UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

# Reacciones de foto-oxidación catalizadas por complejos de Cu enlazados covalentemente sobre nanotubos de $TiO_2$

**Rosa Inés Castro Méndez**

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2025

# Reacciones de foto-oxidación catalizadas por complejos de Cu enlazados covalentemente sobre nanotubos de $TiO_2$

**Rosa Inés Castro Méndez**

Tesis de investigación presentada como requisito para optar al título de

**Magister en Química**

**Director:**

Nelson Jair Castellanos Márquez

Doctor en Química

Profesor Asociado

**Departamento de Química**

**Grupo de Investigación:**

Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas (Lab-DRES)

**Línea de Investigación:**

Síntesis de nuevas estructuras con actividad catalítica y fotocatalítica en reacciones de oxidación

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2024

*Escucha lo que te mando: Esfuérzate y sé valiente. No temas ni desmayes, que yo soy el Señor tu Dios, y estaré contigo por dondequiera que vayas.»*

*Josué 1:9 RVC*

# Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

**Rosa Inés Castro Méndez**

Nombre

Fecha

# Agradecimientos

El desarrollo y culminación de este trabajo no fue fortuito y fácil, siempre tuvo sus complicaciones y sus momentos de pausa, pero la persistencia y el apoyo de diversas personas desde al ámbito académico, familiar y amigos, todos siendo una mano de la obra de DIOS me permitieron tener una experiencia gratificante, un crecimiento personal y académico.

Son varias las personas a quien debo agradecer, pero hay una persona que influyo en mi formación académica, en mi percepción como ser humano, quien nunca se rindió conmigo, quien se esforzó más allá de sus responsabilidades, quien me trato como su estudiante, pero también lo sentí como un padre. Infinitas gracias al profesor Dr. Nelson Castellanos por acompañarme en esta etapa de la vida y hacer de ella una de las mejores experiencias de mi vida. A mi familia por estar allí cuando también sentía que no podía, a mi mamita y a mis dos padres por su infinito amor y su constante apoyo en estos años. Mis amigos que me acompañaron con su conocimiento, con sus chistes y la toma de café que nunca falto.

Agradezco el apoyo y el aprendizaje como estudiante de visita de postgrado en el CICAT, grupo de investigación de la Universidad Industrial Santander en Bucaramanga-Colombia, al profesor Dr. Fernando Martínez Ortega y al Dr. Henry Martínez por su apoyo, dedicación y esfuerzo por aportar a este trabajo.

Agradezco a la Universidad Nacional de Colombia y a los grupos de Investigación ESCA y LAB-DRES por permitirme desarrollar y llevar cabo el trabajo de investigación.

Y gracias a DIOS porque él fue la inspiración de quienes me acompañaron en este proceso, moviendo corazón y haciendo lo imposible posible.

# Resumen


**Reacciones de foto-oxidación catalizadas por complejos de Cu enlazados covalentemente sobre nanotubos de $TiO_2$**

En este trabajo se sintetizaron los complejos cloruro de bis-[(4,4'-dicarboxi)-2,2'-biquinolina]cobre(I) (1) y [(4,4'-dicarboxi)-2,2'-bipiridina]diclorurocobre(II) (2), los cuales fueron enlazados covalentemente sobre la superficie de nanotubos de $TiO_2$. Los respectivos complejos libres y los nanotubos se sintetizaron empleando condiciones hidrotérmicas. El proceso de anclaje de los respectivos complejos sobre el soporte se realizó bajo atmósfera inerte ($N_2$), empleando una reacción de transesterificación entre los grupos carboxílicos de los sustituyentes presentes en el ligante y los grupos hidroxilos superficiales de los nanotubos de $TiO_2$ previamente modificados por una reacción de sililación. Los nanotubos de $TiO_2$ fueron caracterizados por microscopia SEM, espectroscopía Infrarroja (ATR-IR), Raman y UV-Vis en estado sólido, y sus propiedades texturales fueron determinadas por medidas de adsorción de $N_2$. Los complejos de Cu libres y anclados sobre los nanotubos de $TiO_2$ fueron identificados por espectroscopía Infrarroja (ATR-IR), Raman, Análisis Elemental, Difracción de Rayos X en polvo (DRXP) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La evaluación de su actividad fotocatalítica se estudió en la oxidación selectiva de alcoholes utilizando como molécula modelo el alcohol bencílico, empleando O2 molecular y luz visible.

Con el desarrollo de esta propuesta se logró: 1- Obtener un sistema catalítico fotoactivo y estable para la oxidación de sustratos orgánicos precursores de productos industriales empleando catalizadores bioinspirados, 2-Avanzar en la frontera del conocimiento en procesos de activación del O2 molecular como agente oxidante amigable con el medio ambiente, 3- Avanzar en la identificación de potenciales centros activos y sistema catalíticos heterogéneos para la oxidación de moléculas orgánicas utilizando fuentes de energía alternativa que conlleve en el futuro a la renovación de tecnologías para la obtención de productos de una forma más eficiente y amigable con el medio ambiente.

**Palabras claves**: Complejos de cobre; Oxidación de alcohol bencílico; Fotocatálisis heterogénea; $TiO_2$; Activación de $O_2$ molecular.

# Abstract


**Photooxidation reactions catalyzed by covalently bonded Cu complexes on $TiO_2$ nanotubes**

In this work, *bis-[(4,4'-dicarboxy)-2,2'-biquinoline] copper(I) chloride* **(1)** and *[(4,4'-dicarboxy)-2,2'-bipyridine] dichloridecopper(II)* **(2)** complexes were synthesized and covalently bonded on the surface of $TiO_2$ nanotubes. The respective free complexes and nanotubes were synthesized using hydrothermal conditions. The anchoring process of the respective complexes on the support was performed under inert atmosphere ($N_2$), employing a transesterification reaction between the carboxylic groups of the substituents present on the ligand and the surface hydroxyl groups of the $TiO_2$ nanotubes previously modified by a silylation reaction. The $TiO_2$ nanotubes were characterized by SEM microscopy, Infrared (ATR-IR), Raman and UV-Vis spectroscopy in solid state, and their textural properties were determined by $N_2$ adsorption measurements. Free and anchored Cu complexes on $TiO_2$ nanotubes were identified by Infrared (ATR-IR), Raman, Elemental Analysis, Powder X-ray Diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectroscopy.

The evaluation of its photocatalytic activity was studied in the selective oxidation of alcohols using benzyl alcohol as a model molecule, using molecular $O_2$ and visible light.

With the development of this proposal it was accomplished: 1- To obtain a photoactive and stable catalytic system for the oxidation of organic substrates precursors of industrial products using bio-inspired catalysts, 2- To advance in the frontier of knowledge in processes of activation of molecular $O_2$ as an environmentally friendly oxidizing agent, 3- To improve in the identification of potential active centers and heterogeneous catalytic system for the oxidation of organic molecules using alternative energy sources that will lead in the future to the renewal of technologies for obtaining products in a more efficient and environmentally friendly way.

**Keywords**: Copper complexes; Benzyl alcohol oxidation; Heterogeneous photocatalysis; $TiO_2$; Molecular $O_2$ activation.

# Contenido

Pág.

**Introducción** ..... **17**

**Objetivos** ..... **19**

**1. Estado del arte y contexto actual** ..... **20**
1.1 El cobre en la naturaleza ..... 20
1.2 Complejos biomiméticos de cobre ..... 21
1.3 Dióxido de titanio ($TiO_2$) como soporte fotoactivo para anclaje de centros activos de cobre ..... 25
1.4 Heterogenización de centros activos ..... 27

**2. Sección experimental** ..... **31**
2.1 Reactivos ..... 31
2.2 Equipos ..... 32
2.3 Disoluciones utilizadas ..... 33
2.4 Procedimientos de síntesis ..... 34
2.5 Evaluación de la actividad catalítica ..... 36

**3. Resultados y análisis** ..... **37**
3.1 Reacción entre el $CuCl_2.2H_2O$ y el ácido (2,2'-biquinolina)-4,4'-dicarboxílico ... 37
3.2 Síntesis y caracterización del complejo de [(4,4'-dicarboxi)-2,2'-bipiridina]diclorurocobre(II) (2) - ([Cu(dcbpy)]$Cl_2$) ..... 43
3.3 Síntesis y caracterización de nanotubos de $TiO_2$ ($TiO_2$-NT) ..... 49
3.4 Reacción de anclaje del complejo [Cu(dcbiq)$_2$]Cl en la superficie de $TiO_2$-NT .. 53
3.5 Reacción de anclaje del complejo [Cu(dcbpy)]$Cl_2$ en la superficie de $TiO_2$-NT. 60
3.6 Reacciones de fotoxidación ..... 66
3.6.1 Evaluación de la actividad catalítica de los complejos libres ..... 67
3.6.2 Evaluación de la actividad catalítica de los sistemas heterogéneos ..... 73

**4. Conclusiones y recomendaciones** ..... **81**
4.1 Conclusiones ..... 81
4.2 Recomendaciones ..... 81

**A. Anexo: XII Simposio COLOMBIANO DE CATALISIS (SiCCat-XII)** ..... **83**

**5. Referencias** ..... **85**

# Lista de figuras

**Pág.**

**Figura 1. a)** Sitio activo de la plastocianina, ceruloplasmina ($Cu^{+2}$ a $Cu^{+1}$) y **b)** Participación y transporte del cobre en procesos metálicos a nivel celular. Tomado de la referencia [15]. ..... 20
**Figura 2**. Ejemplos de precursores de cobre, ligantes y complejos reportados en la literatura. Adaptado de la referencia [22]..... 22
**Figura 3**. Estructura de diversos complejos de cobre empleados como catalizador en reacciones de oxidación. Adaptación de las referencias [30–32]. ..... 23
**Figura 4**. Ejemplos de oxidación de grupos funcionales en presencia de complejos de Cu como catalizador [39]. ..... 23
**Figura 5**. Mecanismo propuesto para la oxidación de alcoholes primarios empleando TEMPO [45]. ..... 24
**Figura 6**. Estructura cristalina del dióxido de titanio: a) Rutilo b) Brokita y C) Anatasa. Imagen tomada de la referencia [53]. ..... 25
**Figura 7**. Mecanismo general del proceso fotocatalítico en semiconductores [59]. ..... 26
**Figura 8**. Rutas estratégicas para el proceso de anclaje covalente ..... 29
**Figura 9**. Estructura de los dos ligantes estudiados en la síntesis de complejos de cobre ..... 37
**Figura 10.** Esquema de reacción para la obtención del complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ ..... 38
**Figura 11**. Comparación por espectroscopía IR entre el ácido (2,2'-biquinolina)-4,4'-dicarboxílico y el producto de la reacción con el $CuCl_2.2H_2O$ en metanol como solvente. ..... 39
**Figura 12.** (**a**) Operaciones de simetría, (**b**) Diagrama de energía del orbital molecular (OM), (**c**) Espectro UV-visible y (**d**) Espectro de EPR del complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$..... 40
**Figura 13.** Difractograma obtenido para el complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$..... 41
**Figura 14.** Análisis termogravimétrico del ligante ácido (2,2'-biquinolina)-4,4'-dicarboxílico y el complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ ..... 42
**Figura 15.** Espectros de XPS del complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$: a) espectro survey, b) señal C 1s, c) señal N 1s y d) señal Cu 2p..... 43
**Figura 16 .** Esquema de reacción para la obtención del complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ **(2)**..... 44
**Figura 17**. Espectro infrarrojo del ácido (2,2'-bipiridina)-4,4'-dicarboxílico y el complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$..... 45
**Figura 18. a)** Operaciones de simetría presentes en $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ **b)** Diagrama de energía del orbital molecular, **c)** Espectro UV-VIS del ácido (2,2'-bipiridina)-4,4'-dicarboxílico y el complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ **d)** Espectro EPR de $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ ..... 46
**Figura 19**. Difractograma obtenido para el complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ (**2**). ..... 47
**Figura 20.** Espectros de XPS del complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$: **a**) espectro survey, **b**) señal C 1s, **c**) señal N 1s, **d**) señal Cu 2p..... 48
**Figura 21**. Patrón de Difracción de rayos X obtenido para $TiO_2$ -NT ..... 49
**Figura 22**.Espectro Raman obtenido para $TiO_2$ -NT..... 50
**Figura 23.** Micrografías obtenidas por SEM para $TiO_2$-NT a diferentes escalas. ..... 50

**Figura 24. (a)** Isoterma de adsorción-desorción de $N_2$ a 77 K y **(b)** Distribución del diámetro de poro de los nanotubos de $TiO_2$ ($TiO_2$-NT). ..... 51
**Figura 25. (a)** Análisis por UV-Vis en modo reflectancia difusa y **(b)** Determinación del band-gap empleando la función de Kubelka-Munk para $TiO_2$-NT. ..... 52
**Figura 26.** Esquema de reacción del anclaje del complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ en la superficie del $TiO_2$. La etapa 1 describe el proceso de sililación de los -OH en la superficie. ..... 53
**Figura 27.** Análisis comparativo por FTIR de $TiO_2$-NT (gris), Complejo libre (línea punteada) y complejo anclado $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$-NT (línea continua)..... 54
**Figura 28**. Espectros RAMAN para los nanotubos de $TiO_2$ ($TiO_2$-NT), el complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ libre y solido híbrido $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$-NT. ..... 55
**Figura 29**. Espectros UV-Vis en estado solido para los nanotubos de $TiO_2$ ($TiO_2$-NT) y solido $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$-NT. ..... 55
**Figura 30**. Análisis termogravimétrico de $TiO_2$-NT y el complejo anclado sobre la superficie de los nanotubos $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$-NT ..... 56
**Figura 31**. Resultados del análisis por microscopía SEM acoplada a espectroscopia EDS del sistema $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$-NT. ..... 57
**Figura 32.** Espectro general de **(a)** $TiO_2$-NT y **(b)** $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$ -NT ..... 57
**Figura 33**. Análisis del espectro XPS de $TiO_2$-NT (izquierdo) y $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$-NT (derecho): **a)** señal $C_{1s}$ y **b)** señal $Ti_{2p}$..... 58
**Figura 34.** Espectro XPS: señal del Cu (I) $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ y Cu (II) $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ ..... 59
**Figura 35.** Esquema de reacción del anclaje sobre la superficie de $TiO_2$-NT del complejo [(4,4'-dicarboxi)-2,2'-bipiridina]diclorocobre(II) (2) ($[Cu(dcbpy)]Cl_2$) ..... 60
**Figura 36.** Análisis comparativo por FT-IR de $TiO_2$-NT (gris), complejo libre $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ (línea punteada) y complejo anclado $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT (línea continua) ..... 60
**Figura 37**. Resultados del análisis por espectroscopía Raman para $TiO_2$-NT, el complejo $CuCl_2(dcbpy)$ libre y el sólido $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT. ..... 61
**Figura 38**. Espectros UV-Vis en estado solido para $TiO_2$-NT y $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT… 62
**Figura 39.** Análisis termogravimétrico del $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT..... 63
**Figura 40.** Imágenes SEM y el EDS del complejo anclado $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT..... 63
**Figura 41.** Espectro general XPS de **(a)** nanotubos de $TiO_2$ y (b) $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT64
**Figura 42.** Espectros de XPS del complejo $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT y $TiO_2$–NT respectivamente: a) señal C *1s* y b) señal Ti *2p* ..... 65
**Figura 43.** Espectro XPS: señal del Cu (II) $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ ..... 66
**Figura 44.** Reacción de fotooxidación del alcohol bencílico ..... 67
**Figura 45.** Activación del $O_2$ molecular por complejos mononucleares de Cu(I) [122].... 68
**Figura 46.** Ejemplos de estructuras formadas y caracterizadas por la interacción de complejos de Cu(I) y $O_2$ reportadas en la literatura. Tomado de la referencia [125]. ..... 69
**Figura 47.** Modificacion de la geometria tetraedrica ($D_2$) distorcionada del estado fundamental del complejo de la biquinolina Cu(I) al estar en presencia de radiacion. .... 70
**Figura 48**. Esquema de reacción para la oxidación del alcohol bencílico catalizada por el complejo de $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ **(1)** en presencia de $O_2$ molecular ..... 71
**Figura 49**. Esquema de reacción para la oxidación del alcohol bencílico catalizada por el complejo de $CuCl_2(dcbpy)$ **(2)** en presencia de $O_2$ molecular ..... 72

**Figura 50.** Esquema de reacción para la oxidación del alcohol bencílico catalizada por e los complejos de Cu en presencia de $N_2$. ..... 73
**Figura 51.** Esquema fotocatalítico del alcohol bencílico por los $TiO_2$-NT en presencia de $O_2$ [139, 142]. ..... 75
**Figura 52.** Esquema fotocatalítico del alcohol bencílico por los $TiO_2$-NT en condiciones de $N_2$. Mecanismo propuesto, basado en Hoang y col. [140][141][8]..... 76
**Figura 53.** Esquema de la reacción de foto oxidación del alcohol bencílico por los complejos soportados- $CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT ..... 77
**Figura 54.** Esquema de la reacción de foto oxidación del alcohol bencílico por los complejos soportados- [Cu(dcbiq)$_2$Cl]/$TiO_2$-NT) ..... 78
**Figura 55**. Primera reacción de reusó en la foto-oxidación del alcohol bencílico ..... 79
**Figura 56.** Segunda reacción de reusó en la foto-oxidación del alcohol bencílico ..... 80

# Lista de tablas

**Pág.**

**Tabla 1.** Ejemplos de oxidación del alcohol bencílico empleando complejos de Cu(I) y Cu(II) como catalizador en fase homogénea ..... 24
**Tabla 2**. Propiedades texturales en diferentes estructuras de óxido de titanio [60, 62, 63]. ..... 27
**Tabla 3.** Oxidación de alcohol bencílico a partir de complejos de Cu soportados..... 30
**Tabla 4**. Reactivos empleados en el desarrollo experimental de la investigación..... 31
**Tabla 5**. Resultados del análisis elemental obtenido el complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ ..... 38
**Tabla 6.** Frecuencias de vibración en el infrarrojo para el ácido (2,2'-biquinolina)-4,4'-dicarboxílico y el complejo de $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ ..... 39
**Tabla 7**. Análisis elemental de carbono, hidrogeno y nitrógeno (C, N e H) presente en el complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ (**2**)..... 44
**Tabla 8.** Principales vibraciones en el infrarrojo para el ligante Ácido (2,2'-bipiridina)-4,4'-dicarboxílico y el complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ ..... 45
**Tabla 9.** Frecuencias de vibración en el infrarrojo para el complejo de $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ libre y anclado covalentemente sobre $TiO_2$-NT. ..... 54
**Tabla 10.** Identificación y composición elemental $TiO_2$-NT y $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$ -NT ..... 58
**Tabla 11.** Energía de enlace (e-V) del Cu en $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ y $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TIO_2$ -NT .. 59
**Tabla 12.** Principales vibraciones en el infrarrojo para el complejo libre $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ y el sistema anclado $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT ..... 61
**Tabla 13.** Frecuencias de vibración Raman para el complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ y el sólido $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT ..... 62
**Tabla 14.** Cuantificación y composición elemental de los nanotubos $TiO_2$ y del complejo anclado $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT ..... 64
**Tabla 15**. Valores de energía de enlace (eV) del Cu *2p* en $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT y $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ ..... 66
**Tabla 16.** Oxidación de alcohol bencílico catalizada por los complejos libres..... 67
**Tabla 17.** Reacciones de fotooxidación del alcohol bencílico por los complejos anclados ..... 74

# Lista de Símbolos y abreviaturas

## Símbolos con letras latinas

| Símbolo | Término | Unidad SI | Definición |
|---|---|---|---|
| $S_{BET}$ | Área interna del sólido | $\frac{m^2}{g}$ | ver DIN ISO 9277 |

## Símbolos con letras griegas

| Símbolo | Término | Unidad SI | Definición |
|---|---|---|---|
| $\alpha_{BET}$ | Factor de superficie | $\frac{m^2}{g}$ | $(w_{F,waf})(A_{BET})$ |

## Abreviaturas

| Abreviatura | Término |
|---|---|
| *BC* | Banda de conducción |
| *BV* | Banda de Valencia |
| *[Cu(dcbpy)]$Cl_2$* | [(4,4'-dicarboxi)-2,2'-bipiridina]diclorurocobre(II) |
| *[Cu(dcbiq)$_2$]Cl* | Cloruro de bis-[(4,4'-dicarboxi)-2,2' biquinolina]cobre(I) |
| *[Cu(dcbiq)$_2$]Cl/ $TiO_2$-NT* | $CuCl_2$-2,2'-biquinolina-4,4'-dicarboxi/$TiO_2$-NT |
| *$CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT* | $CuCl_2$-2,2'-bipiridna-4,4'-dicarboxi/$TiO_2$-NT |
| *DRXP* | Difracción de rayos X en polvo |
| *ESCA* | Estado Sólido y catálisis Ambiental |
| *HOMO* | Orbital molecular no ocupado de mayor energía |
| *IR-ATR* | Espectroscopia infrarroja con reflexión total atenuada |
| *LUMO* | Orbital molecular no ocupado de más baja anergia |
| *TGA* | Analisis termogravimétrico |
| *UV-DRS* | Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa |
| *NT* | Nanotubos |
| *$TiO_2$-NT* | Nanotubos de dioxido de titanio |
| *XPS* | Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X |

# Introducción

La oxidación aeróbica selectiva que emplea metales de transición en condiciones sostenibles y amigables con el medio ambiente es un tema de interés enmarcado en el desarrollo y avance de la química verde. Diversas rutas empleando catalizadores de cobre en fase homogénea y heterogénea han sido evaluados resaltando su alta actividad y selectividad [1–3]. En el caso de los catalizadores heterogéneos se busca mejorar los limitantes que se presentan con los catalizadores homogéneos, como lo son la difícil separación, recuperación y reutilización del centro activo.

Por otra parte, la sustitución de agentes oxidantes tóxicos por agentes oxidantes amigables con el ambiente**,** como el oxígeno molecular o peróxido de hidrogeno es el desafío y la estrategia tanto tecnológica como científica para reducir la generación de productos colaterales contaminantes [4, 5].

En esta dirección, y aprovechando el conocimiento sobre el comportamiento de la naturaleza, se ha observado que algunos sistemas catalíticos enzimáticos que contienen en su estructura átomos de cobre han mostrado participar de manera exitosa en la activación y/o transferencia de átomos de oxígeno hacia sustratos en procesos biológicos. Este conocimiento sobre el comportamiento de catalizadores naturales es y ha sido la fuente de inspiración para proponer la síntesis de compuestos bioinspirados mejor conocidos como sistemas biomiméticos, los cuales buscan emular el comportamiento natural referente a la alta estabilidad y selectividad, pero aplicados en procesos a nivel sintético.

En este trabajo se investigó en la síntesis de dos complejos de coordinación de cobre y su heterogenización sobre nanotubos de dióxido de titanio ($TiO_2$-NT), empleando los grupos hidroxilo presentes en la superficie de los nanotubos y los grupos carboxílicos presentes

como sustituyentes en los ligantes seleccionados. La actividad catalítica de los materiales híbridos complejo/soporte fue evaluada en la oxidación del alcohol bencílico.

Una recopilación del estado del arte es presentada en el **capítulo 2** que incluye el contexto actual que tiene el cobre por sus propiedades químicas, su interacción con los complejos di-iminicos, su particular geometría de coordinación y comportamiento redox [3, 6], así como las ventajas de utilizar el dióxido de titanio ($TiO_2$) como soporte semiconductor [7, 8]. Algunos reportes de la literatura sobre catalizadores de Cu que participan en reacciones de oxidación selectiva en alcoholes fueron revisados y recopilados adicionalmente en esta sección.

En el **capítulo 3** se presentan detalladamente los procedimientos experimentales realizados en la síntesis de los complejos de cobre, la síntesis de los nanotubos de dióxido de titanio y la respectiva heterogenización. Los resultados de la caracterización de los complejos libres, los nanotubos de dióxido de titanio, los complejos soportados y la actividad catalítica en la oxidación selectiva del alcohol bencílico son descritos en el **capítulo 4.** Así mismo, en este capítulo se presentan los posibles mecanismos catalíticos llevados a cabo en cada uno de los catalizadores evaluados. Finalmente, en el **capítulo 5** se presentan las conclusiones y las perspectivas que se abren para futuras investigaciones en esta temática.

# Objetivos

## Objetivo general

Estudiar la reactividad y estabilidad de catalizadores heterogéneos formados por complejos de cobre enlazados covalentemente sobre nanotubos de dióxido de titanio en reacciones de fotoxidación bajo condiciones ambientales de presión y temperatura.

## Objetivos específicos

- Estudiar las condiciones necesarias para la obtención de complejos de Cu (II) con ligandos de bipiridina y/o biquinolina con sustituyentes ácidos.
- Desarrollar una metodología de anclaje covalente para la unión de los respectivos complejos de Cu (II) sobre los nanotubos de $TiO_2$.
- Evaluar la reactividad y estabilidad del sistema catalítico en la oxidación selectiva de alcohol bencílico en presencia de luz UV-Visible utilizando como agente oxidante $O_2$.

# 1. Estado del arte y contexto actual

## 1.1 El cobre en la naturaleza

El cobre (Cu) es un oligoelemento esencial para los organismos vivos en funciones claves como la respiración, la metabolización del hierro, la actividad antioxidante, la integridad de los tejidos y la función sináptica [9–14]. El Cu puede existir en los sistemas biológicos en dos estados de oxidación Cu(I) y Cu (II) y sus funciones biológicas están estrictamente relacionadas con su capacidad para alternarse entre su forma oxidada y reducida, participando como cofactor de diferentes enzimas redox (conocidas como cuproenzimas) tales como el citocromo C oxidasa (COX), la lisiloxidasa, la dopamina β-hidroxilasa, y la superóxido dismutasa (SOD) en procesos de transporte y activación de oxígeno molecular a temperatura ambiente (**Figura 1**) [15–17].

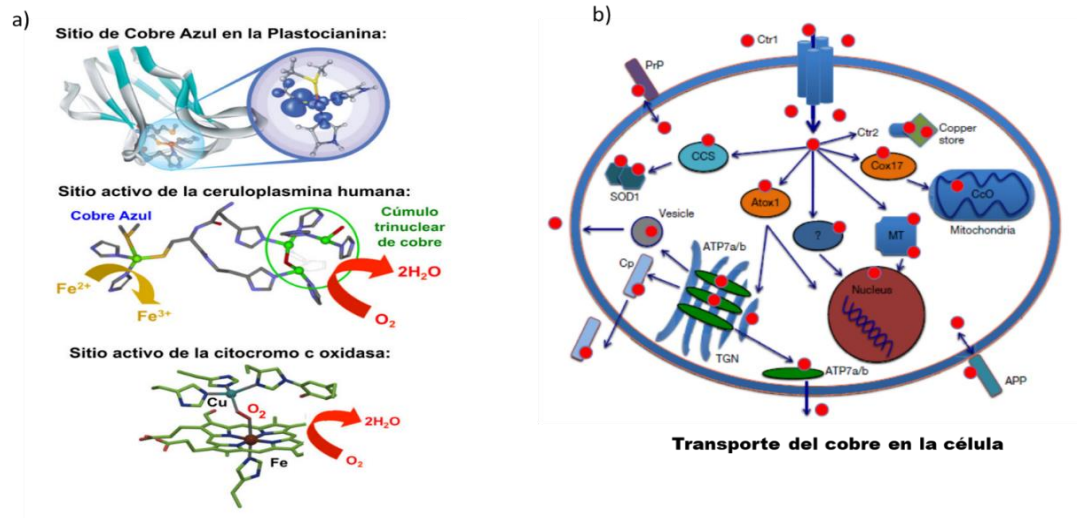



**Figura 1. a)** Sitio activo de la plastocianina, ceruloplasmina ($Cu^{+2}$ a $Cu^{+1}$) y **b)** Participación y transporte del cobre en procesos metálicos a nivel celular. Tomado de la referencia [15].

A nivel celular la reducción del oxígeno a agua en la mitocondria es realizado por la enzima citocromo c oxidasa usando dos grupos hemo, un cobre mononuclear y un sitio binuclear de cobre por procesos de transferencia electrónica metal-oxigeno [16, 18, 19]. Además de sus funciones enzimáticas, el Cu juega un papel clave como componente estructural de muchas proteínas y como regulador de las vías de señalización celular. La gran versatilidad como centro activo le permite participar como aceptor o donador de electrones y promover catalíticamente diversas transformaciones en las que actúa como un ácido de Lewis, o como un activador nucleofílico por su capacidad de actuar como una base de Bronsted [20].

## 1.2 Complejos biomiméticos de cobre

A partir del estudio del comportamiento de la naturaleza, especialmente de los procesos catalíticos que se desarrollan en las enzimas y pretendiendo emular su comportamiento, se ha trabajado en las últimas décadas en la síntesis de complejos de coordinación bioinspirados (también conocidos como biomiméticos) [21], aprovechando las propiedades de oxidación-reducción del cobre y los procesos de transferencia y/o activación de oxígeno molecular ($O_2$) bajo condiciones ambientales de presión y temperatura [18, 22]. En este desarrollo, variados tipos de ligantes tanto monodentados como polidentados han sido utilizados, siendo los más frecuentes aquellos que contienen en su estructura átomos donadores como el oxígeno y el nitrógeno en complejos Cu (II) y ligantes con átomos de fosforo y azufre para complejos de Cu (I) [23].

La selección del ligante, el precursor, el solvente y la relación estequiométrica son cruciales para el rendimiento y cinética para la formación de complejos de cobre, en donde el catión actúa como un ácido de Lewis y sus correspondientes ligandos como la respectiva base de Lewis. El cobre en estado de oxidación +1 se comporta como un ácido blando, mientras el Cu en estado de oxidación +2 se comporta como un ácido blando. En la **Figura 2** se presentan algunos de los precursores más comúnmente utilizados y diferentes tipos de ligantes y complejos reportados en la literatura [22].

Por otra parte, el número de electrones presentes en sus diferentes estados de oxidación en el átomo de cobre le otorga características especiales y diversas. En el caso del Cu(I) cuya configuración electrónica resultante es $d^{10}$, origina que sea un ion diamagnético, el cual no presenta transiciones electrónicas d-d y forma complejos con número de

coordinación 4 que favorecen compuestos con una geometría preferiblemente tetraédrica. Para el caso de la especie Cu (II)-$d^9$ el resultado es una especie paramagnética, la cual presenta transiciones d-d y la posibilidad de obtener compuestos con diferentes geometrías, tales como geometrías octaédricas, tetraédrica, trigonal piramidal, permitiendo formar complejos con aminoácidos u otros compuestos que tienen en su estructura átomos donadores de electrones como el azufre, nitrógeno y oxígeno [24, 25].

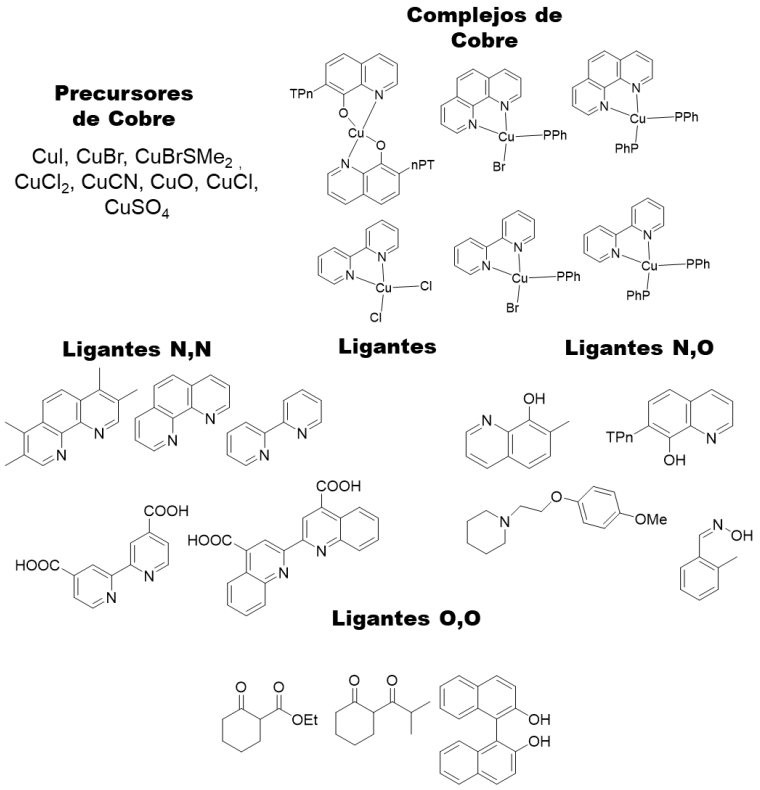



**Figura 2**. Ejemplos de precursores de cobre, ligantes y complejos reportados en la literatura. Adaptado de la referencia [22].

En el caso de la 2,2'-biquinolina y la 2,2-bipiridina di-sustituidas son considerados ligantes aceptores π fuertes por su tendencia a formar anillos quelatos de cinco miembros, generalmente planos y estables, así como formar complejos metálicos de Cu en un amplio intervalo de estados de oxidación [26]. Se caracterizan además por ser ligantes poco flexibles presentando efectos estéricos fuertes. Por otra parte, la presencia de anillos aromáticos posibilita la formación de estructuras supramoleculares mediante el establecimiento de interacciones no covalentes de apilamiento π-π, siendo ligeramente direccionales y más débiles que los enlaces de hidrogeno, aumentando la estabilidad de

los complejos metálicos tanto en disoluciones como en estado sólido [27]. Se han reportado en la literatura diferentes estructuras de complejos de cobre di-íminicos que han sido evaluados en reacciones para la oxidación de alcoholes, acoplamiento C-O y sustituciones alílicas (**Figura 3**) [28, 29].

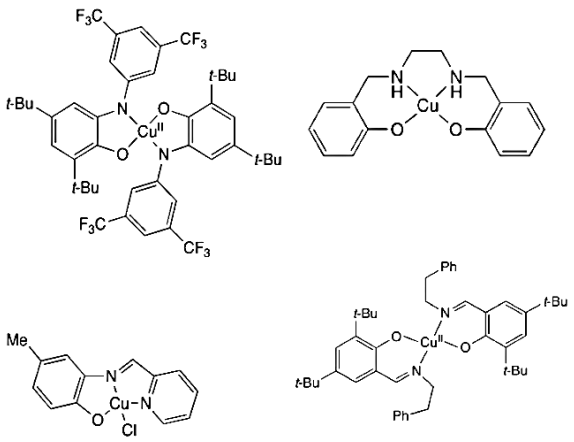



**Figura 3**. Estructura de diversos complejos de cobre empleados como catalizador en reacciones de oxidación. Adaptación de las referencias [30–32].

Los primeros estudios de complejos de cobre (I) y cobre (II) evaluados en una reacción de oxidación de alcoholes aeróbicas fueron reportados por Semmelhack utilizando como co-catalizador TEMPO (radical 2,2’6,6’-tetrametil piperidina-N-oxilo) [33]. Diversas estructuras de cobre se han desarrollado y estudios sobre el mecanismo de reacción, diseño de nuevos ligandos, el uso de diversos co-catalizador o variaciones en las condiciones de reacción han sido igualmente reportadas [34–38]. Algunos ejemplos de grupos funcionales generales o estructuras susceptibles de ser oxidadas catalíticamente por complejos de cobre son presentados en la **Figura 4**.

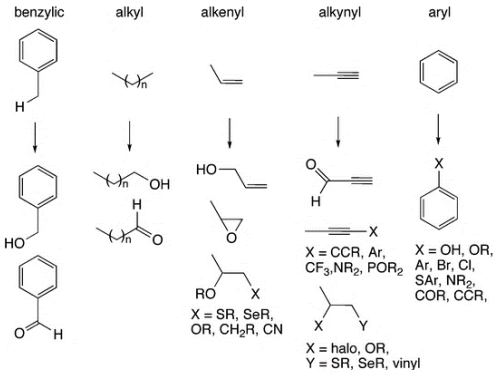



**Figura 4**. Ejemplos de oxidación de grupos funcionales en presencia de complejos de Cu como catalizador [39].

Es importante destacar los principales agentes oxidantes (más conocidos como co-oxidantes) empleados en la oxidación de alcoholes y alquenos utilizando Cu (I) o Cu (II) en fase homogénea y heterogénea en condiciones aeróbicas. Entre los más utilizados se encuentra el TEMPO (2,2,6,6-Tetrametilpiperidiniloxi), DBAD (Azodicarboxilato de di-tert-butilo), TBHP (Hidroperóxido terbutílico), Isobutiraldehido, $H_2O_2$ (Peróxido de Hidrogeno) y $O_2$ [40–46]. Algunos ejemplos son recopilados y referenciados en la **Tabla 1**, donde se destaca la conversión, el principal producto obtenido, su selectividad, las condiciones empleadas y el agente oxidante seleccionado. Un ejemplo del mecanismo propuesto para la oxidación de alcoholes primarios empleando TEMPO es presentado en la **Figura 5**.

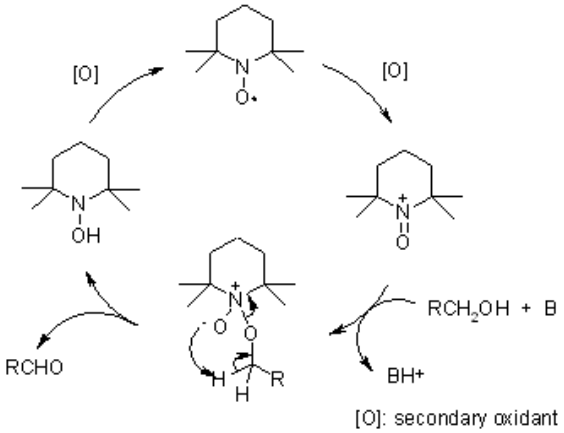



**Figura 5**. Mecanismo propuesto para la oxidación de alcoholes primarios empleando TEMPO [45].

**Tabla 1.** Ejemplos de oxidación del alcohol bencílico empleando complejos de Cu(I) y Cu(II) como catalizador en fase homogénea

| Entrada | Substrato | Producto | Co-oxidante | Conversión % | Selectividad % | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | R-OH | R-C=OH | TEMPO | 60 | 51 | [30] |
| 2 | R-OH | R-C=OH | DBAD | 70 | 78-90 | [23] |
| 3 | R-OH | R-C=OH | Isobutiraldehido + $O_2$ | 49 | 24 | [32] |
| 4 | R-OH | R-C=OH | TBHP + $O_2$ | 5.8 | 99 | [47] |
| 5 | R-OH | R-C=OH | TBHP + $O_2$ | 29 | 57 | [23] |
| 6 | Ciclohexeno | Epóxido | $H_2O_2$ + $O_2$ | 84 | 1 | [48] |
| 7 | Ciclohexeno | Epóxido | 78°C + $O_2$ | 100 | 5 | [49] |
| 8 | Ciclohexeno | Epóxido | $O_2$, + $CHCl_3$ | 6 | 2 | [50] |

## 1.3 Dióxido de titanio ($TiO_2$) como soporte fotoactivo para anclaje de centros activos de cobre

La estructura del dióxido de titanio presenta tres formas cristalinas: la anatasa con una geometría tetragonal, la brokita con una geometría ortorrómbica y el rutilo de geometría tetragonal como se observa en la **Figura 6**. La diferencia de estas fases cristalinas se debe a la distorsión del octaedro formado entre el Ti y los seis átomos de oxígeno ($TiO_6$) y los patrones de ensamblaje de las cadenas octaédricas [51, 52].

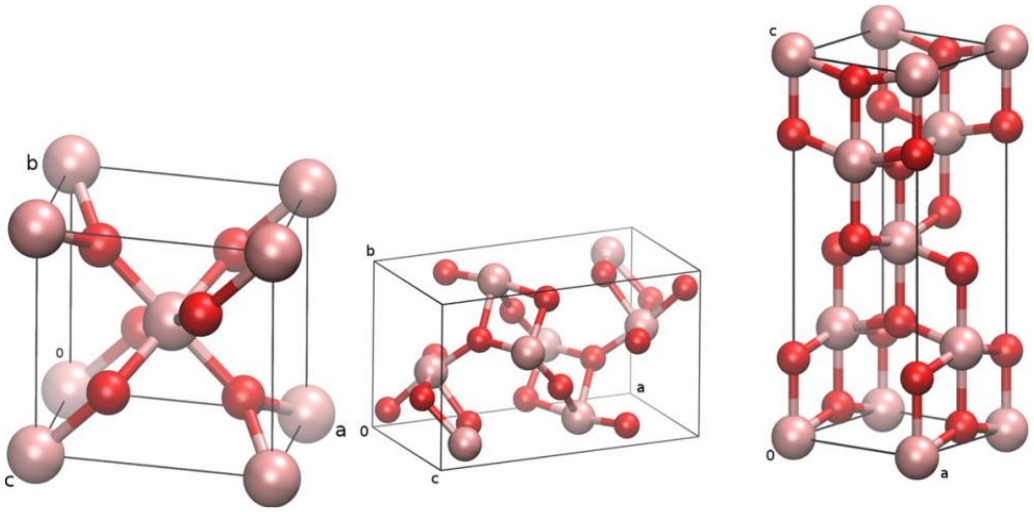



**Figura 6**. Estructura cristalina del dióxido de titanio: a) Rutilo b) Brokita y C) Anatasa. Imagen tomada de la referencia [53].

El rutilo y la anatasa son las formas alotrópicas más usadas en la fotocatálisis debido a su geometría tetragonal, sin embargo, la conformación de la anatasa presenta una mayor estabilidad termodinámica, una baja toxicidad, y una diferencia de energía entre su banda de conducción y banda de valencia de 3.2e-V, mientras que para el rutilo es de 3.0 eV que lo hacen atractivo para ser empleado bajo irradiación con luz UV-Visible, proporcionándole un alto poder oxidante para la realización de procesos de oxidación-reducción en su superficie [54–56].

La habilidad de este soporte sólido para trabajar como un semiconductor está fundamentada en su configuración electrónica, en donde el solapamiento de los orbitales atómicos resulta en una configuración de estados deslocalizados próximos entre sí que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Los electrones de las capas internas

de los átomos se ubican en niveles discretos, los cuales son limitados por curvas de energía potencia, mientras los electrones que se encuentran ubicados en las capas externas se distribuyen en los niveles de energía que forman la banda de valencia (BV) de menor energía, correspondiente a los iones $O^{2-}$ del nivel 2p y de mayor energía que se encuentran asociados al desdoblamiento $t_{2g}$ del nivel energético 3d de los iones $Ti^{4+}$ que son la banda de conducción (BC) [57].

La activación del semiconductor requiere de radiación con longitudes de onda ≤ a su band-gap (normalmente 365nm y en algunos casos se logra con radiación visible), la cual posee la energía suficiente para iniciar la excitación electrónica del $TiO_2$ y su participación en el proceso fotocatalítico. En este proceso de transferencia electrónica foto-inducido, la banda de conducción (BC) es poblada por los electrones excitados de la banda de valencia (BV) que han superado la barrera energética entre estas bandas, logrando la formación del respectivo par electrón-hueco ($e^-/h^+$), las cuales pueden reaccionar con especies aceptoras de electrones (A) o donadoras de electrones (D), respectivamente. Un esquema del mecanismo general del proceso fotocatalítico en semiconductores es presentado en la **Figura 7** [57–59].

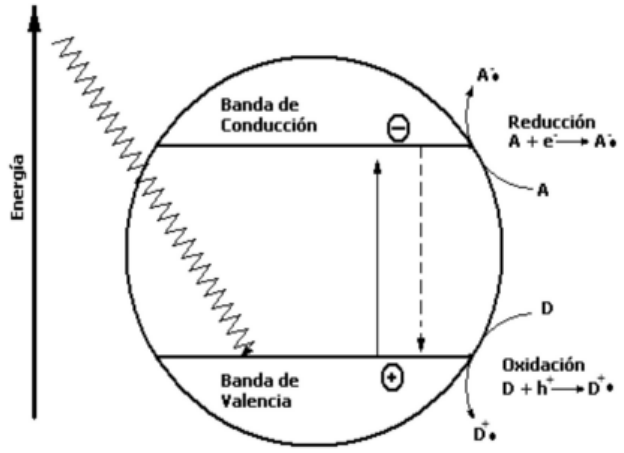



**Figura 7**. Mecanismo general del proceso fotocatalítico en semiconductores [59].

Diversos esfuerzos se han enfocado en la mejora de la eficiencia del dióxido de titanio P-25 comercial, el cual ha sido durante muchos años uno de los mejores fotocatalizadores en procesos de remediación y degradación de contaminantes. Sus limitaciones se asocian a su baja área superficial especifica (50 $m^2g^{-1}$), su tamaño de partícula y la necesidad de utilizar luz UV para su activación, con las consecuencias que esto implica [52, 60]. Se ha

reportado que las propiedades fotocatalíticas del $TiO_2$ se ven favorecidas significativamente por factores como la cristalinidad, la porosidad, el tamaño nanométrico de la partícula, el volumen del poro y el área superficial especifica [61].

**Tabla 2**. Propiedades texturales en diferentes estructuras de óxido de titanio [60, 62, 63].

| Estructura de $TiO_2$ | $S_{BET}$ ($m^2/g$) | $V_{poro}$ ($cm^3/g$) | Tamaño del poro (nm) | Dimensión |
|---|---|---|---|---|
| Nanopartículas | 200 | 0.16 | < 5 | OD |
| Nanotubos | 270 | 0.44 | 1-10 | 1D |
| Nanobarras | 100 | 0.43 | >14 | 1D |
| Nanovarillas | 200 | 0.65 | 5-10 | 1D |
| P-25 | 50 | ---- | ---- | ---- |

El dióxido de titanio nanotubular ($TiO_2$ -NT) es un material de estudio en la actualidad y se ha utilizado en una amplia variedad de reacciones, tales como degradación de colorantes, descontaminación del aire y agua, producción de hidrogeno, foto reducción de $CO_2$ y fijación del nitrógeno [64–68]. Los nanotubos de $TiO_2$ son estructuras unidimensionales de forma tubular con un diámetro promedio de 1-10 nm, longitud de 100 µm y presenta áreas superficiales específicas considerablemente mayores que se encuentran entre los 180 a 300 $m^2g^{-1}$ y mejoras en sus propiedades electrónicas que permiten reducir la tasa de recombinación de los pares electrón/hueco, aumentando la velocidad en la transferencia de carga a nivel interfacial [69–71].

Una comparación de las propiedades superficiales de diferentes estructuras de $TiO_2$ son presentadas en la **Tabla 2**, e ilustran sus principales diferencias. En este trabajo de investigación se propuso sintetizar nanotubos de $TiO_2$ de fase cristalina Anatasa, buscando aprovechar sus mejores propiedades superficiales en comparación con otro tipo de estructuras de este semiconductor y que favorecieran la incorporación covalente de los centros metálicos de Cu empleando los grupos titanol (-Ti-OH) del soporte y los sustituyentes presentes en los ligantes del complejo de coordinación de cobre.

## 1.4 Heterogenización de centros activos

La tendencia actual en el desarrollo de catalizadores como un proceso químico sostenible es llevar a una fase solida exitosos catalizadores homogéneos, procesos conocidos como anclaje o heterogenización. Para esto, un gran número de soportes sólidos han sido

sintetizados y reportados utilizando diferentes precursores y diversas metodologías de síntesis, con el objetivo de tener una gran diversidad de estructuras tipo óxido metálico y/o óxidos metálicos mixtos como soporte para la incorporación de centros activos como catalizadores heterogéneos [72].

En el proceso sintético de heterogenización de centros activos se pueden distinguir dos métodos generales conocidos como fisisorción o quimisorción de centros activos. En el primero de estos las interacciones son débiles y se aprovecha las diferentes cargas que se pueden modular tanto de la estructura soporte como en el centro activo que se pretende incorporarla integración soporte-centro activo. Este método presenta como desventaja la baja estabilidad de la especie activa en el soporte y la respectiva lixiviación que generalmente se presenta y que puede ser contrarrestada cuando se usan solventes donde no se disuelve la especie activa.

En el método de quimisorción, se han evaluado distintas reacciones para insertar grupos funcionales orgánicos, a través de la formación de un enlace covalente como puente para la formación del enlace soporte-centro activo. La mayoría de reportes en la literatura describen la reacción de órgano-silanos con el grupo hidroxílico (Metal-OH) superficial de la matriz sólida, alcanzando el anclaje covalente pero que desafortunadamente experimentan una fácil hidrolisis como consecuencia de la naturaleza misma del grupo silano puente [63].

También se han utilizado grupos funcionales presenten en la estructura de los ligandos o directamente unidos a los centros activos, tales como los ácidos carboxílicos, grupos -amida o -tiociano. Se destacan los complejos de rutenio usados como cromóforos o fotosensibilizadores para el aprovechamiento de energía dentro del rango visible del espectro, o complejos de manganeso empleados como catalizadores en reacciones de epoxidación asimétrica [73]. Estos materiales híbridos han experimentado una mejor estabilidad del enlace soporte-centro activo, pero normalmente sufren de lixiviación o desorción cuando son reusados durante varios ciclos, lo que ha resultado ser el factor más importante de fragmentación e inestabilidad del enlace soporte-complejo cuando este tipo de enlaces en los catalizadores heterogéneo es evaluado [74, 75].

Teniendo en cuenta estas consideraciones, la obtención de un material catalítico híbrido heterogéneo y estable es un proceso sintético de alta exigencia, que tiene como principal

desafío el diseño y selección del grupo funcional que realiza la interacción o puente conector complejo-soporte. Recientemente, en la búsqueda de nuevos materiales híbridos heterogéneos aplicados a procesos de oxidación, en nuestro laboratorio se ha trabajado en la unión covalente de diferentes complejos de dioxo-molibdeno (VI) sobre oxido de titanio comercial P-25 y sobre $TiO_2$ mesoporoso por una ruta original de síntesis [76]. Estos materiales han mostrado una excelente actividad y estabilidad en la oxidación selectiva de fosfinas, alquilbencenos y la degradación de contaminantes clorado [67]. Adicionalmente, esta combinación metal-ligando/$TiO_2$ ha podido ser reoxidada con oxígeno molecular ($O_2$) como agente oxidante participando de un proceso catalítico verde a temperatura y presión ambiente [77].

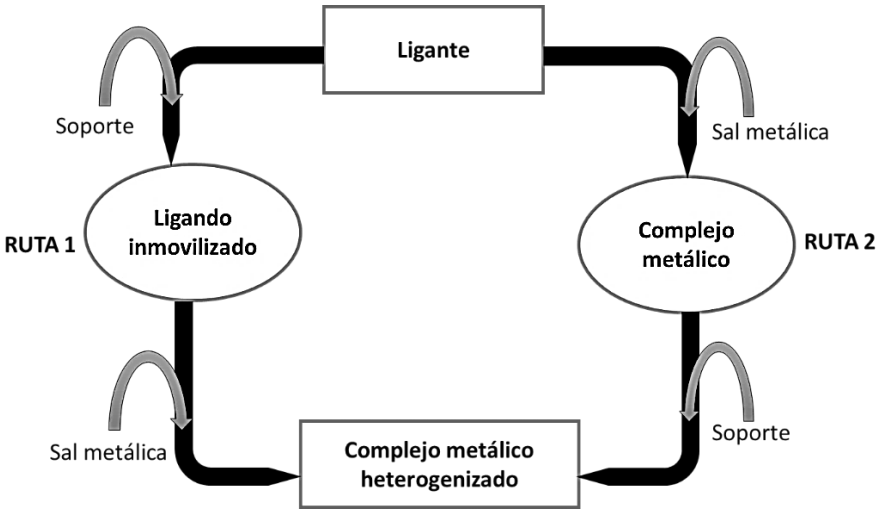



**Figura 8**. Rutas estratégicas para el proceso de anclaje covalente

En la **Figura 8** se exponen las dos rutas generales que habitualmente se utilizan para la obtención de un material catalítico híbrido heterogéneo. La ruta 1 se basa en realizar inicialmente el anclaje del ligante sobre el soporte empleando los sustituyentes disponibles en la molécula orgánica, para posteriormente hacer reaccionar con una sal metálica para la formación del respectivo complejo de coordinación heterogenizado. En el caso de la ruta 2, la heterogenización de la especie activa implica primero la síntesis y caracterización del complejo metálico de coordinación separadamente, el cual posteriormente se disuelve y se hace reaccionar con los grupos hidroxílicos funcionales de la superficie formándose el catalizador heterogéneo. La molécula del ligando que generalmente actúa como un puente o espaciador entre el soporte y el complejo, tiene una gran incidencia en el material hibrido y donde la longitud, la deslocalización electrónica o el tipo de átomos presentes en el

sustituyente puede incidir notablemente en la estabilidad y reactividad de la especie activa [4, 78, 79].

**Tabla 3.** Oxidación de alcohol bencílico a partir de complejos de Cu soportados.

| Entrada | Substrato | Centro activo | Soporte | Conversión % | Selectividad % | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | R-OH | $Cu^{+2}$ | SBA-15 | 2.0 | 100 | [80] |
| **2** | R-OH | $Cu^{+2}$ | Nitruro de carbono grafitico | 12.5 | 56 | [81] |
| **3** | R-OH | $Cu^{+2}$ | Oxido de grafeno | 95.0 | 99 | [82] |
| **4** | R-OH | $Cu^{+2}$ | $TiO_2$ | 13.5 | 51 | [83] |
| **5** | R-OH | $Cu^{+2}$ | MCM-41 | 62 | 86 | [2] |
| **6** | R-OH | $Cu^{+2}$ | Gama alúmina | 79 | 97 | [84] |
| **7** | R-OH | $Cu^{+1}$ | $TiO_2$ | 72 | 99 | [85] |
| **8** | R-OH | $Cu^{+2}$ | Zeolita | 74 | 99 | [86] |

En el caso específico de materiales catalíticos heterogéneos basados en centros activos de cobre aplicados en reacciones de oxidación de alcoholes, se ha logrado la heterogenización de diferentes complejos de coordinación o nanopartículas sobre oxido de titanio comercial P-25, sílice y otros soportes los cuales son presentados en la **Tabla 3**. Se evidencia que la selectividad es favorecida hacia el benzaldehído, El desarrollo de catalizadores heterogéneos con diversos soportes y con centros activos como los metales de transición, entre estos el Cu permiten su aplicación en diversas reacciones fotocatalíticas, generando más conocimiento e innovación en la química verde.

# 2. Sección experimental

En este capítulo se describe con detalle la síntesis y caracterización de todos los materiales preparados durante esta investigación. Los complejos de cobre se sintetizaron en un reactor autoclave de síntesis hidrotermal. La síntesis de los nanotubos se llevó a cabo empleando como material de partida nanopartículas de $TiO_2$ Anatasa Sigma-Aldrich. El anclaje covalente sobre los nanotubos de $TiO_2$ de los complejos de cobre se desarrolló bajo atmosfera controlada empleando nitrógeno como gas inerte. Para los experimentos desarrollados en la oxidación del alcohol bencílico se emplearon estándares comerciales que fueron verificados por técnicas espectroscópicas previamente.

## 2.1 Reactivos

Las sustancias relacionadas en la **Tabla 4** fueron empleadas para la síntesis de los complejos, nanotubos, anclaje de los complejos sobre el soporte y en las reacciones de oxidación fotocatalítica y cuantificación de los productos de oxidación.

**Tabla 4**. Reactivos empleados en el desarrollo experimental de la investigación

| Sustancias | Marca | Pureza % |
|---|---|---|
| Benceno | PanReac | 99.5 |
| Metanol | Loba Chemie | 99.8 |
| Hidróxido de sodio | Merck | 99.0 |
| Acido-2,2'-biquinolina-4,4-dicarboxilico | Sigma Aldrich | 98.0 |
| Acido-2,2'-bipiridina-4,4-dicarboxilico | Sigma Aldrich | 90.0 |
| Cloruro de cobre di-hidratado | Loba Chemie | 99.0 |
| Ácido nítrico | Honeywell | 65.0 |
| Oxido de titanio (IV) Anatasa nanopartículas | Sigma Aldrich | 99.0 |
| Acetonitrilo | Honeywell | 99.8 |

| Sustancias | Marca | Pureza % |
|---|---|---|
| Naftaleno | Lobo Chemie | 99.0 |
| Alcohol bencílico | Baker Chemie. | 99.0 |
| Benzaldehído | Sigma Aldrich | 99.0 |
| Acido benzoico | Sigma Aldrich | 99.0 |
| Ter-butil-hidroperóxido | Alfa Aesar | 70.0 |
| Isobutiraldehido | TCI | 98.0 |
| Hexametildisilizano | Alfa Aesar | 98.0 |

## 2.2 Equipos

A continuación, se describen los principales equipos utilizados en el desarrollo de la investigación para la caracterización de los materiales sintetizados y el análisis y cuantificación de los productos de las reacciones catalíticas:

- *Espectroscopia infrarroja (FT-IR)*

Los análisis IR se obtuvieron en el equipo ATR NicoletTM iS50 FTIR Spectrometer en un intervalo de 4000 a 400 $cm^{-1}$ y en % de transmitancia. Las muestras fueron preparadas en pastillas de KBr al 1% de composición de la muestra.

- *Espectroscopia RAMAN*

Los espectros de RAMAN se obtuvieron a partir del equipo RAMAN LabRAM HR Evolution-HORIBA en lasér de 532nm.

- *Análisis elemental*

Para la cuantificación elemental de los sólidos se realizó en el equipo Flash 2000 Serws, con el software Eager Xperiencie, entre 950°C A 1000°C por 10mg de muestra aproximandamente

- *Espectros UV-Vis en estado sólido*

Los espectros de UV-Vis fueron tomados en el equipo Espectrómetro Cary 5000 en un rango de longitud de onda 200 a 800 nm, en el detectorPTM -Detector PbS con tecnología PbSmart

- *Espectros de difracción de rayos X en polvo (DRX-P)*

Los espectros de difracción de rayos X fueron tomados en el equipo Panalytical X´Pert PRO, con ánodo de Cu (radiación Kα, λ=1,54056 Å), utilizando una configuración de Bragg-

Brentano, donde el voltaje de aceleración y la corriente aplicada fue de 45 Kv y 40 mA. Los difractograma se tomaron a temperatura ambiente, con tamaño de paso de 0,04° 2θ y tiempo de paso de 10 $s^{-1}$

- *Sortometria (Isotermas de adsorción de nitrógeno)*

Las isotermas de adsorción de nitrógeno de los sólidos fueron tomados en el sortómetro ASAP2020 (micromeritics Instrument, Corp, USA) y cada solido fue desgasificado previamente durante 12h a 110°C y 1 µtorr.

- *Termogravimetría (TGA)*

El análisis termogravimétrico fue realizado en un analizador térmico Mettler Toledo modelo TGA-1 en un intervalo de temperatura de 30-900 °C bajo $N_2$ a una rampa de calentamiento de 10 °C $min^{-1}$.

- *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

Las imágenes de microscopia obtenidas se llevaron a cabo en el equipo Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650, bajo condiciones de alto vacío, voltaje de aceleración 25Kv, con un detector EDAX APOLO X resolución de 126.1 eV (en. Mn Kα) para realizar análisis EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy). Software EDX Génesis. información semi-cuantitativa de los elementos químicos.

- *Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)*

Los espectros obtenidos se realizaron en el analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD y fuente de rayos X Al Kα monocromatizada (FOCUS 500).

- *Cromatografía liquida de alta eficiencia (HPLC)*

Los resultados de fotocatálisis se obtuvieron en el equipo Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. Chromeleon 7.3.0.60919. Método isocratico (30% acetonitrilo-70%agua milli-Q). Columna Hypersil GOLD, dimensión 150x4mm

## 2.3 Disoluciones utilizadas

A continuación, se describen los procedimientos de preparación y las concentraciones de las soluciones empleadas en la síntesis y evaluación de la actividad catalítica de los materiales preparados.

Hidróxido de sodio 10.0M: Se disolvió en un beacker de 100mL 16g de hidróxido de sodio en 40mL de agua tipo 1 con agitación constante. Se utiliza de manera inmediata en el procedimiento de la síntesis de los nanotubos.

Ácido nítrico 0.1M: Se adiciono en un balón aforado de 100mL, 30mL de agua tipo 1 y 700 µL de ácido nítrico al 65% y se llevó a aforo del balón.

Solución madre del alcohol bencílico 0.1M: En un balón de 25mL se adiciono 250 µL de alcohol bencílico y se aforo con acetonitrilo grado HPLC

Solución de alcohol bencílico 0.001M: En un balón aforado de 250mL se adiciono 2500 µL de la solución madre y se aforo con acetonitrilo grado HPLC

Solución del benzaldehído 0.01M: En un balón aforado de 25mL, adiciono 25 µL de benzaldehído y se llevó aforo con acetonitrilo.

Solución de ácido benzoico 0.01M: Se disolvió en un beaker 30mg de ácido benzoico con 10mL de acetonitrilo y se transfirió en un balón aforado de 25mL y se llevó a aforo.

## 2.4 Procedimientos de síntesis

***Síntesis de cloruro de bis-[(4,4'-dicarboxi)-2,2'-biquinolina]cobre(I) (1)- [Cu(dcbiq)$_2$]Cl***

0.085 g del ácido (2,2'-biquinolina)-4,4'-dicarboxilico (0.25mmol) y 0.0426g de cloruro de cobre di-hidratado (0.25mmol) fueron dispersados inicialmente en 20mL metanol absoluto y la mezcla fue trasferida a un reactor autoclave de síntesis hidrotermal, el cual fue calentado a 70°C en un horno por 16h. El sólido obtenido fue separado de la mezcla de reacción por filtración, se lavó 3 veces con metanol absoluto (3x 25mL) y se secó con vacío a 60°C. Se obtuvo un sólido de color amarillo verdoso. (Rendimiento: 89%)

***Síntesis de [(4,4'-dicarboxi)-2,2'-bipiridina]diclorocobre(II) (2) - [Cu(dcbpy)]Cl$_2$***

0.056g del ácido (2,2'-bipiridina)-4,4'-dicarboxilico (0.25mmol) y 0.0426 g cloruro de cobre di-hidratado (0.25mmol) fueron dispersados inicialmente en 20mL metanol absoluto y la mezcla fue trasferida a un reactor autoclave de síntesis hidrotérmica, el cual fue calentado a 70°C en un horno por 16h. El sólido obtenido fue separado de la mezcla de reacción por

filtración, se lavó 3 veces con metanol absoluto (3x 25mL) y se secó con vacío. Se obtuvo un sólido azul verdoso (Rendimiento: 90%).

***Síntesis de nanotubos de $TiO_2$ ($TiO_2$-NT)***

Los nanotubos de $TiO_2$ se sintetizaron por un método hidrotermal siguiendo un procedimiento descrito en la literatura [87]. Inicialmente se pesaron 0.8456 g de dióxido de titanio (IV)-Anatasa Sigma Aldrich y se mezclaron con una solución recién preparada de hidróxido de sodio 10.0 M en caliente (60°C). La mezcla se dejó reaccionar por 30 minutos bajo agitación y posteriormente se traspasó a la autoclave. El reactor se calentó a 130°C por 24 horas a 400rpm. La mezcla de reacción se transfirió a un beacker de 100mL y se adicionaron 50mL de agua tipo 1, se agitó suavemente por 3 minutos, se dejó decantar por 10 minutos. El agua sobrenadante fue removida y este proceso fue repetido hasta llegar a un pH 7.0. Posteriormente el sólido se aciduló con 50mL de $HNO_3$ 0.1M y se dejó en agitación a temperatura ambiente por 16h. Nuevamente se lavó el sólido con agua desionizada hasta pH neutro. El sólido obtenido fue filtrado, secado por 72h a temperatura ambiente y calcinado a 400°C por 2h a una velocidad de 2°C/min y finalmente se llevó a 100°C con una rampa enfriamiento de 1°/min y se mantuvo por 1h a 100°C. La masa final obtenida fue de 0.795 g.

***Reacción de sililación de los grupos titanol superficiales presentes en los $TiO_2$-NT***

El método de sililación de los $TiO_2$-NTse basó en un procedimiento previamente reportado en la literatura y descrito a continuación [88]. 1.0 g de $TiO_2$-NT previamente deshidratado con vacío a 100°C, se dispersó en 50 mL de benceno y se le adicionaron 0.300 mL de hexametildisilazano (HMDS). La suspensión se dejó reaccionar por 24 horas a temperatura ambiente. La disolución se filtró con cánula y el sólido obtenido se lavó con benceno (2x 25 ml). Posteriormente, el sólido se secó con vacío obteniéndose el producto $TiO_2$-NT sililado.

***Reacción de anclaje del complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ en la superficie de $TiO_2$-NT***

0.173 g del complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ (0.220 mmoles) fueron adicionados bajo atmosfera de $N_2$ sobre 0.400g de $TiO_2$-NT previamente sililados y dispersos en 50ml de benceno seco. La mezcla de reacción se llevó a reflujo por 72 horas. El sólido obtenido se lavó con benceno seco por tres veces por 30 minutos con agitación, se filtró por gravedad y se secó

con vacío por 72h, obteniéndose 0.543g de un sólido verdoso denominado $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$-NT.

***Reacción de anclaje del complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ en la superficie de $TiO_2$-NT***

Para el anclaje del complejo $CuCl_2$(dcbpy) se siguió la misma metodología descrita en el procedimiento anterior, pero partiendo de 0.189 g (0.500 mmoles) del complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$. La masa de sólido obtenido fue de 0.550 g y el producto obtenido fue llamado *$CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT*

## 2.5 Evaluación de la actividad catalítica

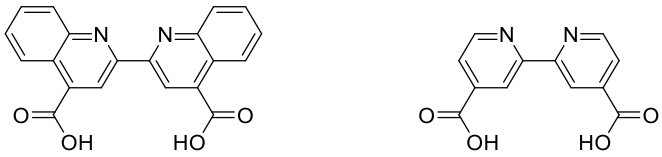
Las reacciones para evaluar la actividad catalítica se desarrollaron en un sistema de iluminación Sigma-Aldrich conformado por 16 micro reactores batch de 5mL, acoplado a un sistema de iluminación LED removible e intercambiable. Se evaluaron dos lámparas LED de radiación visible, pero de diferente longitud de onda ($\lambda$=410nm; $\lambda$=430nm) en la oxidación de alcohol bencílico a temperatura ambiente, empleando como agente oxidante oxigeno molecular. Reacciones de control sin catalizador, en ausencia de luz y en presencia de agente oxidante sin catalizador fueron igualmente evaluadas.

***Fotooxidación de alcohol bencílico***

Se preparó una disolución patrón de alcohol bencílico ($1x\ 10^{-3}$ M) en acetonitrilo y se tomó una alícuota de 3.0 mL para cada reacción. Se usaron 10 mg de cada solido de complejo anclado evaluado (0.0045mmoles de centro activo Cu (I)). Para la reacción en fase homogénea se utilizaron 3 mg de cada complejo libre (0.005mmoles de centro activo Cu (I)). Para las reacciones en presencia de $O_2$ se utilizó una atmosfera saturada y todas las reacciones se realizaron bajo agitación a 300 rpm en presencia de luz o ausencia de luz (según el caso) durante 5 horas de reacción. La conversión y selectividad de cada reacción fue determinada por HPLC. Los productos de oxidación fueron cuantificados, utilizando curvas de calibración previamente preparadas empleando productos comerciales solución isocrática (30% agua-70% acetonitrilo).

# 3. Resultados y análisis

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos de coordinación de cobre obtenidos empleando un método de síntesis hidrotérmico con los ligandos ácido 2,2'-biquinolina-4,4'-dicarboxilico y ácido (2,2'-bipiridina)-4,4'-dicarboxílico (**Figura 9**). En segundo lugar, se discuten los resultados obtenidos de las propiedades superficiales, estructura cristalina, morfología y propiedades fotoelectrónicas de los nanotubos de $TiO_2$ usados como soporte. Posteriormente se discute la ruta de síntesis y la caracterización de los dos sistemas híbridos preparados (complejo de cobre/nanotubos de $TiO_2$) y los resultados obtenidos de su actividad catalítica en la fotooxidación del alcohol bencílico.




ácido 2,2'-biquinolina-4,4'-dicarboxilico ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico

**Figura 9**. Estructura de los dos ligantes estudiados en la síntesis de complejos de cobre

## 3.1 Reacción entre el $CuCl_2.2H_2O$ y el ácido (2,2'-biquinolina)-4,4'-dicarboxílico

La reacción entre la sal $CuCl_2.2H_2O$ y el ácido (2,2'-biquinolina)-4,4'-dicarboxílico se realizó bajo condiciones hidrotérmicas, empleando un reactor de alta presión de 50mL y metanol absoluto como solvente, a una temperatura de 70°C durante 16 horas. Al final de la reacción el sistema fue enfriado observándose la formación de un sólido de color amarillo verdoso, el cual fue filtrado, lavado con metanol y secado con vacío durante 4h. No se

observaron cambios físicos del sólido al ser expuesto al aire, sin embargo, fue almacenado y conservado bajo atmosfera de $N_2$. El rendimiento de la reacción fue del 89.0%.

Una comparación de los resultados del análisis elemental de C, H y N del ligante libre y el respectivo complejo obtenido (**Tabla 5**), permitieron establecer su composición y proponer la formación de una estructura conformada por dos ligandos por cada centro metálico de Cu (**Figura 10**).

**Tabla 5**. Resultados del % p/p del análisis elemental obtenido el complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$

| Compuesto | Elemento | [%] Teórico | [%] Experimental |
|---|---|---|---|
| $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ | C | 61.35 | 64.50 |
| | N | 6.98 | 7.45 |
| | H | 3.39 | 3.20 |

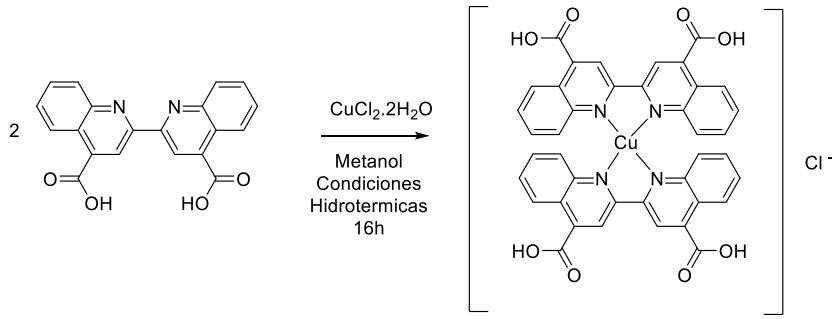



**Figura 10.** Esquema de reacción para la obtención del complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$

Un análisis por espectroscopía infrarroja del ácido carboxílico de partida y el respectivo producto obtenido en la región entre 400-2000 $cm^{-1}$ fue realizado y es presentado en la **Figura 11**. Los resultados permitieron evidenciar las principales vibraciones de los grupos funcionales C=C, C=O, -C-N y COOH presentes en la biquinolina disustituida, y los respectivos corregimientos por la formación del respectivo complejo de Cu [89], los cuales son descritos en la **Tabla 6**. Se destaca la identificación de las señales Cu-N a bajos números de onda en la región entre 400 y 500 $cm^{-1}$[90–92] y la asignación de las vibraciones Cu-Cl que se observan a 489, 772 y 1156 $cm^{-1}$[93, 94].

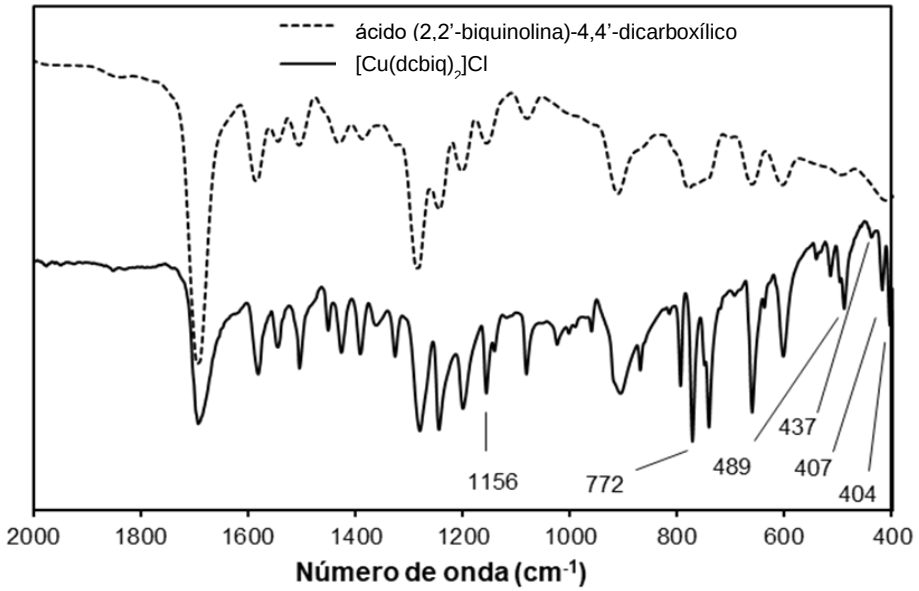



**Figura 11**. Comparación por espectroscopía IR entre el ácido (2,2'-biquinolina)-4,4'-dicarboxílico y el producto de la reacción con el $CuCl_2.2H_2O$ en metanol como solvente.

**Tabla 6.** Frecuencias de vibración en el infrarrojo para el ácido (2,2'-biquinolina)-4,4'-dicarboxílico y el complejo de $[Cu(dcbiq)_2]Cl$

| **Ácido (2,2'-biquinolina)-4,4'-dicarboxílico** | **Complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$** | **Vibración de los grupos funcionales** |
|---|---|---|
| *ν (cm$^{-1}$)* | | |
| 1705 | 1688 | Estiramiento C=O del ácido carboxílico |
| 1581-1504 | 1579-1502 | Estiramiento C=C en aromático |
| 1280 | 1245 | Estiramiento =C-N en aromático |
| 910 | 903 | Flexiones O=C-OH en aromáticos |
| -------- | 404,407,437 | Vibraciones Cu-N |
| -------- | 489-772,1156 | Vibraciones Cu-Cl |

El análisis de las operaciones de simetría del complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ se presenta en la **Figura 12a**. La molécula presenta un eje impropio $S_4$ lo que implica un eje propio $C_2$, la respectiva operación de simetría identidad (E) y un segundo eje de simetría $C_2$, y de acuerdo a la literatura la molécula presenta una geometría tetraédrica ya sea de modo planar o modo distorsionado, donde el grado de distorsión es dictado por los efectos estéricos de los sustituyentes en los anillos de la biquinolina. También se puede lograr una distorsión adicional en el estado excitado, lo que genera un cambio en la distribución

electrónica [95]. A partir de la identificación del grupo de simetría se construyó el diagrama orbital molecular (**Fig. 12b**) que permitió explicar las transiciones vistas en el espectro UV-visible (**Fig. 12c**).

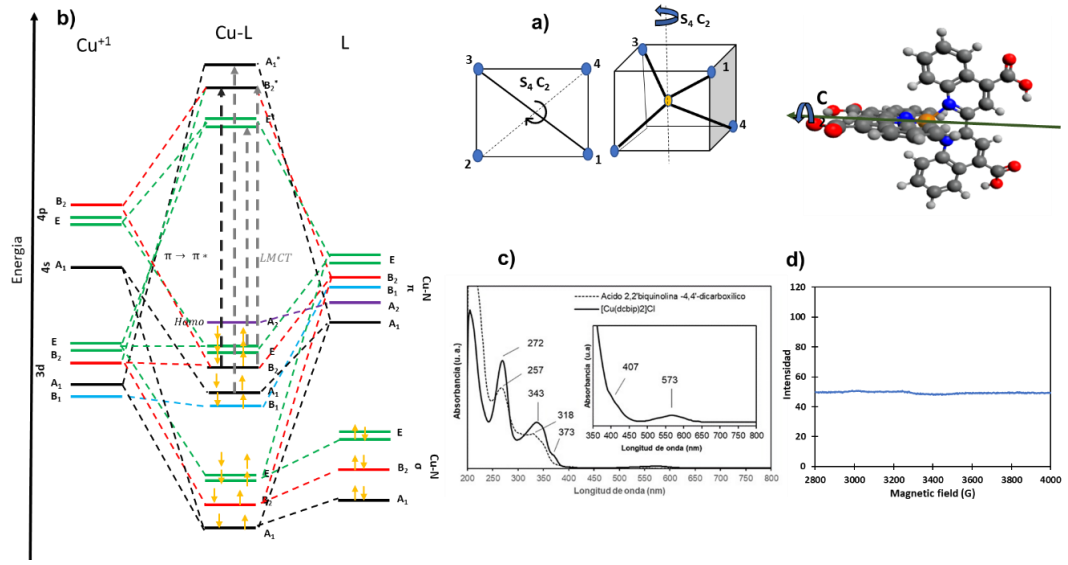



**Figura 12.** (**a**) Operaciones de simetría, (**b**) Diagrama de energía del orbital molecular (OM), (**c**) Espectro UV-visible y (**d**) Espectro de EPR del complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$

El principal efecto del cobre (I) coordinado es la presencia de tres bandas en 373, 407nm de menor intensidad y una de media baja intensidad en 573nm que corresponde la transferencia de carga del metal al ligando en sus transiciones electrónicas (MLCT). Esto ocurre a baja energía (2.04 eV) porque el ion $Cu^{+1}$ se puede oxidar fácilmente y los ligandos de la biquinolina poseen orbitales π* vacíos de baja energía [96]. Las intensidades de estos picos están relacionadas con la simetría del complejo y con la distorsión de la geometría molecular. De acuerdo a la literatura la banda de absorción a 573 nm hace referencia a la sustitución para del anillo de la biquinolina (-COOH), generando un apilamiento entre los grupos fenilos del ligante con respecto al otro ligante, y conllevando a una geometría fuertemente distorsionada $D_2$[95, 97]. También se observan las bandas de 209 y 272nm que se atribuyen a las transiciones π→π* del ligante de la biquinolina [98, 99]. Estas transiciones se observan en el diagrama orbital del complejo al igual que transición de transferencia de carga ligando-metal (MLCT) de la unidad Cobre-Nitrógeno [100, 101] (**Fig. 12b**).

La inexistencia de un electrón desapareado en los orbital $d_{x^2-y^2}$ o $d_{z^2}$ se manifiesta en el espectro de UV-visible por la ausencia de las transiciones d-d y es corroborado en el espectro de EPR (**Fig. 12c**), el cual fue tomado en polvo a una frecuencia de 9.79GHz en banda X a temperatura ambiente y no presentó cambio frente al campo magnético, indicando un comportamiento diamagnético como consecuencia de configuración electrónica $[Ar]3d^{10}$.

Un análisis por Difracción de rayos X en polvo permitió observar la formación de una estructura cristalina. El difractograma obtenido es presentado en la **Figura 13**. El proceso de caracterización cristalográfica está en este momento en desarrollo a través de una colaboración con el laboratorio de Difracción de Rayos X.

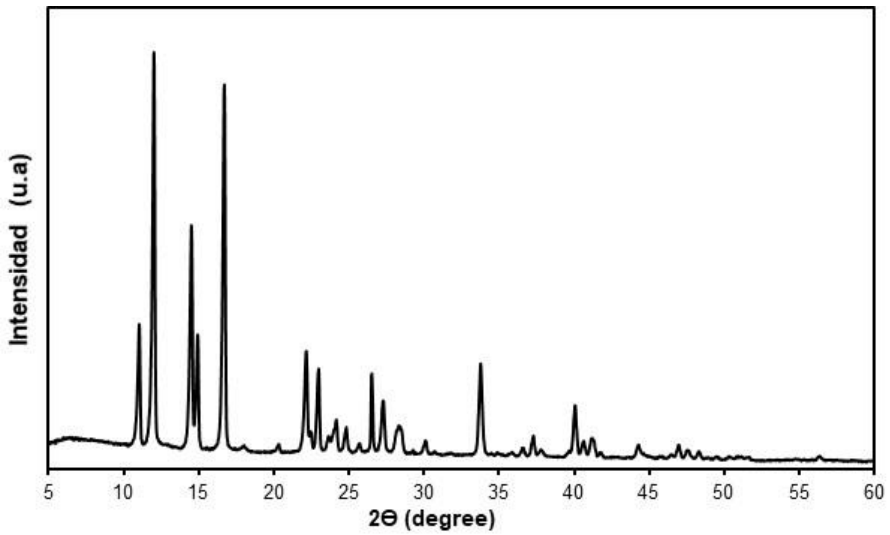



**Figura 13.** Difractograma obtenido para el complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$

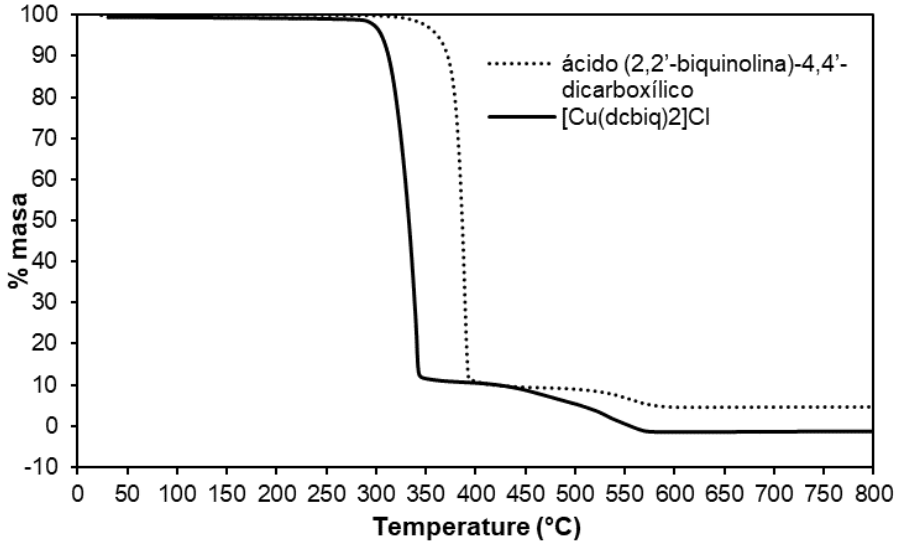



**Figura 14.** Análisis termogravimétrico del ligante ácido (2,2'-biquinolina)-4,4'-dicarboxílico y el complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$

Un análisis termogravimétrico bajo condiciones atmosféricas de aire para complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ fue igualmente realizado y comparado con el respectivo ligante (**Figura 14**), observándose una reducción en la temperatura de descomposición para la estructura de coordinación de Cu, pasando de 350°C para el ligante a 280°C al estar incorporado con el centro metálico de cobre(I).

Finalmente, con un análisis por XPS (espectroscopia foto-electrónica de rayos X) se permitió confirmar el estado de oxidación del Cu, la composición química del complejo y de la interacción entre metal-ligando. A partir del espectro survey (**Figura 15a**) se observa los elementos de Cu, N, O, C y Cl que conforman el complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$. En la región C 1s (**figura 15b**) se observan 3 picos en 284.61, 286.28 y 288.09 eV. El pico ubicado en 286.28 eV refleja a interacción del enlace C-N que pueden corresponder a las interacciones N-C que se originarían por la sustitución de los átomos de nitrógeno, las señales en 284.61 y 288.09 eV pertenecen a los C-C y O-C=O respectivamente [102].

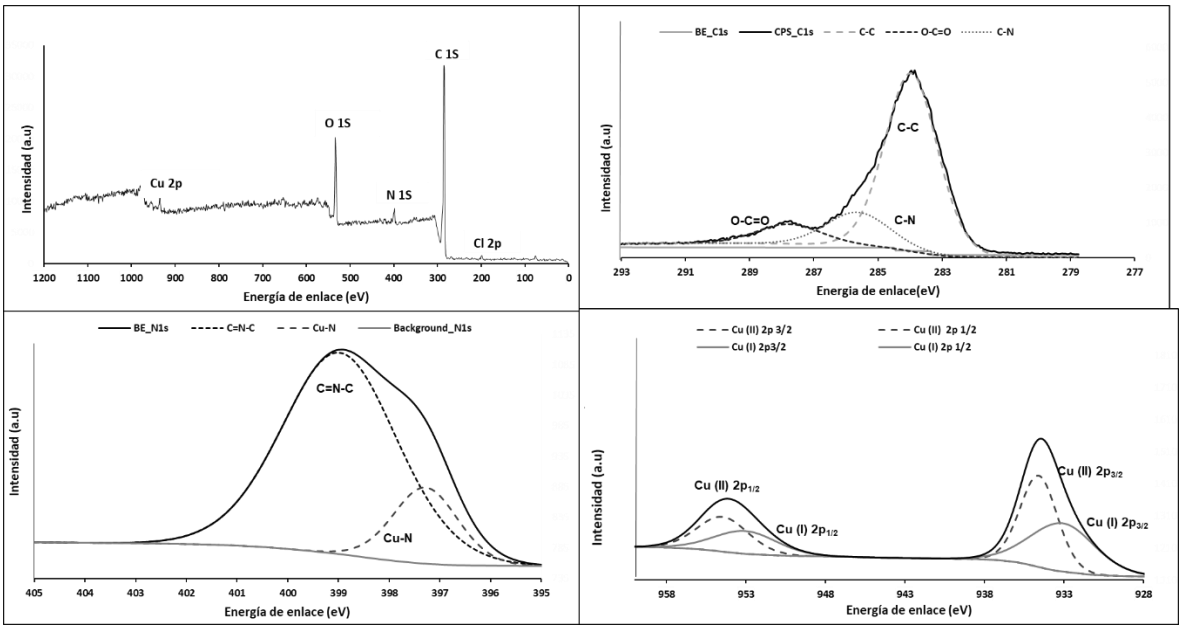



**Figura 15.** Espectros de XPS del complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$: a) espectro survey, b) señal C 1s, c) señal N 1s y d) señal Cu 2p

Por otra parte, el Cu presenta un pico principal Cu $2p_{3/2}$ y otro en Cu $2p_{1/2}$ que corresponden a las dos contribuciones en 934.6 y 932.1 eV, que de acuerdo a la literatura se pueden atribuir a Cu (II) respectivamente [103, 104], mientras que en indicando la presencia de ambos estados de oxidación en el metal (**Figura 15d)**. La **Figura 15c** presenta el espectro de XPS de N *1s* en donde se pueden observar dos componentes centrados en 397.29 y 398.98 eV que representan el tipo piridinico del átomo de C=N-C y al enlace entre el N-Cu [102, 105].

## 3.2 Síntesis y caracterización del complejo de [(4,4'-dicarboxi)-2,2'-bipiridina]diclorocobre(II) (2) - ($[Cu(dcbpy)]Cl_2$)

La reacción entre el ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina y el cloruro de cobre(II) dihidratado se realizó bajo las mismas condiciones empleadas para la síntesis del complejo (**1**) descrito en la sección anterior. El sólido obtenido fue lavado con metanol y acetona, secado con vacío durante 6 horas a una temperatura de 70°C obteniéndose un producto azul verde intenso.

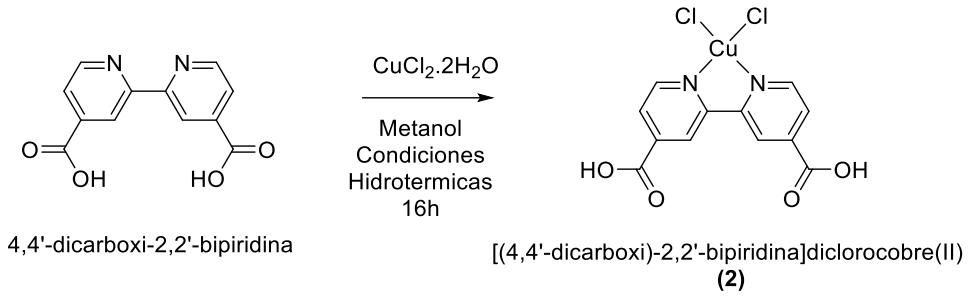



**Figura 16 .** Esquema de reacción para la obtención del complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ **(2)**.

El rendimiento de la reacción alcanzó el 90% y los resultados del análisis elemental son presentados en la **Tabla 7**. Una diferencia significativa en el contenido total de carbono, hidrogeno y nitrógeno (C, H y N) fue observada al comparar estos resultados con los obtenidos para el complejo (**1**). Estos análisis permitieron proponer la formación de un complejo de coordinación con una relación metal: ácido dicarboxílico 1:1 (**Figura 16)**.

**Tabla 7**. Análisis elemental de carbono, hidrogeno y nitrógeno (C, N e H) presente en el complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ (**2**).

| Compuesto | Elemento | [%] Teórico | [%] Experimental |
|---|---|---|---|
| $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ | C | 38.06 | 39.36 |
| | N | 7.40 | 7.31 |
| | H | 2.13 | 2.02 |

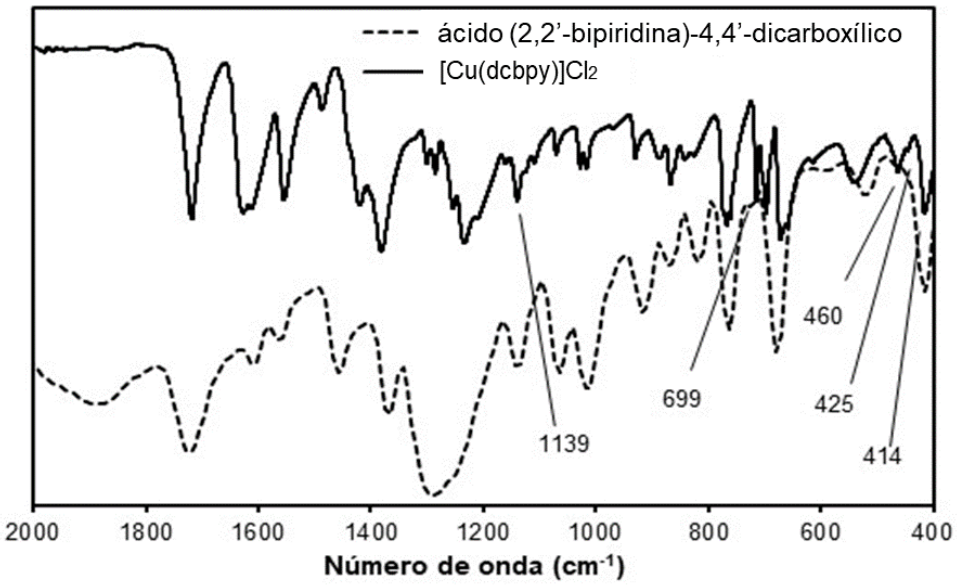



**Figura 17**. Espectro infrarrojo del ácido (2,2'-bipiridina)-4,4'-dicarboxílico y el complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$

En la **Figura 17** se observan de manera diferenciada las vibraciones características del estiramiento de =C-N, C=O y C=C de los anillos aromáticos, así como las flexiones fuera del plano de -COOH del ácido (2,2'-bipiridina)-4,4'-dicarboxilico de partida y el respectivo complejo. Se registra en la **Tabla 8** el resumen de las vibraciones en la zona de la huella dactilar y la aparición de las señales asociadas a las vibraciones Cu-Cl y Cu-N.

**Tabla 8.** Principales vibraciones en el infrarrojo para el ligante Ácido (2,2'-bipiridina)-4,4'-dicarboxílico y el complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$

| **Ácido (2,2'-bipiridina)-4.4'-dicarboxílico** | **Complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$** | **Vibración de los grupos funcionales** |
|---|---|---|
| | *ũ(cm$^{-1}$)* | |
| 1720 | 1716 | Estiramiento C=O del ácido carboxílico |
| 1604-1558 | 1613-1552 | Estiramiento C=C aromáticos |
| 1412-1365 | 1390-1377 | Estiramiento =C-N aromático |
| 910 | 903 | Flexiones fuera del plano O=C-OH |
| 763-678 | 761-675 | Flexiones fuera del plano aromático, sustitución para |
| -------- | 414,425 | vibraciones Cu- N |
| -------- | 460, 699, 1139 | vibraciones Cu- Cl |

Considerando la simetría molecular y la teoría de grupos en compuestos de coordinación, la molécula del complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ presenta una geometría cuadrado planar con un grupo de simetría $C_{2v}$, que consta de 4 operaciones de simetría como son: la operación identidad E, un eje de rotación de 180° ($C_2$), un plano especular en el plano xy ($\sigma_{v(xz)}$) y un segundo plano especular en el plano yz ($\sigma_{v(yz)}$), los cuales son presentados en la **Figura 18a**.

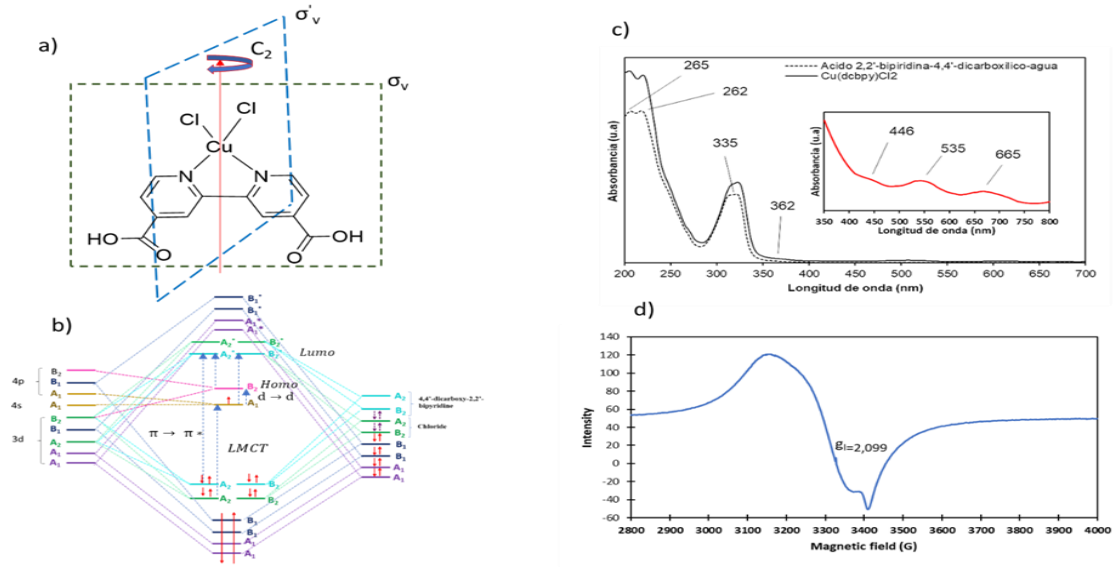



**Figura 18. a)** Operaciones de simetría presentes en $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ **b)** Diagrama de energía del orbital molecular, **c)** Espectro UV-VIS del ácido (2,2'-bipiridina)-4,4'-dicarboxílico y el complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ **d)** Espectro EPR de $[Cu(dcbpy)]Cl_2$

A partir de la identificación del grupo de simetría y su respectiva tabla de caracteres se construyó el diagrama orbital molecular (OM) (**Figura 18b**), el cual se utilizó para realizar asignaciones a las transiciones observadas en el espectro UV-Vis (**Figura 18c**). El análisis por espectroscopia UV-VIS en solución del ligante y del producto obtenido permitió confirmar la aparición de cuatro nuevas transiciones en la región visible del espectro, asociadas a la formación del respectivo complejo de cobre (II). Se identificaron las transiciones electrónicas $\eta \rightarrow \sigma^*$, $\eta \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ del ligante presentes en la región ultravioleta ($\lambda \leq 360$nm) del espectro. La banda de absorción de 362nm fue asignada a la transferencia de carga de los orbitales $\pi$ no enlazantes del cloro a los orbitales d del cobre (LMCT)[106, 107], y es presentada en el diagrama orbital molecular del complejo propuesto (**Figura 18b**).

Las transiciones electrónicas d-d ($A_1 \rightarrow B_2^*$) en los complejos de Cu(II) (configuración electrónica $d^9$) se desplazan más hacia el visible requiriendo menos energía que las transiciones LCMT y el número de transiciones d-d esta fuerte influenciado por la geometría y el grado de distorsión de los complejos de cobre [108, 109]. En este caso, el espectro visible del complejo de cobre sintetizado considerando con una geometría cuadrado planar exhibió una transición d-d a 665 nm y dos de menor longitud de onda en 446 y 535 nm que corresponde a la transferencia de carga (LTMC) desde el HOMO ($B_2$) al HUMO del ligante ($A_2^*$ o $B_2^*$), las cuales fueron identificadas y correlacionadas en el diagrama del orbital molecular propuesto.

Adicionalmente, para corroborar las propiedades magnéticas del cobre(II) en el complejo sintetizado, una medida por espectroscopia de resonancia paramagnética (EPR) fue realizada a una frecuencia de 9.79GHz en banda X en polvo a temperatura ambiente y el resultado es presentado en la **Figura 18d**. El espectro EPR presenta una única línea de resonancia sin desdoblamiento, de forma Lorenziana, con un constante G=2.099 y que corresponde a la interacción de un electrón desapareado del Cu(II) con el campo magnético efectivo, característica de un intercambio fuerte axial con el electrón desapareado ubicado en el orbital $d_{x2-y2}$ del orbital molecular ocupado más alto (HOMO), presentando una señal típica de una especie monomérica paramagnética con simetría local cuadrada planar alrededor del ion metálico ($D_{4h}$)[110]. El cobre(II) y el ligante ácido (2,2'-bipiridina)-4,4'-dicarboxílico presentan una fuerte interacción metal-ligando según los principios de la teoría acido-base de Pearson[96], lo que explica que no haya hombros hiperfinos.

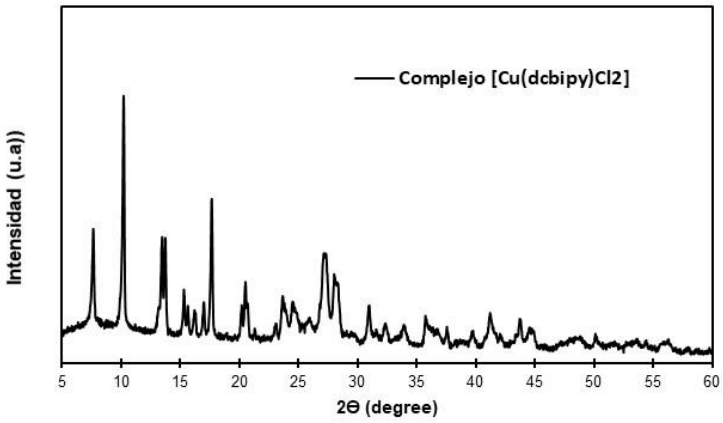



**Figura 19**. Difractograma obtenido para el complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ (**2**).

Por otro lado, un análisis de la cristalinidad del material fue confirmado por Difracción de rayos X en polvo. El difractograma obtenido es presentado en la **Figura 19** y el proceso de indexado y caracterización cristalográfica está en este momento en desarrollo a través de una colaboración con el laboratorio de Difracción de Rayos X.

Finalmente, se realizó el análisis por espectroscopia XPS para el complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ que terminó de brindar información y corroborar acerca del entorno químico del metal-ligante. Las energías de enlace de los electrones del núcleo para N *1s*, O *1s*, C *1s,* Cl *2p* y Cu *2p* se observan en la **Figura 20a**. En la región de C *1s* (**Figura 20b**) se resolvieron por deconvolución cuatros picos que corresponden a C-C, C=N y O-C=O cuya energía de enlace es 284.7 , 287.01 y 288.09 eV respectivamente, los cuales hacen referencia a los carbonos aromáticos y el carbono presente en la sustitución del ácido carboxílico. De la misma manera el espectro de N *1s* de la **figura 20c** revela la existencia de N tipo piridina en 398.36 (C=N-C)[111] y la energía de enlace entre el Cu-N en 396.42 eV. En la **figura 20d,** el espectro del Cu *2p* presenta dos picos con energía de enlace en 933.78 y 954.58 eV que hacen referencia a Cu (II) $2p_{3/2}$ y Cu (II) $2p_{1/2}$ respectivamente que corresponden a los valores reportados en la literatura [104, 112]

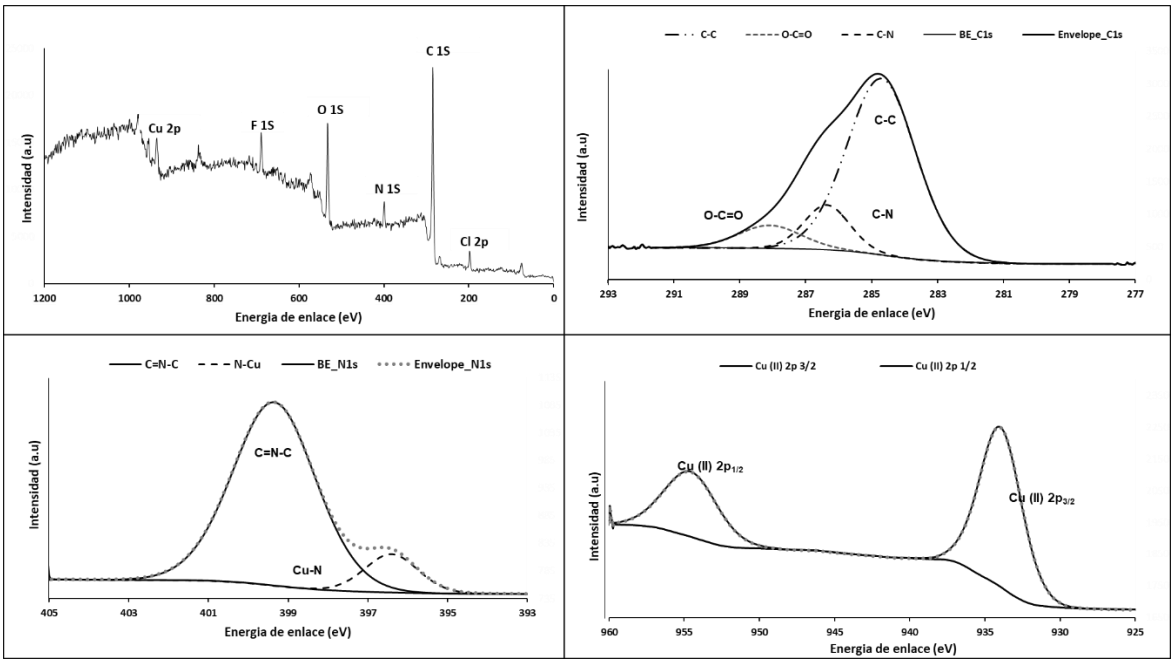



**Figura 20.** Espectros de XPS del complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$: **a**) espectro survey, **b**) señal C 1s, **c**) señal N 1s, **d**) señal Cu 2p

## 3.3 Síntesis y caracterización de nanotubos de $TiO_2$ ($TiO_2$-NT).

La síntesis de los nanotubos de $TiO_2$ ($TiO_2$-NT) fue llevada a cabo bajo un proceso hidrotérmico alcalino, empleando $TiO_2$ Aldrich-Anatasa nanopolvo como precursor y una solución de NaOH (10M). El proceso hidrotérmico alcalino fue seleccionado por ser un procedimiento que emplea reactivos económicos, se puede realizar a gran escala y permite una muy buena reproducibilidad durante los diferentes stocks de material que se requieran[113]. Se empleó DRX en polvo para examinar cualquier modificación en la estructura cristalina del $TiO_2$ a lo largo del procedimiento sintético (**Figura 21**).

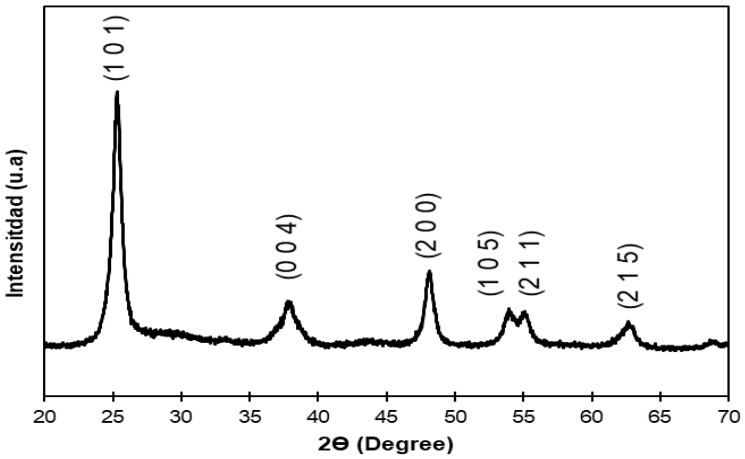



**Figura 21**. Patrón de Difracción de rayos X obtenido para $TiO_2$ -NT

Los picos de difracción obtenidos en los valores 2Θ(hkl) 25.3° (101), 38.1° (004), 48.1° (200), 53.8° (105), 55.1° (211) y 62.7° (215) corresponden todos a los planos de red de la fase Anatasa en los nanotubos de $TiO_2$ y coinciden con el registro JCPDS 21-1272, que corresponde a la fase cristalina Anatasa tetragonal centrada en el cuerpo de $TiO_2$. La ausencia de los picos de difracción a 2θ = 27.5° (110) y 30.8° (121) que corresponden a la fase de Rutilo y Brokita respectivamente confirman que el $TiO_2$ sintetizado era anatasa pura [68, 114]. Adicionalmente, el espectro Raman confirmó la presencia las bandas características a 146, 397, 516 y 637 $cm^{-1}$ que corresponden a los modos de vibración $E_{g(1)}$, $B_{1g(1)}$, $A_{1g}$+ $B_{1g(2)}$ y $E_{g(2)}$ de la fase anatasa, como única fase cristalina presente en la estructura del $TiO_2$-NT (**Figura 22**).

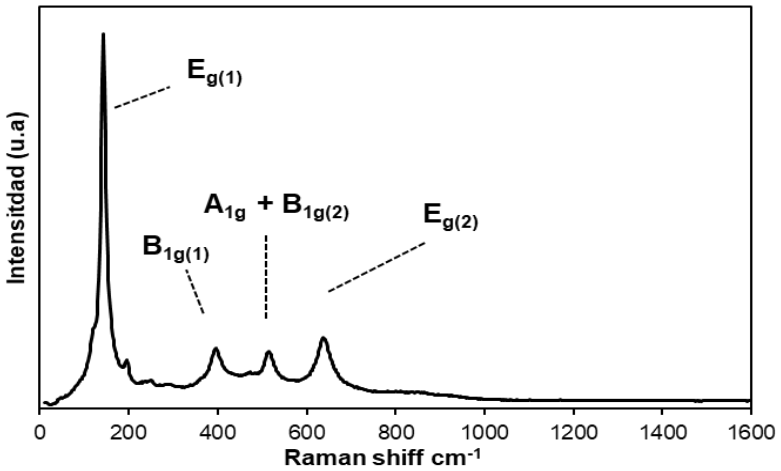



**Figura 22**.Espectro Raman obtenido para $TiO_2$ -NT.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y los espectros de rayos X de energía dispersiva (EDX) se realizaron con un microscopio FEI Quanta 200. Los resultados revelaron la formación de nanotubos entrelazados con una morfología homogénea y longitudes superiores a 500nm (**Figura 23**). El diámetro externo de los nanotubos ha sido previamente determinado y está en el rango entre 9-12 nm [87, 115]

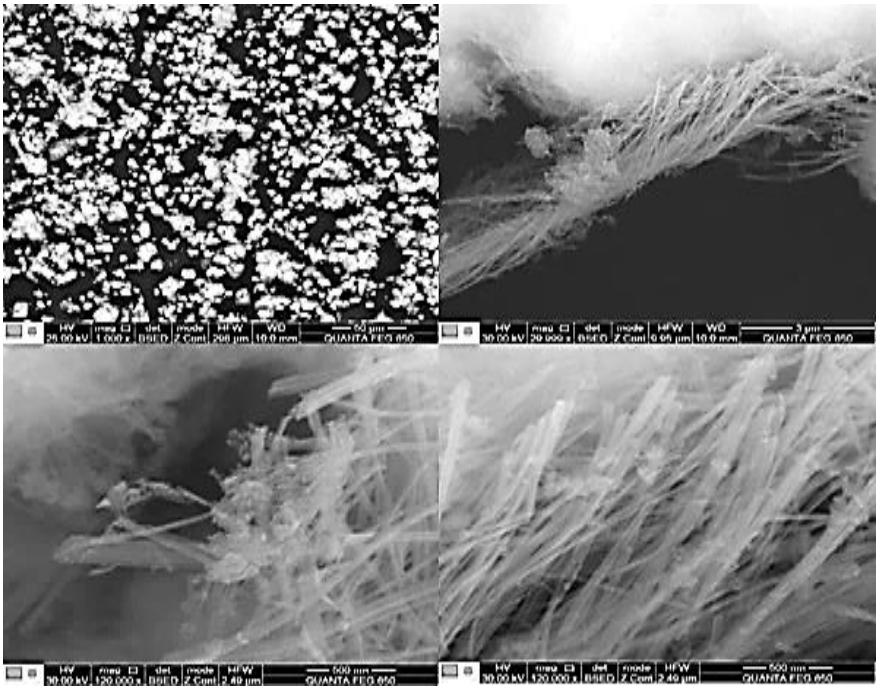


**Figura 23.** Micrografías obtenidas por SEM para $TiO_2$-NT a diferentes escalas.

El tamaño de partícula promedio ∫ calculado a partir de la medición BET se obtuvo asumiendo que la densidad de masa de la partícula de forma esférica era ρ = 3,88 g/cm$^3$ [116]. Los valores obtenidos muestran una concordancia relativamente buena con el tamaño de cristalito promedio obtenido a partir de la medición DRX. El tamaño promedio de los cristalitos fue estimado de acuerdo con la ecuación de Debye-Scherrer, dada como:

$$d_{\mathrm{XRD}} = \frac{0.9l}{\mathrm{FWHM}\cos\Theta}$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X y Θ es el ángulo de difracción para el plano (h k l). El tamaño medio de partícula de los nanotubos de $TiO_2$ calculado a partir de la medición BET es de 11.9 nm, mientras que su tamaño medio de cristalitos por DRX es de 10.5 nm, lo que demuestra su tamaño nanométrico.

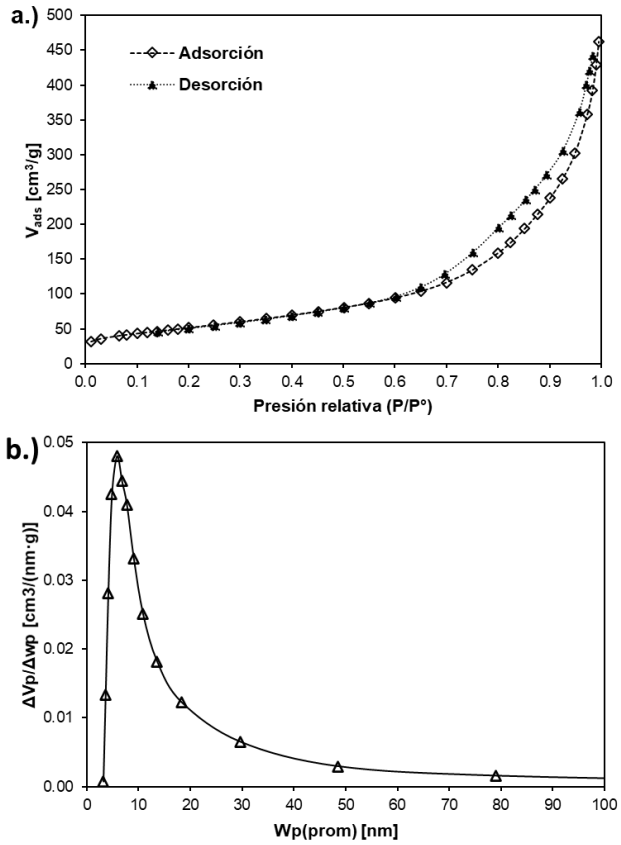



**Figura 24. (a)** Isoterma de adsorción-desorción de $N_2$ a 77 K y **(b)** Distribución del diámetro de poro de los nanotubos de $TiO_2$ ($TiO_2$-NT).

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del $TiO_2$ nanoestructurado es presentada en la **Figura 24** y se clasifica como una curva isoterma tipo IV según la clasificación IUPAC,

que corrobora la presencia de mesoporos en los nanotubos. Por otro lado, la isoterma de adsorción no presenta una meseta horizontal a la presión relativa mayor y la pendiente que se observa es asociada con el llenado de mesoporos (entre 2 y 50nm). De acuerdo con el recorrido observado para la histéresis, las nanoestructuras son del tipo H3, la cual está asociado a sólidos con morfologías nanoestructuradas tubulares. El área superficial BET ($S_{BET}$) obtenida fue de 186 $m^2/g$.

Finalmente, en el espectro de reflectancia difusa UV-Vis presentado en la **Figura 25a**, los nanotubos muestran un % de reflectancia considerable entre los 350-400 nm, lo que define que sus propiedades ópticas puedan ser aprovechada en la región del ultravioleta-visible.

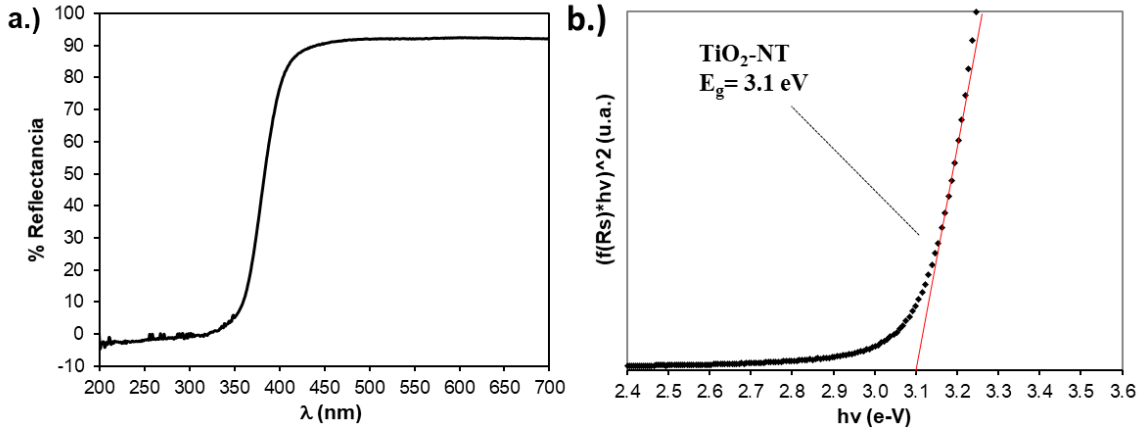



**Figura 25. (a)** Análisis por UV-Vis en modo reflectancia difusa y **(b)** Determinación del band-gap empleando la función de Kubelka-Munk para $TiO_2$-NT.

Este ligero desplazamiento hacia el visible ha sido previamente descrito y es una consecuencia del tratamiento hidrotérmico y los cambios en la microestructura del semiconductor generados[117]. La energía de la banda prohibida (Band-Gap-$E_g$) de $TiO_2$-NT se calculó a partir del espectro UV-Vis de reflectancia difusa de acuerdo con la teoría de Kubelka-Munk [118, 119] (**Figura 25b**). El valor experimental obtenido fue de aproximadamente 3.1 eV y coincide bien con los valores informados en la literatura [87, 113, 115].

## 3.4 Reacción de anclaje del complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ en la superficie de $TiO_2$-NT

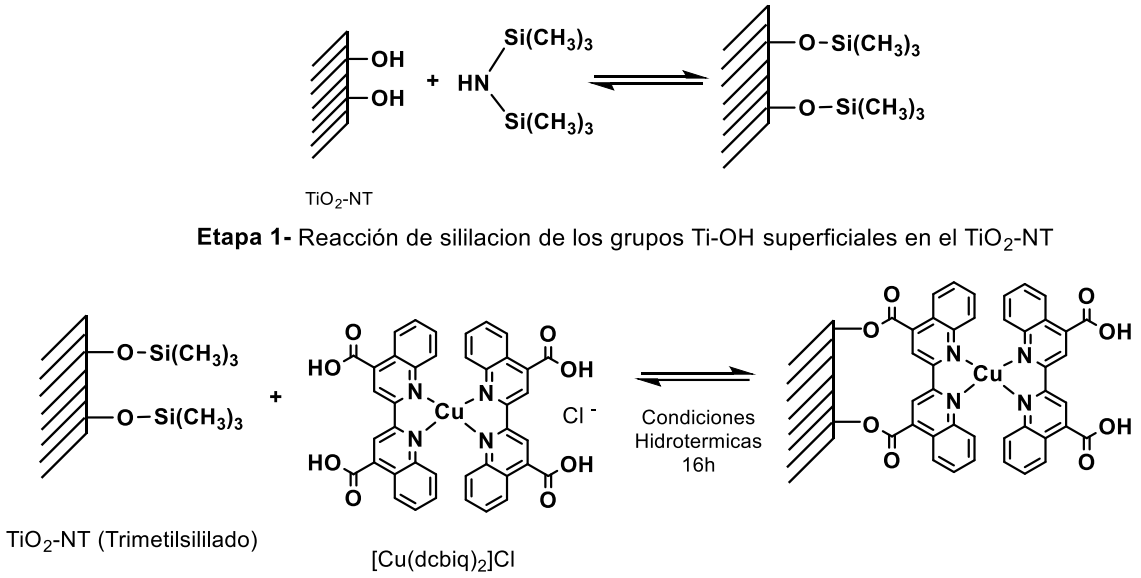



**Figura 26.** Esquema de reacción del anclaje del complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ en la superficie del $TiO_2$. La etapa 1 describe el proceso de sililación de los -OH en la superficie.

El método de anclaje covalente que se propuso estudiar en este trabajo es una reacción directa entre la función hidroxilo del soporte (o grupo titanol) previamente modificada con el grupo trimetilsilil (**Etapa 1, Figura 26**) y el grupo carboxílico (-R=COOH) presente en los sustituyentes del ligando en el complejo de Cu previamente sintetizado (**Etapa 2-Figura 26**). Esta reacción de esterificación ha sido previamente descrita en la literatura y se lleva a cabo en solventes anhidros no polares [75, 113, 115, 120].

La caracterización del proceso de heterogenización se realizó inicialmente empleando espectroscopia Infrarroja en el rango 400-2000 $cm^{-1}$ (**Figura 27**). Una comparación entre las señales del complejo libre y del complejo anclado en el $TiO_2$ nanoestructurado permitió identificar las vibraciones de los grupos funcionales del anillo biquinolinico (C=C, C=O, =C-N y COOH) así como una nueva señal presente a 1556 $cm^{-1}$ asociada a la función carboxilato COO- enlazada al Ti. Igualmente, se observa el desplazamiento de los picos a números de onda menores, como es el caso las bandas características C=C, C=O, =C-N, O=C-OH (**Tabla 9**) y de la vibración asociada al grupo Cu-N de 457 a 437$cm^{-1}$. Estos

cambios entre las señales del complejo libre vs el complejo anclado en el $TiO_2$-NT están directamente relaciones con la heterogenización del complejo sobre la superficie de los nanotubos.

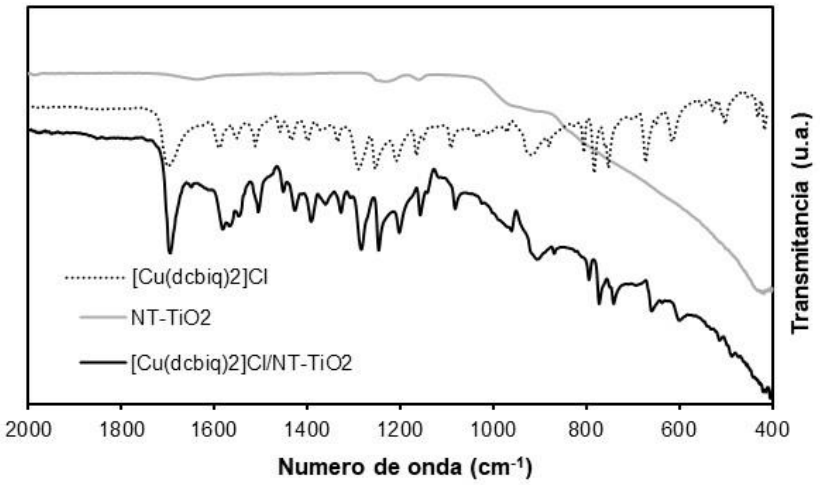



**Figura 27.** Análisis comparativo por FTIR de $TiO_2$-NT (gris), Complejo libre (línea punteada) y complejo anclado $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$-NT (línea continua)

**Tabla 9.** Frecuencias de vibración en el infrarrojo para el complejo de $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ libre y anclado covalentemente sobre $TiO_2$-NT.

| **$[Cu(dcbiq)_2]Cl$ / $TiO_2$-NT** | **$[Cu(dcbiq)_2]Cl$** | **Tipo de vibración de los grupos funcionales** |
|---|---|---|
| | *ũ(cm$^{-1}$)* | |
| 1694 | 1688 | Estiramiento C=O del ácido carboxílico |
| 1580-1564 | 1579-1502 | Estiramiento C=C en aromático |
| 1247 | 1245 | Estiramiento =C-N en aromático |
| 900 | 903 | Flexiones O=C-OH en aromáticos |
| 457 | 404,407,437 | Vibraciones Cu- N |
| 497-777 | 489-772,1156 | Vibraciones Cu- Cl |

El análisis por espectroscopia Raman permitió confirmar la presencia de la fase anatasa y la presencia del complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ en la superficie del $TIO_2$-NT, tal como se observa en la **Figura 28**. Un análisis comparativo en la región de la huella dactilar (900-1700 cm$^{-1}$) entre el soporte y el soporte después de la reacción de heterogenización permite observar

la presencia de las señales asignadas a las vibraciones C=C, C=O, =C-N, O=C- presentes en el complejo, las cuales pueden ser identificadas por su respectiva comparación con el espectro Raman del complejo de Cu libre, el cual es presentado en gris en la parte superior de la **Figura 28**.

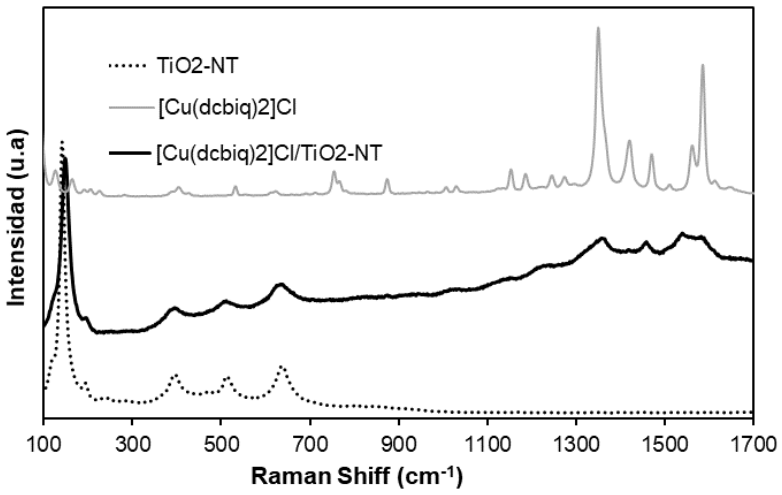



**Figura 28**. Espectros RAMAN para los nanotubos de $TiO_2$ ($TiO_2$-NT), el complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ libre y solido híbrido $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$-NT.

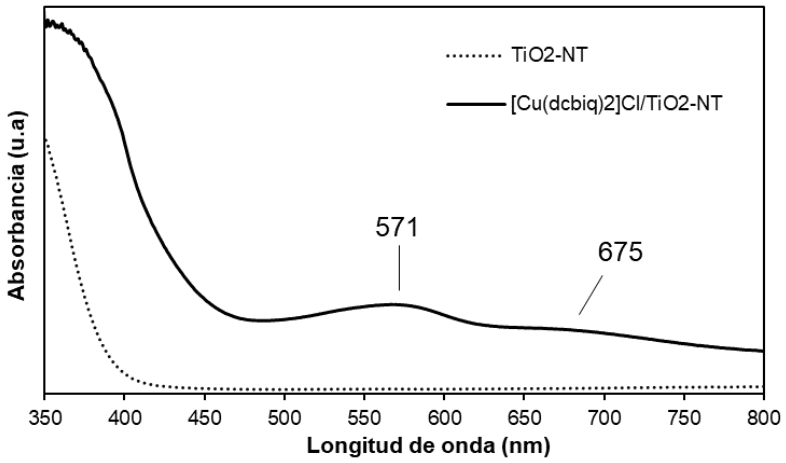



**Figura 29**. Espectros UV-Vis en estado solido para los nanotubos de $TiO_2$ ($TiO_2$-NT) y solido $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$-NT.

Con el fin de identificar la presencia de cobre en el sistema anclado se realizó un análisis por espectroscopia UV-Vis en estado sólido, el cual es presentado en la **Figura 29**. Los resultados permiten observar que el sistema anclado presenta bandas de absorción

electrónica en la región visible del espectro ($\lambda$>400nm) asociados a las transiciones electrónicas de los electrones del metal de coordinación y la respectiva transición de transferencia de carga ligando-metal (MLTC).

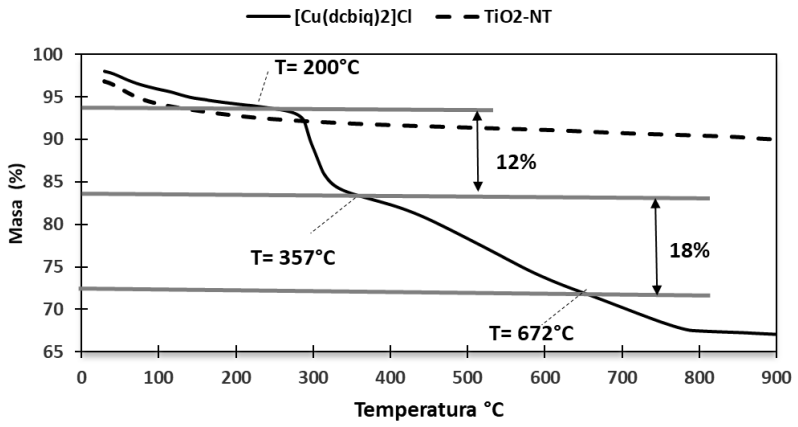



**Figura 30**. Análisis termogravimétrico de $TiO_2$-NT y el complejo anclado sobre la superficie de los nanotubos $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$-NT

La cantidad de complejo de Cu anclado sobre la superficie fue inicialmente determinada por un análisis termogravimétrico y comparado con el perfil de descomposición térmica de los nanotubos de $TiO_2$, el cual es presentado en la **Figura 30**. En el rango de temperatura entre 100-200ºC se observa la pérdida de masa de los compuestos volátiles y los residuos de solvente remanentes después de su preparación. La descomposición térmica del complejo inicia con la pérdida de masa asociada a la parte orgánica que llega hasta valores cercanos a los 350°C y su respectiva descomposición del centro metálico en el rango entre 357-672ºC que ilustran la descomposición del complejo de C. El % de pérdida de masa fue del 30.0%, el cual corresponde aproximadamente a un 2.23% de Cu en peso (0.35 mmoles complejo/gramo de $TiO_2$-NT). Este valor fue corroborado por la composición obtenida en las medidas de espectroscopia EDS. La ausencia de otros picos diferentes en el soporte libre sugiere que este no presenta depósitos carbonosos u otros compuestos orgánicos.

Las imágenes por microscopía SEM (**Figura 31**) permitieron corroborar la modificación en la morfología tubular del $TiO_2$, donde se observa una forma irregular en gránulos o aglomeraciones, originadas por el proceso de heterogenización del centro metálico. Los resultados de la composición elemental obtenidos por espectroscopía EDS son incluidos en la **Figura 31**.

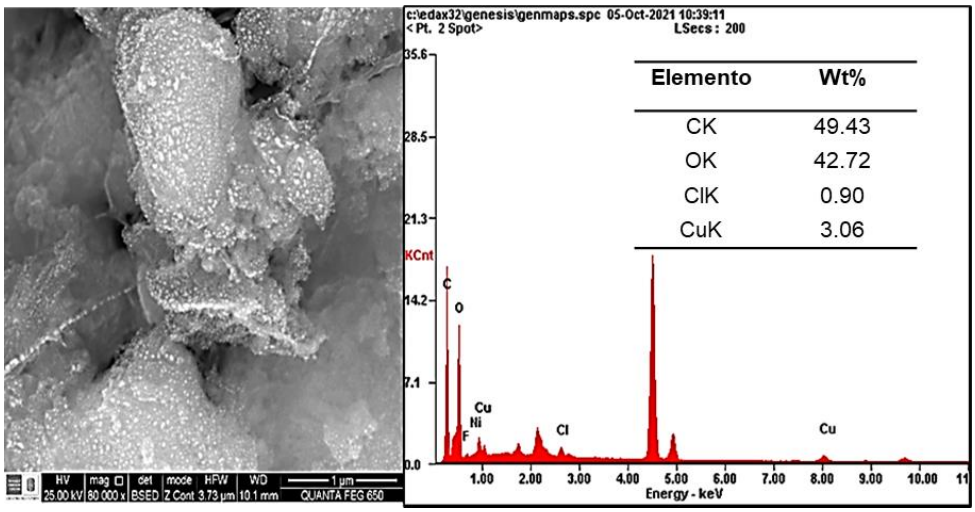



**Figura 31**. Resultados del análisis por microscopía SEM acoplada a espectroscopia EDS del sistema $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$-NT.

Finalmente, se realizó un análisis por espectroscopía foto-electrónica de rayos X (XPS) del sistema anclado $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$-NT y se comparó con los resultados obtenidos para el $TiO_2$-NT sin funcionalizar, el cual se presenta en la **Figura 32**.

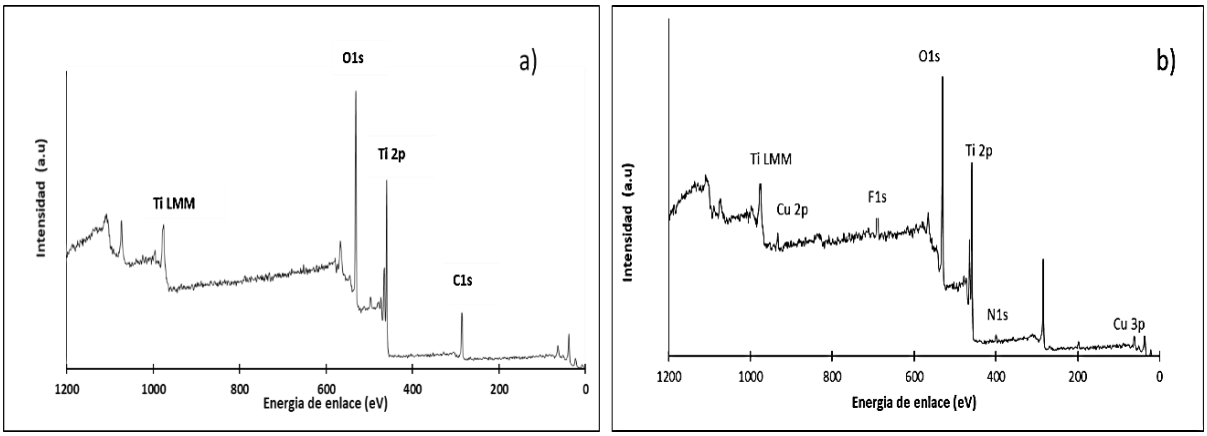



**Figura 32.** Espectro general de **(a)** $TiO_2$-NT y **(b)** $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$ -NT

Un análisis inicial del espectro survey permitió evidenciar la presencia de las señales corresponden a los átomos del complejo presente en la superficie los nanotubos. Igualmente, se determinó la composición elemental y concentraciones atómicas relativas de los componentes presentes en la superficie de $TiO_2$-NTy los valores son presentados en la **Tabla 10.** Se destaca la aparición de nuevas señales en el espectro XPS correspondientes al Cu y N del complejo y el incremento de las áreas de los componentes

superficiales de C *1s* (C-C, C=O aromáticos) y O *1s*, así como una disminución del % de área del Ti *2p*, debido al cambio en la composición global en masa por la presencia del complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ en los nanotubos de $TiO_2$ (**Figura 33**).

**Tabla 10.** Identificación y composición elemental $TiO_2$-NT y $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$ -NT

| **$TiO_2$-NT** | | | **$[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$-NT** | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Elemento** | **Posición (eV)** | **% área Composición** | **Elemento** | **Posición (eV)** | **% área Composición** |
| C *1s* | 284.44 | 36.19 | C *1s* | 284.40 | 44.49 |
| O 1s | 530.44 | 34.07 | O 1s | 530.40 | 36.00 |
| Ti *2p* | 459.44 | 17.64 | Ti *2p* | 458.40 | 14.68 |
| N *1s* | ----- | ----- | N *1s* | 399.40 | 1.19 |
| Cu *2p* | ----- | ----- | Cu *2p* | 932.40 | 0.16 |

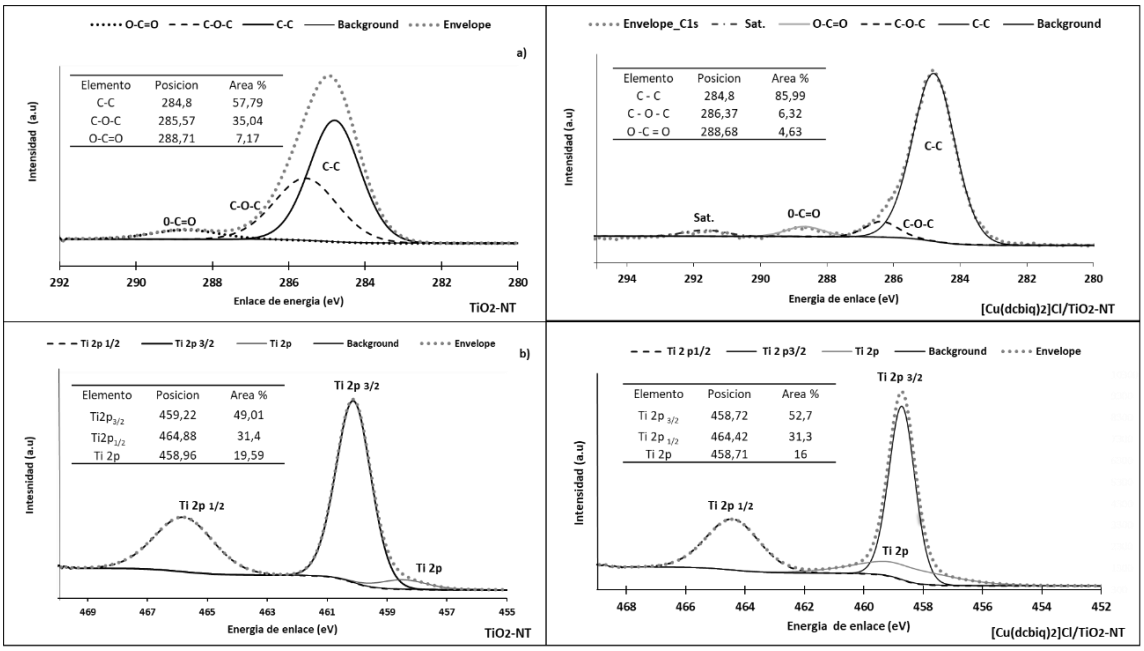



**Figura 33**. Análisis del espectro XPS de $TiO_2$-NT (izquierdo) y $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TiO_2$-NT (derecho): **a)** señal $C_{1s}$ y **b)** señal $Ti_{2p}$

Adicionalmente, se verificó el estado de oxidación del Cu 2p presente sobre la superficie de los nanotubos de $TiO_2$ (**Figura 34**), el cual presenta un pico principal Cu(I) $2p_{3/2}$ y otro pico de Cu(I) $2p_{1/2}$ ubicados respetivamente en 932.68 y 952.51 eV y otras dos contribuciones que corresponden a un pequeño porcentaje cercano al 10% de área

determinados en las energías de enlace 934.80 y 954.37 eV que hacen referencia a la existencia de Cu (II) $2p_{3/2}$ y Cu (II) $2p_{1/2}$, indicando la existencia de los dos estados de oxidación del cobre sobre la superficie de los nanotubos de $TiO_2$.

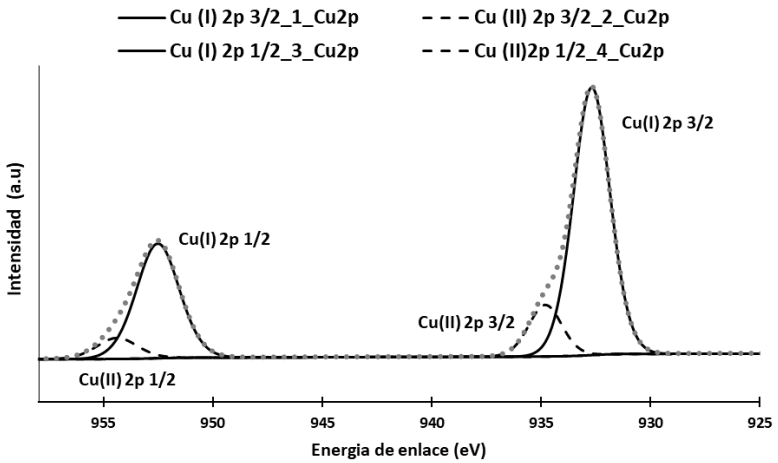



**Figura 34.** Espectro XPS: señal del Cu (I) *$2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$* y Cu (II) *$2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$*

En la **Tabla 11** se presentan los valores obtenidos de las energías de enlace y el % de área del Cu(I) y Cu (II) *2p* tanto del complejo anclado como libre, observándose un mínimo desplazamiento de la energía de enlace y un cambio significativo en el % de área del estado de oxidación Cu(I) y Cu(II). El % en área de Cu(I) en el complejo anclado representó un valor del 56.83%, el cual en el complejo libre tan solo fue de 31.60%, lo que indica que la especie Cu(I) es la que más abunda en el sistema heterogéneo.

**Tabla 11.** Energía de enlace (e-V) del Cu en $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ y $[Cu(dcbiq)_2]Cl/TIO_2$ -NT

| **Elemento** | **$[Cu(dcbiq)_2]Cl$** | | **$[Cu(dcbiq)_2]Cl/TIO_2$-NT** | |
|---|---|---|---|---|
| | **Energía de enlace (e-V)** | **% Área atómico** | **Energía de enlace (e-V)** | **% Área atómico** |
| **Cu (I) *$2p_{3/2}$*** | 932.1 | 31.6 | 932.68 | 56.83 |
| **Cu (II) *$2p_{3/2}$*** | 934.6 | 34.8 | 934.8 | 9.96 |
| **Cu (I) *$2p_{1/2}$*** | 953.04 | 14.89 | 952.51 | 28.26 |
| **Cu (II) *$2p_{1/2}$*** | 954.46 | 18.71 | 954.37 | 4.95 |

## 3.5 Reacción de anclaje del complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ en la superficie de $TiO_2$-NT.

El sistema hibrido entre el complejo [(4,4'-dicarboxi)-2,2'-bipiridina]diclorocobre(II) (**2**) y los nanotubos de $TiO_2$ se sintetizaron usando la misma metodología descrita para el complejo de Cu con el ácido de la biquinolina descrito en la sección anterior (**Figura 35**).

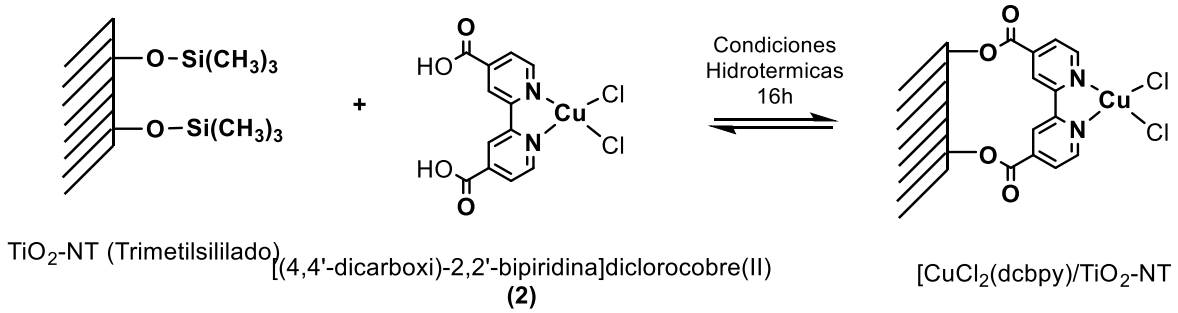



**Figura 35.** Esquema de reacción del anclaje sobre la superficie de $TiO_2$-NT del complejo [(4,4'-dicarboxi)-2,2'-bipiridina]diclorocobre(II) (2) ($[Cu(dcbpy)]Cl_2$)

El análisis por espectroscopia IR del sólido hibrido $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT permitió observar la conservación de las principales vibraciones de los grupos funcionales presentes en el complejo libre, así como las vibraciones de las funciones Ti-O del soporte (**Figura 36**). La disminución de la intensidad de las señales por debajo de 1100 $cm^{-1}$ es atribuido al solapamiento originado por la señal típica metal-oxigeno típicamente observada en los óxidos inorgánicos como el $TiO_2$.

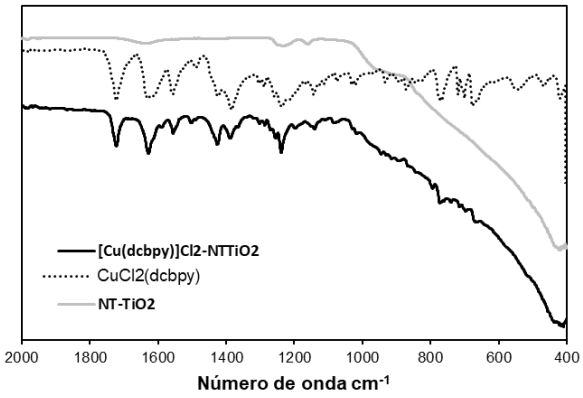



**Figura 36.** Análisis comparativo por FT-IR de $TiO_2$-NT (gris), complejo libre $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ (línea punteada) y complejo anclado $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT (línea continua)

Las frecuencias de vibración del complejo antes y después de la reacción de anclaje covalente son presentados en la **Tabla 12**, con los respectivos desplazamientos como consecuencia de la formación del enlace covalente soporte-complejo.

**Tabla 12.** Principales vibraciones en el infrarrojo para el complejo libre $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ y el sistema anclado $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT

| **$CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT** | **$CuCl_2(dcbpy)$** | **Vibración de los grupos funcionales** |
|---|---|---|
| | ***ũ(cm$^{-1}$)*** | |
| 1720 | 1716 | Estiramiento C=O del ácido carboxílico |
| 1627-1555 | 1613-1552 | Estiramiento C=C aromáticos |
| 1425-1399 | 1390-1377 | Estiramiento =C-N aromático |
| -------- | 903 | Flexiones fuera del plano O=C-OH |
| 769-670 | 761-675 | Flexiones fuera del plano aromático, sustitución para |
| ------- | 414,425 | vibraciones Cu- N |
| ------- | 460, 699, 1139 | vibraciones Cu- Cl |

El análisis comparativo del complejo libre y anclado por espectroscopia Raman igualmente evidenció la presencia de los grupos funcionales del complejo en la superficie del soporte (**Figura 37**) y cada una de sus señales son descritas en la **Tabla 13**.

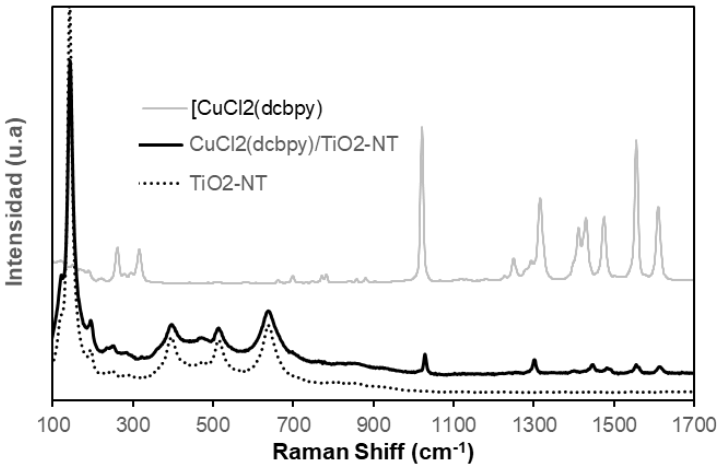



**Figura 37**. Resultados del análisis por espectroscopía Raman para $TiO_2$-NT, el complejo $CuCl_2(dcbpy)$ libre y el sólido $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT.

**Tabla 13.** Frecuencias de vibración Raman para el complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ y el sólido $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT

| **$CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT** | **$[Cu(dcbpy)]Cl_2$** | **Vibración de los grupos funcionales** |
|---|---|---|
| | *ũ(cm$^{-1}$)* | |
| 1610 | 1616 | C=O del ácido carboxílico |
| 1561-1495-1352 | 1560-1477-1317 | C=C en aromático |
| 1032 | 1022 | C-O acido carboxílico |
| ------ | 313-259-188 | vibraciones Cu- N |
| ------- | --- | vibraciones Cu- Cl |

En el análisis por espectroscopia UV-Vis en estado sólido (**Figura 38**) se evidencian dos bandas de absorción en la región visible (410-420nm y 650-700 nm) asignadas a las transiciones electrónicas de los electrones d-d y los procesos de transferencia de carga metal-ligando respectivamente.

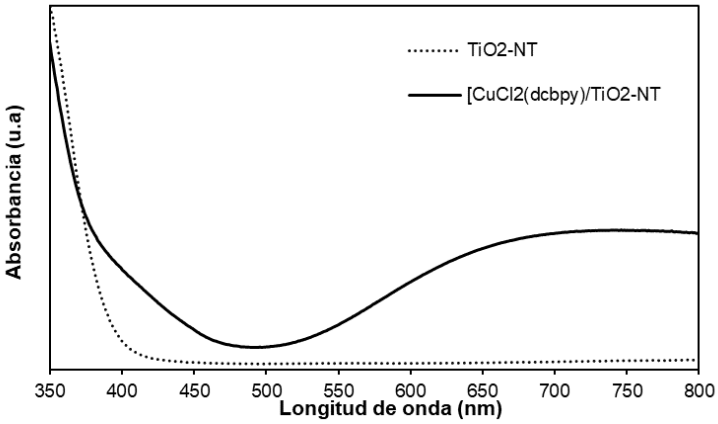



**Figura 38**. Espectros UV-Vis en estado solido para $TiO_2$-NT y $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT.

La evaluación de la estabilidad térmica y el porcentaje de complejo $CuCl_2(dcbpy)$ anclado sobre la superficie fue determinada por un análisis termogravimétrico y es presentado en la **Figura 39**. El termograma del complejo anclado $[Cu(dcbpy)]Cl_2/NT\text{-}TiO_2$ presenta una pérdida de masa del 2.67% en un rango de temperatura entre 75-100ºC que corresponde a compuestos volátiles o residuos de solvente físisorbidos. La descomposición del material hibrido se inicia con la pérdida de masa de 4.85% entre los 286-305ºC asociada a ligante

dicarboxílico y un 3.81% atribuida la fase metálica del catalizador en el rango entre 505-680ºC.

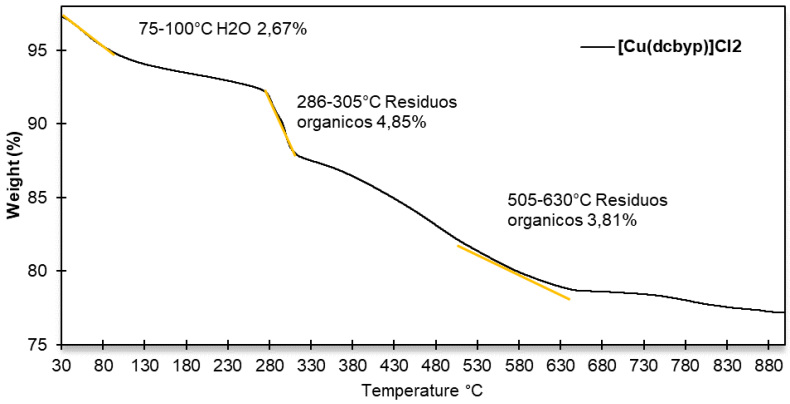



**Figura 39.** Análisis termogravimétrico del $CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT

En la **Figura 40** se presentan las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (SEM) donde se observa una estructura irregular en forma de aglomeraciones del sólido a 0.5µm de distancia, evidenciando la perdida de la estructura nanotubular del dióxido de titanio, debido al proceso de anclaje del complejo de cobre. Un análisis de la composición elemental fue igualmente obtenido por espectroscopia EDS.

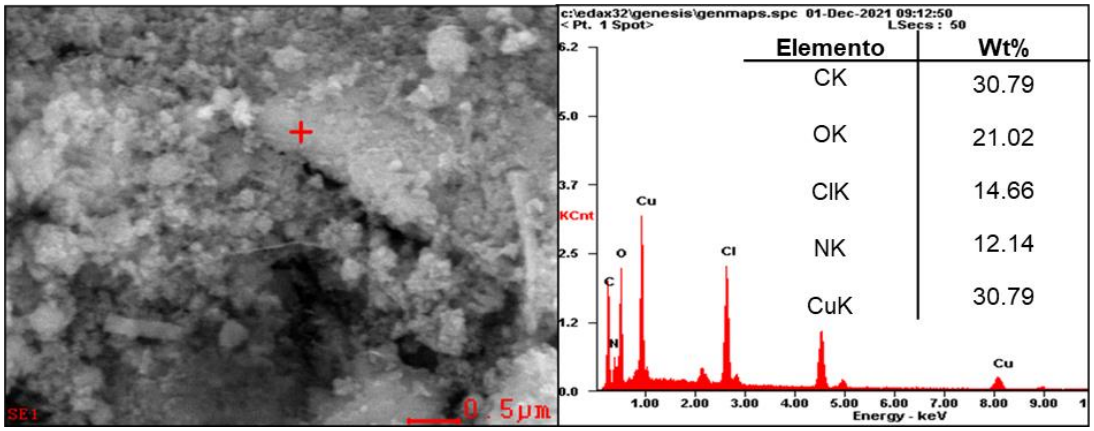



**Figura 40.** Imágenes SEM y el EDS del complejo anclado $CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT

Para la verificación de la composición y el entorno químico de los elementos en la superficie del complejo heterogenizado se realizó espectroscopia de fotoelectrones de rayos x. En la F**igura 41** se presenta el espectro global de XPS tanto de los $TiO_2$ –NT (a) como del complejo anclado $CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT (b), observando en la **Figura 41b** la aparición de

las señales del Cu y N, correspondientes al complejo y ausentes en los nanotubos **Figura 41a.**

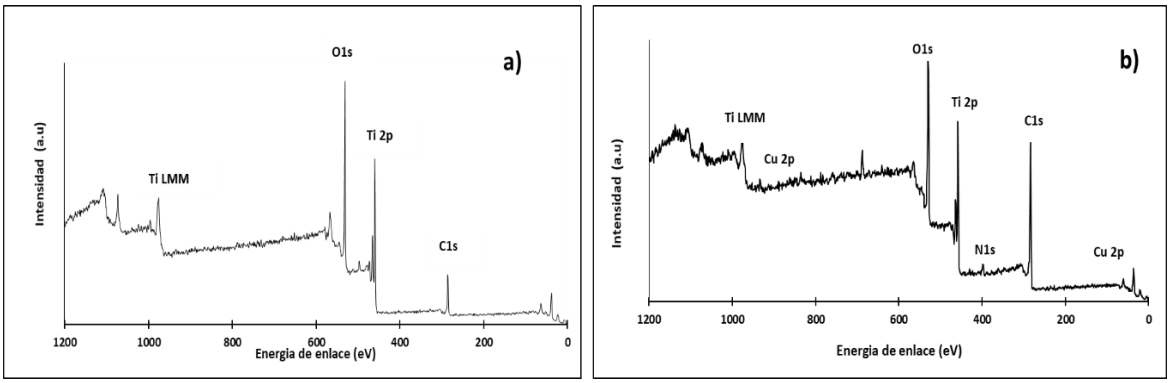



**Figura 41.** Espectro general XPS de **(a)** nanotubos de $TiO_2$ y (b) $CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT

La composición elemental y los valores de las concentraciones atómicas relativas de los ambos sólidos se presentan en la **Tabla 14,** los cuales fueron ajustados y calibrados con la eliminación del efecto de carga superficial con el valor interno de C *1s* (284.8 eV).

**Tabla 14.** Cuantificación y composición elemental de los nanotubos $TiO_2$ y del complejo anclado $CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT

| | **$TiO_2$-NT** | | | **$CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT** | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Elemento** | **Posición (eV)** | **% Composición** | **Elemento** | **Posición (eV)** | **% Composición** |
| C *1s* | 284.44 | 36.19 | C *1s* | 284.40 | 68.64 |
| O 1s | 530.44 | 34.07 | O 1s | 530.40 | 27.62 |
| Ti *2p* | 459.44 | 17.64 | Ti *2p* | 458.40 | 8.79 |
| N *1s* | ----- | ----- | N *1s* | 399.40 | 3.63 |
| Cu *2p* | ----- | ----- | Cu *2p* | 932.40 | 0.11 |

De los resultados obtenidos se destaca: 1) la aparición de nuevas señales correspondientes al C y N del complejo, 2) el incremento en el % área de composición del C *1s* (C-C, C=O y C-O-C aromáticos) y 3) disminución del área del O *1s* y Ti *2p*, en el complejo heterogenizado lo cual se puede explicar por el proceso de anclaje del complejo [Cu(dcbpy)]$Cl_2$ sobre la superficie de los nanotubos de dióxido de titanio y corroborado por

los análisis de las señales de cada uno de los elementos presentes en el espectro XPS (**Figura 42**).

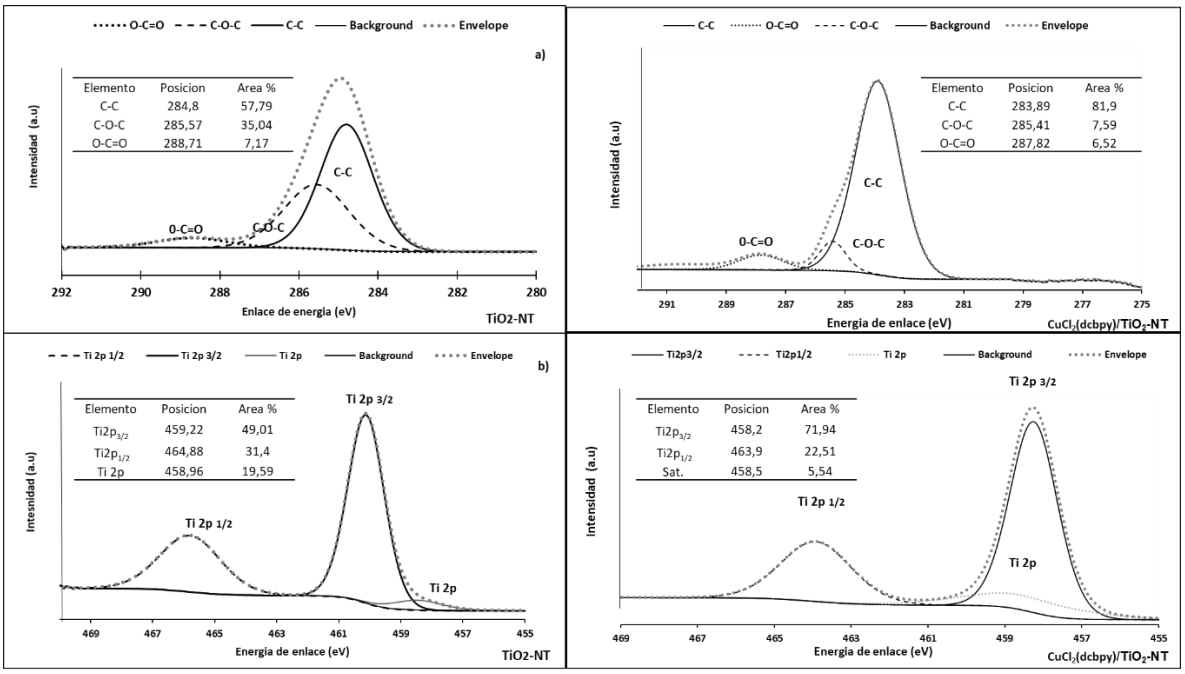



**Figura 42.** Espectros de XPS del complejo $CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT y $TiO_2$–NT respectivamente: a) señal C *1s* y b) señal Ti *2p*

Finalmente, una revisión detallada del espectro del nivel interno del Cu *2p* es presentado en la **Figura 43**, el cual permite evidenciar la presencia de dos picos con energía de enlace en 934.1 y 954.5 e-V que de acuerdo a la literatura corresponden a Cu(II) $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ respectivamente[104, 121] indicando la existencia únicamente de esta especie en el material heterogenizado.

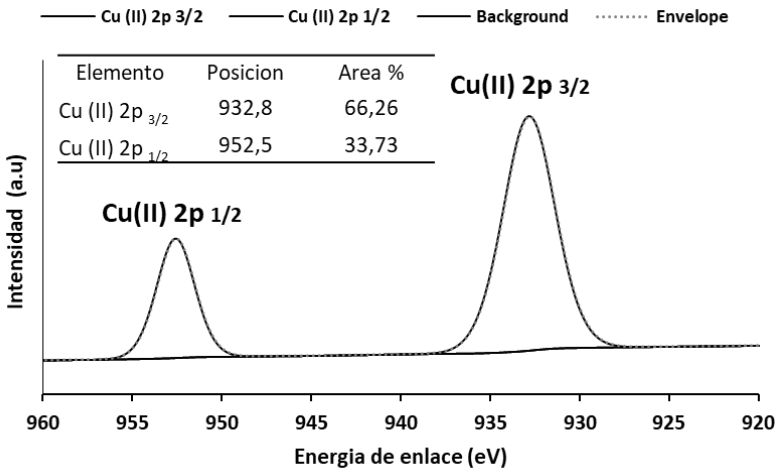



**Figura 43.** Espectro XPS: señal del Cu (II) $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$

En la **Tabla 15** se observa la energía de enlace y el % de área atómica del Cu (II) $2p_{3/2}$ y Cu (II) $2p_{1/2}$ tanto del complejo anclado como del libre observándose un pequeño desplazamiento de la energía de enlace y los respectivos cambios en el % de área del Cu (II) en el complejo anclado producto de la incorporación en el soporte inorgánico de $TiO_2$.

**Tabla 15**. Valores de energía de enlace (eV) del Cu *2p* en $CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT y [Cu(dcbpy)]$Cl_2$

| | **$CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT** | | **[Cu(dcbpy)]$Cl_2$** | |
|---|---|---|---|---|
| **Elemento** | **Energía de enlace (eV)** | **% Área Atómico** | **Energía de enlace (eV)** | **% Área Atómico** |
| Cu (II) $2p_{3/2}$ | 934.10 | 66.26 | 933.78 | 60.62 |
| Cu (II) $2p_{1/2}$ | 954.50 | 33.73 | 954.58 | 39.78 |

## 3.6 Reacciones de fotoxidación

Se estudió la oxidación del alcohol bencílico catalizada por los complejos libres [Cu(dcbiq)$_2$]Cl y [Cu(dcbpy)]$Cl_2$ y sus respectivos sistemas anclados [Cu(dcbiq)$_2$]Cl/$TiO_2$-NT y [Cu(dcbpy)]$Cl_2$/$TiO_2$–NT. Se analizaron tres variables en la búsqueda de las mejores condiciones de reacción: 1- El efecto de la lámpara (radiación con λ=400nm y λ=430nm), 2- El efecto del ligante en la esfera de coordinación del centro metálico y 3- la atmosfera presente en el medio de reacción ($N_2$ u $O_2$). Los productos de reacción esperados fueron el benzaldehído y el ácido benzoico según la reacción presentada en la **Figura 44**.

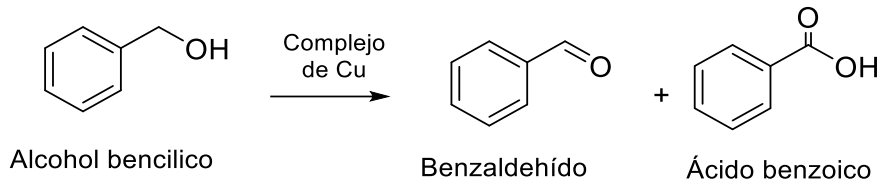



**Figura 44.** Reacción de fotooxidación del alcohol bencílico

## 3.6.1 Evaluación de la actividad catalítica de los complejos libres

Inicialmente se realizaron las reacciones de control en presencia de los complejos libres en ausencia de luz durante 5 horas, sin observarse la formación de alguno de los productos esperados (Ítems 1-3, **Tabla 16**). En el mismo sentido, las reacciones de control en ausencia de catalizador bajo irradiación (λ=400nm y λ=430nm) en presencia de $O_2$ o $N_2$ no se evidenció conversión del respectivo sustrato (Ítem 6, 9,12 y 15, **Tabla 16**). A partir de estos resultados preliminares se procedió a evaluar las tres variables propuestas.

**Tabla 16.** Oxidación de alcohol bencílico catalizada por los complejos libres.

| Item | Catalizador | Conversión (%) | % Selectividad | | Condiciones |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Benzaldehído | A. benzoico | |
| **1** | $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ | ---- | ---- | ---- | Sin luz |
| **2** | $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ | ---- | ---- | ---- | |
| **3** | Sin catalizador | ---- | ---- | ---- | |
| **4** | $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ | 2.9 | 80.6 | 19.4 | $O_2$; 410nm |
| **5** | $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ | 5.5 | 92.6 | 7.5 | $O_2$; 410nm |
| **6** | Sin catalizador | ---- | ---- | ---- | $O_2$; 410nm |
| **7** | $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ | 15.5 | 81.1 | 8.6 | $N_2$; 410nm |
| **8** | $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ | 15.4 | 52.1 | 47.9 | $N_2$; 410nm |
| **9** | Sin catalizador | ---- | ---- | ---- | $N_2$; 410nm |
| **10** | $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ | 14.6 | 95.9 | 4.1 | $O_2$; 430nm |
| **11** | $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ | 44.4 | 35.7 | 62.8 | $O_2$; 430nm |
| **12** | Sin catalizador | ---- | ---- | ---- | $O_2$; 430nm |
| **13** | $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ | 20.8 | 62.7 | 20.0 | $N_2$; 430nm |
| **14** | $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ | 37.7 | 14.5 | 85.6 | $N_2$; 430nm |
| **15** | Sin catalizador | ---- | ---- | ---- | $N_2$; 430nm |

Al llevar a cabo la reacción bajo atmosfera de $O_2$ con radiación visible de 410nm en presencia de los complejos libres $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ y $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ se evidenció la formación de benzaldehído y acido benzoico en ambos casos, con una conversión del 2.9% para el complejo de $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ y del 5.5 % para el $[Cu(dcbiq)_2]Cl$. Ambos complejos presentaron una preferencia hacia la formación de benzaldehído con una selectividad superior al 80% (Items 4 y 5, **Tabla 16**).

Al realizar la reacción bajo las mismas condiciones con radiación visible de 430nm se observó un incremento significativo en la conversión del alcohol, alcanzando un 14.6% para el complejo $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ mientras que el complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ llegó a 44.4% (Items 10 y 11, **Tabla 16**). Se evidencia con estos resultados una mejora significativa en su actividad catalítica bajo este tipo de radiación, atribuido a su mayor cercanía a la banda de absorcion en el espectro UV-vis en cada uno de los complejos (λ=573nm para el complejo $[Cu(dcbiq)_2Cl]$ (**Figura 12c**) y 535nm para $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ (**Figura 18c**), que corresponden a las transiciones electronicas entre el ligando densamente poblado y el centro metalico. Con respecto a la selectividad hacia el benzaldehído, se destaca la conservación de una alta selectividad del complejo de Cu(II) ($[Cu(dcbpy)]Cl_2$) alcanzando valores cercanos al 96%, mientras en el caso del Cu(I) si se favorece la selectividad hacia la formación del ácido benzoico con un valor de 62.8% bajo este tipo de radiación.

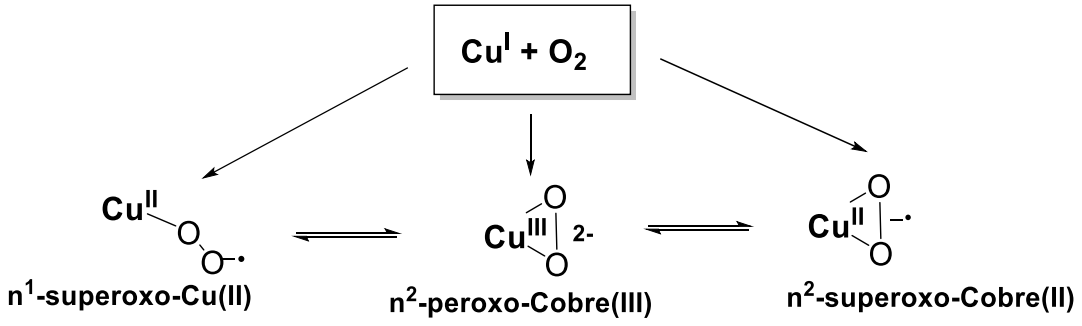



**Figura 45.** Activación del $O_2$ molecular por complejos mononucleares de Cu(I) [122].

La mayor actividad del complejo de Cu(I) con ligandos biquinolina hacia la conversion del alcohol bencilico puede atribuirse a dos factores estructurales: 1-Diferencia en densidad electrónica aportada por el ligando al centro metálico en comparación con el respectivo ligando bipiridina, 2- La influencia del estado de oxidación del Cu (I) y su preferencia en la interacción con el $O_2$ para su proceso de activación. Con respecto al primer factor, es

interesante mencionar que, aunque los dos ligandos presentan características estructurales similares, como es el hecho de ser aceptores π, ser anillos conjugados piridinico y debido a su configuración -*trans*- poseen una libre rotación entorno al enlace entre ambos anillos que conlleva a una máxima separación de los N cuando están libres. Sin embargo, a pesar que ambos ligandos forman anillos quelantes muy estables, difieren en su densidad electrónica ya que la 2,2'-biquinolina presenta dos anillos aromáticos conjugados adicionales, incrementando su deslocalización electrónica conjugada y estableciendo interacciones no covalentes de apilamiento π-π que favorecen una mayor densidad electrónica, la estabilidad de los complejos y una geometría poco común al coordinarse a iones metálicos [26, 98, 123, 124].

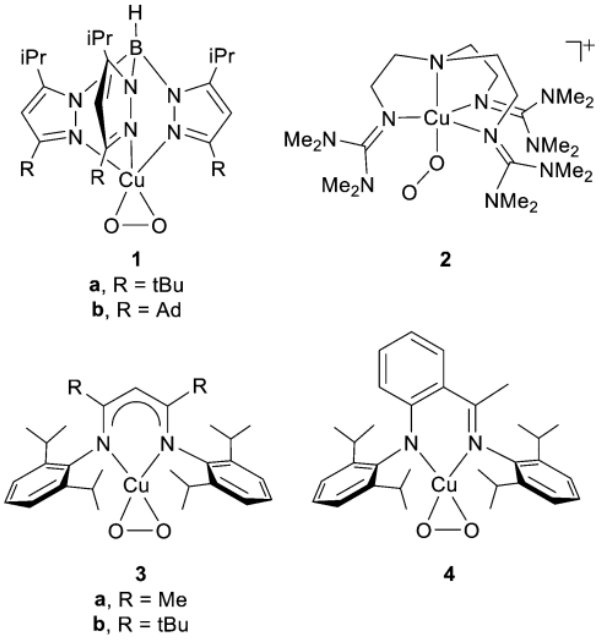



**Figura 46.** Ejemplos de estructuras formadas y caracterizadas por la interacción de complejos de Cu(I) y $O_2$ reportadas en la literatura. Tomado de la referencia [125].

Con respecto al proceso de activación del $O_2$ molecular, se ha demostrado y reportado en la literatura que este proceso de activación puede ser llevado a cabo tanto por el Cu(I) como por el Cu(II), con la existencia de diferencias en la formación de las especies intermediarias [122, 126]. En el caso de complejos mononucleares de Cu(I), su exposición con $O_2$ molecular origina la formación de intermediarios tipo $\eta^1$ o $\eta^2$ cuya diferencia radica si la interacción ocurre por un lado de la molécula de oxígeno generando la especie $\eta^1$-superoxo-Cu(II), o de frente con la formación de dos posibles estructuras denominadas $\eta^2$-

superoxo-Cu(II) o $\eta^2$-peroxo-Cu(III), estructuras que son presentadas en la **Figura 45**. Ejemplos de algunos de estos compuestos que han sido reportados y caracterizados por difracción de rayos X de monocristal y son presentados en la **Figura 46** [125–129]**.**

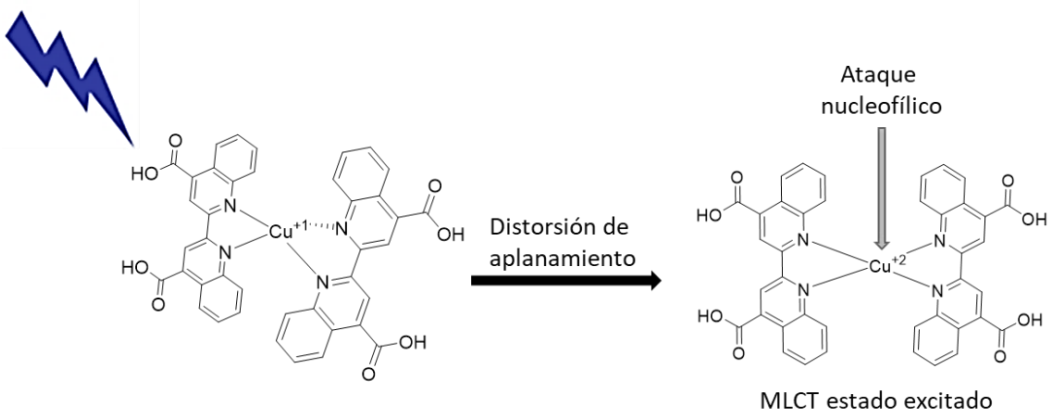



**Figura 47.** Modificacion de la geometria tetraedrica ($D_2$) distorcionada del estado fundamental del complejo de la biquinolina Cu(I) al estar en presencia de radiacion.

Un esquema de reacción del proceso de activación de $O_2$ molecular para la obtención de benzaldehído por el complejo $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ en presencia de radiación visible es propuesto en la F**igura 47**. Inicialmente, el centro metálico Cu(I) al estar sometido a irradiación ($\lambda$=430nm; 2.88 eV) experimenta un proceso de excitación y transferencia electrónica intramolecular poblando el estado excitado de la transferencia de carga metal-ligando mas bajo. Esta transferrencia electrónica intramolecular afecta la geometria de coordinación y disminuye la distorsión permitiendo generar un quinto sitio de coordinación donde ocurre la reducción del $O_2$ molecular, con la respectiva oxidación del centro metalico de Cu(I) a Cu(II) y originando el intermediario superoxo de cobre (II) ($Cu\text{-}OO^*$) (estructura **(b), Figura 48**) [130–132].

Posteriormente, ocurre la interacción del hidrogeno hidroxililico presente en el sustrato con los pares de electrones libres de uno de los atomos de O presentes en la especie superoxo metalica, originando la especie **(c)**, quien a traves de un doble proceso de desprotonación (especie **(d)**) y transferencia electrónica, permite la formación del respectivo benzaldehido, la reducción del centro metalico a Cu(I) y la liberación de $H_2O_2$ como subproducto de la reacción, quien finalmente se descompone en agua y $O_2$ [3, 133–136].

La reactividad nucleofílica que tiene la especie metal-hidroperoxo ($M^{2+}$-OOH), la cual se forma en el paso **(e)** tiene la capacidad de oxidar directamente compuestos carbonilos como el benzaldehído, el cual puede favorecer la formación de ácido benzoico y eliminación de agua. Los altos porcentajes de obtención de ácido benzoico bajo irradiación con 430 nm son indicativos de la mayor estabilidad de este aducto en comparación con el complejo de la bipiridina, con su respectiva favorabilidad hacia formación del ácido benzoico bajo estas condiciones [136].

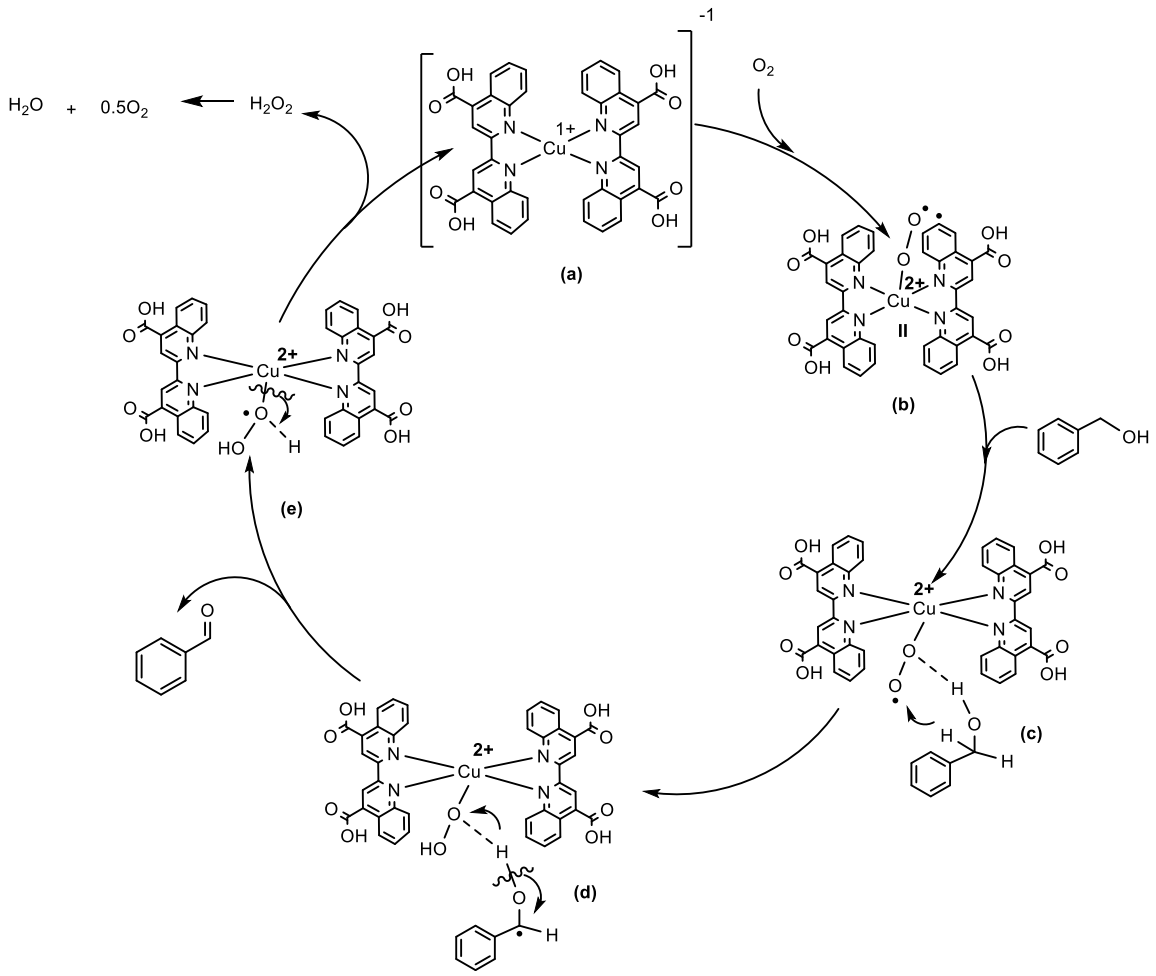



**Figura 48**. Esquema de reacción para la oxidación del alcohol bencílico catalizada por el complejo de $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ **(1)** en presencia de $O_2$ molecular

Por otra parte, la interacción del complejo activo Cu(II) con el ligando bipiridinico (estructura **(a), Figura 49**) con el $O_2$ ha sido propuesta a través del intermediario superoxo de cobre (II) (Cu-$OO^*$), pero con la diferencia que el $O_2$ es reducido por un electrón aportado por el ligando redox **(b)**. A partir de esta especie Cu-$OO^*$ es que se da la interacción entre el

centro activo de Cu con la molécula de alcohol bencílico, usando como grupo conector o puente el oxígeno coordinado al Cu, el cual actúa como un aceptor cooperativo de átomos de hidrogeno formando el Cu(II)-$OOH^-$ (Cu-hidroperoxo **(d)**), desde donde se da la liberación del benzaldehído por rompimiento homolítico y la abstracción del H del alcohol (estructura **(e)**), se elimina el peróxido de hidrogeno y se da la respectiva regeneración del complejo activo [3, 134–136] (**Figura 49).**

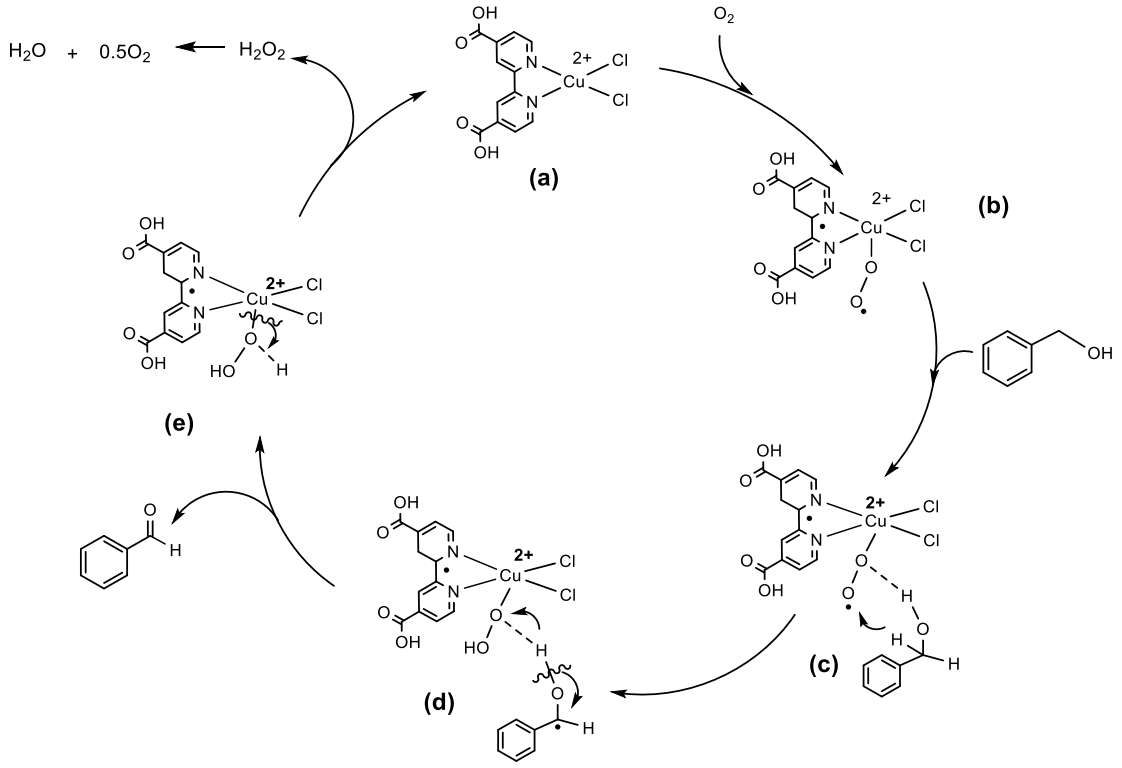



**Figura 49**. Esquema de reacción para la oxidación del alcohol bencílico catalizada por el complejo de $CuCl_2$(dcbpy) **(2)** en presencia de $O_2$ molecular

Finalmente, en ausencia de oxígeno se observó la conversión del alcohol bencílico bajo irradiación visible (410 y 430nm) con valores superiores a los obtenidos bajo atmosfera de $N_2$ y disminuyendo notablemente la selectividad hacia el aldehído. Bajo condiciones anaeróbicas se propone que el alcohol se une a los centros activos de cada complejo excitado a través de un par de electrones no compartido en el oxígeno del hidroxilo, se genera una desprotonización ($H^+$) intramolecular en el alcohol con el cloro que proviene del complejo, interviene otro complejo el cual realiza otra abstracción del H intramolecular en el C-$sp^3$ del alcohol, formándose el benzaldehído, regenerándose el complejo y

liberándose $H_2$, esquema propuesto y reportado por Chao y et.[137], es decir que el complejo genera la oxidación del alcohol a partir del Cu (I) o Cu (II) con el ligante Cl como se observa en la **Figura 50**.

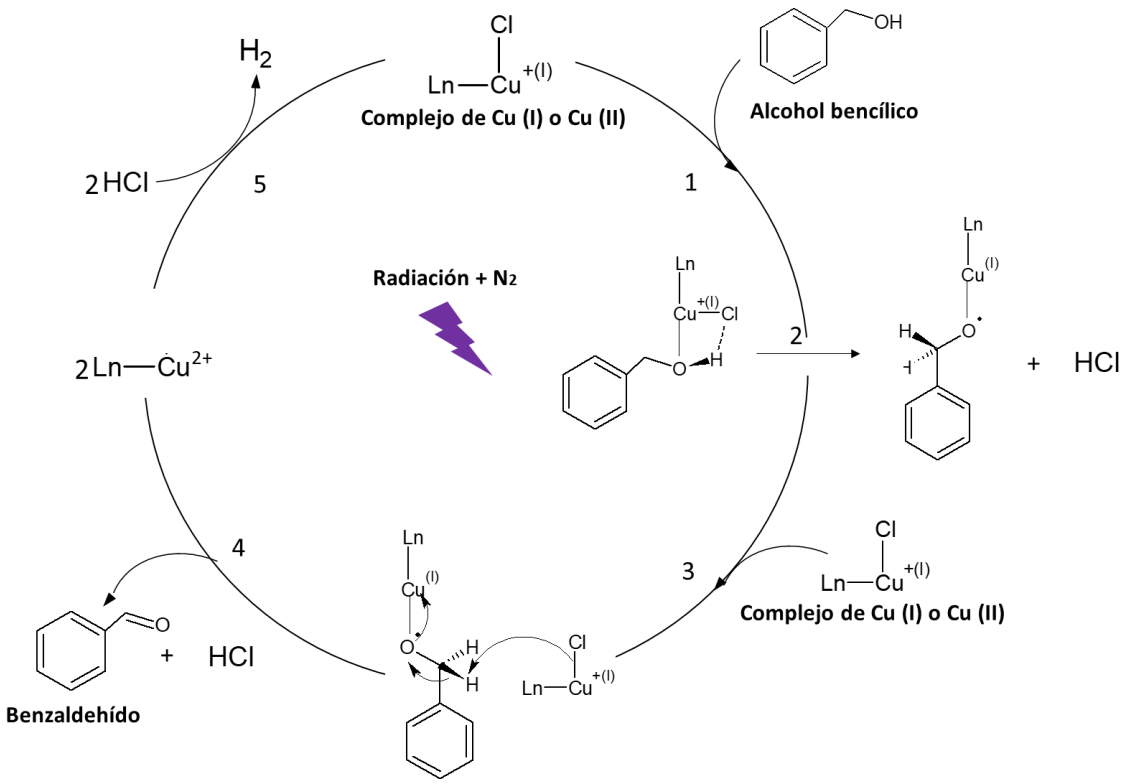



**Figura 50.** Esquema de reacción para la oxidación del alcohol bencílico catalizada por e los complejos de Cu en presencia de $N_2$.

## 3.6.2 Evaluación de la actividad catalítica de los sistemas heterogéneos

Las propiedades fotocatalítica de los complejos anclados y del soporte se evaluaron en ausencia de radiación observando la inexistente conversión a benzaldehído y a acido benzoico como se evidencia en los ítems del 1 al 4. Bajo las condiciones de radiación y en presencia de $O_2$ o $N_2$, se genera la conversión del alcohol bencílico a sus productos (benzaldehído y acido benzoico) hecho que demuestra la relación existente entre la luz dada al sistema, el soporte y los complejos anclados, tal como se observa en la **Tabla 17**.

La reacción de fotooxidación del alcohol bencílico en presencia de $TiO_2$-NT sin funcionalizar (ítems 7, 10, 13 y 16) en todos los casos ($N_2$ y $O_2$, 410nm y 430nm) favoreció

la formación del benzaldehído con una selectividad superior al 94%. *A, Fujishima y col.,* ha indicado que el mecanismo foto-inducido de radicales llevado a cabo por el dióxido de titanio, genera electrones libres (BC) y huecos (BV) de manera simultánea que emigran hacia la superficie para la reacción redox. El $O_2$ presente se reduce por los electrones fotogenerados a especies superoxo $O_2^{-\cdot}$ y los huecos fotogenerados oxidan el alcohol bencílico formando el radical del alcohol bencílico y este al interaccionar con el superoxo oxida la molécula formando el benzaldehído [7, 138, 139], tal y como se representa en la **Figura 51**.

**Tabla 17.** Reacciones de fotooxidación del alcohol bencílico por los complejos anclados

| Ítem | Catalizador | Conversión (%) | % Selectividad | | Condiciones |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Benzaldehído | A. benzoico | |
| **1** | $CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT | ---- | ---- | ---- | Sin luz |
| **2** | [Cu(dcbiq)$_2$]Cl/$TiO_2$NT | ---- | ---- | ---- | |
| **3** | $TiO_2$-NT | ---- | ---- | ---- | |
| **4** | Sin catalizador | ---- | ---- | ---- | |
| **5** | $CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT | 10.90 | 100.00 | 0.00 | $O_2$; 410nm |
| **6** | [Cu(dcbiq)$_2$]Cl/$TiO_2$NT | 7.77 | 86.15 | 13.85 | $O_2$; 410nm |
| **7** | $TiO_2$-NT | 16.47 | 99.03 | 0.97 | $O_2$; 410nm |
| **8** | $CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT[Cu(dcbpy)]$Cl_2$/$TiO_2$NT | 16.72 | 75.23 | 0.00 | $N_2$; 410nm |
| **9** | [Cu(dcbiq)$_2$]Cl/$TiO_2$NT | 18.59 | 84.89 | 0.00 | $N_2$; 410nm |
| **10** | $TiO_2$-NT | 30.07 | 97.61 | 0.25 | $N_2$; 410nm |
| **11** | $CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT | 16.29 | 100.00 | 0.00 | $O_2$; 430nm |
| **12** | [Cu(dcbiq)$_2$]Cl/$TiO_2$NT | 18.96 | 92.54 | 1.30 | $O_2$; 430nm |
| **13** | TiO2-NT | 34.34 | 94.32 | 0.83 | $O_2$; 430nm |
| **14** | $CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT | 12.37 | 100.00 | 0.00 | $N_2$; 430nm |
| **15** | [Cu(dcbiq)$_2$]Cl/$TiO_2$NT | 20.53 | 35.53 | 64.47 | $N_2$; 430nm |
| **16** | $TiO_2$-NT | 34.47 | 99.26 | 0.07 | $N_2$; 430nm |

La reacción fotocatalítica del $TiO_2$-NT que se llevó a cabo en condiciones inertes $N_2$ (ítem 10 y 16) aumento su actividad en comparación con el $O_2$, presentando una mayor conversión y selectividad hacia la formación del benzaldehído, esto se puede correlacionar

con lo que exponen *Hoang & col.* y *Cheng & col*., con dos posibles rutas de reacción: en la *primera ruta*, se da la reducción de la banda prohibida del dióxido de titanio por la sustitución parcial del $N_2$ por el oxígeno reticular del dióxido de titanio. *Hoang y col.* exponen que el $N_2$ exhibe orbitales 2p de niveles de energía más negativos que los O 2p del dióxido de titanio, dando como resultado la formación de una nueva banda de energía por encima de la banda de valencia en los $TiO_2$-NT disminuyendo así la energía de la banda prohibida, mejorando la actividad fotocatalítica hacia el visible [140, 141].

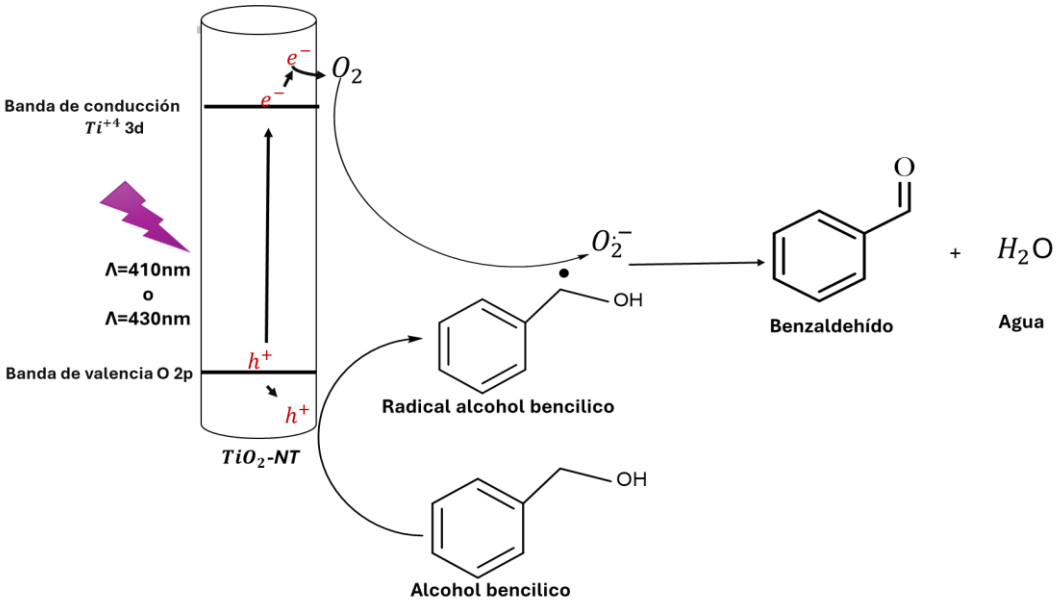



**Figura 51.** Esquema fotocatalítico del alcohol bencílico por los $TiO_2$-NT en presencia de $O_2$ [139, 142].

La *segunda ruta*, se explica con base en la propuesta de *Cheng y col.*, en donde el proceso fotocatalítico se genera en la superficie de los $TiO_2$-NT, formando la primera especie $Ti^{+4}$-N=N-$Ti^{+4}$ y los electrones fotogenerados quedan atrapados en los defectos de la superficie (BC), mientras los huecos $h^+$ son capturados por la superficie Ti-OH formando Ti-$OH^*$(BV) [141, 143], el cual oxida el alcohol bencílico formando el radical del alcohol. Mientras la especie $Ti^{+4}$-N=N-$Ti^{+4}$ es hidrogenada por los protones producidos por la interacción con el alcohol bencílico formando la segunda especie $Ti^{+4}$-HN=NH- $Ti^{+4}$, la cual interviene con el radical del alcohol formando el benzaldehído y amoniaco. Este mecanismo propuesto, es presentado en la **Figura 52**.

Los complejos de cobre soportados sobre $TiO_2$-NT, estos presentan una actividad catalítica igual o mayor que los complejos libres y una menor actividad catalítica que los nanotubos

de dióxido de titanio. La mayor selectividad de ambos sistemas heterogéneos en las radiaciones de 410nm y 430nm se da hacia la formación del benzaldehído, esto puede deberse 1) a la heterogenización, 2) al efecto estérico que presentan los complejos anclados y 3) a la nula solubilidad en el acetonitrilo reduciendo el número de centros activos disponibles para la reacción[139].

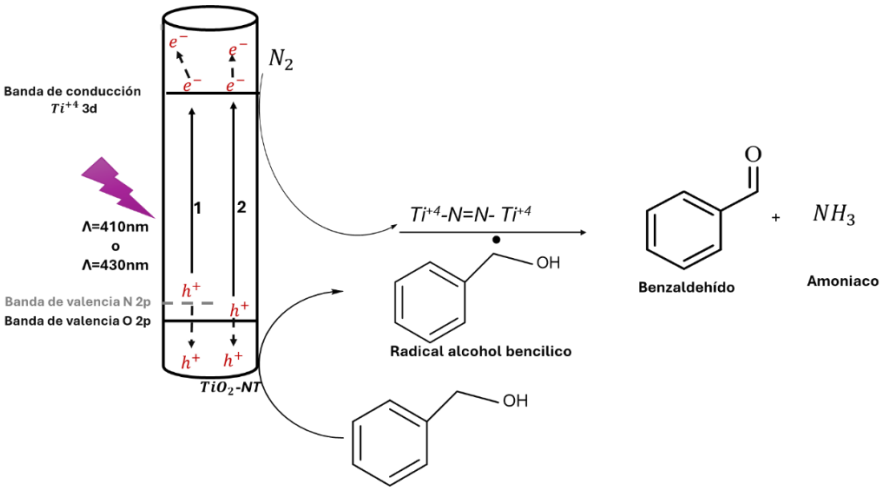



**Figura 52.** Esquema fotocatalítico del alcohol bencílico por los $TiO_2$-NT en condiciones de $N_2$. Mecanismo propuesto, basado en Hoang y col. [140][141][8]

Para explicar la actividad catalítica de los sistemas anclados para la fotoxidación del alcohol bencílico a benzaldehído se consultó sistemas similares en la literatura [6, 80, 144]. Los esquemas de reacción propuestos se fundamentaron en:1) la unión covalente entre la superficie de los nanotubos de dióxido de titanio y los complejos metal-orgánicos de Cu a través de los grupos carboxilos (4,4'-dicarboxi), que permitiendo la conjugación entre los orbitales moleculares se genera la deslocalización y transición electrónica [145, 146], a través del ligante hacia el centro metálico ([Cu(dcbpy)$Cl_2$]/$TiO_2$-NT) o del centro metálico hasta el soporte [Cu(dcbiq)$_2$Cl]/$TiO_2$-NT), 2) el estado de oxidación que presenta el centro metálico $Cu^{+1}$ y $Cu^{+2}$ y la influencia que tiene en el proceso de absorción de la irradiación.

Al irradiar el sistema catalítico $CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT con longitudes de onda de 410nm (3.1 eV) y 430nm (2.9 eV), el soporte ($TiO_2$-NT) absorbe esta energía y realiza la transferencia de un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción generando de manera simultánea un electrón-hueco. El electrón liberado (BC) y la unión

covalente del grupo carboxilo se transfiere hacía los orbitales frontera del ligante hasta llegar al centro activo $Cu^{+2}$[138], para posteriormente generar la especie reducida excitada $Cu^{+1\,*}$[Cu-L]/$TiO_2$-NT y otros electrones quedan en la BC **(a),** dándose dos rutas posibles con el $O_2$ presente. **1)** El $O_2$ reacciona con el $Cu^{+1}$ formando el aducto de Cu-O-$O^{*-}$(II) ó **2)** el oxígeno reacciona con los electrones de la BC generando la especie superóxido $O_2^{*-}$ **(b),** el aducto de Cu-O-$O^{*-}$(II) genera la abstracción de uno de los H del C que contiene el grupo OH del alcohol **(c)** formándose la especie **(d),** se libera el aldehído y se forma el peróxido $OOH^-$ **(e)** el cual es liberado en forma de peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) debido a la transferencia de electrones del orbital $\pi$ enlazante al centro metálico y se regenera el catalizador. En la ruta **(b')** el hueco ($h^+$) del soporte interactúa con la molécula del alcohol bencílico dándose la desprotonización ($H^+$) del C que contiene el grupo OH, la especie formada se oxida con la especie del superóxido $O_2^{*-}$ formado por los electrones libres en la BC dándose la formación del benzaldehído y de agua. (**Figura 53**).

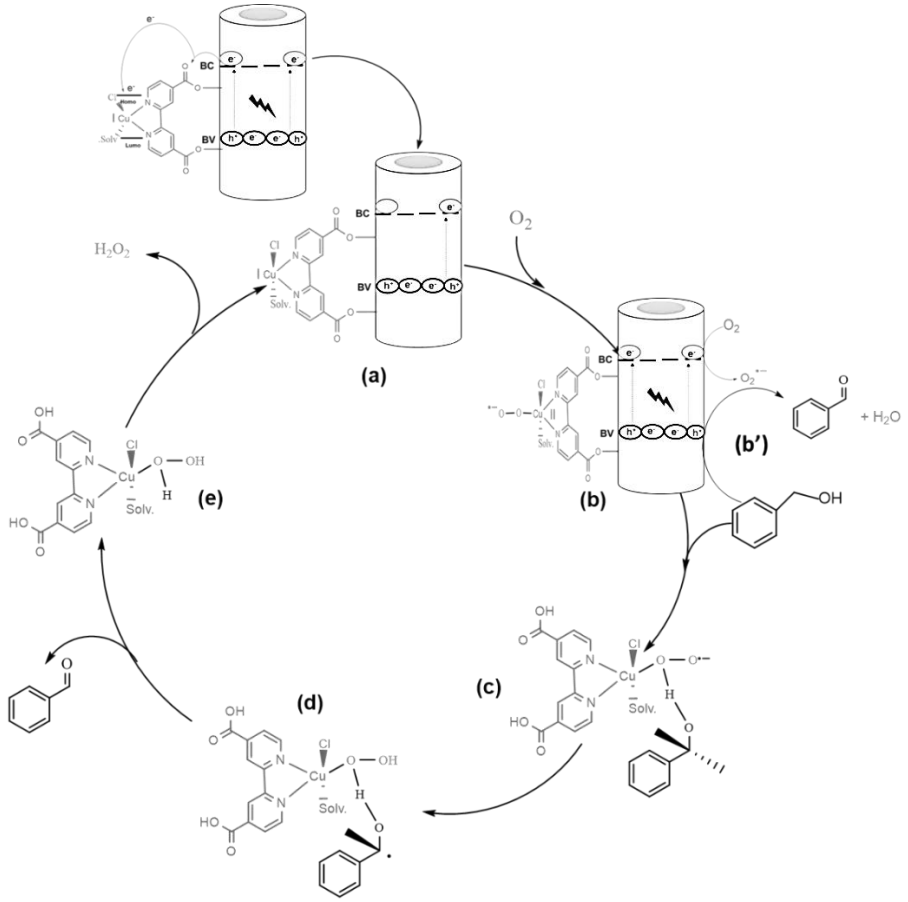



**Figura 53.** Esquema de la reacción de foto oxidación del alcohol bencílico por los complejos soportados- $CuCl_2$(dcbpy)/$TiO_2$-NT

El mecanismo que se plantea para el catalizador [Cu(dcbiq)$_2$Cl]/$TiO_2$-NT) se basa en el proceso de sensibilización por colorante [145, 147] (**Figura 54**). En este proceso se induce la reacción en presencia de irradiación (410-430nm), el complejo de Cu (I) se excita por un proceso de transferencia de energía llevándose a cabo la excitación del electrón y este se deslocaliza emigrando desde el homo hacia los orbitales moleculares fronterizos del ligante y del grupo carboxilo llegando a la banda de conducción (BC) de los nanotubos de $TiO_2$, donde el centro metálico se oxida a Cu (II). El electrón en la BC reacciona con el oxígeno molecular para producir el anión radical superóxido ($O_2^{-*}$) **(a)**, esta especie interactúa con el centro metálico Cu-O-O$^{-*}$(II) **(b),** se coordina el alcohol bencílico con el superóxido Cu-O-O---H-O-$CH_2$-Aromático **(c)** uno de los ligantes del complejo hace la abstracción del H que se encuentra en el C-sp$^3$ bencílico, formándose la especie Cu-O-O---H-O-C$^*$H-Aromático **(d)** se hace una segunda abstracción con el H del alcohol, dando como resultado de la oxidación el benzaldehído Cu-O-O---H$^-$ + OCH-Aromático **(e)** se elimina peróxido de hidrogeno y se regenera el catalizador [3].

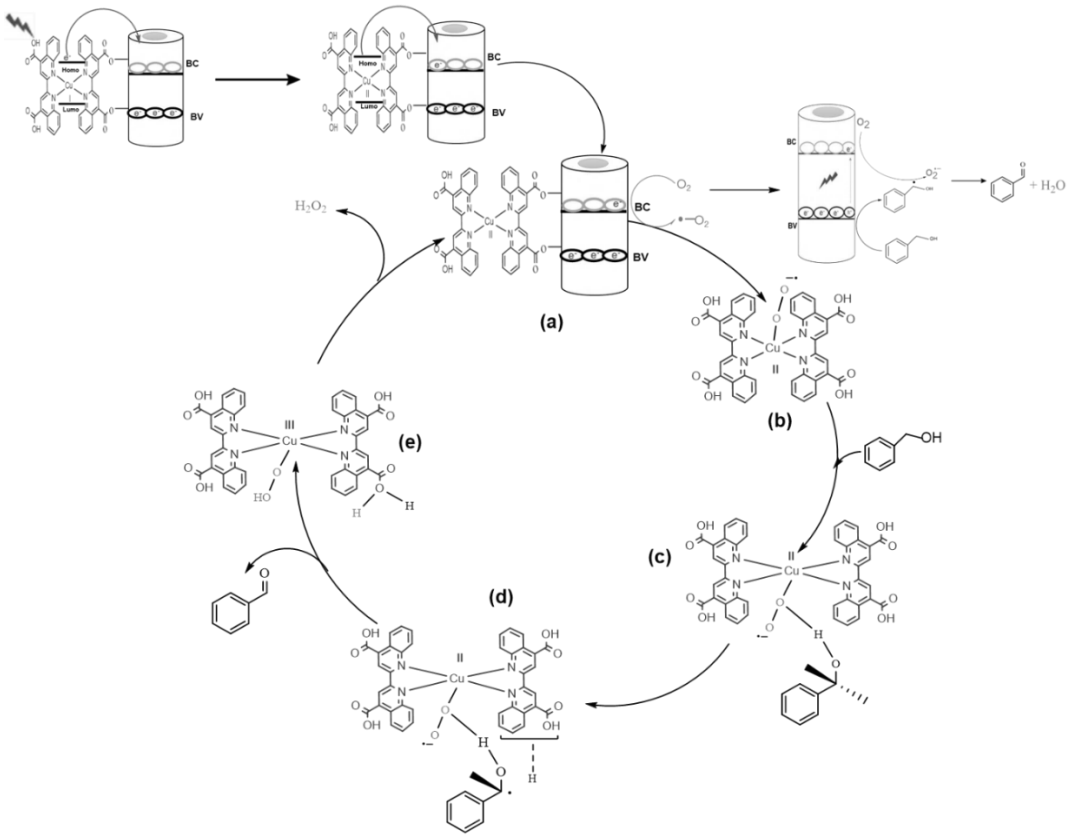



**Figura 54.** Esquema de la reacción de foto oxidación del alcohol bencílico por los complejos soportados- [Cu(dcbiq)$_2$Cl]/$TiO_2$-NT)

La irradiación de energía no solo la recibe el complejo, el soporte por su parte al recibir la energía genera un salto del $e^-$ de la banda de valencia a la banda de conducción. El oxígeno presente reacciona con el $e^-$ de la BV generando su transferencia y formando el oxígeno singulete $^1O_2$. El alcohol bencílico se desprotoniza en el C-$sp^3$ bencílico en el $h^+$ formado; la especie singulete de oxígeno oxida el radical del alcohol bencílico formando benzaldehído y agua [139, 142], tal como se observa en la **Figura 54.**

El bajo rendimiento de los complejos anclados en comparación con los $TiO_2$-NT, puede deberse a varios factores como la limitación eficiente de producción de oxígeno singulete, que son la consecuencia de 1) la inmovilización del complejo sobre el soporte, en donde pueden ocurrir cambios espectrales que afecten la absorción de la luz, que conllevan a menos estados excitados, también puede ocurrir, que tras la inmovilización el tiempo de vida del estado excitado del complejo sea más corto por lo que los procesos de transferencia de energía al oxigeno sea menos eficiente.

### 3.6.2.1 Reacciones de reusó

Se realizarón dos reacciones de reusó en los sólidos heterogenizados $[Cu(dcbiq)_2Cl]/TiO_2$-NT), $CuCl_2(dcbpy)/TiO_2$-NT y los nanotubos de dioxido de titanio en condiciones de oxigeno. En la gráfica 1 y 2 se evidencia que tanto la conversión del alcohol bencílico como la selectividad hacia la formación del benzaldehído, lo que puede indicar que los sólidos heterogenizados todavía se encuentran funcionales dentro de la reacción.

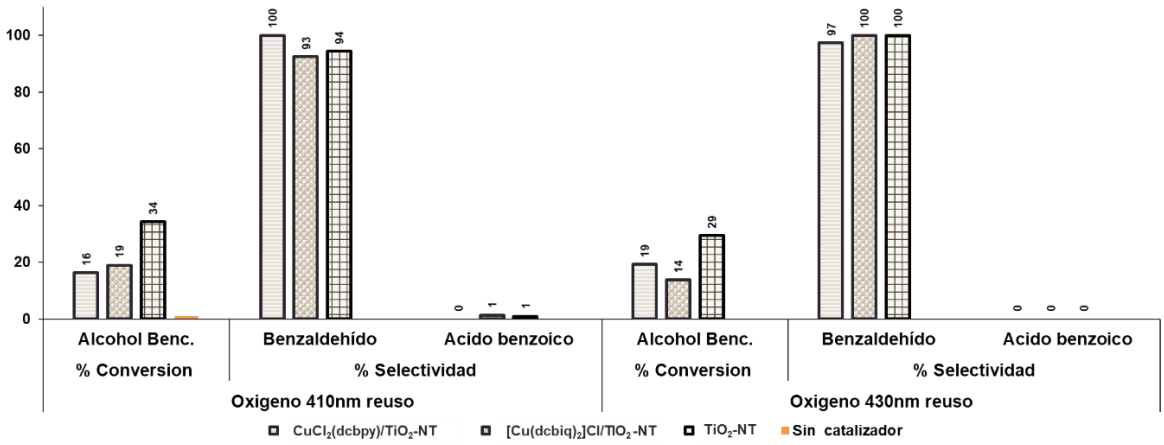



**Figura 55**. Primera reacción de reusó en la foto-oxidación del alcohol bencílico

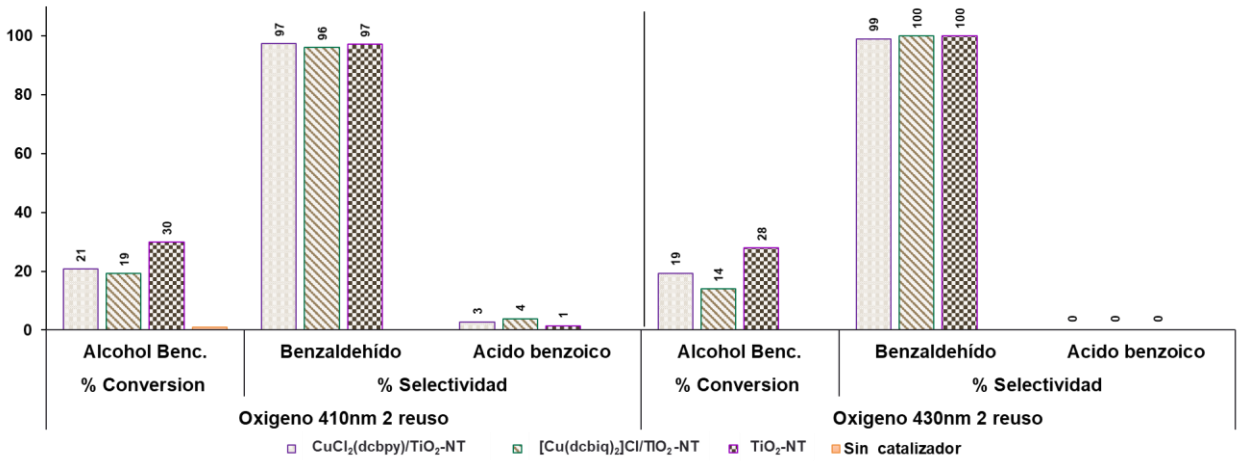



**Figura 56.** Segunda reacción de reusó en la foto-oxidación del alcohol bencílico

# 4. Conclusiones y recomendaciones

## 4.1 Conclusiones

Se logró la síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos cloruro de bis-[(4,4'-dicarboxi)-2,2'-biquinolina]cobre(I) (**1**) y [(4,4'-dicarboxi)-2,2'-bipiridina]diclorocobre(II) (**2**) evidenciando que el estado de oxidación del Cu y su geometría está influenciado por el tipo de ligante al que se encuentra unido.

Se logró el anclaje covalente de los complejos de Cu libre sintetizados empleando una nueva metodología de heterogenización sobre nanotubos de $TiO_2$ y se evidenció que los complejos $[Cu(dcbiq)_2]Cl$ y $[Cu(dcbpy)]Cl_2$ anclados a los nanotubos de $TiO_2$ son fotoactivos en la oxidación del alcohol bencílico empleando luz visible.

## 4.2 Recomendaciones

Con el propósito de seguir en el estudio de complejos de Cu en reacciones de oxidación foto-asistidas con luz visible se recomienda evaluar la estabilidad de los sistemas híbridos y de los complejos libres en diferentes medios orgánicos o acuosos, con la finalidad de poder mejorar y diseñar un sistema catalítico verde que use aire del medio ambiente y luz solar empleando catalizadores híbridos heterogéneos en cada uno de los medios de reacción.

# A. Anexo: XII Simposio COLOMBIANO DE CATALISIS (SiCCat-XII)

**XII Simposio Colombiano de Catálisis (SiCCat-XII)**
"Oportunidades y Retos de la Catálisis en el Desarrollo de la Bioeconomía"
Bucaramanga, noviembre 29-30, 2021

## Reacciones de Foto-oxidación Catalizadas por Complejos de Cobre Enlazados Covalentemente Sobre Nanotubos de $TiO_2$

**Rosa Inés Castro Méndez[a,*], Nelson J. Castellanos[a], Fernando Martinez[b]**
[a]*Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA), Department of Chemistry, Faculty of Science, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 30 No. 4503, Bogotá, Colombia*
[b]*Centro de Investigaciones en Catálisis-CICAT, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, Km 2 vía El Refugio, Piedecuesta, Santander, Colombia.*

**Autor de correspondencia:* rocastro@unal.edu.co

**Palabras claves**: Reacciones de foto-oxidación, método hidrotermal, Complejos anclados en superficies de $TiO_2$.

### 1. Introducción

Los complejos de coordinación de cobre han demostrado su utilidad sintética en reacciones de oxidación de numerosos productos de interés científico y tecnológico con una alta actividad y selectividad, pero sus mejores aplicaciones se restringen a reacciones en fase homogénea, con los inconvenientes y limitantes típicos de estas condiciones, como son la dificultad de separación, recuperación y reutilización, así como el uso de agentes oxidantes tóxicos y especies como ácidos orgánicos, inorgánicos o solventes que conllevan a la generación de productos colaterales que afectan considerablemente el medio ambiente, por lo que se busca mejorar estas aspectos a través de la heterogenizacion de estos centros activos en soportes inorgánicos como lo es los nanotubos de $TiO_2$.

5TH IBEROAMERICAN CONFERENCE ON ADVANCED OXIDATION TECHNOLOGIES

Certificate of Participation

CIPOA 5TH | PERU

07 - 11 November 2022
Cusco, Peru

The Organizing Committee of the 5th Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies (CIPOA)

CERTIFIES THAT the Oral presentation entitled:

**"Copper complex (II) covalently bound on the surface of $TiO_2$ nanotubes as a catalyst in photooxidation reactions"**

*R. I. Castro, F. Martinez O., N. J. Castellanos*

has been presented at the 5th Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies (CIPOA 2022) held on November 7-11, 2022, Cusco, Peru.

Dra. JESSICA NIETO JUÁREZ
Chairwoman of the 5th CIPOA 2022

Dr. VITOR JORGE PAIS VILAR
CIPOA Coordinator

# 5. Referencias


1. Crisponi G, Nurchi VM, Fanni D, et al (2010) Copper-related diseases: From chemistry to molecular pathology. Coord Chem Rev 254:876–889. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.12.018
2. Pérez Y, Ballesteros R, Fajardo M, et al (2012) Copper-containing catalysts for solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol. J Mol Catal A Chem 352:45–56. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.10.009
3. Das A, Ren Y, Hessin C, Murr MD El (2020) Copper catalysis with redox-active ligands. Beilstein J Org Chem 16:858–870. https://doi.org/10.3762/bjoc.16.77
4. McMorn P, Hutchings GJ (2004) Heterogeneous enantioselective catalysts: strategies for the immobilisation of homogeneous catalysts. Chem Soc Rev 33:108–122. https://doi.org/10.1039/b200387m
5. Nasrollahzadeh M, Rostami-Vartooni A, Ehsani A, Moghadam M (2014) Fabrication, characterization and application of nanopolymer supported copper (II) complex as an effective and reusable catalyst for the CN bond cross-coupling reaction of sulfonamides with arylboronic acids in water under aerobic conditions. J Mol Catal A Chem 387:123–129. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.02.017
6. Mitrofanov A, Brandès S, Herbst F, et al (2017) Immobilization of copper complexes with (1,10-phenanthrolinyl)phosphonates on titania supports for sustainable catalysis. J Mater Chem A 5:12216–12235. https://doi.org/10.1039/c7ta01195d
7. Begum NS, Ahmed HMF (2008) Synthesis of nanocrystalline TiO2 thin films by liquid phase deposition technique and its application for photocatalytic degradation studies. Bull Mater Sci 31:43–48. https://doi.org/10.1007/s12034-008-0008-2
8. Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al (2014) Understanding TiO2photocatalysis: Mechanisms and materials. Chem Rev 114:9919–9986. https://doi.org/10.1021/CR5001892
9. Baran EJ (2018) Química bionorgánica. Avances recientes y perspectivas. Educ Química 10:30. https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.1999.1.66504
10. López Tévez L (2016) Estudio De Complejos Metálicos Con Ligandos De Interés Biológico. Univ Nac La Plata 55–59
11. Blomberg MRA, Borowski T, Himo F, et al (2014) Quantum chemical studies of

mechanisms for metalloenzymes. Chem Rev 114:3601–3658. https://doi.org/10.1021/CR400388T

12. Sheng Y, Abreu IA, Cabelli DE, et al (2014) Superoxide dismutases and superoxide reductases. Chem Rev 114:3854–3918. https://doi.org/10.1021/CR4005296
13. Solomon EI, Heppner DE, Johnston EM, et al (2014) Copper active sites in biology. Chem Rev 114:3659–3853. https://doi.org/10.1021/CR400327T/ASSET/IMAGES/LARGE/CR-2013-00327T_0033.JPEG
14. Kim BE, Nevitt T, Thiele DJ (2008) Mechanisms for copper acquisition, distribution and regulation. Nat. Chem. Biol. 4:176–185
15. Grubman A, White AR (2014) Copper as a key regulator of cell signalling pathways. Expert Rev Mol Med 16:e11. https://doi.org/10.1017/erm.2014.11
16. Santoro A, Calvo JS, Peris-Díaz MD, et al (2020) The Glutathione/Metallothionein System Challenges the Design of Efficient O2-Activating Copper Complexes. Angew Chemie - Int Ed 59:7830–7835. https://doi.org/10.1002/anie.201916316
17. Quist DA, Diaz DE, Liu JJ, Karlin KD (2016) Activation of dioxygen by copper metalloproteins and insights from model complexes. JBIC J Biol Inorg Chem 2016 222 22:253–288. https://doi.org/10.1007/S00775-016-1415-2
18. Trammell R, Rajabimoghadam K, Garcia-Bosch I (2019) Copper-Promoted Functionalization of Organic Molecules: From Biologically Relevant Cu/O 2 Model Systems to Organometallic Transformations. Chem. Rev. 119:2954–3031
19. Lee JY, Karlin KD (2015) Elaboration of copper-oxygen mediated CH activation chemistry in consideration of future fuel and feedstock generation. Curr Opin Chem Biol 25:184–193. https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2015.02.014
20. Linder MC (1991) Biochemistry of Copper. Springer US
21. Gamez P, Aubel PG, Driessen WL, Reedijk J (2001) Homogeneous bio-inspired copper-catalyzed oxidation reactions. Chem. Soc. Rev. 30:376–385
22. Evano G, Blanchard N, Toumi M (2008) Copper-Mediated Coupling Reactions and Their Applications in Natural Products and Designed Biomolecules Synthesis. 3054–3131
23. Allen SE, Walvoord RR, Padilla-Salinas R, Kozlowski MC (2013) Aerobic copper-catalyzed organic reactions. Chem. Rev. 113:6234–6458
24. UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR DECANATO DE ESTUDIOS PROFESIONALES COORDINACIÓN DE QUÍMICA ESTUDIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS

TERNARIOS DE COBRE (II) CON LA 2,2'-BIPIRIDINA Y ALGUNOS. https://doi.org/10.13140/RG.2.2.30634.26561

25. Cuevas ' A, Kremer ' E, Etcheverry SB, Baran EJ (1998) Infrared Spectra of the Copper(I1) Complexes of Amino Acids with Hydrophobic Residues
26. Ali BF, Al-Sou'od K, Al-Ja'ar N, et al (2006) Interconversion of copper(II) to copper(I): Synthesis, characterization of copper(II) and copper(I) 2,2′-biquinoline complexes and their microbiological activity. J Coord Chem 59:229–241. https://doi.org/10.1080/00958970500329855
27. Susana Balboa Benavente (2007) Química de coordinación de iones metálicos en estado de oxidación II derivados de α- hidroxicarboxilatos. Universidad de Santiago de Compostela
28. Zhou F, Cai Q (2015) Recent advances in copper-catalyzed asymmetric coupling reactions. Beilstein J Org Chem 11:2600–2615. https://doi.org/10.3762/bjoc.11.280
29. Chen T, Cai C Synthetic Communications : An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry Selective Oxidation of Benzyl Alcohols to Aldehydes with a Salophen Copper ( II ) Complex and tert-Butyl Hydroperoxide at Room Temperature. 37–41. https://doi.org/10.1080/00397911.2015.1015034
30. Markó IE, Gautier A, Dumeunier R, et al (2004) Efficient, Copper-Catalyzed, Aerobic Oxidation of Primary Alcohols. Angew Chemie Int Ed 43:1588–1591. https://doi.org/10.1002/anie.200353458
31. Baleizão C, Garcia H (2006) Chiral salen complexes: An overview to recoverable and reusable homogeneous and heterogenous catalysts. Chem Rev 106:3987–4043. https://doi.org/10.1021/cr050973n
32. Rudler H, Denise B (2000) Copper(II)-catalyzed aerobic oxidation of indane in the presence of aldehydes: Intermediate formation of hydroperoxides. J Mol Catal A Chem 154:277–279. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00044-3
33. Semmelhack MF, Schmid CR, Cortés DA, Chou CS (1984) Oxidation of Alcohols to Aldehydes with Oxygen and Cupric Ion, Mediated by Nitrosonium Ion. J Am Chem Soc 106:3374–3376. https://doi.org/10.1021/ja00323a064
34. Contel M, Villuendas PR, Fernández-Gallardo J, et al (2005) Fluorocarbon soluble copper(II) carboxylate complexes with nonfluoroponytailed nitrogen ligands as precatalysts for the oxidation of alkenols and alcohols under fluorous biphasic or

thermomorphic modes: Structural and mechanistic aspects. Inorg Chem 44:9771–9778. https://doi.org/10.1021/ic051220m

35. Greene JF, Hoover JM, Mannel DS, et al (2013) Continuous-flow aerobic oxidation of primary alcohols with a copper(I)/TEMPO catalyst. Org Process Res Dev 17:1247–1251. https://doi.org/10.1021/op400207f
36. Hoover JM, Ryland BL, Stahl SS (2013) Copper/TEMPO-catalyzed aerobic alcohol oxidation: Mechanistic assessment of different catalyst systems. ACS Catal 3:2599–2605. https://doi.org/10.1021/cs400689a
37. Cheng L, Wang J, Wang M, Wu Z (2010) Mechanistic insight into the alcohol oxidation mediated by an efficient green [CuBr2(2,2'-bipy)]-TEMPO catalyst by density functional method. Inorg Chem 49:9392–9399. https://doi.org/10.1021/ic100996b
38. Safaei E, Bahrami H, Pevec A, et al (2017) Copper(II) complex of new non-innocent O-aminophenol-based ligand as biomimetic model for galactose oxidase enzyme in aerobic oxidation of alcohols. J Mol Struct 1133:526–533. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.11.076
39. Schultz MJ, Sigman MS (2006) Recent advances in homogeneous transition metal-catalyzed aerobic alcohol oxidations. Tetrahedron 62:8227–8241. https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.06.065
40. Peng Q, Song B, Sun N, et al (2023) Copper Pyrithione (CuPT)-Catalyzed Oxidation of Secondary and Primary Benzyl Alcohols with Molecular oxygen or Air Under Mild Conditions. Catal Letters 153:2665–2673. https://doi.org/10.1007/s10562-022-04172-3
41. Nishii T, Ouchi T, Matsuda A, et al (2012) Modified Markó's aerobic oxidation of alcohols under atmospheric pressure with air or molecular oxygen at room temperature. Tetrahedron Lett 53:5880–5882. https://doi.org/10.1016/J.TETLET.2012.08.095
42. Zhan BZ, Thompson A (2004) Recent developments in the aerobic oxidation of alcohols. Tetrahedron 60:2917–2935. https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.01.043
43. Cui H, Tong X, Yu L, et al (2019) A catalytic oxidative valorization of biomass-derived furfural with ethanol by copper/azodicarboxylate system. Catal Today 319:100–104. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.050
44. Shen SS, Kartika V, Tan YS, et al (2012) Selective aerobic oxidation of allylic and benzylic alcohols catalyzed by N-hydroxyindole and copper(I) chloride. Tetrahedron

Lett 53:986–990. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.12.058

45. Hoover JM, Stahl SS (2011) Highly practical copper(I)/TEMPO catalyst system for chemoselective aerobic oxidation of primary alcohols. J Am Chem Soc 133:16901–16910. https://doi.org/10.1021/JA206230H
46. Shibuya M, Osada Y, Sasano Y, et al (2011) Highly efficient, organocatalytic aerobic alcohol oxidation. J Am Chem Soc 133:6497–6500. https://doi.org/10.1021/JA110940C
47. Costas M, Llobet A (1999) Copper(I)-induced activation of dioxygen for the oxidation of organic substrates under mild conditions. An evaluation of ligand effects. J Mol Catal A Chem 142:113–124. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00278-7
48. Ispir E (2014) Synthesis and Characterization of Silica-Supported Schiff Base Ligands and Their Metal Complexes: Applications as Catalysts for the Oxidation of Alkanes. Phosphorus, Sulfur Silicon Relat Elem 189:1644–1655. https://doi.org/10.1080/10426507.2014.885971
49. Jiang D, Mallat T, Meier DM, et al (2010) Copper metal-organic framework: Structure and activity in the allylic oxidation of cyclohexene with molecular oxygen. J Catal 270:26–33. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.12.002
50. Kitajima N, Koda T, Iwata Y, Moro-oka Y (1990) Reaction Aspects of a μ-Peroxo Binuclear Copper(II) Complex. J Am Chem Soc 112:8833–8839. https://doi.org/10.1021/ja00180a026
51. Carp O, Huisman CL, Reller A (2004) Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Prog. Solid State Chem. 32:33–177
52. Verbruggen SW (2015) TiO2 photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 24:64–82
53. Moellmann J, Ehrlich S, Tonner R, Grimme S (2012) A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO 2 modifications. J Phys Condens Matter 24:. https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/42/424206
54. Pelaez M, Nolan NT, Pillai SC, et al (2012) A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. Appl. Catal. B Environ. 125:331–349
55. Thompson TL, Yates JT (2006) Surface science studies of the photoactivation of TIO2 - New photochemical processes. Chem Rev 106:4428–4453.

https://doi.org/10.1021/cr050172k

56. Fernández-García M, Martínez-Arias A, Hanson JC, Rodriguez JA (2004) Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties. Chem Rev 104:4063–4104. https://doi.org/10.1021/cr030032f
57. Murcia J (2013) Control de la nanoestructura de sistemas M-TiO2 (M=Pt y Au) preparados por fotodeposición con propiedades fotocatalíticas optimizadas. Inst Cienc Mater Sevilla Doctor:223
58. Villarroel Bolcic RM (2019) Modificación de las propiedades fotoactivas del dióxido de Titanio (TiO2) mediante la introducción de defectos durante el depósito por pulverización catódica reactiva. Universidad de Chile
59. Ramírez AM (2006) Fotocatálisis de TiO 2 para crear Materiales de Construcción más durables. Red Rev Cient Am Lat el Caribe, España y Port 4:12–17
60. Cer M, Qu C, Avanzados M, et al (2020) Synthesis of TiO2 mesoporous particles and kinetic study of the methylene blue photodegradation. 7:22–34
61. Vlazan P, Ursu DH, Irina-Moisescu C, et al (2015) Structural and electrical properties of TiO2/ZnO core-shell nanoparticles synthesized by hydrothermal method. Mater Charact 101:153–158. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.01.017
62. Cabrera J, López A, Vílchez R, et al (2014) Nanoestrcuturas mesoporosas 1D del TiO2 obtenidas por el metodo hidrotermal. Rev Soc Quím Perú
63. Pavasupree S, Ngamsinlapasathian S, Nakajima M, et al (2006) Synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of nanorods/nanoparticles TiO2 with mesoporous structure. J Photochem Photobiol A Chem 184:163–169. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.010
64. Rajasekar K, Thennarasu S, Rajesh R, et al (2013) Preparation of mesoporous TiO2/CNT nanocomposites by synthesis of mesoporous titania via EISA and their photocatalytic degradation under visible light irradiation. Solid State Sci 26:45–52. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.09.003
65. Wu CY, Tu KJ, Deng JP, et al (2017) Markedly enhanced surface hydroxyl groups of TiO2 nanoparticles with Superior water-dispersibility for photocatalysis. Materials (Basel) 10:. https://doi.org/10.3390/ma10050566
66. Joseane J, Mesa M, Ricardo J, et al (2017) Methylene blue degradation over M-TiO 2 photocatalysts (M= Au or Pt) Degradación de azul de metileno sobre fotocatalizadores M-TiO 2 (M = Au o Pt). Cienc en Desarro 8:109–117
67. José M, Rodríguez H (2017) Eliminación de NOx mediante fotocatálisis

heterogénea. Universidad de las Plamas de Gran Canaria

68. Leong KH, Monash P, Ibrahim S, Saravanan P (2014) Solar photocatalytic activity of anatase TiO2 nanocrystals synthesized by non-hydrolitic sol-gel method. Sol Energy 101:321–332. https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.01.006

69. Gomez Cortez A (2018) Fotoactivación de nanotubos de dióxido de titanio inducida por luz uv. Universdiad Autonoma del Estado de Morelos

70. Liang HC, Li XZ, Nowotny J (2010) Photocatalytical properties of TiO2 nanotubes. Solid State Phenom 162:295–328. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.162.295

71. Moazeni M, Hajipour H, Askari M, Nusheh M (2015) Hydrothermal synthesis and characterization of titanium dioxide nanotubes as novel lithium adsorbents. Mater Res Bull 61:70–75. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.069

72. Fechete I, Wang Y, Védrine JC (2012) The past, present and future of heterogeneous catalysis. Catal Today 189:2–27. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.003

73. Yin JF, Velayudham M, Bhattacharya D, et al (2012) Structure optimization of ruthenium photosensitizers for efficient dye-sensitized solar cells - A goal toward a “ bright” future. Coord Chem Rev 256:3008–3035. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.06.022

74. Fraile JM, García JI, Mayoral JA (2009) Noncovalent immobilization of enantioselective catalysts. Chem Rev 109:360–417. https://doi.org/10.1021/cr800363y

75. Arzoumanian H, Castellanos NJ, Martínez FO, et al (2010) Silicon-assisted direct covalent grafting on metal oxide surfaces: Synthesis and characterization of carboxylate N,N′-ligands on TiO 2. Eur J Inorg Chem 2010:1633–1641. https://doi.org/10.1002/ejic.200901092

76. Martínez H, Cáceres MF, Martínez F, et al (2016) Photo-epoxidation of cyclohexene, cyclooctene and 1-octene with molecular oxygen catalyzed by dichloro dioxo-(4,4′-dicarboxylato-2,2′-bipyridine) molybdenum(VI) grafted on mesoporous TiO2. J Mol Catal A Chem 423:248–255. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.006

77. Bakhtchadjian R, Manucharova LA, Tavadyan LA (2015) Selective oxidation of DDT by dioxygen on the dioxo-Mo(VI) complex anchored on a TiO2 under UV-irradiation. Catal Commun 69:193–195. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.06.016

78. Copéret C (2012) Surface and interfacial chemistry. Chimia (Aarau) 66:125–129. https://doi.org/10.2533/chimia.2012.125
79. Gheorghiu CC (2013) Inmovilizacion de catalizadores homogeneos en materiales de carbon nanoestructurados. Instituto Universitario de Materiales de Alicante
80. Cruz P, Pérez Y, Del Hierro I, Fajardo M (2016) Copper, copper oxide nanoparticles and copper complexes supported on mesoporous SBA-15 as catalysts in the selective oxidation of benzyl alcohol in aqueous phase. Microporous Mesoporous Mater 220:136–147. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.08.029
81. Valenzuela T (2016) Estudio Del Efecto Del Dopaje Con Cobre, Hierro Y Manganeso En El Catalizador De Nitruro De Carbono Grafítico (G-C3N4) Sintetizado a Partir De Urea, En La Reacción Fotocatalítica De Oxidación Del Alcohol Bencílico. 53
82. Feng X, Lv P, Sun W, et al (2017) Reduced graphene oxide-supported Cu nanoparticles for the selective oxidation of benzyl alcohol to aldehyde with molecular oxygen. Catal Commun 99:105–109. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.05.013
83. Ortega FM (2019) Oxidación Catalítica del Alcohol Bencílico con un Complejo de Cobre (I) Anclado sobre TiO2. Univeresidad Industrial de Santander
84. Ndolomingo MJ, Meijboom R (2017) Selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide over γ-Al 2 O 3 supported copper and gold nanoparticles. Appl Surf Sci 398:19–32. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.020
85. Fan J, Dai Y, Li Y, et al (2009) Low-temperature, highly selective, gas-phase oxidation of benzyl alcohol over mesoporous K-Cu-TiO2 with stable copper(I) oxidation state. J Am Chem Soc 131:15568–15569. https://doi.org/10.1021/ja9032499
86. Sharma M, Das B, Sharma M, et al (2017) Pd/Cu-Oxide Nanoconjugate at Zeolite-Y Crystallite Crafting the Mesoporous Channels for Selective Oxidation of Benzyl-Alcohols. ACS Appl Mater Interfaces 9:35453–35462. https://doi.org/10.1021/acsami.7b11086
87. Fen LB, Han TK, Nee NM, et al (2011) Physico-chemical properties of titania nanotubes synthesized via hydrothermal and annealing treatment. Appl Surf Sci 258:431–435. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.115
88. Castellanos NJ, Martínez F, Páez-Mozo EA, et al (2012) Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetate bound to titania and complexed to molybdenum dioxido as a bidentate N,N′-ligand. Direct comparison with a bipyridyl analog in a photocatalytic arylalkane

oxidation by O2. Transit Met Chem 37:629–637. https://doi.org/10.1007/s11243-012-9631-2

89. Świderski G, Wilczewska AZ, Świsłocka R, et al (2018) Spectroscopic (IR, Raman, UV–Vis) study and thermal analysis of 3d-metal complexes with 4-imidazolecarboxylic acid. J Therm Anal Calorim 134:513–525. https://doi.org/10.1007/S10973-018-7524-0/FIGURES/8
90. Dudley RJ, Hathaway BJ, Hodgson PG, et al (1974) A correlation of the copper-nitrogen bond-lengths, infrared spectra and electronic spectra of some axial tetraammines and pentaammines of the copper(II) ion. J Inorg Nucl Chem 36:1947–1950. https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80706-2
91. Cobianco S, Lezzi A, Scotti R (2000) A spectroscopic study of Cu(II)-complexes of chelating resins containing nitrogen and sulfur atoms in the chelating groups. React Funct Polym 43:7–16. https://doi.org/10.1016/S1381-5148(98)00077-7
92. Prenesti E, Berto S (2002) Interaction of copper(II) with imidazole pyridine nitrogen-containing ligands in aqueous medium: A spectroscopic study. J Inorg Biochem 88:37–43. https://doi.org/10.1016/S0162-0134(01)00325-7
93. Fifer RA, Schiffer J (1969) Vibrational Analysis of Copper Chloride Dihydrate. J Chem Phys 50:21–25. https://doi.org/10.1063/1.1670780
94. Guha Thakurata D, Kalyan A, Sen R, Bhattacharjee R (2014) Vibrational ir active spectra of copper (ii) chloride and cobalt (ii) chloride: A combined experimental and theoretical lie algebraic study. J Comput Theor Nanosci 11:776–780. https://doi.org/10.1166/jctn.2014.3427
95. Armaroli N (2001) Photoactive mono- and polynuclear Cu(I)-phenanthrolines. A viable alternative to Ru(II)-polypyridines? Chem Soc Rev 30:113–124. https://doi.org/10.1039/b000703j
96. Pearson RG (1963) Hard and Soft Acids and Bases. J Am Chem Soc 85:3533–3539. https://doi.org/10.1021/ja00905a001
97. Cretu C, Andelescu AA, Candreva A, et al (2018) Bisubstituted-biquinoline Cu(i) complexes: Synthesis, mesomorphism and photophysical studies in solution and condensed states. J Mater Chem C 6:10073–10082. https://doi.org/10.1039/c8tc02999g
98. Wills KA, Mandujano-Ramírez HJ, Merino G, et al (2013) Investigation of a copper(i) biquinoline complex for application in dye-sensitized solar cells. RSC Adv 3:23361–

23369. https://doi.org/10.1039/c3ra44936j

99. Nakamoto K (1960) Ultraviolet spectra and structures of 2,2′-bipyridine and 2,2′,2″-terpyridine in aqueous solution. J Phys Chem 64:1420–1425. https://doi.org/10.1021/j100839a014
100. Marcu A, Stanila A, Rusu D, et al (2007) Spectroscopic studies of copper (II) complexes with some amino acids. J Optoelectron Adv Mater 9:741–746
101. Faggi E, Gavara R, Bolte M, et al (2015) Copper(ii) complexes of macrocyclic and open-chain pseudopeptidic ligands: synthesis, characterization and interaction with dicarboxylates. Dalt Trans 44:12700–12710. https://doi.org/10.1039/c5dt01496d
102. Ma Z, Ming H, Huang H, et al (2012) One-step ultrasonic synthesis of fluorescent N-doped carbon dots from glucose and their visible-light sensitive photocatalytic ability. New J Chem 36:861–864. https://doi.org/10.1039/c2nj20942j
103. Avgouropoulos G, Ioannides T (2003) Selective CO oxidation over CuO-CeO2 catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method. Appl Catal A Gen 244:155–167. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00558-6
104. Zhu X, Shi X, Asiri AM, et al (2018) Efficient oxygen evolution electrocatalyzed by a Cu nanoparticle-embedded N-doped carbon nanowire array. Inorg Chem Front 5:1188–1192. https://doi.org/10.1039/c8qi00119g
105. Wang J, Ren J, Tang Q, et al (2022) An Efficient Cyan Emission from Copper (II) Complexes with Mixed Organic Conjugate Ligands. Materials (Basel) 15:1–16. https://doi.org/10.3390/ma15051719
106. Van Albada GA, Smeets WJJ, Spek AL, Reedijk J (1997) Synthesis, spectroscopic properties and X-ray crystal structures of two dinuclear alkoxo-bridged copper (II) compounds with the ligand bis(1-methyl-2-benzimidazolyl) propane. A unique alkoxo-bridged Cu(II) dinuclear compound with an additional bidentate b. Inorganica Chim Acta 260:151–161. https://doi.org/10.1016/s0020-1693(96)05554-5
107. Komaei SA, Van Albada GA, Reedijk J (1999) Synthesis, spectroscopic and magnetic properties of methoxo-bridged copper(II) complexes with 2-amino-4-methylpyridine as the ligand. Transit Met Chem 24:104–107. https://doi.org/10.1023/A:1006993017555
108. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions - A. Abragam, B. Bleaney - Google Libros
109. Weil JA, Bolton JR, Wertz JE, Buckmaster HA (1995) Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. Phys Today 48:71–72.

https://doi.org/10.1063/1.2808029

110. Gersmann HR, Swalen JD (1962) Electron paramagnetic resonance spectra of copper complexes. J Chem Phys 36:3221–3233. https://doi.org/10.1063/1.1732450
111. Sheng Z, Shao L, Chen J, et al (2011) Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite ox(2).pdf. ACS nanoletters 5:4350–4358
112. Yamada Y, Yano K, Fukuzumi S (2012) Catalytic application of shape-controlled Cu 2O particles protected by Co 3O 4 nanoparticles for hydrogen evolution from ammonia borane. Energy Environ Sci 5:5356–5363. https://doi.org/10.1039/c1ee02639a
113. Martinez Q H, Amaya ÁA, Paez-Mozo EA, et al (2021) Photo-assisted O-atom transfer to monoterpenes with molecular oxygen and a dioxoMo(VI) complex immobilized on TiO2 nanotubes. Catal Today 375:441–457. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.053
114. Porkodi K, Arokiamary SD (2007) Synthesis and spectroscopic characterization of nanostructured anatase titania: A photocatalyst. Mater Charact 58:495–503. https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2006.04.019
115. Martínez H, Amaya ÁA, Páez-Mozo EA, Martínez O. F (2018) Highly efficient epoxidation of alfa-pinene with O2 photocatalyzed by dioxoMo(VI) complex anchored on TiO2 nanotubes. Microporous Mesoporous Mater 265:202–210. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.005
116. Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, et al (1985) Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. Pure Appl Chem 57:603–619. https://doi.org/10.1351/PAC198557040603/MACHINEREADABLECITATION/RIS
117. Lin H, Huang CP, Li W, et al (2006) Size dependency of nanocrystalline TiO2 on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. Appl Catal B Environ 68:1–11. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.07.018
118. Yang L, Kruse B (2004) Revised Kubelka–Munk theory I Theory and application. J Opt Soc Am A 21:1933. https://doi.org/10.1364/josaa.21.001933
119. Nowak M, Kauch B, Szperlich P (2009) Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. Rev Sci Instrum 80:046107. https://doi.org/10.1063/1.3103603
120. Martínez Q H, Paez-Mozo EA, Martínez O F (2021) Selective Photo-epoxidation of

(R)-(+)- and (S)-(−)-Limonene by Chiral and Non-Chiral Dioxo-Mo(VI) Complexes Anchored on TiO2-Nanotubes. Top Catal 64:36–50. https://doi.org/10.1007/s11244-020-01355-3

121. Ma X, Zhang J, Wang B, et al (2018) Hierarchical Cu 2 O foam/g-C 3 N 4 photocathode for photoelectrochemical hydrogen production. Appl Surf Sci 427:907–916. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.075
122. Shantanam S, MUELLER (2018) Copper–Oxygen Complexes Revisited: Structures, Spectroscopy, and Reactivity. Physiol Behav 176:139–148. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00636.Copper
123. Baldenebro-López J, Castorena-González J, Flores-Holguín N, et al (2012) Computational molecular nanoscience study of the properties of copper complexes for dye-sensitized solar cells. Int J Mol Sci 13:16005–16019. https://doi.org/10.3390/ijms131216005
124. Roesky HW, Andruh M The interplay of coordinative, hydrogen bonding and pÁ/ p stacking interactions in sustaining supramolecular solid-state architectures. A study case of bis(4-pyridyl)-and bis(4-pyridyl-N-oxide) tectons
125. Cramer CJ, Tolman WB (2007) Mononuclear Cu-O2 complexes: Geometries, spectroscopic properties, electronic structures, and reactivity. Acc Chem Res 40:601–608. https://doi.org/10.1021/AR700008C/SUPPL_FILE/AR700008C-FILE001.PDF
126. Rajabimoghadam K, Darwish Y, Bashir U, et al (2018) Catalytic Aerobic Oxidation of Alcohols by Copper Complexes Bearing Redox-Active Ligands with Tunable H-Bonding Groups. J Am Chem Soc 140:16625–16634. https://doi.org/10.1021/jacs.8b08748
127. Würtele C, Gaoutchenova E, Harms K, et al (2006) Crystallographic Characterization of a Synthetic 1:1 End-On Copper Dioxygen Adduct Complex. Angew Chemie Int Ed 45:3867–3869. https://doi.org/10.1002/ANIE.200600351
128. Schatz M, Raab V, Foxon SP, et al (2004) Combined Spectroscopic and Theoretical Evidence for a Persistent End-On Copper Superoxo Complex. Angew Chemie Int Ed 43:4360–4363. https://doi.org/10.1002/ANIE.200454125
129. Lee JY, Peterson RL, Ohkubo K, et al (2015) Mechanistic Insights into the Oxidation of Substituted Phenols via Hydrogen Atom Abstraction by a Cupric−Superoxo Complex Jung. JACS. https://doi.org/10.1021/JA503105B
130. Balzani V, Juris A, Venturi M, et al (1996) Luminescent and redox-active polynuclear

transition metal complexes. Chem Rev 96:759–833. https://doi.org/10.1021/cr941154y

131. Miller MT, Gantzel PK, Karpishin TB (1998) Structures of the Copper(I) and Copper(II) Complexes of 2,9-Diphenyl-1,10-phenanthroline: Implications for Excited-State Structural Distortion. Inorg Chem 37:2285–2290. https://doi.org/10.1021/ic971164s
132. Horváth O (1994) Photochemistry of copper(I) complexes. Coord Chem Rev 135–136:303–324. https://doi.org/10.1016/0010-8545(94)80071-5
133. Stubbe JA, Van Der Donk WA (1998) Protein radicals in enzyme catalysis. Chem Rev 98:705–762. https://doi.org/10.1021/cr9400875
134. Bollinger JM, Krebs C (2007) Enzymatic C-H activation by metal-superoxo intermediates. Curr Opin Chem Biol 11:151–158. https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2007.02.037
135. Fu Y, Sun D, Qin M, et al (2012) Cu(II)-and Co(II)-containing metal-organic frameworks (MOFs) as catalysts for cyclohexene oxidation with oxygen under solvent-free conditions. RSC Adv 2:3309–3314. https://doi.org/10.1039/c2ra01038k
136. Puzari A, Baruah JB (2002) Organic oxidative reactions mediated by copper. J Mol Catal A Chem 187:149–162. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00273-X
137. Meng C, Yang K, Fu X, Yuan R (2015) Photocatalytic oxidation of benzyl alcohol by homogeneous CuCl2/solvent: A model system to explore the role of molecular oxygen. ACS Catal 5:3760–3766. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00644
138. Fujishima A, Zhang X, Tryk DA (2008) TiO2 photocatalysis and related surface phenomena. Surf. Sci. Rep. 63:515–582
139. Luong GKT, Ku Y (2021) Selective Oxidation of Benzyl Alcohol in the Aqueous Phase by TiO2-Based Photocatalysts: A Review. Chem Eng Technol 44:2178–2190. https://doi.org/10.1002/ceat.202100321
140. Islam SZ, Nagpure S, Kim DY, Rankin SE (2017) Synthesis and catalytic applications of non-metal doped mesoporous titania. Inorganics 5:1–43. https://doi.org/10.3390/inorganics5010015
141. Guan R, Wang D, Zhang Y, et al (2021) Enhanced photocatalytic N2 fixation via defective and fluoride modified TiO2 surface. Appl Catal B Environ 282:119580. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119580
142. Zhang M, Wang Q, Chen C, et al (2009) Oxygen atom transfer in the photocatalytic

oxidation of alcohols by $TiO_2$: Oxygen isotope studies. Angew Chemie - Int Ed 48:6081–6084. https://doi.org/10.1002/anie.200900322

143. Chen J, Zhang W, Li H, et al (2021) Recent advances in TiO2 -based catalysts for $N_2$ reduction reaction . SusMat 1:174–193. https://doi.org/10.1002/sus2.13
144. Enache DI, Knight DW, Hutchings GJ (2005) Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using supported gold catalysts. Catal Letters 103:43–52. https://doi.org/10.1007/s10562-005-6501-y
145. Diaz-Angulo J, Gomez-Bonilla I, Jimenez-Tohapanta C, et al (2019) Visible-light activation of TiO2 by dye-sensitization for degradation of pharmaceutical compounds. Photochem Photobiol Sci 18:897–904. https://doi.org/10.1039/c8pp00270c
146. Augustynski J, Vlachopoulos N, Liska P, GräTzel M (1988) Very Efficient Visible Light Energy Harvesting and Conversion by Spectral Sensitization of High Surface Area Polycrystalline Titanium Dioxide Films. J Am Chem Soc 110:1216–1220. https://doi.org/10.1021/ja00212a033
147. Watanabe M, Sun S, Ishihara T, et al (2018) Visible Light-Driven Dye-Sensitized Photocatalytic Hydrogen Production by Porphyrin and its Cyclic Dimer and Trimer: Effect of Multi-Pyridyl-Anchoring Groups on Photocatalytic Activity and Stability. ACS Appl Energy Mater 1:6072–6081. https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01113