mo-Mo y/o Mo-Br del clúster, respectivamente. Estas bandas son características de los clústeres  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{X}_6^i\text{L}_8$  ( $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OMe}$ ;  $\text{L}^a = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OMe}$ ), lo que sugiere que la unidad clúster hexanuclear permanece intacta tras la reacción de inmovilización.<sup>81,25</sup> En la región a más alta frecuencia de vibración aparecen las bandas características del **OGD** a 1356 y 1600  $\text{cm}^{-1}$ , que se asignan a la banda D y G, respectivamente (figura 6.24 (c)). La presencia de estas señales indica que se mantiene la naturaleza del **OGD** en el material híbrido sintetizado.

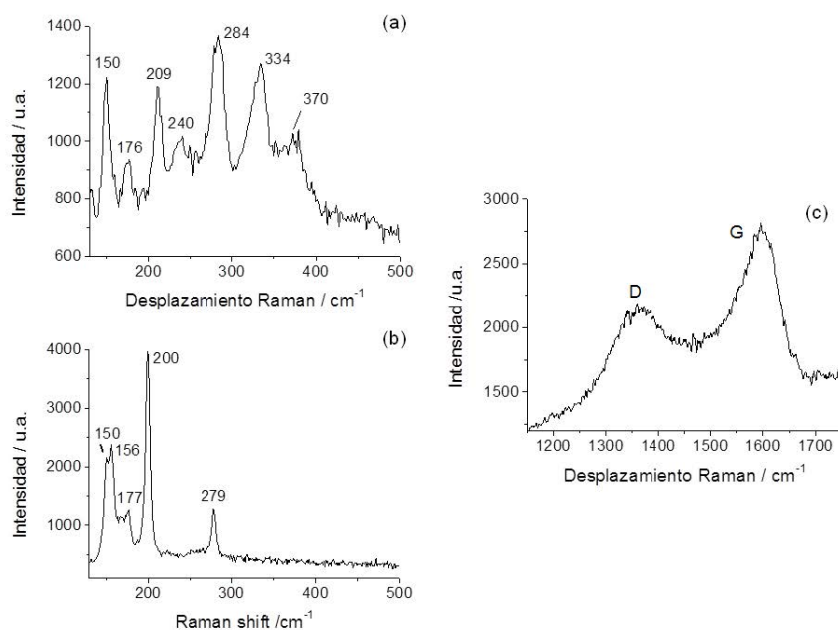


Figura 6.24. Bandas del espectro Raman de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@OG$  medido a 514 nm (a); espectro Raman del clúster molecular  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  medido a 785 nm (b); bandas D y G del espectro Raman de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@OG$  medido a 514 nm (c).

En grandes rasgos, los espectros FTIR y Raman de los materiales  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}^{\text{a}}_6@\text{OG}$  y  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}@\text{OG}$  no muestran grandes diferencias con respecto a los descritos para  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^{\text{a}}_x@\text{OG}$ . El espectro FTIR de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}^{\text{a}}_6@\text{OG}$  (figura 6.25) muestra las bandas características del **OGD** precursor con excepción de la aparición de una banda intensa a  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Al igual que en el caso anterior, esta vibración se asigna a las vibraciones Mo(O-C) asociadas al clúster tras la reacción de sustitución de los halógenos coordinados al clúster por ligandos alcoxo provenientes del **OGD**. Las bandas asociadas a las vibraciones de los grupos carboxílicos del **OGD** permanecen inalteradas, por lo que se sugiere que el clúster  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}^{\text{a}}_6$  se encuentra inmovilizado a la superficie del **OGD** sólo por los grupos hidroxilo. Los estudios recientes de Jain y col. basados en análisis de XPS sugieren que la inmovilización de  $\text{A}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}^{\text{a}}_6$  ( $\text{A} = \text{Cs}$  o  $\text{TBA}$ ) en el OG es entre los bromuros del clúster en posición apical y los grupos oxigenados del OG sin especificar a través de qué grupo funcional oxigenado (carboxilo o hidroxilos) se da la coordinación.<sup>45,44</sup>

El espectro FTIR de  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}@\text{OG}$  (figura 6.25) muestra dos bandas nuevas a  $1166$  y  $964\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a las vibraciones Mo(O-C) del clúster y no se observan diferencias del resto de bandas con respecto a las del **OGD** precursor. En este caso, y teniendo en cuenta los antecedentes de reactividad de  $\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}^{\text{a-a}}_{4/2}\text{Cl}^{\text{a}}_2$  con grupos ácidos, se presume que la reacción de  $\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}^{\text{a-a}}_{4/2}\text{Cl}^{\text{a}}_2$  con el **OGD** tiene lugar con los grupos hidroxilo del **OGD** mediante escisión o rotura de los puentes  $\text{Cl}^{\text{a-a}}$  y coordinación de la unidad clúster a los grupos alcoxo para dar lugar al material híbrido  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}@\text{OG}$  y  $\text{HCl}$ .<sup>67,84</sup>

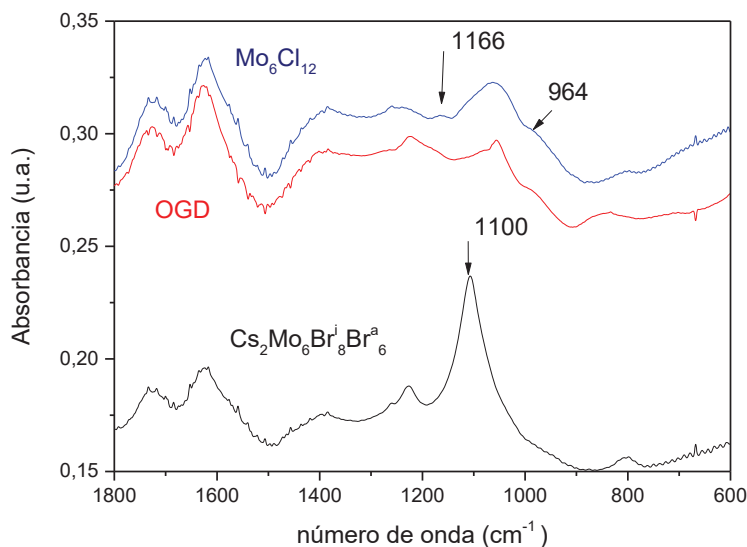


Figura 6.25. Espectros FTIR de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{Br}^a_6@OG$ ,  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}@OG$  y  $OGD$ .

El espectro de Raman de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{Br}^a_6@OG$  no muestra bandas características de la unidad clúster en ninguno de los barridos de la muestra, posiblemente debido al bajo contenido de molibdeno en el material híbrido. En el caso del espectro Raman de  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}@OG$ , se observan bandas, aunque poco resueltas, a 173, 233 y 259  $\text{cm}^{-1}$  características de la unidad  $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$  y/o  $\{\text{Mo}_6(\text{OMe})_8\}^{4+}$ .<sup>81</sup> En ambos casos se aprecian las bandas D (1350  $\text{cm}^{-1}$ ) y G (1600  $\text{cm}^{-1}$ ) características del OG.

Dado que la mayor cantidad de molibdeno presente en el material grafénico se concentra en el material  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{F}^a_6@OG$ , y con el fin de profundizar en el tipo de inmovilización que tiene lugar, se lleva a cabo una caracterización más exhaustiva de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{F}^a_6@OG$  mediante las técnicas de XPS, RMN de  $^{19}\text{F}$ , HRTEM y EDX.

El XPS del material híbrido  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@OG$  muestra una señal del pico de Mo3d que se deconvoluciona en dos componentes Mo3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub> a 230.5 y 233.7 eV, respectivamente (ver figura 6.26). Estas energías de enlace (BE) se corresponden con las observadas en el XPS del complejo molecular precursor,  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ , lo que indica que el estado de oxidación de molibdeno (II) no cambia y que la unidad central  $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$  permanece inalterada tras la reacción de inmovilización. El pico Br3d a 71.4 eV aparece tanto en el XPS del material híbrido como en el del complejo precursor. Este pico se asigna a los ligandos  $\mu_3$ -Br coordinados a la unidad hexametálica y su energía de enlace es característica de la unidad  $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$  con ligandos alcoxio terminales o puente.<sup>79</sup> La intensidad de la señal del fluoruro en el material híbrido sintetizado disminuye mucho con respecto al clúster molecular. La cuantificación del XPS nos permite estudiar la variación en las relaciones atómicas Mo/Br, Mo/F, Br/F, antes y después de la inmovilización del clúster (se pueden consultar en las entradas 1 de las tablas 6.1 y 6.4 de la sección siguiente). La mayor variación se centra fundamentalmente en un aumento de la relación Mo/F antes (0.75) y después (3.00) de la inmovilización, que se atribuye a la sustitución parcial de los ligandos fluoruro terminales del clúster  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ . Sin embargo, la relación atómica Mo/Br prácticamente no varía antes y después de la inmovilización (0.64 y 0.78, respectivamente), lo que apunta a que la unidad  $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$  permanece intacta. Se investigan las regiones del C1s y O1s en el XPS del **OGD** para ver los grupos funcionales del **OGD** implicados en la inmovilización del clúster  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ . En la región del O1s, la componente a 531.1 eV asignada a los grupos hidroxilo en el **OGD** precursor disminuye en intensidad después de la inmovilización del clúster de unidad clúster  $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$ , mientras que la componente a 533.6 eV asignada a los grupos carboxílicos del **OGD** permanece inalterada después de la inmovilización del clúster. Se obtienen resultados similares en la región del C1s, en la cual la componente a 287.9 eV asignada a los grupos carboxílicos permanece inalterada después de la inmovilización del clúster, mientras que aparece un cambio en la componente a 285.8 eV asignada a los grupos hidroxilo del **OGD** que se superpone a la señal a 285.5 eV del pico C1s asignado al contraíon TBA.

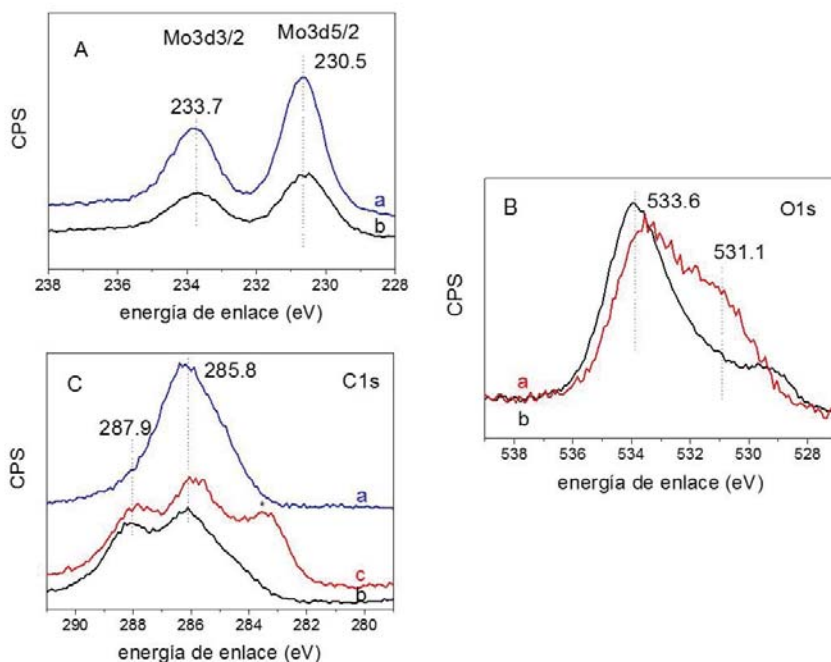


Figura 6.26. Espectro XPS de: (a) región Mo3d región de  $(TBA)_2Mo_6Br_8F_6$  (línea azul) y  $(TBA)_2Mo_6Br_8F_6@OG$  (línea negra); (b) región O1s región **OGD** (línea roja) y  $(TBA)_2Mo_6Br_8F_6@OG$  (línea negra); (c) región C1s  $(TBA)_2Mo_6Br_8F_6$  (línea azul),  $(TBA)_2Mo_6Br_8F_6@OG$  (línea negra), y **OGD** (línea roja). (\*) C1s del portamuestra.

Con la finalidad de ver la distribución de las unidades clúster  $\{Mo_6Br_8\}^{4+}$  inmobilizadas sobre las láminas de **OGD**, el material  $(TBA)_2Mo_6Br_8F_6@OG$  se ha caracterizado mediante microscopía electrónica. Las imágenes HRTEM (figura 6.27) muestran las láminas de **OGD** y señales oscuras debidas a la presencia de átomos pesados que se encuentran distribuidas a lo largo de todas las láminas, que indican agregados de tamaño grande (10-20 nm) y que se atribuyen a la presencia de clústeres hexanucleares de molibdeno inmobilizados sobre su superficie. Los análisis EDX (figura 6.28) confirman la presencia de molibdeno, bromo y flúor. El porcentaje atómico obtenido se corresponde con Mo (1.40), de Br (1.12) y

de F (0.61) y ratifican la presencia de Mo y Br en el material híbrido. Al igual que se observa a partir de los resultados de XPS, la cantidad de flúor es muy baja respecto al resto de componentes, lo que nos sugiere que los aniones fluoruro han sido sustituidos en el complejo después de la inmovilización.

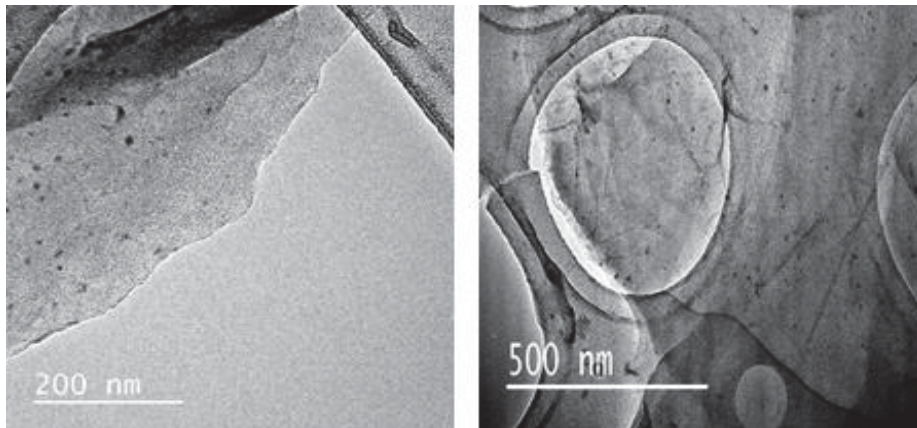


Figura 6.27. Micrografías TEM de alta resolución medidas con 200 KV donde se aprecian los clústeres hexanucleares soportados en las láminas de OGD en el material  $(TBA)_2Mo_6Br^i_8F^a_6@OG$ .

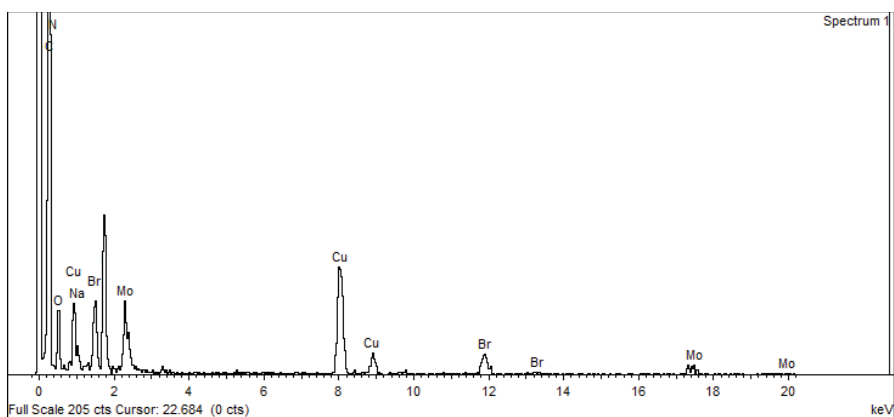


Figura 6.28. Análisis EDX del material  $(TBA)_2Mo_6Br^i_8F^a_6@OG$



El análisis de RMN-MAS de  $^{19}\text{F}$  del material  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@\text{OG}$  no muestra ninguna de las señales características de los átomos de flúor coordinados al clúster. De hecho, la caracterización de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{F}_8$  mediante la misma técnica proporciona desplazamientos químicos a -175, -190 y -196 ppm, que se corresponden a los tres sitios cristalográficos de la estructura.<sup>42</sup> Tampoco se ha detectado la formación del pico característico del HF esperado como producto de reacción, y que ha podido eliminarse tras los sucesivos lavados. No obstante, sí que se observa una señal a -126 ppm que se atribuye a la presencia de TBAF en la muestra.

Los resultados obtenidos mediante XPS, microscopía y RMN-MAS confirman que la inmovilización de la unidad clúster  $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$  tiene lugar de forma coordinativa mediante la sustitución de los ligandos fluoruro en posición apical del complejo  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{F}_8$  por los grupos hidroxilo del **OGD**, para dar lugar al material  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@\text{OG}$  y HF. Cabe señalar que esta reacción de metátesis de ligandos fluoruro tiene lugar preferentemente con los grupos hidroxilo frente a los carboxilos de la superficie de **OGD**. Llegados a este punto, se considera que  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@\text{OG}$  es el material idóneo para llevar a cabo estudios catalíticos de activación de agua. En la siguiente sección se detallarán los estudios catalíticos de producción de  $\text{H}_2$  llevados a cabo con  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@\text{OG}$  como catalizador en condiciones fotoquímicas.

### 6.2.5. Propiedades fotocatalíticas del nanocompuesto $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@\text{OG}$ en la generación de $\text{H}_2$ a partir de agua

El estudio de activación fotocatalítica del agua con irradiación UV-Vis se ha llevado a cabo con el catalizador  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@\text{OG}$  y en las mismas condiciones de presión y temperatura que las descritas para el complejo cluster  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ . Se han utilizado dos especies sacrificantes: metanol (30% v/v) y TEA (5% v/v). En la figura 6.29 se representa la evolución de hidrógeno ( $\mu\text{mol}\cdot\text{gramo de catalizador}^{-1}$ ) frente al tiempo y frente al sacrificante utilizado. Como se puede observar, el rendimiento de la reacción depende de la naturaleza de

la especie donante de electrones. Por una parte, en presencia de TEA y tras 5 horas de irradiación se obtienen pequeñas cantidades de  $H_2$  ( $7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ), momento donde alcanza un *plateau* hasta 24 horas de reacción. Incluso si la reacción tiene lugar con un exceso de TEA (30% v/v), se produce menos  $H_2$  ( $5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ), al contrario de lo que ocurre en condiciones homogéneas. Probablemente, la presencia de TEA afecte a la naturaleza del material híbrido en las condiciones de reacción y, en consecuencia, este material proporcione resultados catalíticos negativos.<sup>87</sup> Por lo tanto, el uso de TEA se descarta para sucesivos ensayos catalíticos. Por otra parte, si se emplea un exceso de metanol (30% v/v) el rendimiento de la reacción aumenta hasta  $31 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  después de 5 horas de irradiación (figura 6.29). Este rendimiento mejora si se lleva a cabo la reacción en condiciones diluidas ( $48 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  con 15 mg de catalizador, figura 6.29), posiblemente debido a la mayor dispersión del material en el mismo volumen de reacción. En ambos casos, los rendimientos son similares o ligeramente superiores al que se alcanza con el clúster molecular con metanol en condiciones homogéneas ( $30 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Sin embargo, si se compara la velocidad inicial de la reacción del material híbrido  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@OG$  ( $14 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) con la que se alcanza con el clúster molecular  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  y TEA como especie sacrificante ( $3352 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ), la velocidad de producción del catalizador heterogéneo es mucho más baja que la calculada con el clúster sin inmovilizar, pero comparable con la que se obtiene cuando se utiliza como catalizador el material  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{+2}/OG$  (bipy = tris(2,2'-bipyridyl)), el cual presenta una velocidad inicial de producción de  $H_2$  de  $35 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  con irradiación de luz solar en metanol (20%).<sup>65</sup> La cantidad de  $H_2$  producida cuando se utiliza el **OGD** como catalizador y con metanol (30% v/v, figura 6.29) como especie dadora de electrones, es de  $5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  y permanece constante durante las 24 horas de reacción. La cantidad de  $H_2$  producida por el **OGD** es mucho menor que la producida después de inmovilizar el clúster sobre el **OGD**. La disminución de actividad también se refleja en los *turnover frequency* (TOF) calculados con respecto al molibdeno atómico para  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@OG$  y  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ , que corresponden con  $5\cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  y  $3\cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. En todos los casos se han realizado ensayos de control en ausencia de catalizador, de sacrificante y de luz y no se ha observado producción de gas. El hecho de que la reacción catalítica en ausencia de sacrificante no tenga lugar implica que el

agua no actúa como dador de electrones en el proceso catalítico y, por lo tanto, no tiene lugar la oxidación del agua.

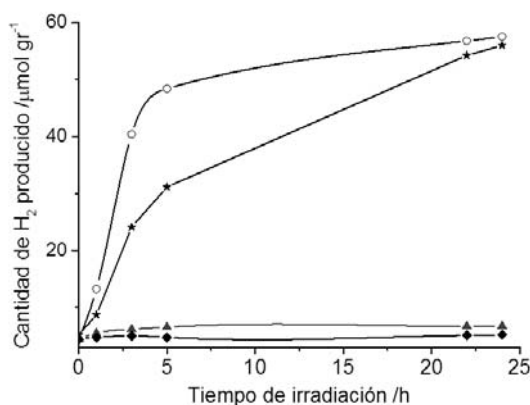


Figura 6.29. Generación de H<sub>2</sub> durante el experimento fotocatalítico con (TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sup>a</sup><sub>6</sub>@OG (15 mg, O) o con OGD (◆) y metanol (30% v/v); con (TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sup>a</sup><sub>6</sub>@OG (30 mg, ★) y metanol (30% v/v); con OGD (◆) and metanol (30% v/v); con (TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sup>a</sup><sub>6</sub>@OG y TEA (5% v/v) (▲), bajo irradiación UV-Vis.

Con el fin de comparar la actividad catalítica del clúster de molibdeno (II) soportado en OGD con respecto a otros soportes fotoactivos, se ha llevado a cabo la preparación del material híbrido (TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sup>a</sup><sub>6</sub>@TiO<sub>2</sub> a partir de (TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sup>a</sup><sub>6</sub> y TiO<sub>2</sub> (aer-oxide@TiO<sub>2</sub> P25, Degussa) mediante anclaje coordinativo de la unidad {Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>}<sup>4+</sup> sobre los grupos -OH de la superficie del óxido. El procedimiento de síntesis general se ha llevado a cabo en dos etapas al igual que el descrito anteriormente para la síntesis con el OGD: En primer lugar, se dispersa el TiO<sub>2</sub> en THF seco con ultrasonidos durante 1 hora. En segundo lugar, se añade el clúster de molibdeno en estado sólido (TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sup>a</sup><sub>6</sub> y se mantiene la dispersión con agitación constante a 60 °C, durante 16 horas y en atmósfera de N<sub>2</sub>. Se obtiene

el nanocompuesto  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@\text{TiO}_2$  que presenta un 3% de Mo en peso determinado mediante FRX. Se ha probado la actividad catalítica del nanocompuesto  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@\text{TiO}_2$  en la producción de  $\text{H}_2$  a partir de agua en las mismas condiciones que las descritas para  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@\text{OG}$  (figura 6.30). La actividad catalítica de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@\text{TiO}_2$  es claramente superior a la descrita para  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@\text{OG}$ , con una producción de gas de  $1138 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  frente a  $48 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  obtenida para el nanomaterial grafénico. Sorprendentemente, la actividad del material híbrido  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@\text{TiO}_2$  no decae a partir de 5 horas de reacción, para llegar a alcanzar  $3428 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  tras 24 horas de reacción. La actividad catalítica del material híbrido supera la obtenida en presencia de  $\text{TiO}_2$  en todos los tiempos de reacción (figura 6.30), siendo la producción de gas obtenida tras 24 horas de reacción de  $2587 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Estos resultados son indicativos de que la actividad catalítica del óxido de titanio se ve incrementada en presencia del clúster y sin pérdida de actividad con el tiempo.

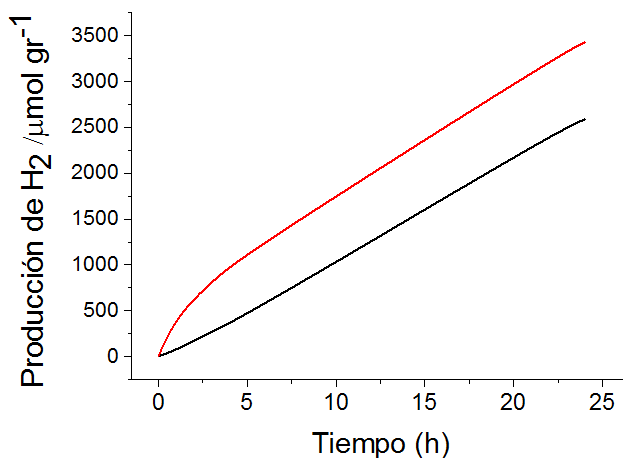


Figura 6.30. Generación de  $\text{H}_2$  durante el experimento fotocatalítico en presencia de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@\text{TiO}_2$  (línea roja) o  $\text{TiO}_2$  en una disolución acuosa de metanol (30% v/v)

Con el fin de investigar si ha habido descomposición o desprendimiento del clúster soportado en **OGD** en condiciones fotoquímicas, se decide recuperar el catalizador  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a\text{@OG}$  tras 5 horas de irradiación y analizarlo mediante XPS. Los resultados del análisis muestran una pequeña oxidación del Mo (aproximadamente un 18%) con energías de enlace (BE) de 234.0 y 236.5 eV (figura 6.31). Las relaciones atómicas Mo/Br calculadas para el material heterogéneo antes y después de la irradiación (entradas 3 y 4 de la tabla 6.1) apenas varían, resultado que nos sugiere la buena estabilidad del clúster inmobilizado en el OG en las condiciones de reacción. Estos resultados difieren de los análisis XPS del catalizador recuperado tras 5 horas de irradiación en condiciones homogéneas (entradas 1 y 2, tabla 6.4), que muestran una completa degradación del clúster tras la reacción fotocatalítica (figura 6.31). Las regiones C1s y O1s del espectro de XPS de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a\text{@OG}$  se mantiene después de 5 horas de irradiación. Se hacen 2 reúsos del catalizador heterogéneo y de la fase líquida y se obtienen resultados que confirman la estabilidad del material y la inalterabilidad de las propiedades catalíticas con el uso.

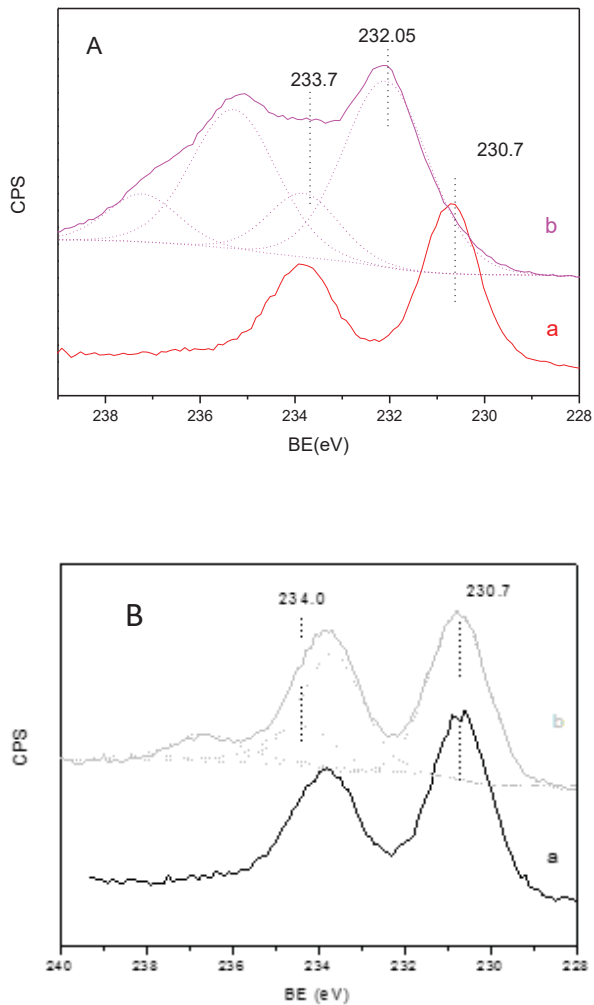


Figura 6.31. (A) Región Mo3d del espectro de XPS de  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$  (a) antes y (b) después de la reacción catalítica; (B) Región Mo3d del espectro de XPS de  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6@OG$  (a) antes y (b) después de la reacción catalítica.

Tabla 6.4. Composición química determinada por análisis de XPS del material híbrido  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6@OG$  (entrada 1) antes de la reacción; (entrada 2) después de la reacción fotocatalítica.

| Entrada | Material                  | Mo: Br: F      | Mo/Br | Mo/F     | Br/F     |
|---------|---------------------------|----------------|-------|----------|----------|
| 1       | $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6@OG$ | 2.1: 2.66: 0.7 | 0.78  | 3.00     | 3.80     |
| 2       | $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6@OG$ | 1.9: 2.3: 0.0  | 0.83  | $\infty$ | $\infty$ |

Con el fin de investigar los resultados catalíticos obtenidos con el nanocompuesto  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6@OG$ , se hacen estudios voltamétricos del material híbrido y del **OGD** frente al potencial del electrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) en el rango de medida desde 0 a 1.6 V y de 1.6 a -1.2 V. El voltagrama del **OGD** (figura 6.32) muestra una onda de reducción desde -0.45 a -1.2 V que se atribuye a la reducción de los grupos oxigenados del material. En la zona anódica del voltagrama de  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6@OG$  (figura 6.32) se observa una onda nueva a 1.00 V que se asigna al potencial de oxidación de la unidad  $\{Mo_6Br_8\}^{4+}$  (el potencial redox del complejo  $(TBA)_2Mo_6Br_8Br^a_6$  aparece a 0.97 V frente al mismo electrodo de referencia en acetona).<sup>17</sup> El valor del potencial de oxidación del clúster inmovilizado y las medidas de absorción UV-Vis previamente descritas para el complejo molecular apoyan la hipótesis de que el material híbrido puede reducir al agua bajo excitación con luz UV-Vis. Sin embargo, se observa un desplazamiento anódico del *onset* del potencial de reducción del **OGD** a -0.45 V hacia -0.12 V en el material híbrido, que sugiere un aumento de la capacidad de aceptar electrones por parte del nanocomposite. Este desplazamiento anódico también se atribuye a una transferencia de electrones del clúster de molibdeno (II) al soporte grafénico, y como consecuencia, el proceso fotocatalítico de reducción del agua se ve impedido. En lo que respecta a la zona catódica del voltagrama de  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6@OG$ , el voltagrama muestra dos ondas entre 0 y -1 V que se asignan a la reducción de los grupos oxigenados del **OGD**. Además, se observa un aumento de la corriente catódica del voltagrama de  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6@OG$  con respecto al del **OGD**. Esto sugiere una disminución de los grupos oxigenados del material híbrido, y una mayor conductividad del material, es decir, una

mejora en la capacidad de transportar electrones. De acuerdo con estos resultados, las propiedades semiconductoras del **OGD** se ven modificadas tras inmovilizar el clúster hexanuclear de molibdeno (II) y, por lo tanto, inhiben la capacidad catalítica del material híbrido resultante en la transferencia de electrones al agua. Estos resultados contrastan con los descritos por Jain y colaboradores en la fotoreducción de  $\text{CO}_2$  a metanol catalizada por  $\text{A}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}^a\text{@OG}$  ( $\text{A} = \text{Cs}$  o  $\text{TBA}$ ), donde el soporte interviene en el proceso fotocatalítico.<sup>44</sup> La mejora catalítica del material híbrido  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a\text{@OG}$  comparada con la del **OGD** precursor es probablemente debida a la inmovilización de los sitios activos de molibdeno en el **OGD**, de modo que no tiene lugar una sinergia entre el clúster de molibdeno y el **OGD**.

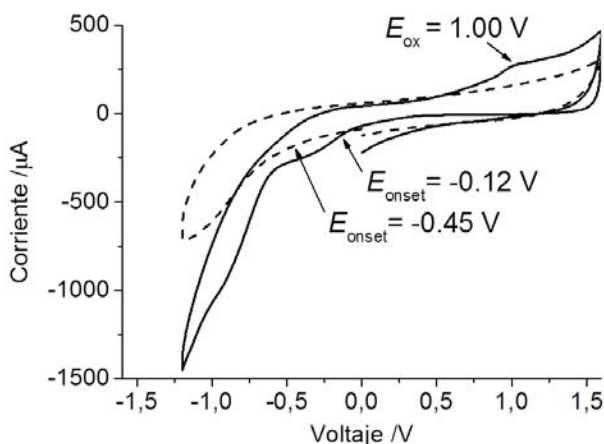


Figura 6.32. Voltagrama cíclico del **OGD** (línea discontinua) y de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a\text{@OG}$  (línea continua).

En base a los rendimientos de evolución de  $\text{H}_2$  y de TOFs obtenidos, la actividad catalítica de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a\text{@OG}$  aumenta respecto al **OGD** pero disminuye respecto al



complejo  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})^a_6]^{2-}$ . Esta disminución de actividad puede atribuirse a la menor reactividad y/o accesibilidad de los centros activos de molibdeno anclados en la superficie del **OGD**, así como a los cambios de las propiedades semiconductoras del nanocomposite. La formación de las especies intermedias activas  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_3(\text{OH})^a_6]^{2-}$ ,  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_3(\text{OH})^a_3]^{2-}$  y  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})^a_6]^{2-}$  se encuentra impedida debido a la inmovilización de la unidad  $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$  en la superficie del **OGD**. No obstante, el catalizador heterogéneo  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6@OG$  presenta una mayor estabilidad y resistencia a la degradación durante la reacción fotocatalítica que el clúster molecular  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$ .

### 6.2.6. Síntesis y caracterización de los nanocompuestos $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OG$ y su papel en la fotooxigenación catalítica de sustratos.

Los clústeres hexanucleares de Mo (II) descritos en este capítulo son catalizadores potenciales en una gran variedad de transformaciones químicas. Existen ejemplos de sistemas con unidades  $\{\text{M}_6\text{X}^i_8\}^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  o  $\text{W}$ ) que son activos catalíticamente en hidrogenaciones, deshidrogenaciones, hidrogenólisis, isomerización de alquenos a alquinos, alquilación de tolueno, amina y fenol en condiciones térmicas.<sup>24</sup> Como se ha mencionado en la introducción de este capítulo, recientemente se está descubriendo su aplicación catalítica en condiciones fotoquímicas. Aunque los clústeres de unidad  $\{\text{M}_6\text{X}^i_8\}^{4+}$  tienen la capacidad de generar  $^1\text{O}_2$  bajo excitación lumínica, el uso del  $^1\text{O}_2$  producido por estos clústeres en fotooxigenaciones catalíticas de sustratos orgánicos ha sido poco explorada. Recientemente, Galindo y colaboradores han descrito que tanto el clúster molecular  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6$  como el mismo clúster soportado sobre una matriz polimérica actúan como fotosensibilizadores para producir  $^1\text{O}_2$ .<sup>39</sup> Ambos materiales han mostrado la capacidad de inactivar microorganismos y de fotooxigenar catalíticamente diversos sustratos, tales como 9,10-dimetilantraceno (DMA), 9,10-difenilantraceno (DPA), ácido furoico (FA, y 1,5-dihidroxi-naftaleno (DHN). Motivados por explorar las posibilidades que ofrece el complejo  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6$  soportado

en óxido de grafeno en el campo de las fotooxigenaciones catalíticas, se han preparado diversos materiales híbridos  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OG$  y se ha probado su aplicación y la de los materiales precursores ( $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6$  y **OGD**) en la fotooxigenación de moléculas sondas tales como el ácido 9,10-antracenedipropiónico (ADPA) y del ácido 9,10-antracenediilo-bis(metileno)dimalónico (ABDA).

El complejo  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6$  contiene acetatos como ligandos terminales que son potencialmente selectivos a una reacción de metátesis de ligandos carboxilato con los grupos carboxilos anclados en la superficie del OG, de acuerdo con la ecuación 6. Se ha hecho reaccionar el complejo  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6$  con **OGD** y **OGMD** con una metodología similar a la descrita en la sección 6.2.4. Teniendo en cuenta que la proporción relativa de grupos carboxilos frente al resto de los grupos oxigenados es mayor en el **OGMD** que en el **OGD**.



Un primer experimento de inmovilización ha consistido en mezclar **OGD** previamente disperso en THF seco y una disolución de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6$  en etanol. La mezcla resultante se han mantenido en agitación constante a 60 °C, durante 16 horas y en atmósfera de  $\text{N}_2$  para proporcionar el material denominado  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OG-1$ . Teniendo en cuenta que existen antecedentes en el laboratorio donde se ha observado que el intercambio de ligandos carboxilato del cluster  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6$  es más eficaz en acetonitrilo, se ha realizado un experimento de inmovilización en el que se ha adicionado la disolución inicial de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6$  en acetonitrilo a la dispersión de **OGD** en THF y se ha mantenido la mezcla a temperatura (60 °C) durante 16 horas, para dar lugar al material híbrido que se denomina  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OG-2$ .

La reacción de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6$  con **OGMD** se ha llevado a cabo a partir de una mezcla de **OGMD** disperso en anteriormente DMF. La elección del disolvente no es trivial ya que se ha observado que el **OGMD** se dispersa mejor en DMF que en THF, posi-

blemente debido al mayor número de grupos oxigenados que contiene este material. A continuación, se ha añadido la disolución de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6$  en acetonitrilo y la mezcla resultante se ha mantenido en agitación constante a 60 °C y en atmósfera de  $\text{N}_2$ , durante 16 horas ó 3.5 días para dar lugar a los materiales  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OGM-3$  y  $@OGM-4$ , respectivamente.

Los materiales híbridos obtenidos se han caracterizado mediante FRX, AE, DRX, espectroscopia FTIR y Raman, UV-Vis, HRTEM y análisis EDX. La tabla 6.5 ilustra los resultados de composición porcentual en peso de molibdeno, nitrógeno y carbono determinado mediante FRX y AE. El contenido de molibdeno presente en los materiales híbridos se encuentra entre un 4-8 %, siendo los materiales  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OG-2$   $@OGM-3$  (entradas 2 y 3, respectivamente) los que muestran mayor carga de metal. Las diferencias entre el contenido de molibdeno que se muestran en las entradas 1 y 2, apuntan a que el acetonitrilo utilizado como codisolvente favorece la reacción de anclaje del clúster, para dar lugar a un material  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OG-2$  con mayor contenido de molibdeno. Los datos obtenidos en el proceso de optimización de la preparación de  $@OGM-3$ , sugieren que la carga de metal introducida en **OGMD** no aumenta con el tiempo de reacción (ver entrada 3 de la tabla6.5) Los resultados de análisis elemental indican que la cantidad de carbono de los materiales  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OG-1$ ,  $@OG-2$  y  $@OGM-3$  es similar al contenido de carbono de los precursores **OGD** (entradas 1 y 2) y **OGMD** (entrada 3). Únicamente el material  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OGM-4$  que ha estado expuestos a un largo tiempo de reacción ha proporcionado un menor contenido de carbono (entrada 4).

Tabla 6.5. Resultados de % de molibdeno (en peso) determinado por FRX y análisis elemental de los materiales  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OG$  y  $@OGMD$

| Entrada | Muestra  | % Mo | % N  | % C   |
|---------|--|------|------|-------|
| 1       | $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OG-1$  | 4    | 0.11 | 46.84 |
| 2       | $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OG-2$  | 7    | 1.39 | 44.28 |
| 3       | $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OGM-3$ | 8    | 3.54 | 39.40 |
| 4       | $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OGM-4$ | 6    | 2.65 | 31.00 |

Los difractogramas obtenidos mediante caracterización por DRX de los materiales híbridos sintetizados muestran un único pico de difracción a  $2\theta = 11.5^\circ$  en el caso de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OG-1$  y de  $2\theta = 9.0^\circ$  para  $@OG-2$ ,  $@OGM-3$  y  $@OGM-4$  que se asigna al OG, el desplazamiento a menores ángulos se atribuye a la inclusión de moléculas de disolvente entre las láminas de OGD. En el difractograma del material  $@OGM-4$  se observa la presencia de una ancha banda centrada a  $2\theta = 26^\circ$  que indica la presencia grafénica en el material.

La identificación mediante espectroscopia de infrarrojo de los materiales anteriormente citados se ha llevado a cabo satisfactoriamente para  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OG-1$ ,  $@OG-2$ ,  $@OGM-3$  y  $@OGM-4$ . Los espectros FTIR de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OG-1$ ,  $@OG-2$ ,  $@OGM-3$  y  $@OGM-4$  muestran una banda intensa característica de la vibración C=O de los grupos carbonilo del OGD a  $1721-1730\text{ cm}^{-1}$ , que no se ven afectadas significativamente en presencia del clúster metálico (ver figura 6.33). En cambio, las bandas de C=O *stretching* de los grupos carboxilo del soporte ( $1627\text{ cm}^{-1}$ ) muestran un desplazamiento a mayores frecuencias en los nanocompuestos  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OG-2$  ( $1644\text{ cm}^{-1}$ ),  $@OGM-3$  ( $1655\text{ cm}^{-1}$ ), y  $@OGM-4$  ( $1645\text{ cm}^{-1}$ ). Este desplazamiento de frecuencias se atribuye a una interacción de los grupos carboxílicos del soporte con los clústeres hexametálicos. El desplazamiento a mayores frecuencias de la banda intensa característica de vibración C=O de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6$  ( $1616\text{ cm}^{-1}$ ) tras la reacción de inmovilización confirma esta interacción.<sup>34</sup> En el caso de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OG-2$ ,  $@OGM-3$  y  $@OGM-4$  aparecen bandas nuevas  $1100$  y  $972\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a las vibraciones Mo(O-C)<sup>ap</sup> resultante de las vibraciones de los grupos alcoxo en posición apical y/o interna presentes en los nanocompuestos, por analogía a las vibraciones descritas en la literatura para los complejos moleculares  $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{OMe})^a_6]^{2-}$  ( $\text{X}^i = \text{Cl}^i$  o  $\text{Br}$ ) y  $[\text{Mo}_6(\text{OMe})^i_8(\text{OMe})^a_6]^{2-}$ .<sup>79,69</sup> En estos tres nanohíbridos se detectan las bandas de vibración de las cadenas alquílicas del TBA a  $1562$ ,  $1482$ ,  $1457$  y  $1412\text{ cm}^{-1}$ , que también se identifican en el complejo  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6$ . Sorprendentemente, el espectro FTIR de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OG-1$  no varía significativamente del espectro OGD y no se identifican las señales características del clúster.

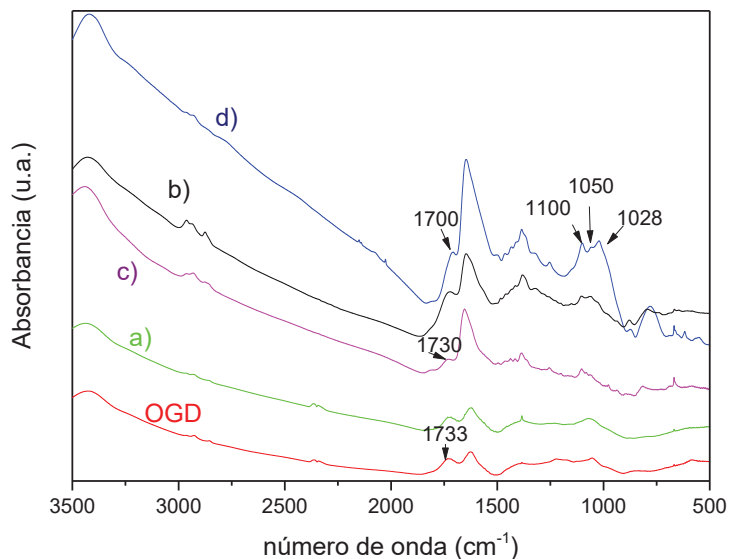


Figura 6.33. Espectros FTIR de a)  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)_6@OG-1$ , b)  $@OG-2$ , c)  $@OGM-3$ , d)  $@OGM-4$  y  $OGD$

Con el fin de identificar la unidad clúster en el nanohíbrido  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)_6@OG-1$ , se ha llevado a cabo una identificación más exhaustiva de este material mediante técnicas de Raman, UV-Vis, HRTEM y EDX. El espectro Raman de  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)_6@OG-1$  (figura 6.34), muestra desplazamientos Raman a 130, 159, 224 y 284  $cm^{-1}$  similares a los registrados para el clúster molecular (153 (m), 166 (m), 170 (m), 220 (int) y 285 (m)  $cm^{-1}$ ) y que se asignan a las vibraciones Mo-Mo, Mo-I y Mo-O del clúster. A desplazamientos Raman más altos aparecen las bandas propias del **OGD** a 1350  $cm^{-1}$  (banda D) y a 1600  $cm^{-1}$  (banda G) (figura 6.34).

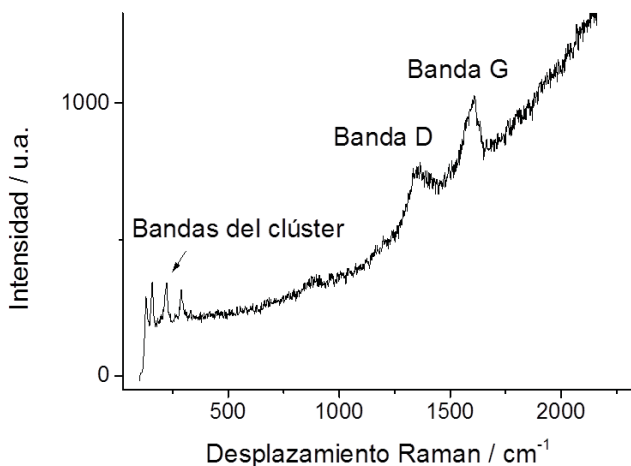


Figura 6.34. Espectro Raman de  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)_9@OG-1$  con excitación de 514 nm.

El espectro de UV-Vis de  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)_9@OG-1$  disperso en agua MilliQ muestra una banda a 360 (b) y un hombro a 300 nm, siendo este último característico del OGD original (ver tabla 6.3.). En las imágenes de HRTEM de  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)_9@OG-1$  en la figura 6.35, se observa una dispersión homogénea de nanopartículas cristalinas de tamaño 3-5 nm que se asocian a la presencia de clústeres hexanucleares  $Mo_6I_8$  en los bordes de las láminas del OGD. Estos resultados sugieren que el anclaje del clúster tiene lugar por los grupos carboxilo situados en los bordes de las láminas según el modelo de Lerf-Klinowski. Las nanopartículas soportadas muestran una distribución lineal de átomos de molibdeno con una distancia de 1.3 Å entre los planos cristalográficos definidos por ellos.

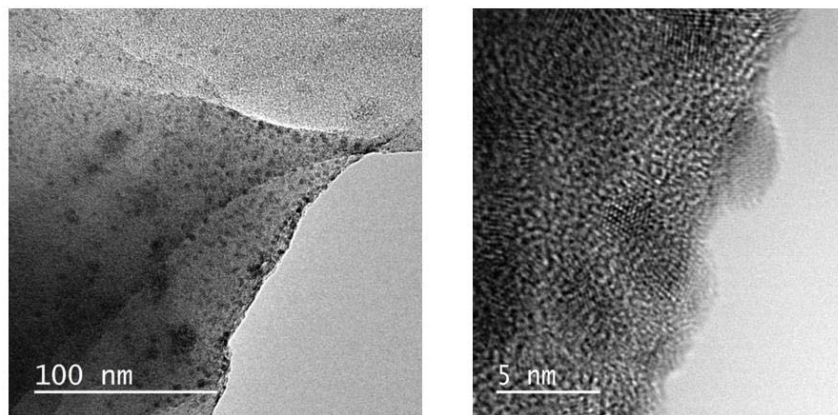


Figura 6.35. Imagen HRTEM de  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)_6@OG-1$  adquirido a 200 kV.

La cuantificación a campo oscuro de la muestra mediante análisis EDX de  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)_6@OG-1$  que se ilustra en la figura 6.36, proporciona un contenido atómico porcentual de los molibdeno y yodo de 1.12 y 1.59 %, respectivamente, que está acorde con la proporción atómica de la unidad  $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ .

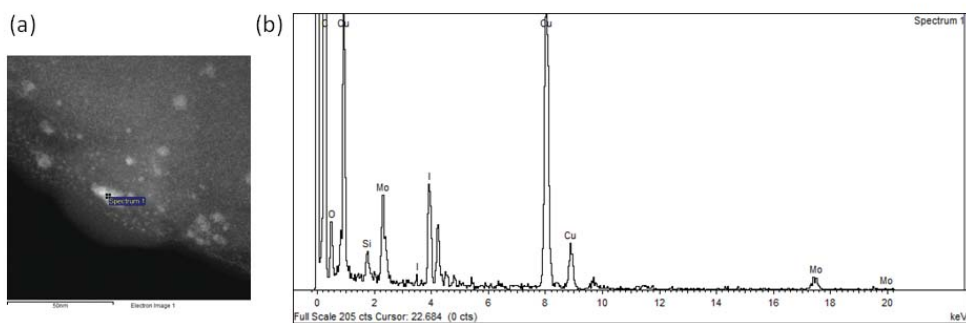
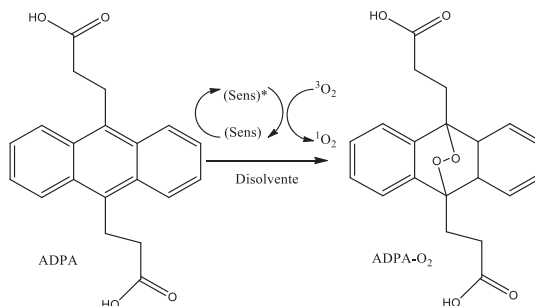


Figura 6.36. Imagen STEM (a), y análisis EDX (b) de  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)_6@OG-1$

Una vez caracterizados los nanohíbridos sintetizados, se han empleado junto con el complejo  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)_6$  como fotosensibilizadores en la reacción de fotooxidación de ADPA o ABDA como moléculas sonda bajo irradiación visible o UV. A modo de control, se han hecho experimentos en ausencia del clúster de molibdeno y experimentos en presencia de los materiales grafénicos precursores (**OGD** y **OGMD**). El esquema de la reacción catalítica y los resultados obtenidos de fotooxigenación de ADPA en presencia del clúster molecular, del **OGMD** o del nanohíbrido  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)_6@OGM-4$ , se muestran en la tabla 6.6.



Tabla 6.6. Fotooxigenación de ADPA catalizado por  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)^a_6$ ,  
 $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)^a_6@OGM-4$  u  $OGMD$ .<sup>a</sup>



| Entrada | Fuente de irradiación | Fotosensibilizador                  | Disolvente                          | k (min <sup>-1</sup> ) /10 <sup>-3</sup> |             |
|---------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------|
| 1       | Visible               | $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)^a_6$       | DMF                                 | 266 ± 4                                  |             |
| 2       |                       | $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)^a_6@OGM-4$ | DMF                                 | 4.6 ± 0.7                                |             |
| 3       |                       | <b>OGMD</b>                         | DMF                                 | 1.57 ± 1.7                               |             |
| 4       |                       | -                                   | DMF                                 | 11.3 ± 0.6                               |             |
| 5       |                       | $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)^a_6@OGM-4$ | H <sub>2</sub> O                    | 34.0 ± 0.6                               |             |
| 6       |                       | <b>OGMD</b>                         | H <sub>2</sub> O                    | 42.9 ± 0.6                               |             |
| 7       |                       | -                                   | H <sub>2</sub> O                    | 1.8 ± 0.4                                |             |
| 8       |                       | UV                                  | $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)^a_6@OGM-4$ | H <sub>2</sub> O                         | 57.5 ± 0.9  |
| 9       |                       |                                     | <b>OGMD</b>                         | H <sub>2</sub> O                         | 112.9 ± 1.4 |
| 10      |                       |                                     | -                                   | H <sub>2</sub> O                         | 35.1 ± 0.8  |

<sup>a</sup> La concentración de los fotosensibilizadores es de 0.05 mg/mL, ADPA (50 mM) y todas las reacciones tienen lugar al aire; <sup>b</sup> los resultados cinéticos son comparables sólo de forma aproximada, ya que los fotosensibilizadores muestran absorciones diferentes en el espectro UV-Vis.

La reacción de fotooxigenación de ADPA catalizada por el clúster molecular  $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)^a_6$  en DMF resulta en una constante de pseudo-primer orden (k) de

0.266 min<sup>-1</sup> (entrada 1, tabla 6.6) Este resultado se encuentra en el rango de los valores descritos en la fotooxigenación de sustratos similares, tales como DMPA y ADPA (0.003 y 1.196 min<sup>-1</sup>, respectivamente).<sup>39</sup> No obstante, el uso de los nanomateriales híbridos sintetizados en esta sección ha resultado en bajas actividades catalíticas tanto en DMF como en agua, mostrando una actividad del orden o incluso inferior a la obtenida a partir de los OG precursores (ver las entradas 2-3, 5-6, 8-9 de la tabla 6.6 para el caso de **(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sup>a</sup><sub>6</sub>@OGM-4** y **OGMD**. También se han obtenido resultados negativos en la fotooxigenación de ABDA en presencia de **(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sup>a</sup><sub>6</sub>@OGM-4** o **(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sup>a</sup><sub>6</sub>@OG-2** en D<sub>2</sub>O y con irradiación visible. En todos los casos, los valores de constantes cinéticas obtenidos se encuentran por debajo del límite de detección del equipo, lo que implica que no hay generación de <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. Por lo tanto, no se espera una toxicidad apreciable en agua o en DMF asociada específicamente a la producción de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> por suspensiones de **OGMD** y de los correspondientes materiales híbridos expuestos a la luz ambiental.

Sorprendentemente, la banda de fluorescencia de la molécula sonda empleada (ADPA o ABDA) disminuye en presencia de **OGMD**, y este hecho se atribuye a la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), concretamente al anión radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) y al <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, que pueden ser tóxicos y perjudiciales para el medio ambiente. Cabe señalar que los estudios descritos sobre generación de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> a partir de materiales basados en OG tienen lugar en presencia de un fotosensibilizador.<sup>88-90</sup> Sin embargo, en un trabajo reciente, Jafvert ha destacado que las monoláminas de OG dispersas en agua generan aniones superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), sin detección de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> bajo excitación entre 300-400 nm, mientras que sí que se ha descrito generación de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> promovido por grafenos, nanotubos de carbono y fullerenos solubles en agua.<sup>91-96</sup> Con el fin de investigar la capacidad de los óxidos de grafeno en la generación de ROS, se están realizando estudios en mayor profundidad.

### 6.3. CONCLUSIONES

De los resultados que se han obtenido en el presente capítulo, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1- Los posicionamientos de los niveles energéticos de los orbitales moleculares frontera ( $S_1$  y  $T_1$ ) del clúster  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$ , calculados mediante estudios espectroscópicos y voltamétricos, frente al potencial absoluto de reducción de  $H^+/H_2$  indican que el clúster metálico puede promover la fotorreducción de los protones del agua a  $H_2$ . Teniendo en cuenta los posicionamientos de los niveles energéticos, del clúster  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$  y del **OGD**, se propone que la combinación de ambos materiales puede promover la transferencia electrónica y la generación de  $H_2$  a partir de  $H_2O$ .

2- La producción de  $H_2$  a partir de  $H_2O$  bajo irradiación UV-Vis con  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$  y TEA (5 % v/v) como especie sacrificante a las 5 horas de reacción proporciona un elevado rendimiento de generación de  $H_2$  ( $3205 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en comparación con la producción descrita para los clústeres análogos de tántalo. La generación de  $H_2$  es 30 veces superior respecto a la reacción llevada a cabo en presencia de un exceso de metanol (30 % v/v) como especie sacrificante. Tras 5 minutos de irradiación UV-Vis y en presencia de TEA como especie dadora de electrones, se obtiene una velocidad de producción de gas baja ( $117 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ), para seguidamente observar un aumento de la velocidad de producción de forma lineal con el tiempo de la reacción (velocidad inicial de  $3352 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Esto sugiere la formación *in situ* de especies dinámicas en disolución que son mucho más activas que el complejo inicial  $[Mo_6Br_8F^a_6]^{2-}$ , y que son responsables del incremento en la producción fotoquímica de  $H_2$ .

3- Se identifican las especies intermedias en disolución mediante técnicas espectrométricas (MS-ESI, RMN de  $^{19}\text{F}$  estudios de luminiscencia), y en estado sólido mediante estudios de luminiscencia y de difracción de rayos X en monocristal. La resolución de la estructura cristalina de los cristales formados *in situ*, nos ha permitido conocer la naturaleza del clúster de fórmula  $(H_3O)_2Mo_6Br_8(OH)^a_6\cdot 10H_2O$  que ha cristalizado en el grupo espacial trigonal R-3m. Estas técnicas de caracterización confirman que se sustituyen los ligandos  $F^-$  del clúster

$[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]^{2-}$  por los ligandos  $\text{OH}^-$  provenientes del medio de reacción de forma cuantitativa. Después de 5 horas de irradiación, se demuestra mediante MS-ESI y análisis de XPS que tiene lugar la degradación del clúster  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  en fase homogénea.

4- Se preparan los materiales híbridos de los complejos hexanucleares de molibdeno (II),  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}_6$  y  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$  inmovilizados coordinativamente sobre superficies de **OGD**. Estos materiales se sintetizan mediante reacción de los complejos clúster  $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]$  con **OGD**, para proporcionar los respectivos materiales híbridos etiquetados como  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@OG$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}_6@OG$  y  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}@OG$ . El éxito de la reacción de inmovilización se confirma mediante las técnicas de AE, FRX, DRX, FTIR, Raman y UV-Vis. El material que mayor contenido en Mo presenta de los materiales híbridos sintetizados es el  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@OG$ . La caracterización de sus propiedades texturales y estructurales mediante XPS, RMN de  $^{19}\text{F}$  y HRTEM confirma que la inmovilización de la unidad clúster  $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$  tiene lugar de forma coordinativa mediante la sustitución de los ligandos fluoruro en posición apical del clúster  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  por los grupos alcoxo del **OGD**.

5- El estudio de reducción fotocatalítica del agua con irradiación UV-Vis llevado a cabo con el catalizador  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@OG$  y en las mismas condiciones de presión y temperatura que las descritas para el complejo  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  en homogénea y en presencia de metanol (30% v/v) como especie sacrificante, proporciona un rendimiento de generación de  $\text{H}_2$  de  $31 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  después de 5 horas de irradiación. Si se compara la velocidad inicial de la reacción del material híbrido  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@OG$  ( $14 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) con la que se alcanza con el clúster molecular  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  y TEA como especie sacrificante ( $3352 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ), la velocidad de producción de  $\text{H}_2$  del catalizador heterogéneo es mucho más baja que la calculada con el clúster sin inmovilizar. La caracterización mediante XPS del catalizador  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@OG$  después de la reacción demuestran la inalterabilidad del catalizador heterogéneo con el uso.

6- La principal hipótesis para explicar la baja actividad catalítica de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6@OG$  respecto a  $[\text{Mo}_6\text{Br}_6(\text{OH})_6]^{2-}$  se basa en la diferente naturaleza de los centros activos soportados y/o en su diferente accesibilidad. Los estudios voltamétricos

del catalizador  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^{\text{a}}_6@\text{OG}$  demuestran que hay una transferencia de electrones del clúster de molibdeno (II) al soporte grafénico cambiando sus propiedades semiconductoras y, como consecuencia, se ve impedido el proceso fotocatalítico de reducción del agua. Esto implica que se inhibe la capacidad catalítica del material híbrido resultante en la transferencia de electrones al agua, y que no se observa sinergia entre el clúster de molibdeno y el **OGD**.

7- La inmovilización coordinativa del clúster  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}^{\text{a}}_8(\text{CH}_3\text{COO})^{\text{a}}_6$  sobre superficies de OG proporciona los materiales híbridos denominados  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}^{\text{a}}_8(\text{CH}_3\text{COO})^{\text{a}}_6@\text{OG}$  y  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}^{\text{a}}_8(\text{CH}_3\text{COO})^{\text{a}}_6@\text{OGM}$ . La caracterización mediante FRX, AE, DRX, espectroscopia de FTIR, Raman, UV-Vis, microscopía TEM de alta resolución y análisis EDX, confirma que el anclaje del clúster metálico tiene lugar mediante metátesis de ligandos terminales acetatos con los grupos carboxilatos de los **OGD** precursores.

8- El uso de los catalizadores  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}^{\text{a}}_8(\text{CH}_3\text{COO})^{\text{a}}_6@\text{OGD}$  y **OGMD** como fotosensibilizadores en la fotooxigenación de ADPA o ABDA proporciona bajas actividades catalíticas tanto en DMF como en agua, y una actividad del orden o incluso inferior a la obtenida a partir del **OGMD** precursor, lo que indica que no hay generación de  $^1\text{O}_2$ . Estos resultados contrastan con la mayor actividad registrada del cluster molecular  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}^{\text{a}}_8(\text{CH}_3\text{COO})_6$  en la fotooxigenación de ADPA en DMF cuya constante cinética ( $0.266 \text{ min}^{-1}$ ) se encuentra en el rango de los valores descritos en la fotooxigenación de sustratos similares.

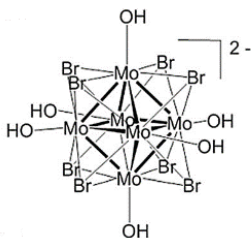
10- No se espera una toxicidad apreciable en agua o en DMF asociada específicamente a la generación de  $^1\text{O}_2$  y promovida por el **OGMD** y de los correspondientes materiales híbridos. La banda de fluorescencia de las moléculas sonda ADPA o ABDA disminuye en presencia de **OGMD**, lo que indica la generación de ROS tanto en DMF como en agua.

## 6.4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Los reactivos trietilamina y el grafito han sido suministrados por Sigma-Aldrich, el  $\text{TiO}_2$  (aeroxide@TiO<sub>2</sub>,P25, *hydrophilic fumed metal oxides*, ) por Degussa y el TBAF (98%) por Alfa Aesar. Los disolventes orgánicos utilizados en los siguientes procedimientos de síntesis han sido suministrados por fuentes comerciales. El agua MilliQ se prepara en el ITQ. La trietilamina y el metanol se desoxigenan burbujeando con nitrógeno durante casi una hora y media. El acetonitrilo y THF se desoxigena pasando a través de una columna comercial de CuO seguido de alúmina bajo atmósfera de nitrógeno (modelo MBraun SPS-800). La preparación de los complejos  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}^a_6$ ,  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6$  y  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$  se ha llevado a cabo en colaboración con los Profs. Yann Molard y Stéphane Cordier del Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR-CNRS, Universidad de Rennes 1, Rennes, Francia), y con el Dr. Maxim Mikhailov y el Prof. Maxim N. Sokolov del Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry (Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Rusia).

### 6.4.1. Síntesis y caracterización de los materiales

#### $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})^a_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



Este material se ha sintetizado mediante tres métodos de síntesis, que se describen a continuación:

*Hidrólisis de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$ :* se añaden 50 mg de  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$  en 15 mL agua MilliQ y se agita a temperatura ambiente. Al cabo de unos minutos se observa la disolución lechosa y un aumento de cantidad de precipitado en la mezcla de reacción. La suspensión se centrifuga por duplicado, a 6000 rpm durante 30 minutos con agua. Se extrae un sólido amarillo por decantación,

y este se seca en el desecador durante toda la noche.

*Tratamiento de  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$  en medio acuoso básico:* se mezclan 50 mg de  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$  en una mezcla  $H_2O/TEA$  (5% v/v) y se mantiene a 60 °C durante 3 días en agitación en oscuridad y en atmósfera de  $N_2$ . Se obtiene una solución amarilla que se filtra lavando con agua, metanol y dietileter. El sólido amarillo que se ha obtenido se seca en el desecador.

*Obtención de monocristales tras irradiación fotoquímica:* se añaden 30 mg de  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$  en una mezcla  $H_2O/TEA$  (5% v/v) previamente purgada con  $N_2$ , en un reactor de cuarzo sellado y en atmósfera de  $N_2$ . Se irradia la mezcla durante 5 minutos con una lámpara de xenón. Se extrae la mezcla de la atmósfera inerte y se deja expuesta al aire. Al cabo de 4 días, se obtienen monocristales de color amarillo como sobrenadante que se han identificado mediante difracción de rayos X en monocristal como  $(H_3O)_2[Mo_6Br_8(OH)^a_6] \cdot 10H_2O$ . Estos cristales se mantienen estables en estado sólido y al aire durante al menos un año y son insolubles en agua, metanol, DMSO, DMF, etanol, acetonitrilo, diclorometano y en  $H_2O/TEA$  (5% v/v).

### **$(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6@OG$**

En un matraz de fondo redondo de dos bocas, se dispersan 100 mg de **OGD** en 200 mL de THF (anhidro) en ultrasonidos (400 W) durante 1 hora. A continuación, se han añadido 72 mg del complejo  $(TBA)_2Mo_6Br_8F^a_6$ , de color naranja, y se mantiene la disolución en agitación a 60 °C, en atmósfera de  $N_2$  durante 16 horas.<sup>28</sup> Transcurrido este tiempo se filtra el material con etanol y se recoge el sólido que se seca a vacío aproximadamente unas 16 horas. Posteriormente se ha caracterizado el material mediante DRX, AE, FTIR, FRX, UV-Vis, Raman, XPS y HRTEM.

### **$Cs_2Mo_6Br_8Br^a_6@OG$**

En un matraz de fondo redondo de dos bocas, se dispersan 100 mg de **OGD** en 150 mL de THF (anhidro) en ultrasonidos (400 W) durante 1 hora, a continuación, se añaden 72 mg del complejo  $Cs_2Mo_6Br_8Br^a_6$ , de color naranja, disuelto en 50 mL de acetonitrilo. Se mantiene la disolución en agitación a 60 °C, en atmósfera de  $N_2$  durante 16 horas, transcurrido este

tiempo se filtra el material con etanol y se recoge el sólido que se seca a vacío aproximadamente unas 16 horas. A continuación, se ha caracterizado mediante DRX, AE, FTIR, FRX, Raman y UV-Vis.

### **Mo<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>@OG**

En un matraz de fondo redondo de dos bocas, se dispersan 100 mg de **OGD** en 150 mL de THF (anhidro) en ultrasonidos (400W) durante 1 hora, a continuación, se añaden 72 mg del sólido Mo<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>, de color amarillo-verdoso, disuelto en 50 mL de etanol. Se mantiene la disolución en agitación a 60 °C, en atmósfera de N<sub>2</sub> durante 16 horas, transcurrido este tiempo se filtra el material con etanol y se recoge el sólido que se seca a vacío aproximadamente unas 16 horas, posteriormente se ha caracterizado el sólido mediante DRX, AE, FTIR, FRX, Raman y UV-Vis.

### **(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sup>a</sup><sub>6</sub>@OG y (TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sup>a</sup><sub>6</sub>@OGM**

Se dispersan en un matraz de fondo redondo de dos bocas, 100 mg de **OGD** o **OGMD** en 150 mL de THF (anhidro) o de DMF, respectivamente, en baño de ultrasonidos (400 W) durante 1 hora, a continuación se añaden 74 mg del sólido (TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sup>a</sup><sub>6</sub> de color naranja y previamente disuelto en 50 mL de etanol para la preparación de **@OG-1** o acetonitrilo (materiales **@OG-2**, **@OGM-3,-4**). Se mantiene la disolución en agitación a 60 °C, en atmósfera de N<sub>2</sub> durante 16 horas (materiales **@OG-1,2**, **@OGM-3**) o 3,5 días (**@OGM-4**). Transcurrido este tiempo se filtra el material con etanol y se recoge el sólido que se seca a vacío aproximadamente unas 16 horas. Se han caracterizado los sólidos mediante DRX, AE, FTIR, FRX y Raman.

### **(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sup>i</sup><sub>8</sub>F<sup>a</sup><sub>6</sub>@TiO<sub>2</sub>**

Se dispersan 100 mg de TiO<sub>2</sub> (P25, *hidrophilic fumed metal oxides*, Degussa) en 200 mL de THF (anhidro) en ultrasonidos (400 W) durante 1 hora. A continuación, se añaden al matraz de dos bocas, 72 mg del complejo (TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sup>i</sup><sub>8</sub>F<sup>a</sup><sub>6</sub>, de color naranja y se mantiene la disolución tapada con papel de aluminio, en agitación a 60 °C, durante 16 horas en atmósfera de N<sub>2</sub>. Transcurrido este tiempo se filtra el material con etanol y se recoge el sólido que se seca



en el desecador aproximadamente unas 16 horas. Se ha caracterizado el sólido mediante DRX, AE, IR, FRX y Raman.

#### 6.4.2. Adquisición de datos y descripción de la estructura de $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Los datos de difracción para este material se obtienen en un difractómetro Agilent Supernova equipado con un detector Atlas CCD con radiación  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Las correcciones de absorción se basan en el método multi-scan. La estructura se resuelve con métodos directos en SHELXS-2014/7 y se refina con el método de matriz llena basado en  $F^2$  con el programa SHELXL-2014/7 usando el software WINGX. Los cristales amarillos de  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  se han formado por crecimiento lento en la mezcla  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEA}$ , tal como se ha descrito en la sección 6.4.1. Los datos cristalográficos para  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  son los siguientes:  $\text{H}_{32}\text{O}_{18}\text{Br}_8\text{Mo}_6$ ,  $M = 1535.17$ , sistema cristalino trigonal, grupo espacial R-3m,  $a = 15.2455(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.1440(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 90.0^\circ$ ,  $\gamma = 120.0^\circ$ ,  $V = 2243.1(3) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 293(2) \text{ K}$ ,  $Z = 3$ , coeficiente de absorción ( $\mu$ ) =  $13.188 \text{ mm}^{-1}$ . Reflexiones (registradas/independientes) = 5536/731 ( $R_{\text{int}} = 0.0304$ ). El refinamiento final converge con  $R_1 = 0.0254$  and  $wR_2 = 0.0714$  para todas las reflexiones. GOF = 1.159, densidad electrónica residual (máx/min)  $0.982/-1.049 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ . Los detalles acerca de la investigación de la estructura del cristal se pueden descargar en: FIZ Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Alemania (fax: (+49)7247-808-666; e-mail: [crysdata@fiz-karlsruhe.de](mailto:crysdata@fiz-karlsruhe.de), número de depósito CSD-430615).

#### 6.4.3. Medidas electroquímicas.

Los ensayos electroquímicos se han llevado a cabo en colaboración con el Doctor Pedro Atienzar del Instituto de Tecnología Química-UPV-CSIC.

Las medidas de voltametría cíclicas del  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  se llevan a cabo en un potencios-tato Amel (modelo 7050) a partir del electrolito 0.1M TBAPF<sub>6</sub> en acetonitrilo y con una configuración de 3 electrodos: el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, ambos son de

platino, y como electrodo de referencia se emplea el de Ag/AgCl saturado en KCl. Las medidas se han realizado con una velocidad de  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  entre 0 y -1.6 V. Como estándar interno se utiliza ferroceno y las medidas de los potenciales se hacen referenciadas al potencial  $E_{1/2}$  de la pareja ferrocinio/ferroceno ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) que tiene el valor de 0.425V en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .<sup>97</sup> La solución se purga con  $\text{N}_2$  durante 15 minutos antes de realizar las medidas. Para la caracterización electroquímica de los materiales  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^{\text{a}}_6@OG$  y del OGD, el electrodo de trabajo se prepara dispersando 100 mg del sólido en 4 ml de una mezcla terpineol:acetona (1:3) en constante agitación durante 48h. Se evapora la acetona a temperatura ambiente y la pasta que se obtiene se extiende por depósito por goteo o *drop-casting* sobre un sustrato de vidrio conductor ( $0.8 \times 10 \text{ cm}^2$ ) de flúor dopado con óxido de titanio (FTO). A continuación, se calcina el film sobre el FTO a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Se utiliza la configuración de 3 electrodos para realizar el estudio electroquímico: el electrodo FTO como electrodo de trabajo, el de Ag/AgCl (KCl, saturado) como referencia y uno de platino como contraelectrodo. Los experimentos se realizan en una cubeta de cuarzo conductora que deja pasar la radiación y que contiene el electrolito 0.1M TBABF<sub>4</sub> en acetonitrilo. El sistema se purga en  $\text{N}_2$  durante 15 minutos antes de realizar las medidas.

#### 6.4.4. Ensayos catalíticos

##### 6.4.4.1 Procedimiento fotocatalítico de la reacción de generación de $\text{H}_2$ a partir de agua:

Se ha utilizado una lámpara de Xe Hamamatsu (Lightnincure modelo LC8, 800-200 nm, 100 % W), con una guía de luz con un diámetro de haz de 0.5cm. El fotorreactor donde se realiza la reacción fotocatalítica es un reactor cilíndrico de cuarzo de 55 mL de volumen total y 140 mm de diámetro, con válvulas de entrada y de salida y con un manómetro para medir la presión. En una reacción típica, se añaden al reactor 15 mL de una mezcla de agua MilliQ y TEA (5% v/v) o metanol (30% v/v), se purga el sistema con flujo de  $\text{N}_2$  durante 30 min y a continuación se añade el catalizador  $((\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^{\text{a}}_6$  (30 mg),  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})^{\text{a}}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (30 mg),  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^{\text{a}}_6@OG$  (30 o 15 mg) o OGD (30 mg)), se sella bien el fotorreactor y se purga durante 10-15 minutos en  $\text{N}_2$  y con vigorosa agitación para asegurarnos de la total ausencia de oxígeno en el sistema. En el caso de que

sea necesario, el pH de la mezcla de reacción se ajusta con el tampón de NaOH 0.2 M y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M. Las pruebas fotocatalíticas con (TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sup>i</sup><sub>8</sub>F<sup>a</sup><sub>6</sub>@TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> (P25, 30 mg) se llevan a cabo en una disolución acuosa de metanol (30% v/v) con el mismo protocolo descrito anteriormente. El reactor se coloca a 1.5 cm de distancia de la lámpara Hamamatzu y se sumerge en un baño termostático a 25 °C durante la irradiación. Se cogen 100 µl de muestra gas con una jeringa Hamilton Samplelock y la cantidad de H<sub>2</sub> que se genera durante la irradiación se determina mediante cromatografía de gases (CG), con un cromatógrafo Agilent 6850 con una columna HP-PLOT Q de poliestireno-divinilbenzeno (30 m de largo, 0.53 mm de diámetro interno, 40 µm de espesor film) y un detector de conductividad térmica (TCD). El gas portador que se utiliza es helio y el flujo de gas es de 5 mL/min. La temperatura del inyector y del detector del cromatógrafo es de 53 y 220 °C, respectivamente y la temperatura del horno isoterma es de 50 °C. El área del pico de hidrógeno que aparece tras el análisis de CG se convierte en concentración mediante la correspondiente curva de calibrado y los moles de hidrógeno que se generan se calculan con la ley de los gases ideales ( $n = PV/RT$ ). Todos los cromatogramas obtenidos muestran únicamente H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (los dos últimos provenientes del gas atmosférico) en los análisis del CG-TCD en todos los experimentos fotocatalíticos realizados en esta tesis con los complejos hexanucleares de Mo, OGD y los materiales híbridos sintetizados, independientemente de la especie sacrificante que se utilice.

#### 6.4.4.2 Procedimiento fotocatalítico de fotooxigenación de ADPA y ABDA:

Los ensayos de fotooxigenación se han llevado a cabo en colaboración con Carles Felip-León y el Prof. Francisco Galindo de la Universitat Jaume I (Castellón). En un matraz Erlenmeyer, se añaden 50 mL de una mezcla del fotosensibilizador (0.05 mg/mL), ADPA o ABDA (50 mM) y disolvente (agua, D<sub>2</sub>O o DMF). Se dispersa la mezcla en un baño de ultrasonidos durante 1 hora y se irradia con luz visible (con dos lámparas de luz blanca LED (11W) o con luz UV (365 nm, con una lámpara de mercurio de media presión (125 W) a una distancia de 3 cm del matraz de reacción. El seguimiento de las fotorreacciones se ha realizado frente al

tiempo mediante espectroscopia de UV-Vis, midiendo la desaparición de las bandas de absorción de las moléculas sonda. Los puntos iniciales del comportamiento cinético de la fotooxigenación adquiridos en diferentes condiciones se han ajustado a un modelo de pseudo-primer orden, según la expresión:  $\ln(C/C_0) = -k_{\text{obs}} \cdot t$ .

## 6.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Blomstrad, W. J. *Journal fur Praktische Chemie* **1859**, 77, 88.
- (2) McCarley, R. E.; Brown, T. M. *Inorganic Chemistry* **1964**, 3, 1232.
- (3) Brosset, C. *Ark. Kemi, Mineral, Geol.* **1945**, 20, 1.
- (4) Cotton, F. A. *Inorganic Chemistry* **1964**, 3, 1217.
- (5) Mironov, Y. V.; Brylev, K. A.; Smolentsev, A. I.; Ermolaev, A. V.; Kitamura, N.; Fedorov, V. E. *RSC Advances* **2014**, 4, 60808.
- (6) Kumar, P.; Naumov, N. G.; Boukherroub, R.; Jain, S. L. *Applied Catalysis A: General* **2015**, 499, 32.
- (7) Mironov, Y. V.; Fedorov, V. E.; Bang, H.; Kim, S.-J. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 2006, 553.
- (8) Gao, L.; Peay, M. A.; Gray, T. G. *Chemistry Materials* **2010**, 22, 6240.
- (9) Maverick, A. W.; Gray, H. B. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, 103, 1298.
- (10) Grasset, F.; Dorson, F.; Cordier, S.; Molard, Y.; Perrin, C.; Marie, A. M.; Sasaki, T.; Haneda, H.; Bando, Y.; Mortier, M. *Advanced Materials* **2008**, 20, 143.
- (11) Solovieva, A. O.; Vorotnikov, Y. A.; Trifonova, K. E.; Efremova, O. A.; Krasilnikova, A. A.; Brylev, K. A.; Vorontsova, E. V.; Avrorov, P. A.; Shestopalova, L. V.; Poveshchenko, A. F.; Mironov, Y. V.; Shestopalov, M. A. *Journal of Materials Chemistry B* **2016**, 4, 4839.
- (12) Sokolov, M. N.; Mihailov, M. A.; Peresyphkina, E. V.; Brylev, K. A.; Kitamura, N.; Fedin, V. P. *Dalton Transactions* **2011**, 40, 6375.
- (13) Sokolov, M. N.; Mikhailov, M. A.; Brylev, K. A.; Virovets, A. V.; Vicent, C.; Kompankov, N. B.; Kitamura, N.; Fedin, V. P. *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, 12477.
- (14) Jackson, J. A.; Turro, C.; Newsham, M. D.; Nocera, D. G. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94, 4500.
- (15) Jackson, J. A.; Newsham, M. D.; Worsham, C.; Nocera, D. G. *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 558.
- (16) Kirakci, K.; Kubat, P.; Dusek, M.; Fejfarova, K.; Sicha, V.; Mosinger, J.; Lang, K. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 2012, 3107.

- (17) Kirakci, K.; Kubat, P.; Langmaier, J.; Polivka, T.; Fuciman, M.; Fejfarova, K.; Lang, K. *Dalton Transactions* **2013**, 42, 7224.
- (18) Aubert, T.; Cabello-Hurtado, F.; Esnault, M.-A.; Neaime, C.; Lebret-Chauvel, D.; Jeanne, S.; Pellen, P.; Roiland, C.; Le Polles, L.; Saito, N.; Kimoto, K.; Haneda, H.; Ohashi, N.; Grasset, F.; Cordier, S. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117, 20154.
- (19) Kirakci, K.; Fejfarová, K.; Kučeráková, M.; Lang, K. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, 2014, 2331.
- (20) Kirakci, K.; Kubat, P.; Fejfarova, K.; Martincik, J.; Nikl, M.; Lang, K. *Inorganic Chemistry* **2016**, 55, 803.
- (21) Kirakci, K.; Kubát, P.; Kučeráková, M.; Šícha, V.; Gbelcová, H.; Lovecká, P.; Grznárová, P.; Ruml, T.; Lang, K. *Inorganica Chimica Acta* **2016**, 441, 42.
- (22) Cordier, S.; Kirakci, K.; Méry, D.; Perrin, C.; Astruc, D. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, 1705.
- (23) Larson, M. L.; Nannelli, P.; Block, B. P.; Edwards, D. A.; Mallock, A. K. In *Inorganic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc.: 2007, p 165.
- (24) Kamiguchi, S.; Nagashima, S.; Chihara, T. *Metals* **2014**, 4, 84.
- (25) Preetz, W.; Bublitz, D.; Von Schnering, H. G.; Saßmannshausen, J. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1994**, 620, 234.
- (26) Kirakci, K.; Cordier, S.; Perrin, C. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2005**, 631, 411.
- (27) Feliz, M.; Puche, M.; Atienzar, P.; Concepción, P.; Cordier, S.; Molard, Y. *ChemSusChem* **2016**, 9, 1963.
- (28) Molard, Y.; Dorson, F.; Cîrcu, V.; Roisnel, T.; Artzner, F.; Cordier, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 3351.
- (29) Molard, Y. *Accounts of Chemical Research* **2016**, 49, 1514.
- (30) Molard, Y.; Labbé, C.; Cardin, J.; Cordier, S. *Advanced Functional Materials* **2013**, 23, 4821.
- (31) Cordier, S.; Fabre, B.; Molard, Y.; Fadjie-Djomkam, A.-B.; Turban, P.; Tricot, S.; Ababou-Girard, S.; Godet, C. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120, 2324.

- (32) Szczepura, L. F.; Ketcham, K. A.; Ooro, B. A.; Edwards, J. A.; Templeton, J. N.; Cedeño, D. L.; Jircitano, A. J. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 7271.
- (33) Sokolov, M. N.; Mikhailov, M. A.; Virovets, A. V.; Brylev, K. A.; Bredikhin, R. A.; Maksimov, A. M.; Platonov, V. E.; Fedin, V. P. *Russian Chemical Bulletin* **2013**, *62*, 1764.
- (34) Mikhailov, M. A.; Brylev, K. A.; Abramov, P. A.; Sakuda, E.; Akagi, S.; Ito, A.; Kitamura, N.; Sokolov, M. N. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 8437.
- (35) Prabusankar, G.; Molard, Y.; Cordier, S.; Golhen, S.; Le Gal, Y.; Perrin, C.; Ouahab, L.; Kahlal, S.; Halet, J.-F. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*, 2153.
- (36) Mocanu, A. S.; Amela-Cortes, M.; Molard, Y.; Circu, V.; Cordier, S. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 2056.
- (37) Efremova, O. A.; Shestopalov, M. A.; Chirtsova, N. A.; Smolentsev, A. I.; Mironov, Y. V.; Kitamura, N.; Brylev, K. A.; Sutherland, A. J. *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 6021.
- (38) Amela-Cortes, M.; Molard, Y.; Paofai, S.; Desert, A.; Duvail, J.-L.; Naumov, N. G.; Cordier, S. *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 237.
- (39) Beltran, A.; Mikhailov, M.; Sokolov, M. N.; Perez-Laguna, V.; Rezusta, A.; Revillo, M. J.; Galindo, F. *Journal of Materials Chemistry B* **2016**, *4*, 5975.
- (40) Ababou-Girard, S.; Cordier, S.; Fabre, B.; Molard, Y.; Perrin, C. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2086.
- (41) Fabre, B.; Cordier, S.; Molard, Y.; Perrin, C.; Ababou-Girard, S.; Godet, C. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 17437.
- (42) Dybtsev, D.; Serre, C.; Schmitz, B.; Panella, B.; Hirscher, M.; Latroche, M.; Llewellyn, P. L.; Cordier, S.; Molard, Y.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Férey, G. *Langmuir* **2010**, *26*, 11283.
- (43) Grasset, F.; Molard, Y.; Cordier, S.; Dorson, F.; Mortier, M.; Perrin, C.; Guilloux-Viry, M.; Sasaki, T.; Haneda, H. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 1710.
- (44) Kumar, P.; Mungse, H. P.; Cordier, S.; Boukherroub, R.; Khatri, O. P.; Jain, S. L. *Carbon* **2015**, *94*, 91.
- (45) Kumar, S.; Khatri, O. P.; Cordier, S.; Boukherroub, R.; Jain, S. L. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 3488.

- (46) Vorotnikov, Y. A.; Efremova, O. A.; Vorotnikova, N. A.; Brylev, K. A.; Edeleva, M. V.; Tsygankova, A. R.; Smolentsev, A. I.; Kitamura, N.; Mironov, Y. V.; Shestopalov, M. A. *RSC Advances* **2016**, *6*, 43367.
- (47) Cabello-Hurtado, F.; Lozano-Baena, M. D.; Neaime, C.; Burel, A.; Jeanne, S.; Pellen-Mussi, P.; Cordier, S.; Grasset, F. *Journal of Nanoparticle Research* **2016**, *18*, 1.
- (48) Vorotnikova, N. A.; Efremova, O. A.; Tsygankova, A. R.; Brylev, K. A.; Edeleva, M. V.; Kurskaya, O. G.; Sutherland, A. J.; Shestopalov, A. M.; Mironov, Y. V.; Shestopalov, M. A. *Polymers for Advanced Technologies* **2016**, *27*, 922.
- (49) Clennan, E. L.; Pace, A. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6665.
- (50) DeRosa, M. C.; Crutchley, R. J. *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, *233–234*, 351.
- (51) Ogilby, P. R. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 3181.
- (52) Barras, A.; Das, M. R.; Devarapalli, R. R.; Shelke, M. V.; Cordier, S.; Szunerits, S.; Boukherroub, R. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *130–131*, 270.
- (53) Kumar, P.; Kumar, S.; Cordier, S.; Paofai, S.; Boukherroub, R.; Jain, S. L. *RSC Advances* **2014**, *4*, 10420.
- (54) Williams, G.; Seger, B.; Kamat, P. V. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1487.
- (55) Liang, Y. T.; Vijayan, B. K.; Gray, K. A.; Hersam, M. C. *Nano Letters* **2011**, *11*, 2865.
- (56) Xiang, Q.; Yu, J.; Jaroniec, M. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 782.
- (57) Yeh, T.-F.; Syu, J.-M.; Cheng, C.; Chang, T.-H.; Teng, H. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 2255.
- (58) Tu, W.; Zhou, Y.; Liu, Q.; Yan, S.; Bao, S.; Wang, X.; Xiao, M.; Zou, Z. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 1743.
- (59) Wang, W.; Yu, J.; Xiang, Q.; Cheng, B. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *119–120*, 109.
- (60) Dubey, P. K.; Tripathi, P.; Tiwari, R. S.; Sinha, A. S. K.; Srivastava, O. N. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 16282.
- (61) Gao, P.; Sun, D. D. *Chemistry – An Asian Journal* **2013**, *8*, 2779.



- (62) Ng, Y. H.; Iwase, A.; Kudo, A.; Amal, R. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 2607.
- (63) Iwase, A.; Ng, Y. H.; Ishiguro, Y.; Kudo, A.; Amal, R. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 11054.
- (64) Li, Q.; Guo, B.; Yu, J.; Ran, J.; Zhang, B.; Yan, H.; Gong, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 10878.
- (65) Latorre-Sánchez, M.; Lavorato, C.; Puche, M.; Fornés, V.; Molinari, R.; Garcia, H. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 16774.
- (66) Jaramillo, T. F.; Bonde, J.; Zhang, J.; Ooi, B.-L.; Andersson, K.; Ulstrup, J.; Chorkendorff, I. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 17492.
- (67) Sheldon, J. C. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1962**, 410.
- (68) Sheldon, J. C. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1960**, 1007.
- (69) Nannelli, P.; Block, B. P. *Inorganic Chemistry* **1968**, *7*, 2423.
- (70) Gratzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338.
- (71) Maeda, K.; Teramura, K.; Lu, D.; Takata, T.; Saito, N.; Inoue, Y.; Domen, K. *Nature* **2006**, *440*, 295.
- (72) Osterloh, F. E. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 35.
- (73) Maeda, K.; Domen, K. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 7851.
- (74) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 253.
- (75) Ramirez-Tagle, R.; Arratia-Pérez, R. *Chemical Physics Letters* **2008**, *460*, 438.
- (76) Costuas, K.; Garreau, A.; Bulou, A.; Fontaine, B.; Cuny, J.; Gautier, R.; Mortier, M.; Molard, Y.; Duvail, J. L.; Faulques, E.; Cordier, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 28574.
- (77) Yeh, T.-F.; Cihlář, J.; Chang, C.-Y.; Cheng, C.; Teng, H. *Materials Today* **2013**, *16*, 78.
- (78) Vogler, A.; Kunkely, H. *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 1360.
- (79) Brničević, N.; Bašić, I.; Hoxha, B.; Planinić, P.; McCarley, R. E. *Polyhedron* **2003**, *22*, 1553.

- (80) Recatalá, D.; Llusar, R.; Gushchin, A. L.; Kozlova, E. A.; Laricheva, Y. A.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Gómez, R.; Lana-Villarreal, T. *ChemSusChem* **2014**, *8*, 148.
- (81) Schoonover, J. R.; Zietlow, T. C.; Clark, D. L.; Heppert, J. A.; Chisholm, M. H.; Gray, H. B.; Sattelberger, A. P.; Woodruff, W. H. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 6606.
- (82) Guggenberger, L. J.; Sleight, A. W. *Inorganic Chemistry* **1969**, *8*, 2041.
- (83) El Osta, R.; Demont, A.; Audebrand, N.; Molard, Y.; Nguyen, T. T.; Gautier, R.; Brylev, K. A.; Mironov, Y. V.; Naumov, N. G.; Kitamura, N.; Cordier, S. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2015**, *641*, 1156.
- (84) Johnston, D. H.; Gaswick, D. C.; Lonergan, M. C.; Stern, C. L.; Shriver, D. F. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 1869.
- (85) Klechikov, A.; Yu, J.; Thomas, D.; Sharifi, T.; Talyzin, A. V. *Nanoscale* **2015**, *7*, 15374.
- (86) Garreau, A.; Massuyeau, F.; Cordier, S.; Molard, Y.; Gautron, E.; Bertoncini, P.; Faulques, E.; Wery, J.; Humbert, B.; Bulou, A.; Duvail, J.-L. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2977.
- (87) Gurunathan, S.; Han, J. W.; Kim, J.-H. *International Journal of Nanomedicine* **2013**, *8*, 2719.
- (88) Robinson, J. T.; Tabakman, S. M.; Liang, Y.; Wang, H.; Sanchez Casalongue, H.; Vinh, D.; Dai, H. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 6825.
- (89) Wang, D. M.; Zhang, Y.; Zheng, L. L.; Yang, X. X.; Wang, Y.; Huang, C. Z. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 21622.
- (90) Wojtoniszak, M.; Rogińska, D.; Machaliński, B.; Drozdziak, M.; Mijowska, E. *Materials Research Bulletin* **2013**, *48*, 2636.
- (91) Zhao, Y.; Jafvert, C. T. *Environmental Science: Nano* **2015**, *2*, 136.
- (92) Stasheuski, A. S.; Galievsky, V. A.; Stupak, A. P.; Dzhagarov, B. M.; Choi, M. J.; Chung, B. H.; Jeong, J. Y. *Photochemistry and Photobiology* **2014**, *90*, 997.
- (93) Ge, J.; Lan, M.; Zhou, B.; Liu, W.; Guo, L.; Wang, H.; Jia, Q.; Niu, G.; Huang, X.; Zhou, H.; Meng, X.; Wang, P.; Lee, C.-S.; Zhang, W.; Han, X. *Nature Communications* **2014**, *5*.
- (94) Chen, C.-Y.; Jafvert, C. T. *Environmental Science & Technology* **2010**, *44*, 6674.

- (95) Chen, C.-Y.; Zepp, R. G. *Environmental Science & Technology* **2015**, *49*, 13835.
- (96) Hou, W.-C.; Jafvert, C. T. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, 5257.
- (97) Pavlishchuk, V. V.; Addison, A. W. *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *298*, 97.



## **Capítulo 7**

# **CONCLUSIONES**



A lo largo de la presente tesis doctoral, se han ido describiendo detalladamente las conclusiones extraídas en cada capítulo. A continuación, se enumeran las conclusiones generales de la presente tesis doctoral:

1. Se obtiene OG más deslaminado que mediante el método de Hummers convencional mediante modificación del método de purificación del material por sonicación y centrifugación fraccionada. Se consigue así una mayor dispersabilidad de las disoluciones de OG. Los resultados de TEM y AFM muestran láminas de OG que presentan un espesor de 1.1 nm que están muy exfoliadas con presencia de pocos agregados de láminas. Esta mejora nos permite utilizar el **OGD** como soporte en el transcurso de esta tesis.
2. El método mejorado de Hummers modificado mediante el proceso de centrifugación fraccionada permite obtener OG exfoliado (**OGMD**) más oxidado que el **OGD**, con un contenido en carbono del 37 % en peso frente al 48 % en el **OGD**. Los resultados que se obtienen por ATG y mediante la cuantificación por las técnicas de RMN-MAS y XPS confirman la presencia de un mayor número de grupos oxigenados en el **OGMD** que en el **OGD**.
3. La optimización del proceso de reducción térmica del **OGD** proporciona **OGr** con una elevada área superficial la cual se ha confirmado por las técnicas BET y azul de metileno.
4. La inmovilización coordinativa axial del catalizador (*R, R*) de Jacobsen en **OGD** y en los GMC con grupos oxigenados y nitrogenados, etiquetados como **G-SO<sub>3</sub>H**, **G-NH<sub>2</sub>**, **G-(N)-NH<sub>2</sub>**, se confirma mediante las técnicas de XPS, Raman, FTIR y FRX. Se prepara el nanomaterial **G-(Si)-NH<sub>2</sub>** mediante anclaje de organosilanos en la superficie del **OGD**, y su caracterización mediante técnicas espectroscópicas y estudios de reactividad confirman la baja disponibilidad de grupos amino libre, por lo que se descarta este material para una posterior inmovilización del complejo de manganeso (III). Los materiales híbridos con un mayor contenido en Mn son los que

contienen los grupos funcionales anclados en el plano basal del soporte. Los estudios preliminares de la actividad catalítica de estos materiales en la epoxidación de estireno proporcionan bajas conversiones y enantioselectividades. En uno de los casos, la enantioselectividad obtenida es comparable con su homólogo en condiciones homogéneas, lo que abre las puertas a futuros ensayos catalíticos con otras olefinas funcionalizadas.

5. La inmovilización covalente del complejo  $[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3$  sobre la superficie del **OG-COCl** y **OG-CONHBn** proporciona los materiales híbridos **4@OG** y **5@OG**, respectivamente, con un alto contenido de Ru anclado. Los resultados de ee(*S*) obtenidos tras la reacción de (*S*)-1-feniletanol con los catalizadores heterogéneos **4@OG** o **5@OG** y con  $\text{K}_3\text{PO}_4$  indican que la isomerización no tiene lugar tras 48 horas de reacción y que el uso de otra base ( $\text{tBuOK}$ ) promueve la degradación del alcohol a acetofenona. Los resultados de la racemización de (*S*)-1-feniletanol catalizados por los complejos moleculares **4** o **5** indican que no tiene lugar la racemización del (*S*)-alcohol a tiempos cortos de reacción. Los resultados catalíticos obtenidos plantean el uso de OG menos oxidados o reducidos (**OGr** o **GCC**), como soportes prometedores para futuros experimentos de estudios de racemización de alcoholes secundarios. La presencia del metal en el catalizador multifuncional obtenido (**CALB/5@OG**) inhibe claramente la actividad enzimática de la lipasa inmovilizada en la KR del 1-feniletanol en presencia de isopropenil acetato y  $\text{K}_3\text{PO}_4$ .
6. La producción de  $\text{H}_2$  a partir de  $\text{H}_2\text{O}$  bajo irradiación UV-Vis utilizando como catalizador  $[\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{X}^a_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{F}$ ) o  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$  y TEA (5 % v/v) como especie sacrificante se alcanza en elevados rendimientos. En el caso concreto del complejo  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{F}^a_6$ , la elevada actividad se atribuye a la formación *in situ* de especies dinámicas en disolución que se identifican mediante diferentes técnicas espectrométricas y difracción de rayos X en monocristal. Tras 5 horas de irradiación se demuestra que tiene lugar la degradación del clúster  $[\text{Mo}_6\text{Br}^i_8\text{F}^a_6]^{2-}$  en fase homogénea.



7. La inmovilización coordinativa de los complejos clusteres  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{X}^a_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{Br}$ ) o  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$  en **OGD** proporciona los respectivos nanomateriales híbridos caracterizados denominados como  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6@OG$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}^a_6@OG$  y  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}@OG$ . El híbrido  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6@OG$  es el que mayor contenido en Mo presenta y resulta activo en la reducción de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{H}_2$  en presencia de metanol (30% v/v). El rendimiento de producción de  $\text{H}_2$  es comparable con el del clúster sin inmovilizar en las mismas condiciones de reacción y se demuestra la estabilidad del catalizador heterogéneo con el uso. Los estudios voltamétricos del catalizador muestran que el soporte grafénico inhibe la capacidad catalítica del material  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6@OG$  y que no se observa sinergia entre el clúster de molibdeno y el **OGD**.
  
8. La inmovilización coordinativa del complejo  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6$  en el **OGMD** proporciona el nanohíbrido  $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6@OGM$  que resulta en baja actividad catalítica tanto en DMF como en agua en las reacciones de fotooxidación de DMPA, ADPA o ABDA. La generación de  $^1\text{O}_2$  es despreciable, por lo que no se espera una toxicidad apreciable asociada específicamente a la producción de  $^1\text{O}_2$  por estos nanomateriales en disolución y expuestos a luz ambiental. La disminución de la banda de fluorescencia de ADPA o ABDA en presencia de **OGMD** indica que el **OGMD** resulta activo en la generación de ROS.



## **Anexo I**

# TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN



## **-ANÁLISIS ELEMENTAL (AE)**

Se trata de una técnica que permite determinar los porcentajes de C, H, S y N presentes en la muestra. El AE, es una técnica destructiva, de microcombustión, en la que tras pesar entre 2-4 mg de muestra, ésta se somete a oxidación térmica entre 166-1800 °C, en ambiente de O<sub>2</sub>, y se consigue la conversión total y cuantitativa de los componentes en CO<sub>2</sub> (Carbono), H<sub>2</sub>O (hidrógeno), N<sub>2</sub> (nitrógeno). Estos productos gaseosos son arrastrados a un módulo de separación, donde se produce la adsorción selectiva de CO<sub>2</sub> (columna de cobre) y H<sub>2</sub>O (columna de plata), para ser separados y medidos a través de un detector de conductividad térmica de uno en uno, primero se mide el N<sub>2</sub>, que no es retenido, a continuación se produce la desorción térmica del CO<sub>2</sub> y por el último el H<sub>2</sub>O.

El analizador que se ha empleado para llevar a cabo este análisis es un analizador Euro EA3000 Elemental Analyzer (EuroVector) y se emplea la sulfanilamida como referencia.

## **-ANÁLISIS QUÍMICO (ICP)**

La espectroscopia de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) se emplea para determinar la composición química de las muestras y nos permite conocer la cuantificación del metal. La técnica se basa en la excitación de los átomos de la disolución que se nebuliza en un plasma de alta temperatura, los átomos excitados caen al estado fundamental emitiendo un fotón de energía característica para cada átomo. La intensidad de esta emisión es proporcional a la concentración del elemento en la muestra comparando el valor obtenido en una recta de calibrado usando patrones (comerciales) diferentes para cada elemento.

Las muestras se han analizado en un equipo Varian 715-ES ICP-Optical Emission Spectrometry. El tratamiento para disgregarlas ha sido el siguiente: Se pesan 30 mg de la muestra grafénica y se le añade 10 mL de una disolución de agua regia. Se deja en agitación la muestra durante toda la noche a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se diluye la muestra con 20 mL de agua milliQ y se coge una alícuota que se filtra y se analiza. La

disolución se analiza mediante ICP y se determina el contenido en metal presente en la muestra grafénica.

En el caso de la determinación del contenido de Manganeso en el OGD mediante la técnica de ICP, se lleva a cabo pesando 0.2 gramos de muestra de OGD y se calcinan en mufla a 900 °C durante 6 h, la muestra que queda en el crisol sin calcinar se trata con 10 ml de HCL 1M y 4 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se filtra la disolución y se diluye con agua. El procedimiento se hace 2 veces con 2 muestras para comprobar la reproducibilidad del método. Las disoluciones se analizan por ICP.

### **-ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)**

La espectroscopia infrarroja permite la identificación de los grupos funcionales en una muestra, en función de la excitación de los niveles vibracionales de las moléculas que se producen como consecuencia de la absorción infrarroja por parte de la muestra. Lo que se va a registrar es la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. En concreto, los modos vibracionales que se detectan mediante esta técnica son los asociados a cambios en el momento dipolar de la molécula o compuesto. Esta técnica funciona con enlaces covalentes, y como tal es de gran utilidad en química orgánica. La espectroscopía con transformada de Fourier permite la obtención de espectros de forma rápida y con una mayor resolución (la relación señal/ruido es elevada) que la espectroscopia infrarroja convencional. En el espectro FTIR se observan unas bandas específicas, vibraciones de tensión (*stretching*) o flexión (*bending*) para cada grupo de átomos, que aparecen aun rango de frecuencias característico.

Los espectros FTIR se han obtenido a temperatura ambiente en un espectrofotómetro Nicolet 8700 Thermo utilizando como pastilla una mezcla de KBr y la muestra a medir, se ha homogeneizado la mezcla y se prensa a 2 Ton cm<sup>-2</sup> durante 2 minutos. Se obtiene una pastilla en el caso de los materiales grafénicos de color negrozco debido a la composición del grafeno, mientras que en otros materiales la pastilla es translúcida a través de la cual puede pasar el rayo de luz del espectrómetro.

## **-ESPECTROSCOPIA RAMAN**

En la espectroscopia Raman se miden las frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y el haz que se dispersa. En la espectroscopia Raman se obtiene información sobre los niveles de energía vibracional y rotacional de la molécula. Se fundamenta en la interacción incidente (el fotón) y la molécula en estudio.

Los espectros Raman se han llevado a cabo usando una excitación con un láser a 514 nm y a 785 nm en un espectrómetro Renishaw In via Raman, método dispersivo, equipado con un microscopio Lyca y un diodo laser 514 nm o 785 nm como fuente de radiación. La potencia del láser sobre la muestra es de 25 Mw y se hacen un total de 10 adquisiciones para cada espectro. Se registraron los espectros en la región de desplazamiento Raman de 0 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución  $< 4 \text{ cm}^{-1}$ , realizando 10 barridos en un tiempo total de acumulación de 100 s. Las muestras a medir se presentan en forma de polvo, sin necesidad de preparación previa. La muestra se ha depositado sobre un soporte de aluminio. En la tesis se ha utilizado esta técnica para identificar los complejos cluster hexametalicos y los distintos OG y grafenos que se han preparado en esta tesis. La mayoría de las veces se trata de una técnica complementaria a la espectroscopía infrarroja para la determinación de las vibraciones asignadas a los complejos metálicos. En los materiales, se efectúan análisis en diferentes posiciones dentro de la misma muestra a fin de confirmar la homogeneidad de la muestra.

## **-ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)**

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de sólidos proporciona información sobre el entorno de los átomos que componen las estructuras moleculares. Esta técnica estudia el comportamiento de los núcleos magnéticamente activos bajo un campo magnético externo. Las frecuencias de resonancia de un elemento determinado están afectadas por el entorno químico en el que el átomo se encuentra situado. La variación de la frecuencia de resonancia del núcleo, debido al apantallamiento por los electrones que lo rodean, es lo que se conoce como desplazamiento químico,  $\delta$ , y es característica del entorno químico del núcleo.

Los espectros de RMN de sólidos de  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  (RMN-MAS) se miden a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker AV400WB. Las muestras se mantienen girando a una velocidad de 10 kHz y formando con un ángulo con el campo de  $40^\circ$  (se denomina ángulo mágico). Algunos de los espectros se miden en pulso simple (BD) para permitir su cuantificación y en polarización cruzada (CP).

En el caso de muestras líquidas, las interacciones nucleares se promedian debido al rápido movimiento de las moléculas, lo que da lugar a espectros de líneas estrechas. Los experimentos de RMN de líquidos previa disolución de los espectros moleculares en disolventes deuterados, se llevan a cabo en el equipo Bruker Avance 300 MHz. Los desplazamientos químicos de  $^{19}\text{F}$  se expresan en ppm respecto al  $\text{CFCl}_3$  y los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  (ppm) se obtienen respecto al tetrametil-silano ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4 - \text{TMS}$ ).

## **-ESPECTROSCOPIA UV-VIS**

La espectroscopía por reflectancia difusa es una técnica de análisis directa y no destructiva, se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. Esta técnica permite obtener información sobre el entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material a analizar. La radiación UV-Vis comprende la zona del espectro magnético de longitudes de onda que van aproximadamente desde 190 hasta 800 nm. En la región visible del espectro se suelen producir las transiciones electrónicas inter-atómicas (transiciones de transferencia de carga del metal al ligando) o intra-atómicas (transiciones d-d en átomos metálicos) de los materiales. El espectro de absorción del material, depende de las energías de los orbitales d y del número de electrones que presenta en ellos. Mediante esta técnica es posible obtener información sobre el estado de oxidación y la coordinación del metal de transición en el material grafénico.

Los ensayos de reflectancia difusa se llevan a cabo en un espectrómetro Cary 5000, UV-Vis-NR en el rango de longitudes de onda entre 190- 800 nm.

Las medidas de UV-VIS en disolución se efectuaron en un espectrómetro Cary 50 de Varian, con lámpara de Xenon en el rango de 200-800 nm.



---

## **-ESPECTROSCOPIA DE LUMINISCENCIA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE:**

El proceso de luminiscencia consiste en la adsorción y posterior emisión de radiación electromagnética por parte de un átomo o molécula electrónicamente excitables, la técnica se basa en la excitación de los átomos o moléculas mediante luz UV-Vis.

El equipo de medida de fluorescencia estacionario que se ha utilizado es un equipo en 2 módulos: MD-5020 PTi y LP2-220B Lamp Power Supply.

## **-ESPECTROMETRIA DE MASAS (MS-ESI)**

La espectrometría de masas es una técnica de análisis que permite determinar la distribución de las moléculas en función de una masa, y su distribución isotópica en función de su relación entre masa y carga ( $m/z$ ). La técnica de MS-ESI incluye la fuente de ionización por electrospray (ESI) que permite ionizar el analito y transportarlo al interior del equipo de masas.

Para la identificación de los analitos, se han registrado con un equipo de triple cuadrupolo (QQQ) Micromas Quattro que forma parte del Servicio de Instrumentación Científica de la Universitat Jaume I. La composición de los picos se asigna por comparación de la distribución isotópica experimental con la teórica, obtenida utilizando el programa MassLynx 4.1. La identificación de complejos de metales de transición se ha llevado a cabo previa disolución de la muestra en un disolvente orgánico y mediante infusión directa al espectrómetro de masas.

## **-CROMATOGRAFÍA DE GASES (GC) Y CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASA (GC-EM)**

La cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masa (CG-EM), se ha llevado a cabo en un cromatógrafo de gases Agilent 6890N equipado con una columna HP-5 (30 m, 0.32 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ) acoplado a un espectrómetro de masas por impacto electrónico Agilent 5973N.

El cromatógrafo de gases que se utiliza para muestras quirales es: un cromatógrafo de gases (CG) equipado con una columna quiral (SUPELCO  $\beta$ -DEX 120, 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y d 0.25  $\mu$ m) y un detector FID.

### **-FLUORESCENCIA DE RX (FRX)**

La muestra se excita al ser bombardeada con rayos X de alta energía y emite rayos X secundarios. La radiación incidente X expulsa electrones de las capas internas del átomo. La FRX tiene como finalidad principal el análisis químico, cualitativo y cuantitativo de los elementos comprendidos entre el Fluor y el Uranio de muestras sólidas. Se trata de una técnica no destructiva en la que las muestras a analizar no necesitan un pretratamiento previo.

En la tesis tras hacer una recta de calibrado, con concentraciones conocidas de metal, se emplea esta técnica para determinar por extrapolación en la recta de calibrado tanto cualitativamente como cuantitativamente el contenido metálico presente en los materiales híbridos que se han obtenido. El equipo que se ha empleado es un Philips minipal 25 fm. El tiempo de medida de cada muestra es de 1 a 3 minutos según el metal a determinar.

### **-DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

La difracción de rayos X (DRX) es la técnica fundamentalmente utilizada para la identificación de las fases cristalinas que se estudian, ya que cada material presenta un patrón de difracción de Rayos X característico. La técnica se basa en hacer pasar un haz de rayos X a través de la muestra objeto de estudio. Este haz se escinde en varias direcciones y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades. Para cada línea de difracción, el ángulo de incidencia de la radiación se relaciona con el espaciado interplanar de acuerdo con la ecuación de Bragg,(E.Lifshin).

$$\text{sen } (\theta) = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}}$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos X,  $n$  es un número entero ( $n=1, 2, 3, \dots$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación y  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar de los planos cristalinos con índices de Miller ( $h\ k\ l$ ).

Además de identificar la fase que se obtiene, esta técnica permite determinar la cristalinidad de la muestra a partir de la intensidad de los picos de difracción, así como el porcentaje de cada fase presente en la mezcla y el tamaño medio del cristal a partir de la anchura de los picos empleando la ecuación de Scherrer:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}}$$

Donde  $L_{hkl}$  es la longitud del cristal en la dirección dada por el índice de Miller  $hkl$ ,  $K$  es una constante que depende del método de medida de la anchura de pico (normalmente se establece 0.9),  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\beta_{hkl}$  es la anchura del pico  $hkl$  corregida por la ampliación instrumental y  $\theta_{hkl}$  es un medio del ángulo de difracción.

Para la identificación de los materiales investigados, según el método de polvo, se ha utilizado un difractómetro Cubix-Pro de PANalytical, que está equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se emplea una radiación monocromática de Rayos X de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda_1=1.5406\text{ \AA}$ ,  $\lambda_2=1.5444\text{ \AA}$ ,  $I_2/I=0.5$ ) y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA respectivamente. Se utiliza una rendija variable con un área de muestra irradiada de 5 mm y la longitud del brazo del goniómetro es de 200 mm. El difractograma de las muestras en polvo se ha obtenido a temperatura ambiente en el rango de ángulo  $2\theta = 2-90^\circ$ , con un incremento de  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ).

La técnica de difracción de rayos X de monocristal, se ha utilizado en la toma de datos y la resolución de estructuras cristalinas de los complejos metálicos moleculares cristalizados en forma de monocristal. La toma de datos se ha llevado a cabo en un difractograma Agilent Supernova equipado con un detector Atlas CcD,  $\text{Mo-K}\alpha$  ( $\lambda=0.171073\text{ \AA}$ ) o  $\text{Mo-K}\alpha$  ( $\lambda=1.54184\text{ \AA}$ ). Este equipo forma parte del Servicio de Instrumentación Científica de la Universitat Jaume I.

## **-ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)**

La espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) es una técnica no destructiva, de caracterización superficial, que permite obtener información cuantitativa y cualitativa de las especies químicas presentes en superficie, con una capacidad de penetración de hasta unos 6 nm. La superficie de la muestra se bombardea con radiación de rayos X y se analizan las energías cinéticas de los electrones emitidos por la muestra. El XPS permite cuantificar los elementos presentes en la superficie de un sólido, puesto que la intensidad de las bandas XPS es proporcional al número de átomos del elemento presentes en la muestra. La técnica XPS se ha empleado para determinar el estado de oxidación de los metales inmovilizados en el soporte grafénico y para estudiar la composición superficial de los diferentes grupos funcionales presentes en los materiales grafénicos.

Las medidas de XPS se registraron con un espectrómetro SPECS equipado con un detector Phoibos 150-9MCD usando como fuente dual de radiación de rayos X de Mg-K $\alpha$  ( $h\nu=1235,6\text{eV}$ ) y de Al-K $\alpha$  ( $h\nu=1483,6\text{eV}$ ), en el caso de las muestras de OG se midieron con la radiación de rayos X de Al-K $\alpha$  ( $h\nu=1483,6\text{eV}$ ) y un analizador electrónico hemisférico multicanal. La presión residual en la cámara de ionización se mantiene por debajo de  $10^{-9}$  Torr durante la medida. La cuantificación y tratamiento de los espectros se lleva a cabo con el software CASA, la corrección de carga se hace en base al carbono que se identifica a 284.5eV.

## **-ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL (ATG-ATD)**

El análisis termogravimétrico (ATG) determina los cambios de masa (por transformaciones físicas o químicas) que sufre un material tras someterse a un calentamiento a temperatura programada. El análisis termodiferencial (ATD) representa la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia monitorizada en función del tiempo o de la temperatura, estudia la naturaleza del proceso asociado a estas pérdidas de masa, indicando si es un proceso exotérmico o endotérmico, así como su magnitud.

Las medidas se han efectuado entre 20 y 800 °C en aire y en N<sub>2</sub>, en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e, con 5-10 mg de muestra. La velocidad de calentamiento es de 10 °C/min y el flujo de aire de 20 mL/min.

## **-MEDIDA DE SUPERFICIE ESPECÍFICA BET**

La determinación de la superficie o área específica de un sólido es una característica fundamental para su utilización en el campo de la catálisis. Para la determinación del área se ha utilizado el modelo BET ((Brunnauer, Emmett y Teller).

El fundamento del modelo (BET) se basa en dos hipótesis principales. La primera es que la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa y la segunda, que las moléculas del gas se adsorben sobre capas sucesivas, sin considerar las interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato (N<sub>2</sub>), por lo que se aplica presiones relativas muy bajas.

La superficie del sólido se considera como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio dinámico con el adsorbato (N<sub>2</sub>), en el que la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos se iguala la velocidad de evaporación de las moléculas de lugares ocupados. La ecuación que describe este estado se expresa como:

$$\frac{p}{V(p^\circ - p)} = \frac{1 + (c - 1) p}{V_m c p^\circ}$$

donde:

$V_m$  = Volumen de la monocapa

$c$  = Constante

$p$  = Presión de equilibrio

$p^\circ$  = Presión de saturación del vapor

$V$  = Volumen de gas adsorbido a una presión relativa

$V_m$  y  $c$  se obtienen de la representación de los datos experimentales  $\frac{p}{V(p^\circ - p)}$  frente a  $\frac{p}{p^\circ}$

El área que ocupa cada molécula del adsorbato, en este caso del nitrógeno es de 16.2 Å<sup>2</sup>

El área superficial de un sólido se obtiene multiplicando el valor del número de moléculas necesarias para formar la monocapa, por el área de una molécula de adsorbato según la ecuación:

$$A = \frac{V_m a_m N}{V_{gas}} m^2 g^{-1}$$

Donde:

$A$  = Área superficial del sólido

$V_m$  = Volumen de la monocapa en  $cm^3$  (STP)  $g^{-1}$

$a_m$  = Área de la molécula de adsorbato en  $nm^2$

$N$  = Número de Avogadro en moles

$V_{gas}$  = Volumen molar de un mol de un gas ideal en condiciones normales en  $cm^3 g^{-1}$

Las isotermas de adsorción/ desorción de  $N_2$  a la temperatura del nitrógeno líquido ( $196^\circ C$ ) se utilizan para determinar el área específica, el volumen y la distribución del tamaño de poro de los materiales porosos.

Las isotermas se registran en un equipo Micromeritics ASAP-2000 a la temperatura de  $-196^\circ C$ . Las muestras se trataron a vacío durante 24 horas antes de realizar las medidas de adsorción a una temperatura de  $120^\circ C$ .

## **-MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM Y HRTEM)**

En la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se produce la interacción entre un haz fino de electrones acelerados (generalmente proveniente de un filamento de tungsteno) que inciden sobre una muestra de muy poco espesor para que los electrones puedan atravesar la muestra. Al colisionar los electrones con la muestra, parte son dispersados, transmitidos y el resto pueden dar lugar a fenómenos de emisión de luz. Cuando los electrones abandonan la muestra, pasan a través de una lente que colecta los electrones dispersados, los enfoca en un solo punto y se genera la imagen. Las técnicas de microscopía electrónica proporcionan

---

información local a cerca de la morfología de la muestra, de su textura superficial, de su composición química y de su tamaño.

Las imágenes de TEM de alta resolución (HRTEM) se han llevado a cabo en un microscopio JEOL JEM 2100F operando a 200kV. Se prepara una dispersión de las muestras en diclorometano o en agua, ultrasonidos aproximadamente unos 10 min y las muestras se preparan depositando una gota del material grafénico en suspensión, sobre una rejilla de cobre cubierta con un film de carbono, una vez evaporado el disolvente se mide la muestra en el microscopio. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se han llevado a cabo en un microscopio Philips CM300 FEG operando a 100kV. La cuantificación por EDX utilizando un sistema EDAX se lleva a cabo en un microscopio electrónico JEOL JEM2100F. Todos los microscopios forman parte del servicio de Microscopía electrónica de la UPV.

### **-MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)**

Esta técnica se basa en la detección de las fuerzas entre átomos y moléculas. En el microscopio se registra la topografía superficial de un material mediante una sonda o punta afilada que realiza un barrido lateral sobre su superficie.

Las medidas se han llevado a cabo con un microscopio Multimode Nanoscope 3A (Veeco Instruments) y en un Multimode 8 de Bruker del servicio de microscopía electrónica de la UPV. Las muestras se han dispersado en dicloroetano y ultrasonidos durante aproximadamente 10 min y a continuación se deposita una gota de la dispersión sobre un sustrato de mica, se evapora el disolvente al aire y se procede al barrido de la muestra en modo “tapping”, contacto intermitente punta-muestra. Se hace un barrido general de la muestra de aproximadamente unas 30  $\mu\text{m}$  de área, debido a que las muestras son transparentes y no se identifican a simple vista y una vez se localiza la muestra de interés, el área de medida se reduce a unas 3-5  $\mu\text{m}$ .





## **Anexo II**

# ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS



# ÍNDICE DE FIGURAS

|   | <b>Pág.</b> |
|---|-------------|
| <b>Capítulo 1</b>   |             |
| Figura 1.1. Propiedades y aplicaciones del grafeno.   | 4           |
| Figura 1.2. Modelos estructurales más relevantes del OG.  | 9           |
| Figura 1.3. Inmovilización del complejo de ftalocianina de Zr <sup>IV</sup> sobre el OG.  | 13          |
| <b>Capítulo 3</b>   |             |
| Figura 3.1. Formación de estructuras de carbono a partir del grafeno bi-dimensional.  | 30          |
| Figura 3.2. Clasificación de los métodos de síntesis de grafeno.  | 31          |
| Figura 3.3. Síntesis de OG y de Grafeno.  | 36          |
| Figura 3.4. Esquema de la síntesis de los diferentes OG preparados mediante el método de Hummers y el método mejorado de Hummers. | 43          |
| Figura 3.5. Difractograma del grafito comercial y del <b>OGTorta</b> de 2 <i>batches</i> de síntesis diferentes (a y b).          | 46          |
| Figura 3.6. Imagen de las láminas de <b>OGD</b> que se obtienen tras centrifugar.   | 47          |
| Figura 3.7. Difractogramas de los materiales <b>OGTorta</b> , <b>OGD</b> y <b>OGD4000</b>   | 48          |
| Figura 3.8. Difractograma del <b>OGD</b> y <b>OGD-Oxid</b> .  | 50          |
| Figura 3.9. Difractogramas del <b>OGD</b> y del <b>OGD15000LIOF</b> .   | 52          |
| Figura 3.10. ATG y ATG del <b>OGD</b> adquirido desde 50 a 800 °C en aire.  | 53          |
| Figura 3.11. Espectros de infrarrojo del grafito y de <b>OGD</b> .  | 56          |
| Figura 3.12. Espectro Raman del Grafito y del <b>OGD</b> .  | 57          |
| Figura 3.13. Región C 1s del espectro de XPS del <b>OGD</b> .   | 59          |
| Figura 3.14. RMN-MAS de <sup>13</sup> C (BD) de <b>OGD</b> .  | 61          |

---

|   |    |
|---|----|
| Figura 3.15. Imagen TEM del grafito y del <b>OGTorta</b>  | 62 |
| Figura 3.16. Imágenes TEM del <b>OGD</b> .  | 63 |
| Figura 3.17. Imágenes TEM de la fracción del OG en suspensión.  | 63 |
| Figura 3.18. Imagen AFM del <b>OGTorta</b> .  | 64 |
| Figura 3.19. Imagen AFM del <b>OGD</b> .  | 64 |
| Figura 3.20. Difractograma del <b>OGD15000</b> y del <b>OGMD</b> .  | 68 |
| Figura 3.21. Espectro FTIR (a) del <b>OGMD</b> y del <b>OGD</b> y espectro Raman (b) del <b>OGMD</b> y <b>OGD</b> .   | 68 |
| Figura 3.22. ATG y ATD del <b>OGMD</b> .  | 69 |
| Figura 3.23. Espectros RMN-MAS del <b>OGMD</b> y <b>OGD</b> .   | 71 |
| Figura 3.24. Imagen TEM del <b>OGMD</b> .   | 72 |
| Figura 3.25. Imagen AFM de láminas de <b>OGMD</b> .   | 72 |
| Figura 3.26. Región C1s del espectro de XPS del <b>OGMD</b> .   | 73 |
| Figura 3.27. Región C1s del espectro de XPS del <b>OGMDlav</b> .  | 75 |
| Figura 3.28. Esquema de obtención de grafeno a partir de <b>OGD</b> .   | 71 |
| Figura 3.29. Difractogramas del (a) <b>OGD</b> , (b) <b>GCC</b> (c) <b>GCC</b> con hidracina+DDS.   | 79 |
| Figura 3.30. Representación de la conductividad en función del tiempo de permanencia del OGD con hidracina.   | 80 |
| Figura 3.31. Imagen AFM del <b>OGD</b> , (a). Imagen AFM del <b>GCC</b> (b), después de 20 minutos de reacción con los vapores de hidracina.                    | 81 |
| Figura 3.32. Difractogramas del <b>OGr</b> obtenido a temperatura de 150 °C y del <b>OGr</b> obtenido a temperatura de 400 °C.                                  | 85 |
| Figura 3.33. ATG Y ATD adquirido desde 50 a 800 °C en aire del <b>OGr</b> .   | 86 |
| Figura 3.34. Difractogramas de los materiales OGr obtenidos con diferentes rampas de temperatura.   | 87 |
| Figura 3.35. Difractograma del <b>OGr</b> obtenido con una rampa de 1 °C/min y múltiples etapas comparado con el <b>OGr</b> obtenido con una rampa de 5 °C/min. | 88 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 3.36. Difractogramas de los <b>OGrH</b> obtenidos con diferentes rampas de calentamiento y DRX del <b>OGr</b> obtenido en reactor vertical. | 90  |
| Figura 3.37. Difractogramas de los diferentes materiales <b>OGrV-T °C</b> .  | 91  |
| Figura 3.38. Espectros FTIR del <b>OGD</b> y del <b>OGr</b> .  | 93  |
| Figura 3.39. Espectro Raman del <b>OGD</b> y del <b>OGr</b> .  | 94  |
| Figura 3.40. Espectro RMN-MAS (BD) de $^{13}\text{C}$ del <b>OGr</b> .   | 95  |
| Figura 3.41. Imágenes TEM de <b>OGr</b> .  | 96  |
| Figura 3.42. Imagen AFM de láminas de <b>OGr</b> (a), perfil de las láminas de <b>OGr</b> (b).   | 96  |
| Figura 3.43. Gráfico comparativo de las medidas de superficie específica mediante el método BET y azul de metileno de grafenos comerciales.        | 98  |
| Figura 3.44. Imágenes capturadas durante el proceso de la síntesis del <b>OGTorta</b> .  | 102 |
| Figura 3.45. Espectro de absorbancia del azul de metileno.   | 109 |
| <b>Capítulo 4</b>  |     |
| Figura 4.1. Esquema de síntesis de ligandos tipo salen*.   | 121 |
| Figura 4.2. Síntesis del complejo $\text{MnCl}((R,R)\text{-salen})$ .  | 122 |
| Figura 4.3. Ejemplos de inmovilización axial de complejos $\text{Mn}(\text{salen})$ en soportes funcionalizados.                                   | 124 |
| Figura 4.4. Esquema de síntesis de <b>G-SO<sub>3</sub>H</b> a partir de GCC y la sal de aril diazonio.   | 127 |
| Figura 4.5. Espectros de FTIR de <b>G-SO<sub>3</sub>H</b> y <b>OGD</b> .   | 128 |
| Figura 4.6. Representación esquemática de los materiales <b>G-NH<sub>2</sub></b> , <b>G-(N)-NH<sub>2</sub></b> , <b>OG-(Si)-NH<sub>2</sub></b> .   | 129 |
| Figura 4.7. Esquema de síntesis de <b>G-NH<sub>2</sub></b> a partir de <b>OGD</b> y amoníaco.  | 130 |
| Figura 4.8. Espectros FTIR (KBr) del <b>G-NH<sub>2</sub></b> y del <b>OGD</b> .  | 131 |
| Figura 4.9. Imágenes AFM del material <b>G-NH<sub>2</sub></b>  | 131 |

---

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.10. Esquema de síntesis de <b>G-(N)-NH<sub>2</sub></b> a partir de <b>OGr</b> y 3-azidopropan-1-amina.   | 132 |
| Figura 4.11. Espectros FTIR de <b>G-(N)-NH<sub>2</sub></b> y <b>OGr</b> .   | 133 |
| Figura 4.12. Sililación del <b>OGD</b> (a); funcionalización del <b>OGD</b> por el grupo NH <sub>2</sub> del aminosilano (b).   | 134 |
| Figura 4.13. Difractogramas de: <b>OGD</b> ; <b>G-(Si)-NH<sub>2</sub>-a</b> ; <b>G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b</b> ; <b>G-(Si)-NH<sub>2</sub>-c</b> ; <b>G-(Si)-NH<sub>2</sub>-d</b> .                  | 136 |
| Figura 4.14. Espectros FTIR (KBr) de: <b>OGD</b> ; <b>G-(Si)-NH<sub>2</sub>-a</b> ; <b>G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b</b> , <b>G-(Si)-NH<sub>2</sub>-c</b> ; <b>G-(Si)-NH<sub>2</sub>-d</b> .            | 137 |
| Figura 4.15. Representación esquemática de los silsesquioxanos formados tras reacción de 3ATPES con <b>OGD</b> .  | 138 |
| Figura 4.16. Espectros de RMN-MAS de <sup>13</sup> C desde la parte inferior del espectro a la superior <b>G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b</b> ; <b>OGD</b> ; <b>G-(Si)-NH-BOC</b> ; <b>G-(Si)-NH-D</b> . | 139 |
| Figura 4.17. Espectros de RMN-MAS de <sup>29</sup> Si del material <b>G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b</b> .   | 140 |
| Figura 4.18. Esquema de reacción del <b>G-(Si)-NH<sub>2</sub>-b</b> con el 2-piridil carboxaldehído.  | 141 |
| Figura 4.19. Espectros FTIR de: <b>OGD</b> ; a) <b>G-(Si)-N-BOC-a</b> ; b) <b>G-(Si)-NH-D</b> .   | 143 |
| Figura 4.20. Espectros FTIR de: <b>OG-Mn</b> y <b>OGD</b> (izquierda); complejo MnCl(( <i>R,R</i> )-salen) (derecha).   | 147 |
| Figura 4.21. Espectros FTIR de <b>G-SO<sub>3</sub>-Mn</b> y <b>G-SO<sub>3</sub>H</b> .  | 148 |
| Figura 4.22. Esquema de reacción de declorinación del catalizador ( <i>R,R</i> ) de Jacobsen.   | 149 |
| Figura 4.23. Espectros de FTIR del <b>G-NH<sub>2</sub>-Mn</b> y <b>G-NH<sub>2</sub></b> .   | 150 |
| Figura 4.24. Espectros FTIR de los materiales híbridos <b>G-(N)-NH<sub>2</sub>-Mn</b> y <b>G-(N)-NH<sub>2</sub></b> .   | 151 |
| Figura 4.25. Espectros Raman del material <b>G-(N)-NH<sub>2</sub>-Mn</b> (izquierda) y del catalizador ( <i>R,R</i> ) de Jacobsen (derecha).  | 152 |
| Figura 4.26. Espectro Raman del material híbrido <b>OG-Mn</b> .   | 154 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.27. ATG de <b>OG-Mn</b> y del <b>OGD</b> .   | 155 |
| Figura 4.28. Espectro Raman de <b>G-NH<sub>2</sub>-Mn</b> y <b>G-NH<sub>2</sub></b> .   | 156 |
| Figura 4.29. ATG del <b>G-NH<sub>2</sub>-Mn</b> .   | 157 |
| Figura 4.30. Espectros de reflectancia difusa de <b>G-NH<sub>2</sub>-Mn</b> y del catalizador ( <i>R,R</i> ) de Jacobsen.                             | 158 |
| Figura 4.31. Región N1s del espectro de XPS de <b>G-NH<sub>2</sub>-Mn</b> .   | 159 |
| <b>Capítulo 5</b>   |     |
| Figura 5.1. Complejos organometálicos de Rutenio utilizados como catalizadores en la racemización y DKR de alcoholes secundarios.                     | 183 |
| Figura 5.2. Síntesis de los compuestos ( $\eta^5\text{-C}_5(\text{CO})\text{Ph}_4$ )Ru(CO) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ( <b>4</b> ) y ( <b>5</b> ). | 186 |
| Figura 5.3. Representación de las estructuras moleculares de los compuestos <b>4</b> y <b>5</b> .   | 188 |
| Figura 5.4. Esquema de síntesis del <b>OG-COCl</b> .  | 191 |
| Figura 5.5. Esquema de síntesis del catalizador <b>4@OG</b> .   | 191 |
| Figura 5.6. Espectro FTIR de <b>4@OG</b> , [ $\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4$ ]Ru(CO) <sub>3</sub> y <b>4</b> .                              | 193 |
| Figura 5.7. Esquema de síntesis del <b>OG-CONHBn</b> .  | 194 |
| Figura 5.8. Espectro FTIR (KBr) del <b>OG-CONHBn</b> y del <b>OGD</b> .   | 196 |
| Figura 5.9. Esquema de síntesis del material <b>5@OG</b> .  | 197 |
| Figura 5.10. Espectro FTIR de <b>5@OG</b> , <b>OG-CONHBn</b> , [ $\eta^4\text{-C}_4(\text{CO})\text{Ph}_4$ ]Ru(CO) <sub>3</sub> y <b>5</b> .          | 199 |
| Figura 5.11. Racemización del ( <i>S</i> )-1-feniletanol.   | 200 |
| Figura 5.12. Esquema de la KR del 1-feniletanol catalizada por <b>5@OG</b> y CALB.  | 207 |
| Figura 5.13. Representación de la estructura molecular de <b>4</b> .  | 221 |
| Figura 5.14. Representación de la estructura molecular de <b>5</b> .  | 226 |
| <b>Capítulo 6</b>   |     |
| Figura 6.1. Representación del clúster octaédrico M <sub>6</sub> X <sub>8</sub> L <sub>6</sub> <sup>a</sup> .   | 238 |

---

|  |     |
|--|-----|
| Figura 6.2. Representación de las fases $\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^{a-a}_{4/2}\text{L}^a_2$ .  | 239 |
| Figura 6.3. Espectro UV-Vis del complejo $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$ y voltograma cíclico del $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$ .  | 245 |
| Figura 6.4. Espectro de emisión de $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$ en polvo.  | 246 |
| Figura 6.5. Diagrama de los estados fundamental y excitados de $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$ frente al potencial de reducción $\text{H}^+/\text{H}_2$ .   | 247 |
| Figura 6.6. Mecanismo de fotorreducción de $\text{CO}_2$ a metanol catalizado por el nanocompuesto de $\text{A}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}^a_6\text{-OG}$ ( $\text{A} = \text{Cs}$ o $\text{TBA}$ ).   | 248 |
| Figura 6.7. Esquema de la fotorreducción de agua a $\text{H}_2$ catalizada por $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^a_6]^{2-}$ .  | 249 |
| Figura 6.8. Generación de $\text{H}_2$ catalizada por $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$   | 250 |
| Figura 6.9. Generación de $\text{H}_2$ catalizada por $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$ , $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}^a_6$ , $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^a_6$ y $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ | 253 |
| Figura 6.10. Generación de $\text{H}_2$ catalizada por $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6$ en solución acuosa en presencia de TEA.  | 255 |
| Figura 6.11. Pico experimental y calculado del espectro de masas de los iones $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_5\text{OH}]^{2-}$ y $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]^{2-}$   | 256 |
| Figura 6.12. Pico experimental y calculado (abajo) del espectro de masas y representación esquemática del clúster de $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})^a_6]^{2-}$  | 257 |
| Figura 6.13. Región del espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ de $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6]$ .   | 258 |
| Figura 6.14. Espectro de emisión de $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6]$ .   | 259 |
| Figura 6.15. Fotografía tomada en microscopio Leica DM4000B y espectro de absorción de $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})^a_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .  | 260 |
| Figura 6.16. Luminiscencia de los cristales y espectro de emisión de $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})^a_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .  | 261 |
| Figura 6.17. Región Raman de la unidad $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$ .   | 262 |
| Figura 6.18. Región Mo3d del espectro de XPS de $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})^a_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .   | 263 |
| Figura 6.19. Estructura del complejo clúster $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})^a_6]^{2-}$ .  | 264 |



|  |     |
|--|-----|
| Figura 6.20. Esquema de síntesis de los materiales híbridos <b>Mo<sub>6</sub>L<sub>8</sub>L<sub>6</sub>@OG</b> .   | 266 |
| Figura 6.21. Difractogramas de los diferentes materiales <b>Mo<sub>6</sub>L<sub>8</sub>L<sub>6</sub>@OG</b>  | 267 |
| Figura 6.22. Espectros UV-Vis de <b>(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>@OG</b> y OGD  | 268 |
| Figura 6.23. Espectros FTIR del <b>OGD</b> y de <b>(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>@OG</b> .   | 270 |
| Figura 6.24. Espectro Raman de <b>(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>@OG</b> , de <b>(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub></b> .                           | 271 |
| Figura 6.25. Espectros FTIR de <b>Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>Br<sub>6</sub>@OG</b> , <b>Mo<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>@OG</b> y <b>OGD</b> .   | 273 |
| Figura 6.26. Espectro XPS de las regiones Mo3d, O1s, C1s de <b>(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub></b> , <b>(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>@OG</b> y <b>OGD</b> . | 275 |
| Figura 6.27. Micrografías TEM del <b>(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>@OG</b> .   | 276 |
| Figura 6.28. Análisis EDX del material <b>(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>@OG</b>  | 276 |
| Figura 6.29. Generación de H <sub>2</sub> con <b>(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>@OG</b> .   | 279 |
| Figura 6.30. Generación de H <sub>2</sub> con <b>(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>@TiO<sub>2</sub></b> .  | 280 |
| Figura 6.31. (A) Región Mo3d del espectro de XPS de <b>(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub></b> y del <b>(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>@OG</b> .     | 282 |
| Figura 6.32. Voltagrama cíclico del <b>OGD</b> y de <b>(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>@OG</b> .   | 284 |
| Figura 6.33. Espectros FTIR de <b>(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>@OG-1</b> , <b>@OG-2</b> , <b>@OGM-3</b> , <b>@OGM-4</b> y <b>OGD</b> .                   | 289 |
| Figura 6.34. Espectro Raman de <b>(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>@OG-1</b> .   | 290 |
| Figura 6.35. Imagen TEM de <b>(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>@OG-1</b>   | 291 |
| Figura 6.36. Imagen STEM y análisis EDX de <b>(TBA)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>@OG-1</b> .   | 291 |



# ÍNDICE DE TABLAS

|   | Pág. |
|---|------|
| <b>Capítulo 3</b>   |      |
| Tabla 3.1. Datos de análisis elemental del Grafito comercial y del <b>OGTorta</b> .   | 45   |
| Tabla 3.2. AE del <b>OGTorta</b> y del <b>OGD</b> .   | 48   |
| Tabla 3.3. Análisis elemental del <b>OGMT+OX</b> y del <b>OGMT</b> .  | 66   |
| Tabla 3.4. Propiedades texturales del grafito y del <b>OGTorta</b> , <b>OGD</b> , <b>OGMD</b> .   | 76   |
| Tabla 3.5. AE del <b>OG</b> y de <b>GCC</b> .   | 78   |
| Tabla 3.6. Resultados de superficie específica (BET) de los diferentes <b>OGr</b> que se obtienen.  | 83   |
| Tabla 3.7. AE. de los <b>OGr</b> obtenidos a diferentes temperaturas.   | 84   |
| Tabla 3.8. Resultados de superficie específica (BET) de los <b>OGr</b> que se obtienen con diferentes rampas de temperatura.                        | 87   |
| Tabla 3.9. Resultados de AE y de área BET de los distintos materiales <b>OGrV-T °C</b> .  | 92   |
| Tabla 3.10. Propiedades texturales del <b>OGr</b> y <b>OGD</b> .  | 97   |
| Tabla 3.11. Resultados de área mediante la técnica azul de metileno y BET para las muestras grafeno 300, grafeno 500, grafeno 700.                  | 98   |
| Tabla 3.12. Medidas de superficie específica de dos <i>batches</i> de <b>OGr</b> mediante el método BET y el método de azul de metileno.            | 91   |
| <b>Capítulo 4</b>   |      |
| Tabla 4.1. Resultados de AE de los materiales <b>G-(Si)-NH<sub>2</sub>-a, -b, -c y -d</b> .   | 135  |
| Tabla 4.2. Resultados de AE de los materiales <b>G-(Si)-N-BOC-a, -b, -c y G-(Si)-NH<sub>2</sub>-D</b> .   | 142  |
| Tabla 4.3. Contenido de Mn (%) determinado mediante FRX en los materiales híbridos sintetizados.  | 153  |
| Tabla 4.4. Epoxidación enantioselectiva de estireno catalizada por <b>G-NH<sub>2</sub>-Mn-a, -b</b> o la mezcla MnCl(( <i>R,R</i> )-salen)/anilina. | 162  |

## Capítulo 5

|   |     |
|---|-----|
| Tabla 5.1. Selección de distancias de enlace promedio para los compuestos <b>4</b> , $(\eta^5\text{-C}_5\text{(O(CO)CH(OMe)Ph)Ph}_4\text{)RuCl(CO)}_2$ , <b>5</b> y $(\eta^5\text{-C}_5\text{(OH)Ph}_4\text{)RuCl(CO)}_2$ . | 189 |
| Tabla 5.2. Racemización de ( <i>S</i> )-1-feniletanol.  | 202 |
| Tabla 5.3. Racemización del ( <i>S</i> )-1-feniletanol.   | 204 |
| Tabla 5.4. Influencia del <b>OGD</b> en la racemización del ( <i>S</i> )-1-feniletanol catalizada por $(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5\text{)RuCl(CO)}_2$   | 206 |
| Tabla 5.5. KR de 1-feniletanol.   | 208 |
| Tabla 5.6. Tabla con los diferentes catalizadores y distintas condiciones de reacción en la racemización de 1mmol de ( <i>S</i> )-1-feniletanol.  | 218 |
| Tabla 5.7. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinado de ( <b>4</b> ).   | 222 |
| Tabla 5.8. Longitudes de enlace de ( <b>4</b> ).  | 223 |
| Tabla 5.9. Ángulos de enlace ( $^\circ$ ) de ( <b>4</b> ).  | 224 |
| Tabla 5.10. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinado de ( <b>5</b> ).  | 227 |
| Tabla 5.11. Longitudes de enlace de ( <b>5</b> ).   | 228 |
| Tabla 5.12. Ángulos de enlace de ( <b>5</b> ).  | 229 |

## Capítulo 6

|   |     |
|---|-----|
| Tabla 6.1. Composición atómica determinada mediante análisis XPS de $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^{\text{a}}_6$ antes y después de la reacción.   | 252 |
| Tabla 6.2. Producción fotocatalítica de $\text{H}_2$ promovida por clústeres $\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^{\text{a}}_6$ en disolución.  | 254 |
| Tabla 6.3. Bandas características del espectro de UV-Vis de los nanomateriales y <b>OGD</b> .   | 268 |
| Tabla 6.4. Composición química determinada por análisis de XPS del material híbrido $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^{\text{a}}_6@OG$ .  | 283 |
| Tabla 6.5. Resultados de % de molibdeno (en peso) determinado por FRX y análisis elemental de los materiales $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^{\text{a}}_6@OG$ .                                   | 287 |
| Tabla 6.6. Fotooxigenación de ADPA catalizado por $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^{\text{a}}_6$ , $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^{\text{a}}_6@OGM-4$ u <b>OGMD</b> . | 293 |

**Anexo III**  
**PUBLICACIONES**



## PUBLICACIONES Y CONTRIBUCIONES A CONGRESOS RELACIONADAS CON ESTA TESIS DOCTORAL.

- 1) **Autores:** Marta Feliz, Marta Puche, Pedro Atienzar, Patricia Concepción, Stéphane Cordier and Yann Molard.

**Título:** “*In situ* generation of active molybdenum octahedral clusters for photocatalytic hydrogen production from water and their stabilization onto graphene oxide surfaces”

**Revista/libro:** ChemSusChem. 2016, 9, 15,1963-1971.

DOI:10.1002/cssc.201600381

- 2) **Autores:** Carles Felip-León, Marta Puche, Juan F.Miravet, Marta Feliz, Francisco Galindo.

**Título:** “*A study on the photogeneration of singlet oxygen by graphene oxide*”

**Revista/libro:** Environmental Science: Nano. Enviado.

### Congresos.

- **Tipo de participación:** póster, coautora.

**Título:** “Chemically modified graphene materials with supported transition metals for industrial applications”

**Congreso:** Feria Destaca

**Lugar de celebración:** Villareal **Fecha:** Noviembre 2014

- **Tipo de participación:** oral, coautora.

**Título:** “Molybdenum octahedral clusters anchored on graphene oxide Surface with potential applications in photocatalysis”

**Congreso:** International Workshop on Transition Metal Clusters, IWTMC-IV.

**Lugar de celebración:** Novosibirsk (Rusia) **Fecha:** Septiembre, 2014

- **Tipo de participación:** Póster, coautora.

**Título:** “Catalizadores basados en complejos de metales de transición inmovilizados sobre óxidos de grafeno y grafeno con aplicaciones catalíticas”

**Congreso:** II Encuentro de estudiantes de doctorado de la UPV.

**Lugar de celebración:** Valencia **Fecha:** junio 2015

- **Tipo de participación:** Póster, coautora.

**Título:** “Photochemical production of hydrogen from water and molybdenum (II) octahedral clusters with halogens”

**Congreso:** XXXV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química

**Lugar de celebración:** A Coruña **Fecha:** 19-23 julio 2015

- **Tipo de participación:** oral, coautora.

**Título:** "Inmovilización del Catalizador de Jacobsen en Superficies de Grafenos Dirigida a la epoxidación enantioselectiva de olefinas”

**Congreso:** XXXV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química

**Lugar de celebración:** A Coruña **Fecha:** 19-23 julio 2015



---

## OTRAS PUBLICACIONES DESARROLLADAS DURANTE LA TESIS.

- 1) **Autores:** Marcos Latorre-Sánchez, Pedro Atienzar, Gonzalo Abellán, Marta Puche, Vicente Fornés, Antonio Ribera, Hermenegildo García

**Título:** “The synthesis of a hybrid graphene-nickel/manganese mixed oxide and its performance in lithium-ion batteries”

**Revista/libro:** Carbon 50(2), 2012, 518-525. DOI:10.1016/j.carbon.2011.09.007

- 2) **Autores:** Marcos Latorre-Sánchez, Cristina Lavorato, Marta Puche, Vicente Fornés, Raffaele Molinari, Hermenegildo García

**Título:** “Visible light photocatalytic hydrogen generation by using dye-sensitized graphene oxide as photocatalyst”

**Revista/libro:** Chemistry-A European Journal, 18, issue 52, 16774-16783, 21 diciembre 2012. DOI:10.1002/Chem.201202372

- 3) **Autores:** Dr. Amarajothi Dhakshinamoorthy, Dr Mercedes Alvaro, Marta Puche, Dr. Vicente Fornes, Dr. Hermenegildo Garcia

**Título:** “Graphene Oxide as catalyst for the Acetalization of Aldehydes at Room Temperature”

**Revista/libro:** ChemCatChem, 4, issue 12, 2026-2030, December 2012  
DOI:10.1002/cctc.201200461

- 4) **Autores:** Blanch-Raga, Neus; Palomares, A. Eduardo; Martínez-Triguero, Joaquín; Puche, Marta; Fetter, Geolar; Bosch, Pedro

**Título:** “The oxidation of trichloroethylene over different mixed oxides derived from hydrothermalites”

**Revista/libro:** Applied Catalysis B: Environmental (2014), 160-161, 129-134.

DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.05.014.

5) **Autores:** Stefan Neat, Marta Puche, Vicente Fornes, Hermenegildo García

**Título:** “Cobalt-containing layered or zeolitic silicates as photocatalysts for hydrogen generation”

**Revista/libro:** Chemical Communications, 2014, 50(93), 14643-14646. DOI: 10.1039/c4cc05931j

6) **Autores:** Jakob Montweiller, Marta Puche, Christoph Räuber, Thomas Schmidt, Patricia Concepcion, Avelino Corma and Carsten Bolm

**Título:** “Copper- and Vanadium- Catalyzed Oxidative Cleavage of lignin using Dioxygen”

**Revista/libro:** ChemSusChem, 2015, 8(12), 2106-2113. DOI: 10.1002/CSSC.201500131

7) **Autores:** Ana Primo, Marta Puche, Octavian D. Pavel, Bogdan Cojocaru, Alina Tirsoaga, Vasile Parvulescu, Hermenegildo García

**Título:** “Graphene Oxide as a metal-free catalyst for oxidation of primary amines to nitriles by hypochlorite”

**Revista/libro:** Chemical Communications, 2016, 52(9), 1839-1842. DOI: 10.1039/C5CC09463A

- 8) **Autores:** Cristina Rizescu, Iunia Podolean, Josep Albero, Vasile I. Parvulescu, Simona M. Coman, Cristina Bucur, Marta Puche , Hermenegildo García

**Título:** “N-Doped graphene as a metal-free catalyst for glucose oxidation to succinic acid”

**Revista/libro:** Green Chemistry, 2017, 19, 1999-2005. DOI: 10.1039/c7gc00473g

## LIBROS PUBLICADOS

- Título: “MATERIALES POROSOS Y DE ALTA SUPERFICIE” 1ª edición  
ISBN: 9788420561264; Páginas: 272  
Editorial: Pearson Education S.A. Fecha publicación: Agosto 2014
- Título: “MATERIALES POROSOS Y DE ALTA SUPERFICIE”  
ISBN e-book: 9788490352748, Páginas: 272  
Editorial: Pearson Education S.A. Fecha publicación: Agosto 2014
- Título: “MATERIALES POROSOS Y DE ALTA SUPERFICIE”. 2ª edición  
ISBN: 9788420559056, Páginas: 272  
Editorial: Pearson Education S.A. Fecha publicación: octubre 2014