

Beatriz Sánchez Page

Diseño y aplicaciones de
catalizadores de rodio e iridio
moleculares y soportados en
materiales nanoestructurados de
carbono.

Director/es

Pérez Torrente, Jesús Julián
Jiménez Rupérez, M^a Victoria

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

DISEÑO Y APLICACIONES DE CATALIZADORES
DE RODIO E IRIDIO MOLECULARES Y
SOPORTADOS EN MATERIALES
NANOESTRUCTURADOS DE CARBONO.

Autor

Beatriz Sánchez Page

Director/es

Pérez Torrente, Jesús Julián
Jiménez Rupérez, M^a Victoria

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

2021



Diseño y aplicaciones de catalizadores de rodio e iridio moleculares y soportados en materiales nanoestructurados de carbono

Memoria presentada en la Facultad de ciencias de la Universidad de Zaragoza para optar al Grado de Doctor en Ciencias. Sección Química, por la graduada:

Beatriz Sánchez Page

Zaragoza, diciembre 2020

Diseño y aplicaciones de catalizadores de rodio e iridio moleculares y soportados en materiales nanoestructurados de carbono

Memoria presentada por Beatriz Sánchez Page, graduada en Química y Máster en Química Molecular y Catálisis Homogénea, para optar al grado de Doctor en Ciencias, en el programa de Doctorado en Química Inorgánica.

Esta Tesis Doctoral se presenta en la modalidad de Tesis por compendio de publicaciones e incluye cuatro artículos que se encuentran recogidos en revistas científicas con un índice de impacto incluido en relación de revistas de *Journal of Citations Reports*. Las publicaciones que forman parte de la tesis son las siguientes:

1. β -(Z) Selectivity Control by Cyclometalated Rhodium(III)-Triazolylidene Homogeneous and Heterogeneous Alkyne Hydrosilylation Catalysts.

Beatriz Sánchez-Page, Julen Munarriz, M. Victoria Jiménez, Jesús J. Pérez-Torrente, Javier Blasco, Gloria Subías, Vincenzo Passarelli, Patricia Álvarez, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13334–13351.

2. Influence of graphene sheet properties as supports of iridium-based N-heterocyclic carbene hybrid materials for water oxidation electrocatalysis.

Beatriz Sánchez-Page, Ana M. Pérez-Mas, María González-Ingelmo, Laura González, Zoraida González, M. Victoria Jiménez, Jesús J. Pérez-Torrente, Javier Blasco, Gloria Subías, Patricia Álvarez, Marcos Granda, Rosa Menéndez. *J. Organomet. Chem.* **2020**, *919*, 121334.

3. Hybrid Catalysts Comprised of Graphene Modified with Rhodium-Based N-Heterocyclic Carbenes for Alkyne Hydrosilylation.

Beatriz Sánchez-Page, M. Victoria Jiménez, Jesús J. Pérez-Torrente, Vincenzo Passarelli, Javier Blasco, Gloria Subía, Marcos Granda, Patricia Álvarez. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 1640–1655.

4. Enhanced Chemical and Electrochemical Water Oxidation Catalytic Activity by Hybrid Carbon Nanotube-Based Iridium Catalysts Having Sulfonate-Functionalized NHC Ligands.

Jorge Nieto, M. Victoria Jiménez, Patricia Álvarez, Ana M^a. Pérez-Mas, Zoraida González, Rafael Pereira, Beatriz Sánchez-Page, Jesús J. Pérez-Torrente, Javier Blasco, Gloria Subías, Matías Blanco, Rosa Menéndez. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 3283–3296.



Universidad
Zaragoza



Departamento de
Química Inorgánica
Universidad Zaragoza



Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea

Departamento de Química Inorgánica –
Departamento de Catálisis y Procesos Catalíticos
Facultad de Ciencias
Universidad de Zaragoza – C.S.I.C.

M^a Victoria Jiménez Rupérez, Científico Titular del C.S.I.C. en el Instituto de Síntesis y Catálisis Homogénea, centro Mixto Universidad de Zaragoza y miembro del Departamento, y

Jesús J. Pérez Torrente, Catedrático de la Facultad de Ciencias en el Departamento de Química Inorgánica de la universidad de Zaragoza,

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada “*Diseño y aplicaciones de catalizadores de rodio e iridio moleculares y soportados en materiales nanoestructurados de carbono*” ha sido realizada en el Departamento de Química Inorgánica de la universidad de Zaragoza/ Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH) bajo nuestra dirección y AUTORIZAN su presentación para que sea calificada como TESIS DOCTORAL en la modalidad de compendio de publicaciones.

Zaragoza, a 22 de diciembre de 2020.

Fdo. M^a Victoria Jiménez Rupérez

Fdo. Dr Jesús J. Perez Torrente.

*A todas aquellas personas que me
hacen sentir en "casa"*

Resumen

El trabajo desarrollado en esta Memoria se ha centrado en el diseño, síntesis, caracterización y estudios de estabilidad de compuestos moleculares de rodio e iridio soportados en materiales nanoestructurados de carbono. La actividad catalítica de los nuevos materiales híbridos y la de los complejos moleculares relacionados de rodio e iridio se ha evaluado en la hidrosililación de alquinos y en la oxidación química y electroquímica de agua, respectivamente.

Los complejos de rodio(I) y (III) soportados en un óxido de grafeno reducido térmicamente a 400 °C por enlace covalente carbono-nitrógeno entre un ligando NHC mesoiónico (4-fenil-3-metil-1,2,3-triazol-5-ilideno) y la pared del grafeno, Rh(I)/Rh(III)-NHC@TRGO, y los complejos moleculares relacionados muestran alta actividad en la hidrosililación de alquinos y una excelente regio- y estereoselectividad al isómero cinético β -(Z)-vinilsilano. Concretamente, el catalizador ciclometalado [Cp*Rh(C,C')-Triaz] (Triaz = 1,4-difenil-3-metil-1,2,3-triazol-5-ilideno) es un catalizador sobresaliente en la hidrosililación de alquinos terminales, alifáticos y aromáticos, a temperatura ambiente con completa regio- y estereoselectividad al isómero β -(Z)-vinilsilano. Por otro lado, aunque el catalizador híbrido relacionado de rodio(III)-triazolilideno no es activo a temperatura ambiente, muestra la misma actividad y selectividad que el catalizador homogéneo a 60 °C. Adicionalmente, los catalizadores híbridos basados en grafeno modificado Rh-NHC@TRGO son completamente reciclables en la hidrosililación de alquinos con excelente control de la selectividad \square -(Z). Los estudios por DFT del mecanismo de hidrosililación para el catalizador molecular de Rh(III) evidencian la posible participación de un mecanismo bifuncional metal-ligando basado en una ciclometalación reversible.

Los materiales híbridos basados en complejos Ir(I)-NHC anclados a nanotubos de carbono a través de grupos éster, Ir(I)-NHC@CNT, son catalizadores eficientes en la oxidación química y electroquímica de agua. El estudio ha revelado que tanto los catalizadores moleculares homogéneos como los heterogéneos que poseen un ligando NHC funcionalizado con un grupo sulfonato son mucho más activos que los catalizadores moleculares relacionados con ligandos NHC no hidrosolubles, tanto en la oxidación química de agua, con CAN como oxidante de sacrificio, como en la oxidación electroquímica en la que se alcanzan valores de TOF de hasta 22000 h⁻¹ a 1.4 V para el catalizador híbrido NHC-sulfonato. Por otro lado, se ha observado que la estructura gráfica del soporte juega un papel importante en el rendimiento electrocatalítico de oxidación de agua con complejos de iridio(I)-NHC soportados por enlace carbonato a dos óxidos de grafeno de diferente estructura gráfica. Se ha comprobado que el desplazamiento del ligando cloruro en los centros metálicos de iridio por grupos oxigenados de la pared nanoestructurada del grafeno tiene un impacto negativo en la actividad electrocatalítica del catalizador híbrido resultante.

Summary

The work developed in this Memory has been focused on the design, synthesis, characterization and stability studies of rhodium and iridium molecular compounds supported on carbon nanostructured materials. The catalytic activity of the new hybrid materials together and that of related molecular complexes of rhodium and iridium has been evaluated in the hydrosilylation of alkynes and in the chemical and electrochemical water oxidation, respectively.

Rhodium(I) and (III) complexes supported on a thermally reduced graphene oxide at 400 °C by carbon-nitrogen covalent bond between a mesoionic NHC ligand (4-phenyl-3-methyl-1,2,3-triazole-5-ylidene) and the graphene wall, Rh(I)/Rh(III)-NHC@TRGO, and related molecular complexes show high catalytic activity in hydrosilylation of alkynes with excellent regio- and stereoselectivity to the kinetic β -(Z) vinylsilane isomer. Remarkably, the cyclometalated catalyst [Cp*Rh(C,C')-Triaz] (Triaz = 1,4-diphenyl-3-methyl-1,2,3-triazol-5-ylidene) shows an outstanding performance in the hydrosilylation of terminal, aliphatic and aromatic, alkynes with various hydrosilanes at room temperature with full regio- and stereoselectivity to β -(Z)-vinylsilanes. On the other hand, the related rhodium(III) triazolylidene hybrid catalyst is not active at room temperature although it shows an excellent catalytic performance at 60 °C. In addition, the hybrid catalysts based on modified graphene, Rh-NHC@TRGO, are fully recyclable in alkyne hydrosilylation with excellent β -(Z) selectivity control. DFT studies on the alkyne hydrosilylation mechanism by the Rh(III) molecular catalyst point to the possible participation of a bifunctional metal-ligand mechanism based on a reversible cyclometalation.

The hybrid materials based on Ir(I)-NHC complexes covalent attached to carbon nanotubes through ester functions, Ir(I)-NHC@CNT, are efficient chemical and electrochemical water oxidation catalysts. The study has revealed that both homogeneous and heterogeneous molecular catalysts featuring NHC ligands functionalized with a sulfonate group are much more active than the related molecular catalysts lacking hydrosoluble NHC ligands, both in water chemical oxidation, using CAN as a sacrificial oxidant, or in electrochemical oxidation with TOF values up to 22000 h⁻¹ at 1.4 V for the sulfonate functionalized hybrid catalyst. On the other hand, it has been observed that the graphitic structure of the supports plays an important role in the water oxidation electrocatalytic performance of Ir(I)-NHC complexes supported by carbonate bonding to two graphene oxides with different graphitic structure. A negative impact on the electrocatalytic activity has been found for the hybrid catalysts where the chloride ligand in the coordination sphere of the iridium metal centers has been displaced by oxygenated groups on the graphene nanostructured wall.

Abreviaturas y acrónimos:

Å	Amstrong	d	Doblete
δ	Desplazamiento químico	d.i.	Diámetro interno
Λ_M	Conductividad molar	DMSO	Dimetilsulfoxido
Ω	Ohmio	DFT	Teoría del funcional de la densidad
λ	Longitud de onda	DLS	Dispersión dinámica de luz
σ -CAM	Sigma-Metátesis asistida por el complejo	DRX-P	Difracción de rayos X en polvo
a,b,c/ α,β,γ	Parámetros de la celda unidad	ϵ	Potencial
acac	Acetilacetato	$\epsilon_{1/2}$	Potencial a mitad de onda
α NHC/MIC	Carbeno mesoiónico	EDX	Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva
ATR	Reflectancia total atenuada	EXAFS	Estructura fina de absorción de rayos X extendida
br	Señal ancha	equiv	Equivalentes
bipy	Bipiridina	FTO	Óxido de titanio dopado con flúor
BINAP	2,2'-bis (difenilfosfino)-1,1'-binaftilo	ESI-MS	Espectrometría de masas de ionización por electrospray
ca.	Aproximadamente	Et	Etilo
CAN	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	FT	Transformada de Fourier
COSY	Espectroscopia de correlación H/H	FWHM	Anchura de señal a media altura
CV	Voltametría cíclica	GC	Cromatografía de gases
CA	Cronoamperometría	GC-MS	Cromatografía de gases-masas
cod	1,5-ciclooctadieno	GO/GrO	Óxido de grafeno/grafito
coe	Cicloocteno	HOMO	Orbital molecular ocupado más alta energía
col.	Colaboradores	HPLC	Cromatografía líquida
Cp	Ciclopentadienilo	HMBC	Espectroscopia de correlación heteronuclear a múltiples enlaces
DCM	Diclorometano	HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta definición
Cp*	Pentametilciclopentadienilo	HSQC	Espectroscopia heteronuclear de coherencia
COF	Estructuras orgánicas covalentes	HEC	Reducción catalítica de agua
CVD	Deposición química de vapor	IPh	1,3-difenil-2-ilideno
ICy	1,3-bis(ciclohexil)-2-ilideno	POM	Polioxometalatos

IAd	1,3-bis(adamantilo)-2-ilideno	PVE	Electrolizador acoplado a fuente fotovoltáica
Im	Imidazol-2-ilideno	Py	Piridina
IMes	1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno	Pyr	Pireno
IMe	1,3-dimetil-imidazol-2-ilideno	q	Cuartete
IPr	1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)	OEC	Complejo de evolución de oxígeno
ITO	Óxido de indio dopado con estaño	ODS	Objetivos de desarrollo sostenible
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Apliada	OTf	Trifluorometanosulfonato
I2M	Mecanismo de interacción bimolecular	PCET	Transferencia de electrón acoplada a protón
KHMDS	bis(trimetilsilil)amiduro de potasio	RAMAN/IR	Espectroscopía raman/Infrarrojo
LUMO	Orbital molecular desocupado de más baja energía	ROP	Polimerización por apertura de anillo
m	Multiplete	RMN	Resonancia magnética nuclear
m/z	Relación masa/carga	RT	Temperatra ambiente
Me	Metilo	s	Singlete
MHz	megahertzio	SI-Mes	1,3-bisMesitil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno
MLC	Cooperación metal-ligando	t	Triplete
MS	Espectrometría de masas	^t Bu	<i>tert</i> -butilo
MOF	Estructuras metal-orgánicas	TEBA	Cloruro de benciltrietilamonio
MWCNT	Nanotubos de carbono multicapa	TGA	Termogravimetría
η	Sobrepotencial	TOF	Frecuencia de conversión
NHE	Electrodo normal de hidrógeno	TON	Número de conversiones
NHC	Carbeno N-heterocíclico	TRGO-400/ TRGO-500	Óxido de grafeno térmicamente reducido a 400/500 grados
NMR	Espectroscopía de resonancia magnética nueclear	Triaz	Triazol-5-ilideno
PEC	Celda fotoelectroquímica	UV-vis	Espectroscopía visible-ultravioleta
PRESAT	Experimento RMN de supresión del disolvente	XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
PS	Fotosensibilizador	WNA	Mecanismo de ataque nucleófilo del agua
PSI	Fotosistema I	WO	Oxidación de agua
PSII	Fotosistema II	WOC	Oxidación Catalítica de agua

Índice

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1.	Desarrollo sostenible y Química verde	1
1.2.	Catálisis. Aspectos generales	2
1.3.	Diseño de catalizadores homogéneos	6
1.3.1	Ligandos carbeno N-heterocíclicos (NHC)	7
1.3.2.	Síntesis de compuestos organometálicos M-NHC (NHC = Im, Triaz)	12
1.4.	Catálisis homogénea <i>versus</i> Catálisis heterogénea: Catálisis soportada	14
1.4.1.	Catálisis soportada. Tipos de soporte	15
1.4.2.	Funcionalización covalente en nanotubos de carbono oxidados y óxidos de grafeno	24
1.4.3.	Funcionalización covalente de nanotubos de carbono y de grafeno.	26
1.5.	Aplicaciones: Impacto de catalizadores homogéneos y heterogéneos basados en M-NHC (NHC = Im, Triaz) en catálisis	27
1.5.1.	Catalizadores homogéneos basados en complejos M-NHC (NHC = Im, Triaz)	28
1.5.2.	Catalizadores heterogéneos basados en M-NHC (NHC = Im, Triaz) soportados sobre materiales nanoestructurados de carbono	29
1.6.	Bibliografía	32

2.OBJETIVOS DE INVESTIGACIÓN

45

3. CONTRIBUCIONES DEL DOCTORANDO

- **CAPÍTULO 1: Hidrosililación de alquinos catalizada por compuestos de Rh(I)/Rh(III)-NHC moleculares y soportados en materiales de óxido de grafeno.** 47

1.- Antecedentes

1.1.	Hidrosililación de alquinos: Selectividad y mecanismos de reacción	48
1.2.	Catalizadores moleculares de hidrosililación de alquinos	53
1.3.	Catalizadores soportados de hidrosililación de alquinos	58

2.- Objetivos

61

3.- Resultados y discusión

3.1.	Funcionalización covalente el óxido de grafeno térmicamente reducido (TRGO-400): Síntesis y caracterización de materiales grafénicos funcionalizados con grupos triazol	62
3.2.	Síntesis y caracterización de catalizadores híbridos de rodio(I) y rodio(III) derivados de materiales grafénicos funcionalizados con triazol	66
3.3.	Síntesis y caracterización de los compuestos [Rh(cod)(Triaz)] y [Cp*Rh(C,C')-NHC] (NHC = Im y Triaz)	78
3.4.	Actividad catalítica en hidrosililación de alquinos de los catalizadores soportados en materiales grafénicos y de los catalizadores homogéneos relacionados	82
3.5.	Mecanismo de la hidrosililación de alquinos terminales catalizada por [Cp*Rh(C,C')-Triaz]	89
3.6.	Reciclabilidad de los catalizadores híbridos de rodio(I) y rodio(III) derivados de materiales grafénicos funcionalizados con triazol	95
4.-	Conclusiones	101
5.-	Bibliografía	104
●	CAPÍTULO 2: Oxidación química y electroquímica del agua catalizada por compuestos Ir(I)-NHC moleculares y soportados en materiales de óxido de grafeno y nanotubos de carbono	
1.-	Antecedentes	113
1.1.	Fotosíntesis como modelo para oxidación catalítica del agua (WOC)	115
1.2.	Evaluación de catalizadores para la oxidación del agua química, electroquímica y fotoquímica de agua	119
1.2.1.	Oxidación química de agua: Oxidantes de sacrificio	119
1.2.2.	Oxidación fotocatalítica de agua	121
1.2.3.	Oxidación (foto)electroquímica de agua	122
1.3.	Aspectos generales de la catálisis de oxidación de agua	124
1.3.1.	Catalizadores homogéneos de oxidación de agua	125
1.3.2.	Mecanismo de reacción	130
1.4.	Heterogeneización de catalizadores moleculares: ánodos moleculares	134
1.4.1.	Tipos de soportes y grupos de anclaje	135
2.-	Objetivos	141
3.-	Resultados y discusión	

3A. Publicación 3: Catalizadores híbridos de iridio basados en nanotubos de carbono con ligandos NHC funcionalizados con sulfonato: aplicación en la oxidación química y electroquímica de agua

3A.1. Síntesis y caracterización de catalizadores híbridos Iridio-NHC homogéneos y soportados en CNT	143
3A.1.1. Funcionalización de nanotubos de carbono con las sales de imidazolio [MeImH(CH ₂) ₃ OH]Cl (L1) y [HO(CH ₂) ₂ ImH(CH ₂) ₃ SO ₃] (L2). Síntesis y caracterización de los materiales CNT-1 y CNT-2	143
3A.1.2. Síntesis y caracterización de los catalizadores híbridos CNT-1-Ir y CNT-2-Ir	146
3A.1.3. Síntesis y caracterización de compuestos de Iridio(I) con ligandos NHC- funcionalizados	149
3A.2. Actividad catalítica en oxidación de agua	
3A.2.1. Oxidación catalítica de agua utilizando CAN como oxidante de sacrificio	151
3A.2.2. Oxidación electrocatalítica de agua	156
3A.3. Análisis de materiales post-catálisis	159

3B. Publicación 4: Influencia de las propiedades de las láminas de grafeno como soporte de compuestos Ir-NHC en materiales híbridos para la oxidación electrocatalítica de agua

3B.1. Síntesis y caracterización de catalizadores híbridos Iridio-NHC en TRGO-1-500 y TRGO-2-500	163
3B.1.1. Propiedades de los óxidos de grafeno reducidos térmicamente (TRGO-1-500 y TRGO-2-500)	163
3B.1.2. Preparación y caracterización de catalizadores híbridos Iridio-NHC basados en grafeno	166
3B.2. Aplicación de los materiales híbridos en la oxidación electrocatalítica de agua	171

4.- Conclusiones 174

5.- Bibliografía 176

4. METODOLOGÍA

4.1.	Metodología de trabajo	189
4.2.	Síntesis de compuestos organometálicos de rodio e iridio con ligandos NHC	189
4.3.	Síntesis de materiales nanoestructuradas de carbono funcionalizados con ligandos NHC	192
4.4.	Síntesis de catalizadores híbridos de rodio e iridio basados en superficies nanoestructuradas de carbono funcionalizadas	195
4.5.	Técnicas utilizadas en la caracterización de compuestos moleculares	197
4.6.	Técnicas utilizadas en la caracterización de materiales nanoestructurados de carbono	198
4.7.	Reacciones Catalíticas	200
4.8.	Bibliografía	204

5. CONCLUSIONES GENERALES 207

6. COPIA DE PUBLICACIONES 211

7. ANEXOS I

1. Introducción

1.1. Desarrollo Sostenible y Química verde.

El Informe de la Comisión Mundial sobre Medio Ambiente y el Desarrollo de las Naciones Unidas de 1987, conocido como *Informe Brundtland*, acuñó por primera vez el concepto de desarrollo sostenible y alertó de las consecuencias negativas del crecimiento de la población mundial, el desarrollo económico y la globalización.¹ En este contexto, se puede definir desarrollo sostenible como “*el desarrollo que satisface las necesidades de las generaciones presentes sin comprometer las posibilidades de las generaciones del futuro para atender sus propias necesidades*”. En este marco se encuadra el concepto de Química Sostenible (también llamada química verde) que tiene como consecuencia la implementación de procesos industriales basados en reacciones limpias y seguras con el objetivo de eliminar los efectos nocivos ambientales y mejorar la competitividad de las industrias. La idea de Química Sostenible fue expresada de manera sucinta y atractiva en 1998 por Anastas y Warner² en sus “*12 principios de la química sostenible*” en los que se define una nueva filosofía en el diseño de procesos químicos respetuosos con el medio ambiente y se plantean reacciones químicas que reduzcan o eliminen el uso y producción de sustancias contaminantes, a la vez que minimicen el consumo energético.^{3,4}

Por otra parte, recientemente, la Asamblea General de la ONU celebrada en septiembre de 2015 aprobó un plan de acción llamado “*Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible*”. Este plan se basa en 17 objetivos, desglosados en 169 metas, que engloban cambios en ámbitos sociales, económicos y ambientales: *objetivos de desarrollo sostenible* (ODS). La idea general que se persigue es, ante todo, la igualdad entre las personas, la protección del planeta y la garantía de prosperidad como parte de una nueva agenda de desarrollo sostenible. Por eso, las metas de los ODS están ya en el centro de la visión global de los estados desarrollados habida cuenta que su consecución involucra la participación tanto de gobiernos como del sector privado y de la sociedad civil en general. La Química Sostenible no se nombra específicamente en los ODS de la nueva agenda, pero ha de jugar un papel clave en los próximos años y concretamente, está directamente involucrada en los objetivos ODS número 7, “*energía asequible y no contaminante*”, número 9, “*industria, innovación e infraestructura*”, y número 12, “*producción y consumo responsable*”, donde la ciencia tiene mucho trabajo por realizar (Figura 1).⁵ La innovación y el progreso tecnológico son claves para descubrir soluciones duraderas para los desafíos económicos y medioambientales, como el aumento de la eficiencia energética y el aprovechamiento de recursos. A nivel mundial, la inversión en investigación y desarrollo (I+D) es fundamental tanto para países desarrollados como para países en desarrollo.

El desarrollo a nivel industrial implicado en la conservación del planeta y en la confección de una sociedad más sostenible pivota directa o indirectamente en la Química Sostenible. Hay que destacar que la *catálisis* es uno de los pilares más importantes de la Química Sostenible que se enmarca en el principio 9. La catálisis es la piedra angular de la industria química, ya que en el 90 % de los procesos químicos industriales interviene un catalizador. Además, involucra diferentes disciplinas ya que el control del proceso catalítico engloba desde los aspectos moleculares de la reacción en el sitio activo hasta diseño del reactor industrial.



Figura 1. Objetivos de desarrollo sostenible (ODS) que involucran a la Química Sostenible.⁵

El *Cluster Europeo de Catálisis*, creado en 2015 por el “*Directorate-General for Research & Innovation*” de la Comisión Europea, está formado por 450 científicos que diseñaron un nuevo mapa de ruta para la catálisis tanto desde el punto de vista académico como industrial.⁶ Se han identificado tres grandes desafíos para la catálisis: i) nuevo escenario en el contexto de fuentes de energía renovables, ii) catálisis para un desarrollo sostenible y iii) catálisis para química fina. El reto comprende el diseño avanzado de nuevos catalizadores, el estudio del mecanismo desde el nivel molecular hasta la escala macroscópica del material y el estudio de nuevas reacciones catalíticas. De todo lo expuesto anteriormente, se deduce que para lograr estos desafíos se necesita evolucionar tanto en los procedimientos como en metodología de búsqueda de nuevos catalizadores y reacciones catalíticas en campos innovadores.

1.2. Catálisis. Aspectos generales.

La catálisis desempeña un papel crucial en la obtención de una gran variedad de productos de interés como agroquímicos, fármacos, aditivos o colorantes, y en general, innumerables productos de uso cotidiano. Los catalizadores permiten emplear menos materias primas, energía, tiempo y en definitiva, menos recursos, lo que se traduce en procesos más respetuosos con el medio ambiente.⁷ Un catalizador aumenta la velocidad de una reacción

química sin afectar a la variación de la energía libre de Gibbs de la misma.⁸ Estos compuestos disminuyen la energía de activación, proporcionando un camino de reacción más favorable para los reactivos hacia los mismos productos. Además, el catalizador no afecta al equilibrio químico de la reacción, recuperándose en el proceso de reacción, y por lo general, se utiliza en condiciones subestequiométricas con respecto a los sustratos iniciales (Figura 2).⁹

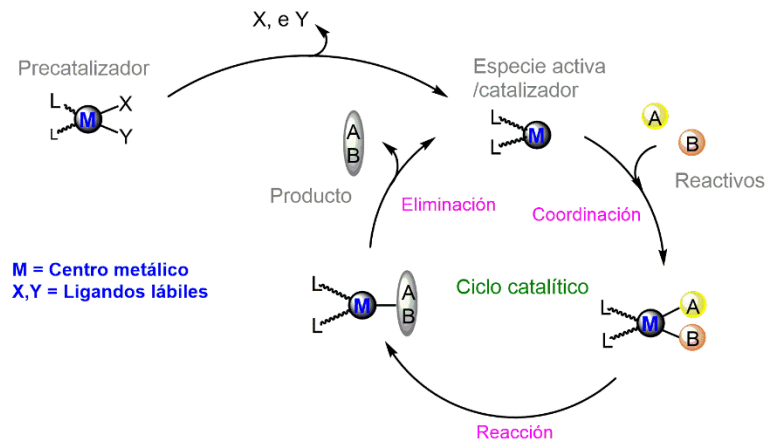


Figura 2. Esquema general de un ciclo catalítico.

Existen tres grandes tipos de catálisis bien diferenciados: homogénea, heterogénea, y enzimática (Figura 3). En general, las condiciones de reacción, la actividad, selectividad y la separación de los productos finales dependen en gran medida del tipo de catalizador que se utilice y del medio de reacción en el que se encuentren los sustratos.

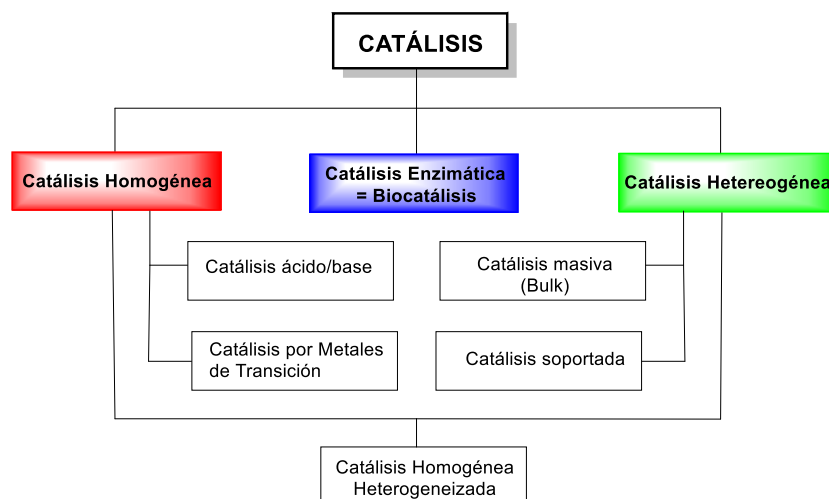


Figura 3. Tipos de catálisis.

En la catálisis homogénea, reactivos, disolvente y catalizador se encuentran en la misma fase (generalmente líquido o gas).⁷ En contraposición, en la catálisis heterogénea, el catalizador no se encuentra en la misma fase que los reactivos,¹⁰ y por último, la catálisis enzimática, como

su nombre indica, utiliza específicamente enzimas, naturales o artificiales, como catalizadores en condiciones de reacción muy suaves.¹¹ Cada tipo de catálisis asocia ventajas e inconvenientes y es preciso realizar un estudio de los parámetros de actividad/selectividad/reciclabilidad o rentabilidad para determinar el catalizador más adecuado para un determinado proceso.

Catálisis homogénea.

Los catalizadores homogéneos se utilizan ampliamente tanto en la industria farmacéutica como en química fina ya que, en ambos sectores, la selectividad a un solo producto es crucial.⁶ El ejemplo más antiguo de catalizador homogéneo es la catálisis ácida, de hecho, en el campo de la química orgánica encontramos muchísimos ejemplos de reacciones catalizadas por ácidos como las reacciones de hidrólisis o de transesterificación.¹² Por otra parte, entre los catalizadores homogéneos más importantes están los complejos de metales de transición, ya que éstos participan en procesos industriales tan importantes como la polimerización de Ziegler-Natta, el proceso Wacker de conversión de etileno a acetaldehído, algunos procesos de hidrogenación e hidroformilación o el proceso Monsanto, entre otros.^{13,14} Adicionalmente, el desarrollo de catalizadores para la versión asimétrica de procesos como hidrogenación, epoxidación o isomerización, entre otros, han permitido preparar productos de alto valor añadido (colorantes, aromas, fármacos, aditivos, etc.) en diferentes sectores industriales.

Una de las principales ventajas de los catalizadores homogéneos es que pueden presentar actividades y selectividades muy altas lo que en parte es debido a la ausencia de problemas de difusión ya que la reacción transcurre en una sola fase, y en general, en condiciones de reacción más suaves.⁹ El hecho de que todos los componentes se encuentren en la misma fase simplifica la monitorización de la reacción posibilitando, en muchas ocasiones, la realización de estudios cinéticos y mecanísticos que permiten la racionalización de las condiciones de reacción y optimizar el diseño de catalizadores organometálicos específicos. En realidad, el alto desarrollo experimentado por la química organometálica ha supuesto una revolución en la síntesis de moléculas orgánicas a escala industrial, en condiciones suaves y sin la necesidad de reactivos estequiométricos, grupos protectores o sustratos preactivados.¹⁵ El diseño de nuevos catalizadores más efectivos y sostenibles se encuentra directamente relacionado con el desarrollo de nuevos ligandos que confieran propiedades estéricas y electrónicas específicas al centro metálico. No obstante, los compuestos organometálicos de metales del final de la serie de transición presentan una baja abundancia relativa en la corteza terrestre lo que los convierte en metales preciosos con costes elevados para su aplicación industrial. De hecho, a día de hoy muchos grupos de investigación han focalizado su atención en

el desarrollo de catalizadores con metales más abundantes como: cobalto, manganeso o hierro.^{16,17,18}

El principal problema de la catálisis homogénea, y que limita su aplicación a escala industrial, es la separación de los productos de reacción del catalizador, así como el reciclado y reutilización del mismo. Otro gran inconveniente es la inestabilidad de algunos catalizadores homogéneos en bajos estados de oxidación que son inestables en atmósferas oxidantes y dificulta su manejo. Por otro lado, su baja solubilidad o estabilidad en los denominados disolventes verdes, junto con la descomposición o desactivación progresiva del catalizador, hace que la separación del catalizador del medio de reacción sea complicada, por lo que el diseño de catalizadores moleculares más estables y compatibles con una química más sostenible sigue siendo un reto importante en investigación Química.

Catálisis heterogénea.

Los catalizadores heterogéneos participan en la producción de muchos productos básicos de la industria química como la síntesis de amoníaco, catalizada por hierro, la hidrogenación de margarinas y otros compuestos insaturados, catalizada por níquel o paladio, o el craqueo de hidrocarburos¹⁹ pero también en procesos más innovadores como la conversión de CO₂^{20,21} y biomasa²² en productos de más valor añadido. La gran mayoría de catalizadores heterogéneos suelen ser sólidos metálicos, óxidos metálicos y materiales porosos, como algunos silicatos con bajo coste asociado, debido a su alta abundancia relativa en la tierra.

En este tipo de catálisis, la reacción transcurre en la interfase por lo que los procesos de fisisorción y quimisorción son de gran transcendencia.²³ Sin embargo, no toda la superficie del material heterogéneo suele ser activa, de hecho, la catálisis ocurre en los defectos del material que suelen ser los centros activos. Los procesos de desorción también juegan un papel fundamental en la catálisis liberando los productos de la reacción. Estos aspectos hacen que la principal ventaja que poseen estos catalizadores sea su simple separación del medio de reacción permitiendo su reutilización con facilidad.

En general, las características mencionadas los convierten en los catalizadores ideales para la industria debido a su bajo coste, fácil manejo y alta resistencia física y mecánica. En comparación con los catalizadores homogéneos, son más estables, asequibles y de fácil manipulación. Por otro lado, por lo general, son menos activos y selectivos²⁴ y como la superficie del catalizador heterogéneo se encuentra expuesta a procesos comunes de envenenamiento, el catalizador acaba desactivándose. Una alternativa muy eficaz, y que a priori solventa alguno de los inconvenientes que poseen la catálisis homogénea y heterogénea por separado (la baja

estabilidad y alto coste de los compuestos organometálicos y la baja actividad/selectividad de los materiales heterogéneos), es la heterogenización de catalizadores homogéneos en superficies sólidas. Esto último significa soportar especies moleculares (catalizadores organometálicos) en materiales heterogéneos (sólidos inorgánicos, materiales nanoporosos, materiales carbonosos, etc.) permitiendo el desarrollo de sistemas híbridos.²⁵ Por lo general, los catalizadores soportados suelen ser más estables ya que se minimizan procesos de degradación, como por ejemplo la degradación bimolecular,²⁶ o la oxidación de los compuestos organometálicos por el efecto aislante del soporte. Pero, sin duda, la gran ventaja que presentan estos catalizadores es la fácil separación del catalizador del medio de reacción, aunando la rapidez y selectividad de los catalizadores homogéneos con el fácil manejo de los materiales heterogéneos logrando procesos más eficaces y sostenibles con el medio ambiente.

Catálisis enzimática.

La catálisis enzimática o biocatálisis es el otro gran bloque de la catálisis que ha experimentado un amplio desarrollo en los últimos años en campos como la biotecnología y biología molecular. El uso de enzimas naturales como catalizadores hace que las condiciones de reacción sean muy suaves y sobretodo, respetuosas con el medio ambiente. Estas sustancias protéicas presentan actividades y selectividades muy altas, muchas veces varios ordenes de magnitud mayores a las alcanzadas con catalizadores homogéneos. Sin embargo, son susceptibles a pequeños cambios del medio de reacción, que conllevan la desnaturalización de su estructura tridimensional y la disminución de la actividad catalítica. Otro gran inconveniente de estos catalizadores es que suelen ser poco versátiles al poseer alta especificidad permitiendo la transformación de ciertos sustratos muy determinados. No obstante, la reciente investigación en bioingeniería ha permitido solventar en cierta medida alguno de estos inconvenientes, logrando la optimización de las enzimas existentes y su aplicación en reacciones biocatalíticas desconocidas en la naturaleza.^{9,27,28}

1.3. Diseño de catalizadores homogéneos.

El desarrollo continuo de catalizadores basados en metales de transición ha significado una contribución positiva en el establecimiento de protocolos químicos más sostenibles para el planeta. Entendiendo que el ligando posee la capacidad de influir en las propiedades intrínsecas del centro activo del catalizador, una estrategia efectiva en el diseño y optimización de catalizadores es la utilización de ligandos con estructuras fácilmente modulables que confieran al complejo las propiedades electrónicas y estéricas que se necesiten.²⁹

Un ejemplo reciente del gran desarrollo en la investigación de nuevos ligandos, del que se ha beneficiado la catálisis, son los ligandos carbeno N-heterocíclicos (NHCs) que han desempeñado un papel muy relevante en la química sostenible. De hecho, estos ligandos son fundamentales en dos reacciones catalíticas que han sido el foco de dos premios Nobel recientes en Química, las reacciones de metátesis de olefinas catalizadas por complejos rutenio, otorgado en 2005 a Chauvin, Grubbs y Schrock,³⁰ y las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por complejos de paladio, otorgado a Heck, Negishi y Suzuki en 2010.³¹

1.3.1 Ligandos carbeno N-heterocíclicos (NHC).

Los carbenos son compuestos orgánicos neutros que tienen un átomo de carbono divalente con seis electrones en su capa de valencia.³² Estas especies no cumplen la regla del octeto y son deficientes en electrones por lo que son especies peculiares que tradicionalmente se han considerado inestables y reactivas. A pesar de ello, en la actualidad se conocen numerosos complejos organometálicos con enlace *metal-carbeno*.^{33,34}

Estos compuestos pueden adoptar una geometría lineal (donde el átomo de carbono carbénico posee una hibridación sp y dos orbitales p degenerados con la misma energía) o una geometría angular (en la que el átomo carbénico tiene una hibridación sp^2 y un orbital p).³⁵ Por otro lado, la geometría angular puede tener dos estados de spin diferentes, estado triplete ó singlete. Los carbenos en estado triplete pueden comportarse como diradicales pudiendo estabilizarse por heteroátomos adyacentes como PR_2 y SiR_3 (σ dador y π aceptor), y adoptan una geometría casi lineal. Por otro lado, en el estado singlete los electrones pueden encontrarse apareados en un orbital (bien sea σ o p_π) o desapareados, con spines antiparalelos, en orbitales diferentes y se estabilizan cuando los átomos adyacentes son ricos en densidad electrónica (dadores π) como $-NR_2$, $-OR$, $-SR$ (Figura 4).^{36,37} Estos compuestos poseen un carácter ambifílico por lo que pueden actuar como base y ácido de Lewis dependiendo de la configuración electrónica del estado fundamental.^{38,39,40,41}

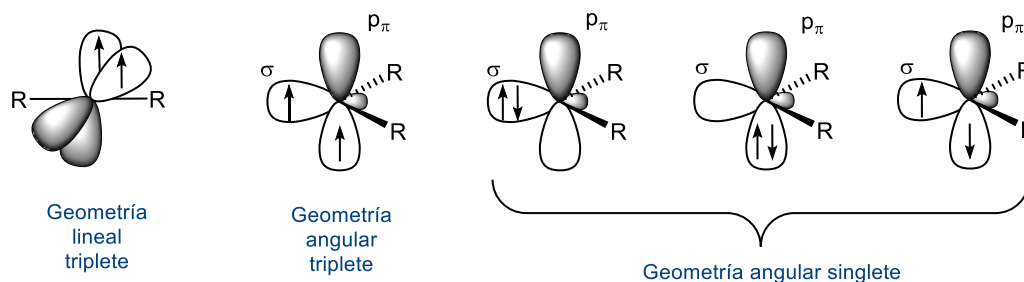


Figura 4. Geometría lineal y angular, en estado triplete y singlete, en especies carbeno.

Los compuestos organometálicos con ligandos carbeno se dividen en dos grandes grupos: carbenos de Schrock⁴² y carbenos de Fischer,⁴³ dependiendo de la naturaleza del enlace *metal-carbeno* y de su reactividad. Los carbenos de configuración electrónica angular en estado triplete poseen la energía y simetría adecuada para formar un enlace doble con los orbitales frontera del centro metálico. A este tipo carbenos se les denomina de Schrock y el átomo de carbono es nucleófilo ya que el orbital HOMO está localizado en él. Éstos se enlazan comúnmente con metales del comienzo de la primera serie de transición.⁴² Por otra parte, los carbenos angulares en estado fundamental singlete son llamados carbenos de Fisher y tiene carácter electrófilo (debido a una mayor contribución del orbital LUMO). Este tipo de compuestos forman un enlace con el metal de doble componente electrónica (σ y π). En este caso es importante la retrodonación π por parte del centro metálico al carbono carbénico, por lo que se suelen combinar con metales del final de las series de transición.

Los ligandos N-heterocíclicos o bis(amino)carbeno cíclicos (NHCs), también denominados carbenos de Arduengo, pertenecen a la familia de los carbenos de Fischer aunque la naturaleza del átomo de carbono no es electrófila. Los NHCs poseen al menos un átomo de nitrógeno con un par electrónico libre adyacente al carbono carbénico lo que estabiliza el orbital libre del carbeno haciendo de estos ligandos fuertes dadores σ y por lo tanto, con cierto carácter nucleófilo.⁴⁴ Los heteroátomos adyacentes del carbono carbénico ejercen un doble efecto electrónico: i) efecto inductivo $-I$ (permite que el orbital σ disminuya en energía facilitando la donación al centro metálico), y ii) efecto mesómero $+M$ (disminuye el carácter electrófilo de este tipo de carbenos). La suma de estos dos efectos se traduce en que el orden de enlace *metal-carbeno* se puede llegar a considerar sencillo y la retrodonación por parte del centro metálico al carbeno es prácticamente irrelevante, excepto en el caso de compuestos con metales del grupo 11 o en sistemas muy ricos en densidad electrónica.^{45,46,47} Estas características electrónicas tan particulares determinan que en lo que se refiere a su coordinación a metales de transición (M), sean en general dadores más fuertes que los fosfanos,^{48,49} dando lugar a complejos más robustos. Los complejos resultantes son más estables tanto térmicamente como frente a procesos de oxidación y, además poseen una mayor capacidad para promover procesos de activación de enlaces (como por ejemplo adición oxidante), debida a la mayor densidad electrónica que aportan al centro metálico.

En cuanto a sus propiedades estéricas, a diferencia de los fosfanos (cuyo perfil espacial es cónico), los NHCs poseen un perfil estérico anisotrópico con forma de abanico, donde los sustituyentes de los átomos unidos al átomo carbénico están más orientados hacia el metal. Esto implica que, para sustituyentes similares, los NHCs ejercen una mayor presión estérica

sobre el centro metálico, lo que es crucial para favorecer, por ejemplo, procesos de eliminación reductora que cierran muchos ciclos catalíticos. El requerimiento estérico de los ligandos NHC se ha estimado por porcentajes de volumen sepultado lo que se asimila con las medidas de ángulos de Tolman para ligandos fosfano (Figura 5).^{50,51,52,53} Recientemente, Cavallo ha diseñado una aplicación web para analizar el “*catalytic pocket*” de los complejos metálicos utilizando mapas topográficos estéricos como descriptores generales e imparciales adecuados para cada clase de catalizadores. Este modelo es de amplia aplicabilidad y el análisis comparativo de varias estructuras ofrece similitudes y diferencias entre ligandos sin relación alguna.⁵⁴

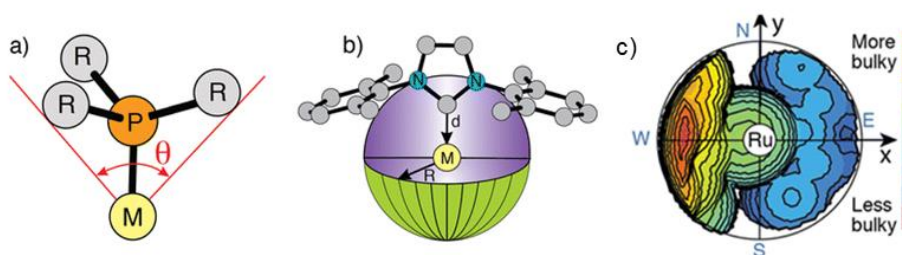


Figura 5. Comparación de la influencia estérica ejercida por los ligando NHC y los ligando fosfano. Representación de a) ángulo cónico de Tolman, b) porcentaje de volumen enterrado, y c) análisis de los bolsillos catalíticos con mapas topográficos como descriptores estéricos.⁵⁴

Los compuestos NHC se han estudiado en profundidad tanto en Química Orgánica e Inorgánica como desde el punto de vista teórico. Sus aplicaciones son tan numerosas y variadas, particularmente las de ligandos del tipo imidazol-2-ilideno,^{55,56,57} que han marcado, sin duda, un antes y un después en la química moderna.^{58,59} A día de hoy, existen multitud de carbenos N-heterocíclicos con características electrónicas y estéricas muy diferentes lo que les confiere propiedades particulares que han permitido preparar miles de complejos M–NHC, y lo que es más importante, muchos de ellos se han convertido en catalizadores de referencia para muchos procesos de gran importancia.⁶⁰ En esta gran familia de compuestos amino carbeno se engloban los derivados del 1,3-imidazol, pirazol, 1,2,4-triazol y 1,2,3-triazol, heteroaminocarbenos (como los 1,3-oxazo-2-ilideno), diaminocarbenos carbenos N-heterocíclicos aniónicos, carbenos con anillos de 6 o 7 miembros, e incluso diaminocarbeno acíclicos (Figura 6). En concreto, los carbenos N-heterocíclicos de 5 miembros, basados en los compuestos cíclicos imidazol-2-ilideno e imidazolidin-2-ilideno son, sin lugar a dudas, los más conocidos y los que han experimentado un mayor desarrollo desde que Arduengo y *col.* aislaron el primero, 1,3-adamantil-imidazol-2-ilideno en 1992.⁶¹ Comúnmente, se les conoce como los *carbenos clásicos de Arduengo*. Son compuestos con elevada estabilidad y con propiedades y estructuras muy versátiles para los que existen numerosos procedimientos de síntesis.

La alquilación de los átomos de nitrógeno con diferentes grupos funcionales en sus sustituyentes conduce a ligandos con características particulares que pueden dar lugar, por ejemplo, a hemilabilidad.⁶² Este fenómeno, que es de gran importancia en catálisis, se presenta en ligandos que poseen dos grupos funcionales con diferente capacidad coordinante de forma que uno de ellos forma un enlace fuerte con el centro metálico, M-carbeno, y el otro un enlace de carácter más lábil (normalmente heteroátomos). Los grupos que cumplen estos requisitos, como por ejemplo amino, sulfonato, carboxilato ó hidroxilo, pueden ejercer un papel relevante en el ciclo catalítico dada su capacidad para generar vacantes coordinativas o para estabilizar especies transitorias (Figura 7a).^{63,64,65} Por otro lado, las características de estos grupos funcionales pueden favorecer la solubilidad de los catalizadores en agua o en disolventes polares próticos^{66,67,68} y adicionalmente, en el contexto de esta Tesis Doctoral, estos grupos funcionales pueden ser centros de reacción para anclar compuestos moleculares a superficies sólidas y heterogeneizar los catalizadores moleculares.

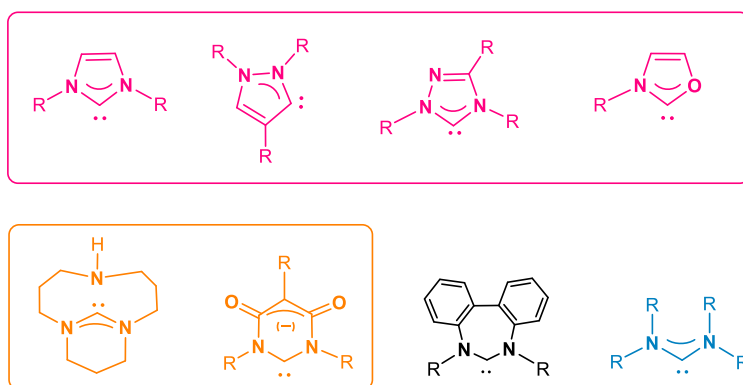


Figura 6. Diversos carbenos N-heterocíclicos (NHCs). Anillos de cinco miembros (1,3-imidazol-2-ilideno (Im), 1,2-pirazol-3-ilideno, 1,2,4-triazol-5-ilideno, 1,3-oxazol-2-ilideno), anillos de seis miembros (diaminocarbenos cíclicos, 1,5,9-triazabicyclo[7.3.1]tridecane-6-ilideno, N-heterocíclicos aniónicos, pyrimidine-4,6-dione-2-ilideno), anillos de siete miembros (dibenzo-1,3-diazepinas-6-ilideno) y diaminocarbenos acíclicos.

Además de los carbenos clásicos, **I** y **II**, la investigación recientemente se ha enfocado a ligandos del tipo imidazol-5-ilidenos, pirazolil-4-ilidenos, y 1,2,3-triazol-5-ilidenos (**III**, **IV** y **V**) (Figura 7b). A estos carbenos se les denomina carbenos mesoiónicos, MICs, debido a sus peculiaridades electrónicas, ya que son compuestos dipolares, con separación de cargas total o parcialmente deslocalizada que poseen una estabilización con más de una forma resonante (Figura 7b, $\mathbf{V} \leftrightarrow \mathbf{V}'$). Los carbenos de tipo (**V**) carbenos triazolilidenos, Triaz, han experimentado un gran desarrollo en los últimos años gracias a su aplicación en campos tan distintos como líquidos iónicos, química supramolecular u organocatálisis.^{69,70} Estudios recientes, tanto

experimentales como teóricos, sugieren que los MICs (imidazol-5-ilideno **III**, pirazol-4-ilidenos **IV** y 1,2,3-triazol-5-ilidenos **V**) son ligandos dadores incluso más fuertes que los ligandos NHCs clásicos (imidazol-2-ilidenos **I** y 1,2,4-triazol-5-ilidenos **II**), lo que conlleva interesantes perspectivas para sus aplicaciones.⁷¹ Esta hipótesis se ha contrastado, por ejemplo, por la vibración de tensión CO en carbonil-complejos de rutenio análogos que poseen ambos tipos de ligandos NHC. Los complejos con ligandos imidazol-2-ilideno (Im) muestran vibraciones C≡O en torno a 2039-2041 cm^{-1} , mientras que los que poseen ligandos 1,2,3-triazol-5-ilidenos (Triaz) alcanzan valores de 2016-2025 cm^{-1} (indicativo de un mayor carácter σ -electrodador).⁷² Por otro lado, se ha observado que, en general, los ligandos MICs poseen poca tendencia a la dimerización tipo Wanzlick lo que suele ser un proceso típico para muchos carbenos clásicos. Este hecho, denota una mayor estabilidad, e incluso, algunos pueden almacenarse en estado sólido a temperatura ambiente.^{72,73,74}

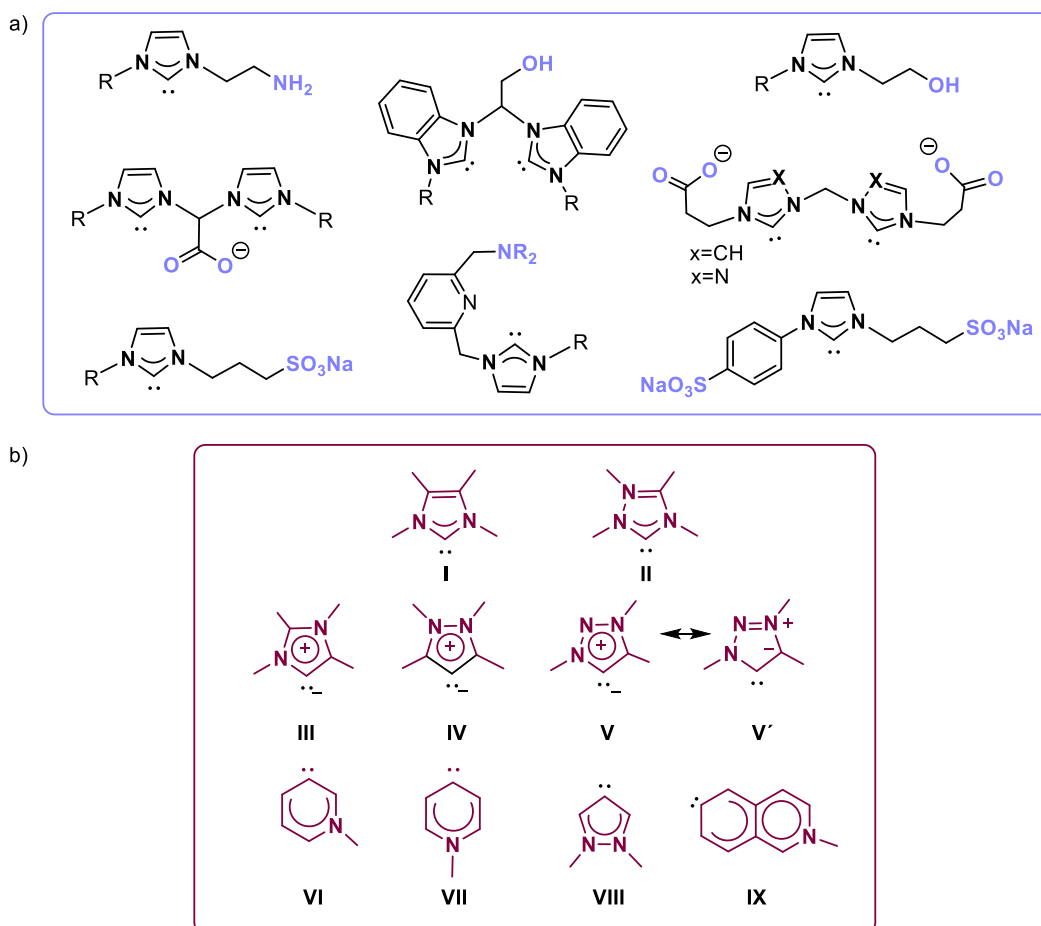


Figura 7. a) Algunos ejemplos de ligandos carbeno N-heterocíclicos con grupos funcionales hemilábiles. b) Clasificación de carbenos N-heterocíclicos según sus propiedades electrónicas: 1,3-imidazol-2-ilideno (**I**, Im), 1,2,4-triazol-5-ilideno (**II**) y MICs: imidazol-5-ilideno (**III**), pirazol-4-ilideno (**IV**) y 1,2,3-triazol-5-ilideno (**V** y **V'**, Triaz), rNHCs: piridileno (**VI** y **VII**), pirazolilideno (**VIII**) e isoquinolilideno (**IX**).

Por último, la representación de las diferentes formas canónicas de los carbenos mesoiónicos requiere la introducción de cargas formales adicionales; sin embargo, existen otro tipo de carbenos, llamados carbenos "remotos" (rNHCs) en los que el heteroátomo no se encuentra adyacente al carbono carbénico (por ejemplo, carbenos **VI**, **VII**, **VIII** y isoquinolideno, Figura 7) para lo que es posible escribir formas resonantes no cargadas para el ligando libre.⁷⁵

Desde que en 2010 Bertrand y *col.* lograra aislar y caracterizar cristalográficamente los primeros carbenos mesoiónicos por desprotonación de las sales de triazolío correspondientes (Figura 8a),⁷⁶ se han sintetizado una gran número de carbenos 1,2,3-triazol-5-ilidenos.^{77,78} La estrategia de síntesis es muy versátil y compatible con una gran variedad de sustratos, ya que el heterociclo triazol se puede sintetizar mediante la cicloadición dipolar [3 + 2] entre una azida y un alquino. Esta reacción recibe el nombre de cicloadición de Huisgen⁷⁹ ("reacción click") y permite la formación estereoselectiva del isómero 1,4-disustituido cuando se utilizan sales de cobre como catalizadores (Figura 8b).^{80,81,82} Por lo tanto, la fácil obtención de las sales de triazolío precursoras junto con sus propiedades electrónicas y su alta estabilidad, posicionan a los triazailidenos como excelentes ligandos para la estabilización de complejos en una variedad de estados de oxidación, así como para el diseño de nuevos catalizadores e incluso para la inmovilización de nanopartículas o catalizadores moleculares.^{74,78}

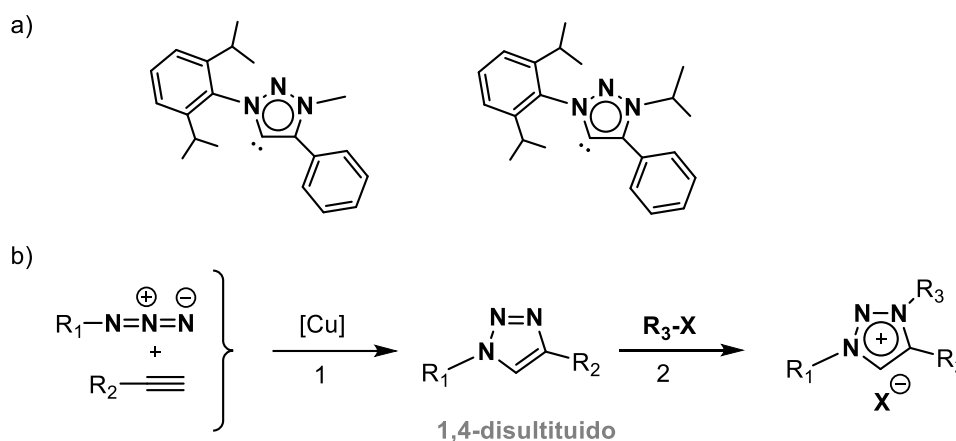


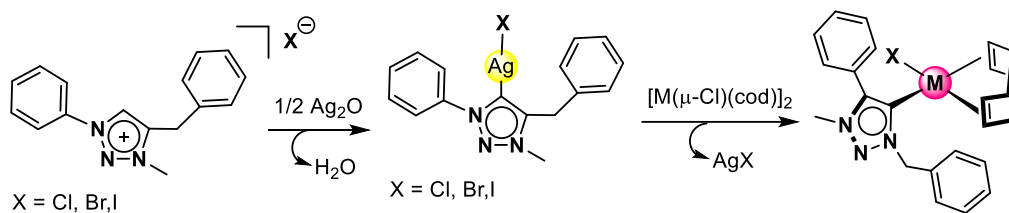
Figura 8. a) Primeros carbenos mesoiónicos, 1*H*-1,2,3-triazol-5-ilideno, caracterizados estructuralmente por Bertrand.⁷⁶ b) Método general de síntesis para las sales de 1,2,3-triazolío.

1.3.2. Síntesis de compuestos organometálicos M-NHC (NHC = Im, Triaz).

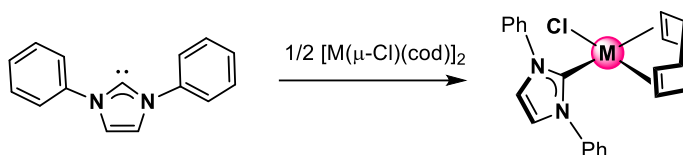
La síntesis de complejos organometálicos con enlace metal-carbeno N-heterocíclico (en adelante, M-NHC; NHC = Im, imidazol-2-ilideno, NHC = Triaz, 1,2,3-triazol-5-ilideno) se realiza en dos pasos. En primer lugar, la formación del carbeno y posteriormente, la coordinación de éste al centro metálico. El principal handicap que presenta este método de síntesis es la alta

inestabilidad, en general, de los carbenos libres. Los carbenos NHC, tanto de tipo Im = imidazol-2-ilideno como Triaz = 1,2,3-triazol-5-ilideno, tienden, con mucha generalidad, a la descomposición o a la dimerización en atmósferas oxidantes en el propio medio de reacción. No obstante, en las últimas décadas se han preparado familias de complejos organometálicos con ligandos NHCs muy diferentes⁸³ aplicando diversas rutas de síntesis que se pueden clasificar fundamentalmente en tres grandes grupos (Figura 9): *i*) reacciones de transmetalación, *ii*) aislamiento del carbeno libre, y *iii*) desprotonación *in situ* de sales de azolio.

i) Transmetalación



ii) Adición del carbeno libre



iii) Desprotonación in-situ con base interna

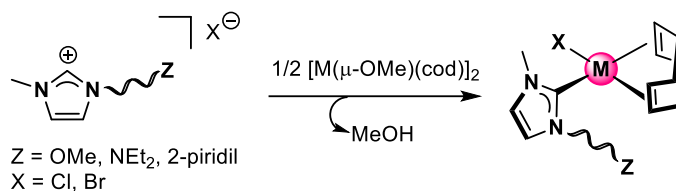


Figura 9. Estrategias para la síntesis de complejos organometálicos M-NHC (NHC = Im, Triaz; M = Rh, Ir)

La estrategia sintética para una reacción de transmetalación es la transferencia de un ligando NHC coordinado de un centro metálico a otro diferente. Como agentes transmetalantes se han utilizado compuestos de metales como Ni, Cu, Cr, Mo ó Ag, pero sin duda, los más utilizados son los de plata, Ag(I)-NHC, ya que su preparación es sencilla.^{45,84} El enlace *Ag-carbeno* es lábil y la transmetalación a otros metales se produce con facilidad por estar favorecida la precipitación de sales inorgánicas como AgCl, AgBr o AgI en el medio de reacción (Figura 9. *i*). La metodología más extendida implica la utilización de Ag₂O ya que éste actúa como base interna desprotonando la sal de azolio/triazolio sin necesidad de introducir otra base externa.^{85,86} Este procedimiento de síntesis ha permitido preparar una gran variedad de complejos de Pd, Ru, Ir y Rh con ligandos azolio (tanto imidazolio como triazolio).

Obviamente, cuando es posible aislar el carbeno libre mediante desprotonación directa con bases fuertes, KO^tBu o KHMDs , o incluso bases menos fuertes como carbonato, acetato o metóxido), los complejos organometálicos con enlace *metal-carbeno* se forman por un método más directo. El carbeno libre suele ser estable, particularmente con los ligandos Im , cuando los sustituyentes de los átomos de nitrógeno de la sal de azolio son voluminosos y ricos en electrones (debido a la estabilización por cesión de densidad electrónica el orbital p vacío del carbeno).⁵⁹ En algunos casos es posible conservarlos durante cierto tiempo pero, este método no es aplicable a sales de azolio con sustituyentes alquilo en los átomos de nitrógeno o con sustituyentes con protones ácidos susceptibles de desprotonación.^{87,88} La reacción de los carbenos libres aislados con diversos precursores metálicos, como por ejemplo $[\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ o $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$), ha dado lugar a una gran familia de compuestos organometálicos de metales de transición, en particular, de rodio e iridio (Figura 9. ii).^{89,90}

En el caso de sales de azolio con sustituyentes alquilo, o cuando el aislamiento del carbeno libre no es posible debido a su inestabilidad, se recurre a la desprotonación *in situ* en el medio de reacción en presencia del precursor organometálico. Una estrategia alternativa es utilizar precursores metálicos que contengan en su esfera de coordinación una base interna como alcoxo, metoxo, acetato, etc. que en condiciones de baja temperaturas y con disolventes anhidros desprotonan fácilmente a las sales de azolio lo que permite la formación *in situ* de los nuevos complejos metal-carbeno (Figura 9.iii).^{91,65}

1.4. Catálisis homogénea versus Catálisis heterogénea: Catálisis soportada.

La catálisis soportada se concibe como el puente entre la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea y pretende resolver tanto el hándicap de la imposibilidad de recuperación de los catalizadores homogéneos como los problemas de actividad y selectividad de los catalizadores heterogéneos. Adicionalmente, el soporte de especies moleculares o nanopartículas metálicas en nuevos materiales puede reforzar la actividad y selectividad del sistema catalítico y permitir unas condiciones de reacción más suaves.

En términos generales, la heterogenización de los catalizadores moleculares se puede abordar siguiendo dos estrategias diferentes. En la primera, el catalizador molecular se sintetiza independientemente y se soporta posteriormente en un determinado material lo que muchas veces implica la activación química del soporte para que pueda reaccionar con el compuesto molecular. Alternativamente, el catalizador organometálico se puede sintetizar *in-situ* sobre el soporte utilizando algún grupo funcional que posea el material en su superficie. Ambas rutas sintéticas han sido estudiadas ampliamente en los últimos años.^{92,93,94}

1.4.1. Catálisis soportada. Tipos de soporte.

El término de catálisis soportada engloba muchas aproximaciones diferentes relacionadas con la construcción de catalizadores híbridos. Obviamente, entre el catalizador y el soporte debe de existir una interacción que los mantenga unidos sin cambiar las propiedades del primero. Este aspecto es crucial porque, con bastante generalidad, la superficie sólida suele poseer grupos catalíticamente activos, o grupos que pueden interactuar no siempre de una forma beneficiosa con el catalizador. Por lo tanto, en la catálisis soportada hay varios aspectos que se deben tener en cuenta como son: *i)* la lixiviación del complejo molecular en los reciclados, *ii)* la actividad y selectividad, que se pueden reducir con la inmovilización del catalizador con respecto a las observadas con los catalizadores homogéneos, *iii)* la facilidad de separación del catalizador y su reciclado, *iv)* la obtención de los productos de reacción exentos de metal activo y otros contaminantes, *v)* la resistencia mecánica del soporte, o incluso *vi)* la *no inocencia* del propio soporte que puede influenciar positiva o negativamente la actividad catalítica.

El desarrollo de un catalizador híbrido que solventa todos estos inconvenientes no es nada trivial y representa un gran reto para la catálisis heterogénea actual. Además, el catalizador híbrido debe ser económico y de fácil manejo para su posible aplicación en la industria. En este sentido, la optimización del proceso Monsanto fue el primer referente en este aspecto puesto que la inmovilización del catalizador $[\text{RhI}_2\text{CO}_2]^-$ en una resina de intercambio iónico, supuso una gran mejora en la selectividad a ácido acético en la carbonilación de metanol y permitió su implantación a nivel industrial.^{92,95,96} A lo largo de los años se han investigado distintas metodologías para la inmovilización de catalizadores con estrategias de unión muy diferentes que van desde los primeros ejemplos publicados en 1923, en donde se soportaron complejos organometálicos en BaSO_4 o kieselguhr,^{97,98} hasta uniones muy robustas de catalizadores asimétricos en superficies nanoporosas como zeolitas,⁹⁹ MOFs,^{100,101} o, incluso, por intercalación en compuestos laminares.^{102,103}

En general, las estrategias para soportar catalizadores se pueden clasificar en cuatro grupos: *i)* atrapamiento del catalizador en una red polimérica, *ii)* soporte mediante enlace covalente, *iii)* soporte a través de par iónico, y *iv)* soporte mediante fuerzas de interacción débiles no covalentes. La diferencia entre ellas radica en el tipo de unión entre el metal o especie molecular y el soporte sólido (Figura 10). Dado que la fortaleza de unión en los diferentes enfoques es diferente, la elección de uno u otro dependerá en gran medida de las aplicaciones del sistema híbrido en cuestión.⁹⁵

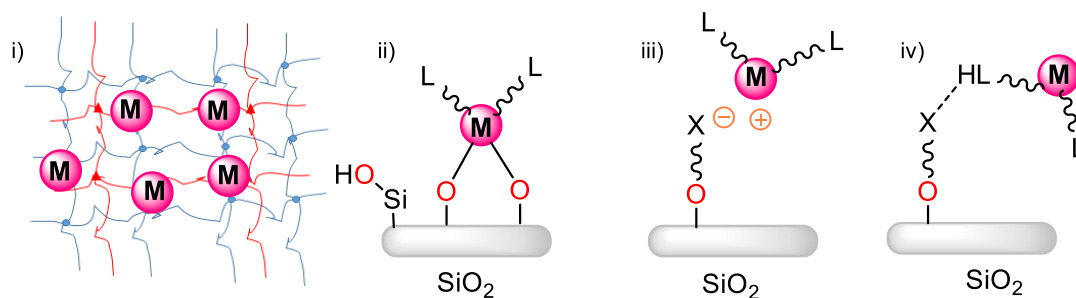


Figura 10. Inmovilización de catalizadores moleculares: i) atrapamiento en una red polimérica, ii) enlace covalente, iii) par iónico, iv) otras fuerzas de interacción débiles (por ejemplo: enlaces de hidrógeno).

Los catalizadores atrapados son fáciles de preparar ya que suelen ser compuestos moleculares muy estudiados que al ser soportados conservan sus propiedades. Sin embargo, esta metodología lleva asociados serios problemas de lixiviación de la especie activa lo que compromete su reciclabilidad. Por otro lado, el anclaje del catalizador a través de interacciones iónicas proporciona muy buenos resultados con catalizadores moleculares de naturaleza iónica, pero son muy susceptibles al cambio de contraanión. Hay que tener en cuenta que el soporte de catalizadores por enlaces de hidrógeno u otras interacciones débiles, requiere el diseño de ligandos que cumplan las condiciones específicas para generar ese tipo de interacciones, lo que implica la síntesis tanto de nuevos ligandos como de nuevos soportes. En este caso, la competencia de los sustratos con el medio de reacción se acentúa y la elección del disolvente no suele ser tarea fácil. Sin duda, el soporte covalente es una opción muy potente ya que, en principio, elimina la lixiviación del catalizador. Sin embargo, esta aproximación no es sencilla, al ser pocos los materiales capaces de generar enlaces covalentes con los catalizadores moleculares. El complejo se puede coordinar directamente al soporte mediante grupos funcionales presentes en los ligandos o, alternativamente se puede, funcionalizar el soporte para que estos grupos reaccionen con el centro metálico.¹⁰¹ Precisamente, el anclaje covalente de compuestos moleculares será el objeto central de estudio en esta Tesis Doctoral y es el que se va a introducir a continuación.

Catalizadores soportados en materiales poliméricos.

El poliestireno y derivados, o en general materiales plásticos, han llamado poderosamente la atención como soportes de catalizadores por su fácil obtención, bajo costo, versatilidad y disponibilidad.¹⁰⁴ Tanto es así que se han sintetizado catalizadores heterogéneos, basados en poliestireno fundamentalmente, como soporte de nanopartículas, o de complejos metálicos para procesos de hidroformilación, hidrogenación, hidrosililación, oligomerización, arilación de Heck, acoplamiento de Suzuki, aminación Hartwig-Buchwald, sustitución alílica,

metátesis, cicloadición o reacciones de tipo aldol y Mannich, entre otras.⁹³ Sin embargo, su aplicación industrial a veces es compleja por múltiples complicaciones incluida la degradación del material polimérico en reactores de lecho fijo, lo que está asociado a la baja resistencia mecánica propia del material.

Belechert y *col.* diseñaron el primer catalizador molecular de rutenio unido covalentemente a un derivado de poliestireno por medio de un ligando NHC. En este caso, el soporte contiene la sal 4-poliestireno-*co*-divinilbencenometiloximetil-1,3-dimesitil-4,5-tetrahidroimidazolio enlazada al material. La desprotonación del fragmento imidazolio y su posterior reacción con los catalizadores del tipo del de Grubbs, $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$, o de los del tipo Hoveyda-Grubbs, $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}i\text{Pr}))]$ (Figura 11), produce la heterogenización de ambos tipos de catalizador en poliestireno.¹⁰⁵ Ambos catalizadores heterogéneos son activos en RCM (*ring-closing metathesis*) y además, en reacciones de metátesis cruzadas de apertura de anillo, obteniendo valores de TON en torno a 20. A raíz de estos primeros catalizadores se ha evolucionado a la heterogenización de este tipo de catalizadores en infinidad de materiales, como por ejemplo poli(etilenglicol), poli(norborn-2-ene), poli(vinilstireno-*co*-divinilbenceno), poli(acrilamide-*co*-etilenglicol), poli(fluoroacrilato), poli(etileno)-amino-funcionalizado o poli(propileno), entre otras.¹⁰⁶

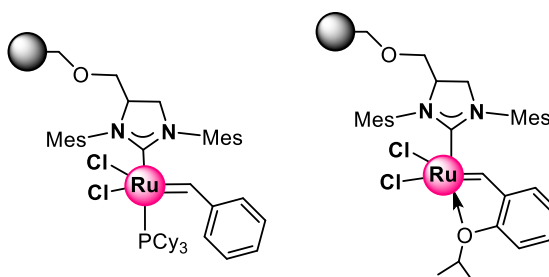


Figura 11. Inmovilización de los catalizadores tipo Grubbs y Hoveyda-Grubbs en poliestireno a través del ligando NHC.¹⁰⁵

Catalizadores soportados en óxido de silicio (silica) y en materiales nanoporosos.

Los óxidos de silicio (SiO_2) son compuestos inorgánicos de alta área superficial y porosidad que han sido ampliamente utilizados en procesos de separación y adsorción de moléculas como, por ejemplo, en cromatografía líquida (HPLC), biomedicina, tecnología de membranas e ingeniería molecular, electrónica o incluso óptica. Este tipo de materiales han sido utilizados industrialmente como soporte de catalizadores a través de diferentes tipos de enlace, incluido el enlace covalente.¹⁰⁷ La gran ventaja que posee este material radica en el perfecto control de la porosidad (meso, micro, macroporoso) utilizando el método de preparación

adecuado.¹⁰⁸ Las áreas específicas que se pueden alcanzar con este tipo de materiales pueden llegar hasta $800 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Las sílices muestran un comportamiento débilmente ácido, ya que están recubiertas por varias capas de agua fisisorbida, con un valor pK_a que puede variar entre 4 y 7. La estrategia más común para la coordinación covalente de compuestos organometálicos en este tipo de materiales es la funcionalización de los ligandos con grupos alcoxi-silano. Estos grupos son posteriormente hidrolizados y subsecuentemente, los enlaces Si-OH generados condensan con los grupos hidroxilo de la superficie, produciendo el anclaje del compuesto al material soporte mediante enlaces Si-O (Figura 12).¹⁰⁹

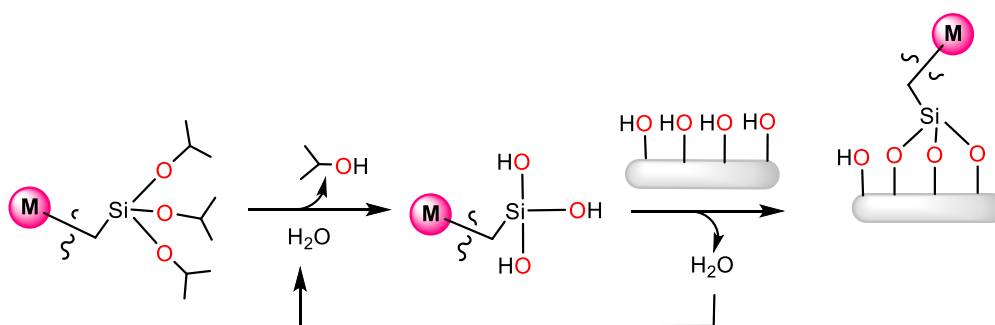


Figura 12. Inmovilización de un complejo organometálico funcionalizado con un grupo alcoxisilano en sílice.

Por otro lado, los materiales nanoestructurados como zeolitas o arcillas, con un tamaño y una topología de poro que a veces se construye y se controla a demanda, poseen mejores perspectivas de aplicabilidad en catálisis que las que tienen los materiales amorfos como tales como la sílice o la alúmina. A día de hoy, gracias a las nuevas metodologías de síntesis, existen muchos materiales de sílice nanoestructurados que han permitido el desarrollado de zeolitas mesoporosas con tamaño de poro bien definido (MCM-41 o SBA-15), zeolitas mesoporosas jerarquizadas (BetaH o ZSM-5-H), zeolitas de poro ultra largo (ITQ-33) y zeolitas con diferentes porosidades (ZSM-12, UN-87 ó ITQ-21) (Figura 13).^{10,110} Entre sus propiedades hay que destacar su elevada área y adsorción superficial y una alta estabilidad térmica e hidrotérmica. A pesar de que se ha conseguido sintetizar un gran número de zeolitas, la selección de una zeolita como el catalizador apropiado para una reacción en particular conlleva un complicado proceso de ensayo y error, de manera que la investigación actual versa sobre el diseño de la metodología de síntesis para preparar zeolitas con las cavidades y poros necesarios de acuerdo al patrón que se necesita para una reacción concreta. En este sentido, estos materiales mesoporosos tienen múltiples aplicaciones industriales con fines tan diferentes como el refinamiento del petróleo, la decoloración de líquidos y gases o el control de la contaminación. En el ámbito de la catálisis, el efecto de confinamiento es importante pudiendo facilitar la pre-activación de los reactivos.

Concretamente, el grupo del Prof. Avelino Corma ha preparado un abanico de zeolitas de distinta naturaleza en las que ha conseguido soportar catalizadores moleculares resultando en catalizadores híbridos con importantes aplicaciones.¹¹¹

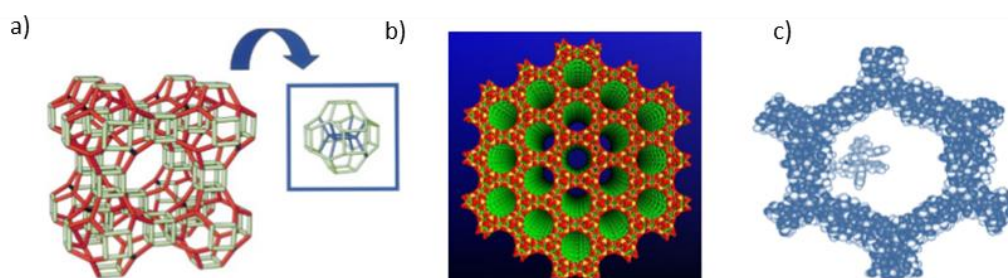


Figura 13. Cavidades interiores en las zeolitas: a) ITQ-24, b) ITQ-33, y c) MCM-81.

Un ejemplo muy interesante son los sistemas híbridos de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\text{Cl}]$ soportados en el óxido de silicio nanoporoso, SBA-15, desarrollados para la epoxidación asimétrica de alquenos no funcionalizados. El enlace con el soporte se realiza por enlace covalente con grupos sililimidazol que posteriormente, se alquilan con los sustituyentes clorometilo del ligando salen coordinado al manganeso (Figura 14). Estos catalizadores dan lugar a excelentes excesos enantioméricos (*e.e.* = 98–99 %) manteniendo la actividad y la enantioselectividad durante cuatro ciclos consecutivos sin observar lixiviación del complejo soportado y con un TON total notablemente mayor (490) que el del catalizador homogéneo (100).¹¹²

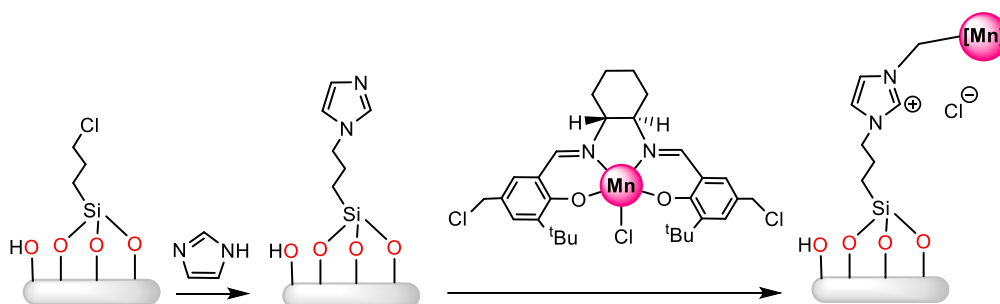


Figura 14. Soporte covalente del complejo asimétrico $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\text{Cl}]$ en SBA-15 previamente funcionalizado con grupos imidazol.¹¹²

Catalizadores soportados en materiales nanoestructurados de carbono.

El descubrimiento de las nuevas formas alotrópicas del carbono, fullereno (Kroto, 1985),¹¹³ nanotubos de carbono (Iijima, 1991)¹¹⁴ y grafeno (Geim y Novoselov, en 2004),¹¹⁵ ha impulsado el estudio de estos materiales carbonosos para el desarrollo de nuevos sistemas con aplicaciones tan diversas como células solares, electrodos o materiales biomédicos, entre otros. La expectación depositada en estos nuevos materiales se debe a sus interesantes propiedades

derivadas de su composición única de carbono que los hace muy ligeros, con alta resistencia mecánica, alta conductividad y con unas características electrónicas muy peculiares.^{116,117} Adicionalmente, los nanotubos de carbono y el grafeno, se alejan de los comportamientos clásicos descritos en física de materiales, pues presentan algunas propiedades cuánticas a causa de sus pequeñas dimensiones.¹¹⁸

El aislamiento del grafeno supuso un gran salto en el desarrollo de la ciencia de los materiales y sus descubridores, Geim y Novoselov, fueron galardonados con el premio Nobel de Física en 2010 por sus trabajos pioneros en este material bidimensional tan útil para la evolución de dispositivos electrónicos más eficientes y flexibles, como ordenadores y pantallas táctiles, así como paneles solares. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define el grafeno como una lámina individual de grafito con entidad propia en sus reacciones, sus relaciones estructurales o sus propiedades individuales. En este sentido el grafeno es un hidrocarburo aromático policíclico casi infinito de anillos de seis átomos de carbono, es decir, es un nanomaterial bidimensional, consistente en una sola capa de átomos de carbono. A pesar de ser tan fino y ligero, es el material más fuerte que se conoce en la naturaleza, con una resistencia 200 veces superior al acero estructural con el mismo espesor. Adicionalmente, es elástico y prácticamente transparente. (Figura 15).¹¹⁹

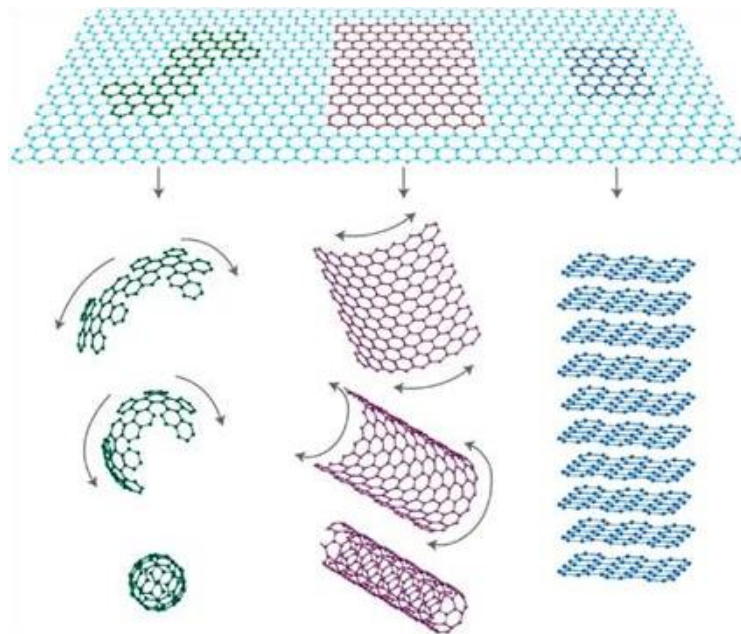


Figura 15. Lámina de grafeno, unidad elemental básica en 2D, se puede arquear en estructuras de cero-dimensionales (0D), como es el caso de los fullerenos (izquierda), se puede enrollar en estructuras 1D dando lugar a los nanotubos de carbono (centro) y, finalmente, se puede apilar sucesivamente dando lugar al grafito tridimensional (3D, derecha).

Por otro lado, los nanotubos de carbono poseen una estructura tubular pudiendo estar constituidos por una sola lámina enrollada de grafeno de 1 nm (diámetro de la estructura interna) de hasta 30 nm de longitud, SWCNTs “*single-walled carbon nanotubes*”, o por un cierto número de tubos concéntricos, que abarca desde solo dos nanotubos, hasta 100. Además, la distancia entre los tubos también puede ser distinta lo que da lugar a una amplia gama de MWCNTs “*multi-walled nanotubes*” diferentes.¹²⁰ La longitud y diámetro de los nanotubos MWCNT difiere mucho en comparación con los SWCNT por lo que sus propiedades son también muy diferentes.

En definitiva, nanotubos de carbono o grafeno, poseen una estructura intrínseca formada por anillos hexagonales con enlaces C-C con hibridación sp^2 lo que les confiere algunas propiedades semejantes. Son muy ligeros, y a la vez muy resistentes, con elasticidad y resistencia a la torsión. Como referencia, el diámetro de la estructura tubular que presentan los nanotubos de carbono es de varios órdenes de magnitud inferior a la de un cabello humano, pero sorprendentemente, su tensión de rotura es 20 veces mayor que la del acero mientras que en el caso del grafeno es 200 veces mayor. Además, estos materiales tienen una gran estabilidad química, son impermeables a todos los gases y pueden resistir radiación ionizante sin modificar su estructura. Sin duda, la característica más llamativa son sus propiedades electrónicas. Cuando la estructura gráfica es perfecta, se alcanzan conductividades 1000 veces superiores a las del cobre, debido a que los electrones se deslocalizan a lo largo de toda la capa con una conducción de tipo balístico (sin dispersión y sin efecto de Joule). De hecho, se pueden encontrar materiales con carácter metálico y semiconductor, en función de las imperfecciones presentes en la lámina.¹²¹ Esta diferencia se hace más notoria en los nanotubos de carbono pues las propiedades eléctricas dependen del arrollamiento de la lámina en el espacio. Así, existen nanotubos en los que la disposición de los hexágonos es paralela al eje del nanotubo y pueden ser de dos tipos: *sillón (armchair)*, si la disposición de los hexágonos es apilada, o *zigzag*. También existe otro tipo de nanotubos en los que los hexágonos tienen un cierto ángulo con respecto al eje central del tubo como consecuencia del arrollamiento de carácter helicoidal que les confiere quiralidad. A diferencia de los nanotubos *sillón* o *zigzag*, que suelen ser conductores o semiconductores, la conformación helicoidal dificulta la movilidad electrónica y la mayoría de ellos no presenta conductividad apreciable (Figura 16).^{122,123} La presencia de defectos en las láminas de ambos materiales, en forma de poros, modula las características propias de los materiales lo que los convierte, muchas veces, en materiales inéditos. Adicionalmente, los defectos pueden albergar diferentes grupos funcionales que modifican sus propiedades y les confieren utilidad en

aplicaciones tan dispares como en ciencia de los materiales, luminiscencia, bactericidas o sistemas biocompatibles.

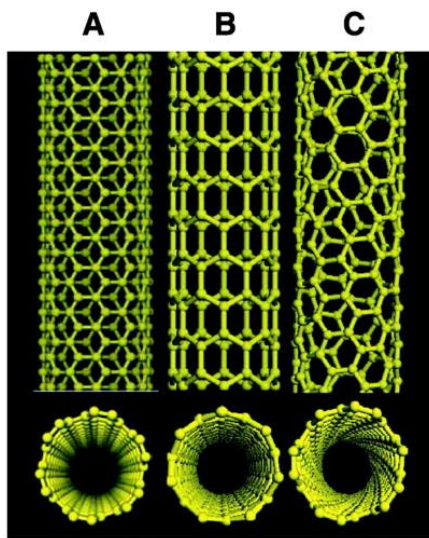


Figura 16. Representación de las distintas conformaciones que pueden adoptar los SWCNTs: a) *armchair*, b) *zig-zag*, y c) *quiral*.

El control de la porosidad y los defectos de estas formas alotrópicas de carbono es clave a la hora de diseñar catalizadores híbridos mediante el soporte de catalizadores homogéneos. Los sistemas híbridos resultantes pueden tener gran resistencia mecánica y química que evite la degradación en el medio de reacción, aportando ventajas que los catalizadores homogéneos no poseen. Además, las propiedades conductoras de los propios soportes, así como los grupos funcionales en la superficie los materiales pueden ejercer un efecto beneficioso en la actividad catalítica.

Tanto el grafeno como los nanotubos de carbono se han utilizado como carbocatalizadores^{124,125} aunque las aplicaciones son muy limitada (reacciones de alquilación-acilación de Friedel-Crafts,¹²⁶ oxidación-reducción¹²⁷ o cicloadición¹²⁸), pero por lo general, se consideran sistemas inertes con buenas características para el soporte de nanopartículas metálicas u óxidos metálicos, e incluso el anclaje de complejos organometálicos. Todo ello ha contribuido al diseño de nuevos catalizadores híbridos con importantes ventajas derivadas de las propias características de los soportes, como la resistencia a medios oxidantes y/o corrosivos, lo que produce, en principio, un aumento de la estabilidad de los catalizadores facilitando su manejo y su posible recuperación.^{129,130}

Los estudios de funcionalización de las formas alotrópicas de carbono son muy numerosos y diversos debido a sus muchas aplicaciones, sin embargo, en esta Memoria nos

vamos a centrar en la heterogenización de catalizadores moleculares. Existen dos metodologías sintéticas completamente diferentes, enfoque descendente y enfoque ascendente, también denominadas de arriba hacia abajo (del inglés, *top-down*) y de abajo hacia arriba (del inglés, *bottom-up*) (Figura 17). La metodología *top-down* implica la obtención del grafeno a partir del grafito bien sea por escisión mecánica, o por oxidación y posterior exfoliación del óxido de grafito intermedio. La posterior funcionalización con la especie catalíticamente activa la lugar al el catalizador híbrido basado en grafeno.¹³⁰ Por el contrario, el método *bottom-up* implica sintetizar el grafeno a partir de un precursor adecuado y posteriormente funcionalizarlo con las especies catalíticamente activas.

Hay diferentes formas de preparar o aislar monocapas de grafeno, aunque el método más popular es, con diferencia, la deposición química de vapor (CVD). Este método permite producir grafeno de calidad relativamente alta y potencialmente a gran escala. El método CVD se realiza en dos pasos, la pirólisis de un material para formar carbono y la formación de la estructura de carbono del grafeno utilizando los átomos de carbono disociados. La preparación de grafeno de buena calidad por CVD requiere observar estrictamente las pautas establecidas en lo referente a los volúmenes de gas, la presión, la temperatura y el tiempo de reacción por lo que es necesario equipamiento muy específico.¹³¹

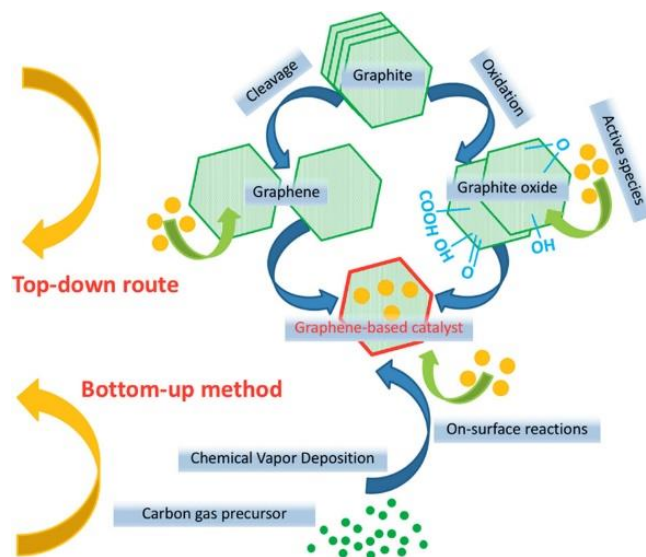


Figura 17. Estrategias sintéticas para la preparación de catalizadores híbridos basados en grafeno.¹³⁰

La funcionalización de las láminas de grafeno puede ser covalente o no covalente. La *funcionalización no covalente* engloba a estrategias basadas en enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals ó apilamientos π - π (π - π stacking), entre otros (Figura 18). En concreto, los apilamientos π - π han sido muy estudiados en el caso de hidrocarburos policíclicos condensados

ya que se generan apilamientos π - π entre los materiales nanoestructurados de carbono y las moléculas orgánicas. La principal ventaja que posee este método de funcionalización es que tanto el soporte como el compuesto molecular mantienen su propia entidad, y por lo tanto, sus propiedades no se modifican.^{132,133} En general, aunque este tipo de interacciones no covalentes son lo suficientemente robustas para algunas aplicaciones, como por ejemplo en el diseño de nanocomposites^{134,135} o para reacciones catalíticas concretas, en otros casos suelen ser susceptibles a cambios bruscos de las condiciones de reacción como: pH, temperatura, concentración etc. que pueden inducir la lixiviación del catalizador.¹³⁶

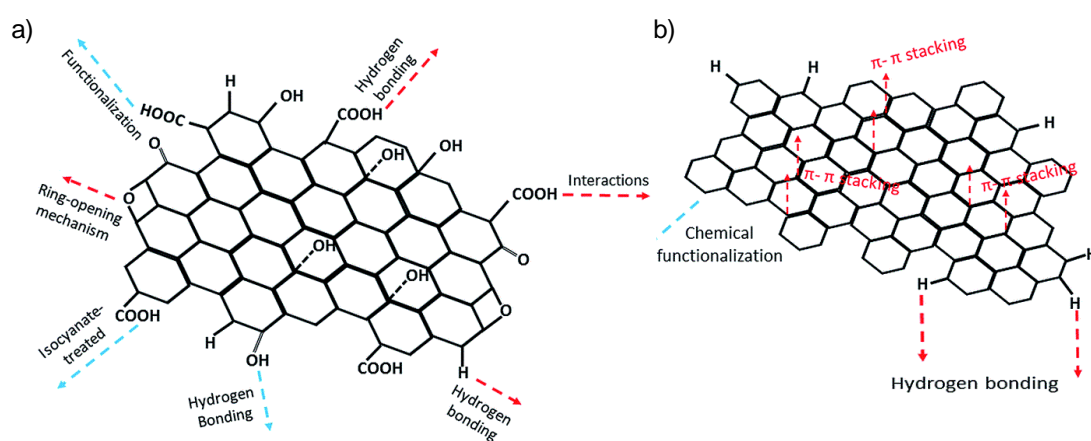


Figura 18. Interacciones no covalentes en la superficie de: a) un óxido de grafeno, y b) grafeno.

Por lo contrario, la *funcionalización covalente* está basada en de enlaces covalentes entre el soporte y el compuesto molecular. Dado que la estructura de estos materiales está formada únicamente por enlaces C-C con hibridación sp^2 , estos materiales se caracterizan por una gran inercia química que requiere de tratamientos previos para introducir grupos funcionales reactivos que permitan su derivatización a conveniencia. Generalmente, estos tratamientos suelen ser agresivos y llevan implícita la ruptura de la estructura de panel de abeja y las propiedades tan particulares asociadas a la misma. Por ejemplo, uno de los tratamientos previos más habituales es la oxidación química que permite introducir diferentes grupos funcionales oxigenados como hidroxilo, epoxi, ceto, carboxílico, anhídrido, etc. Estos procesos de funcionalización tan agresivos llevan asociados, generalmente, la formación de defectos estructurales en la superficie de la lámina que pueden ocasionar efectos tanto beneficiosos como perjudiciales desde el punto de vista de catálisis.

1.4.2. Funcionalización covalente de nanotubos de carbono oxidados y óxidos de grafeno.

La oxidación química es una estrategia ampliamente empleada para obtener óxido de grafeno. El grafito se trata con agentes muy oxidantes a pH muy ácidos lo que resulta en la

destrucción parcial de la estructura grafitica y la introducción de defectos en forma de grupos oxigenados. Al modificarse la estructura interna del material las interacciones π - π entre las capas del propio grafito se debilitan y las láminas que conforman el nuevo material, óxido de grafito, se separan mucho, en comparación con el grafito de partida facilitando su exfoliación (a través de técnicas como ultrasonidos o agitación mecánica) para producir un material de unas pocas capas que se denomina óxido de grafeno (**GO**). La superficie de este nuevo material, **GO**, está decorada por grupos funcionales oxigenados que son de gran utilidad para una posterior derivatización o, alternativamente, este óxido de grafeno puede ser reducido química o térmicamente a **rGO**, óxido de grafeno reducido. La reducción térmica implica la eliminación gradual de grupos oxigenados que es función de la temperatura y, por lo tanto, este proceso también conlleva, la recuperación parcial de la estructura sp^2 característica del grafeno. Este tratamiento es muy versátil y puede dar lugar a distintos materiales grafénicos, **TRGO**, óxidos de grafeno térmicamente reducido (Figura 19).¹³⁷

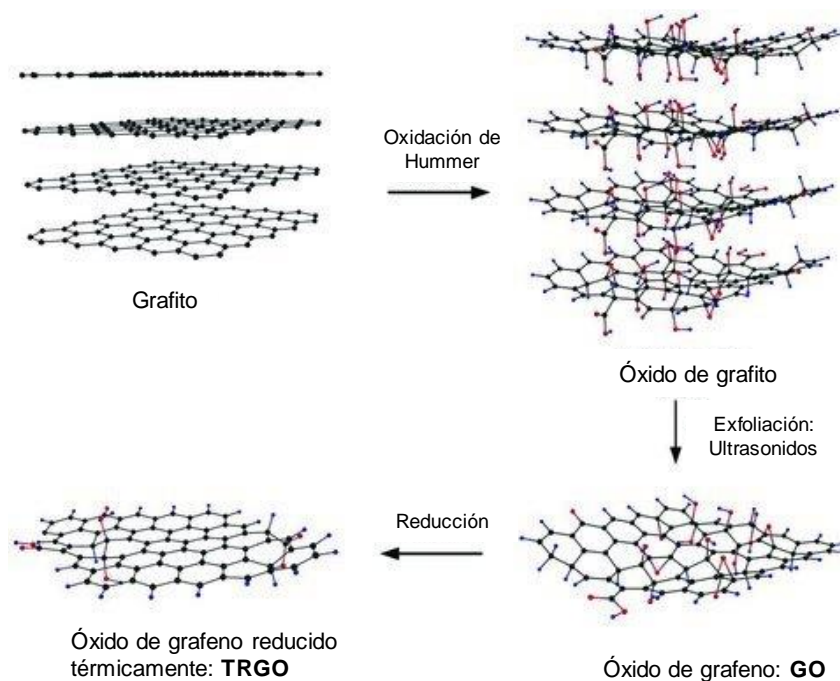


Figura 19. Síntesis de óxido de grafeno (**GO**) y óxido de grafeno térmicamente reducido (**TRGO**).

Por otra parte, los nanotubos de carbono se obtienen impurificados con otros compuestos de carbono, como nanopartículas de grafito, polvo amorfo de carbono, fullerenos, y distintos metales empleados como catalizadores en la síntesis. Existen varios métodos de purificación, como purificación magnética, microfiltración, procesos electroquímicos y tratamientos térmicos en atmósferas oxidantes o inertes, pero el método más utilizado, por ser el más sencillo, es el tratamiento de oxidación combinando ácidos fuertes (ácido nítrico/ácido

sulfúrico) con ácidos débiles que permite disolver metales y partículas de carbono amorfas. Paralelamente, con este tratamiento también se modifica la estructura de los extremos del nanotubo, concretamente las aristas, y se obtienen fundamentalmente, materiales con muchos grupos oxigenados, que mantienen la estructura tubular.^{138,139,140}

Los nanotubos y grafenos oxidados ofrecen muchas alternativas para anclar covalentemente complejos organometálicos en su superficie debido a presencia de una gran variedad de grupos funcionales: ácidos carboxílicos, cetonas, epóxidos, anhídridos, alcoholes etc. En la Figura 20 se muestran algunas de las muchas aproximaciones de funcionalización conocidas. Por ejemplo, los ácidos carboxílicos pueden experimentar reacciones clásicas de esterificación¹⁴¹ y amidación,¹⁴² por tratamiento previo con cloruro de tionilo,^{143,144} lo que permite introducir un amplio abanico de sustratos (ligandos) compatibles. Los grupos hidroxilo también se pueden derivatizar de forma sencilla por reacción con silanos, dada la fortaleza del enlace de oxígeno-silicio, lo que permite inmovilizar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos.^{145,146} Nuestro grupo de investigación ha trabajado tanto en la funcionalización de los ácidos carboxílicos^{147,148} como en la de grupos hidroxilo¹⁴⁹ de nanotubos de carbono y óxidos de grafeno. Otro grupo funcional potencialmente interesante son los epóxidos puesto que son reactivos por ataque nucleófilo.

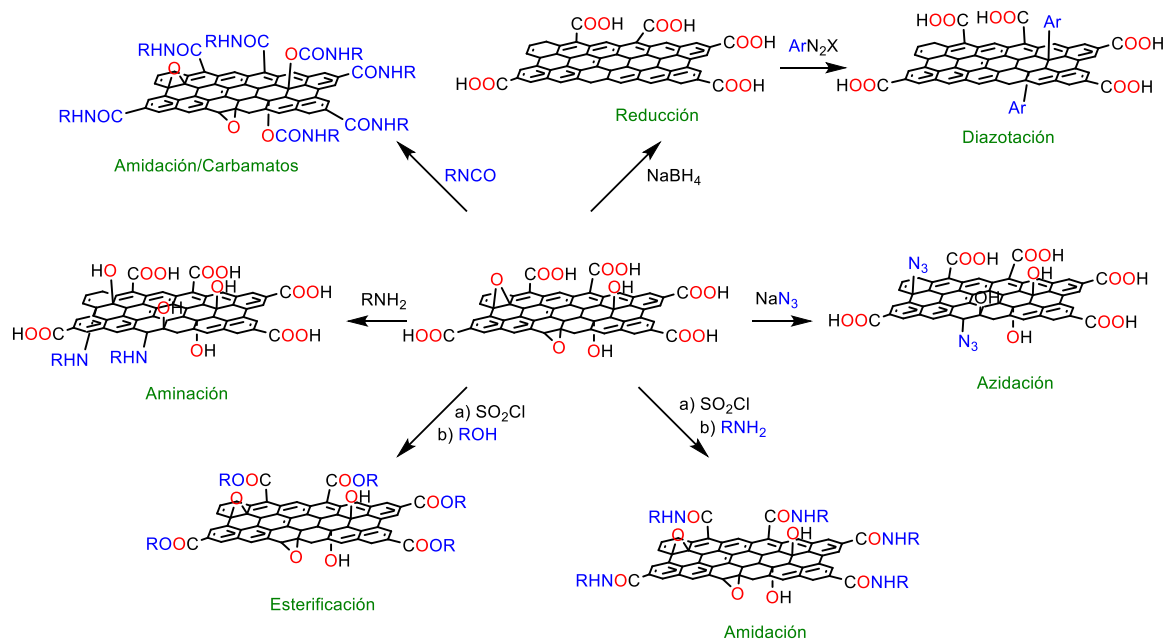


Figura 20. Diferentes estrategias de funcionalización covalente de óxido de grafeno.

1.4.3. Funcionalización covalente de nanotubos de carbono y grafeno.

La funcionalización covalente de nanotubos de carbono y grafenos reducidos se basa en la riqueza de estos materiales en electrones por lo que pueden comportarse como nucleófilos y

reaccionar con electrófilos fuertes.¹⁵⁰ Así por ejemplo, las superficies gráficas reaccionan con F_2 lo que permite introducir átomos de flúor en la superficie. También, pueden reaccionar con otro tipo de electrófilos en reacciones tipo SN_2 como sales de diazonio que resultan en la formación de nuevos enlaces C-C (esta reacción, dependiendo de las condiciones en las que se efectuó puede transcurrir vía radicalaria). La adición de diferentes azidas, como IN_3 (obtenida *in situ* por reacción de cloruro de iodo con azida de sodio) ó alquil/aril-azidas, produce o la azidación del material, o la formación de nitrenos, dependiendo de las condiciones de reacción. La reacción de azidación ha sido muy utilizada ya que, posteriormente, el material puede ser derivatizado por reacción con alquinos (*click chemistry*).

Otro tipo de reacciones, aunque de índole diferente, son las reacciones de cicloadición entre los dobles enlaces de la superficie aromática de los materiales con dienófilos, como por ejemplo, reacciones de Diels-Alder o cicloadición 1,3-dipolar de Prato (Figura 21).¹⁵¹

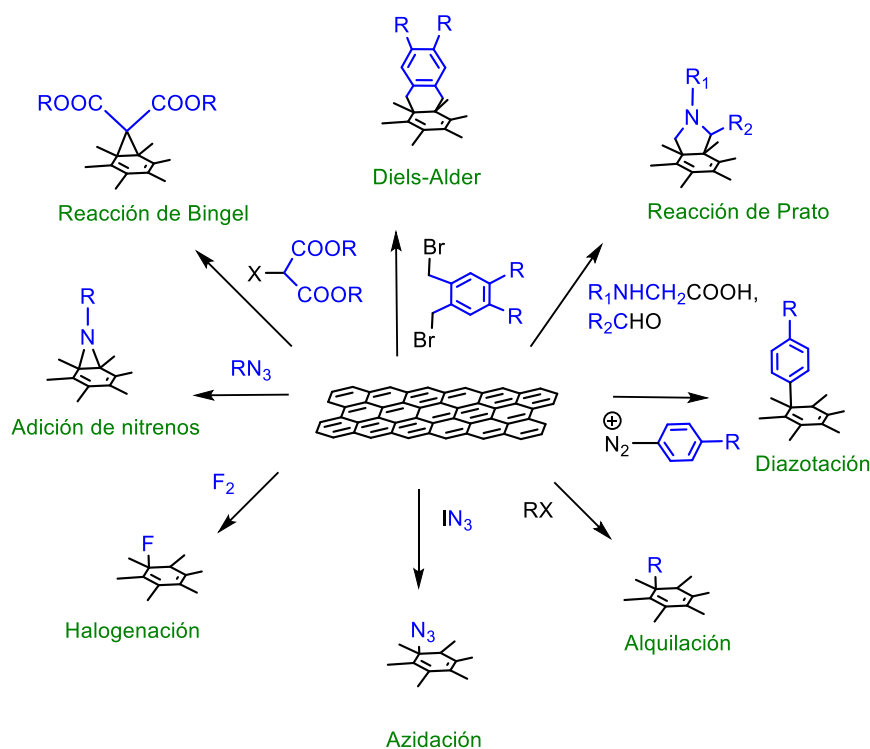


Figura 21. Estrategias de funcionalización de nanotubos de carbono y grafeno.¹⁵¹

1.5. Aplicaciones: Impacto de catalizadores homogéneos y heterogéneos basados en M-NHC (NHC = Im, Triaz) en catálisis.

Una de las ventajas de los compuestos M-NHC es su alta estabilidad y la facilidad con la que se puede influir en las propiedades del centro metálico a través de las propiedades estéricas y electrónicas de los ligandos NHC. Así, este tipo de compuestos se han aplicado en la síntesis de MOFs, de polímeros organometálicos, de materiales fotoactivos, de compuestos con

propiedades anticancerígenas o en la activación de pequeñas moléculas.^{152,153,154,155} No obstante, la aplicación más extendida de los compuestos M-NHC es su utilización como catalizadores homogéneos para un gran rango de transformaciones orgánicas.

1.5.1. Catalizadores homogéneos basados en complejos M-NHC (NHC = Im, Triaz).

La catálisis homogénea se ha beneficiado del gran desarrollo experimentado en la síntesis de complejos organometálicos con ligandos carbeno N-heterocíclicos en las últimas décadas. Desde los primeros trabajos de Herrmann y Nolan,^{156,157} se han descrito numerosos ejemplos del gran impacto de estos catalizadores en campos tan diversos como hidrogenación,¹⁵⁸ polimerización,¹⁵⁹ transferencia de hidrógeno,^{64,65} hidroaminación,¹⁶⁰ acoplamiento C-C,¹⁶¹ activación de CO₂,¹⁶² reacciones de metátesis,^{163,164,165} etc. por lo que ocupan un lugar muy destacado en la catálisis homogénea basada en metales de transición (Figura 22).

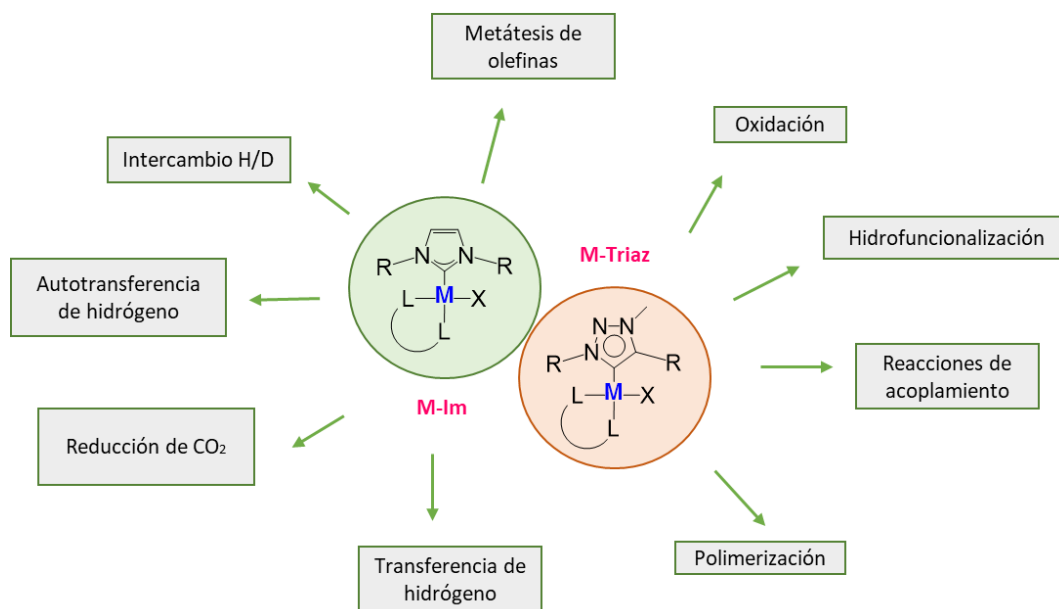


Figura 22. Reacciones catalizadas por complejos organometálicos M-NHC (NHC = Im, Triaz).

Un ejemplo clásico muy ilustrativo de la influencia de estos ligandos en catálisis es el desarrollo de catalizadores de metátesis de olefinas. Los grupos de investigación de Grubbs y Hoveyda han puesto a punto una amplia gama de catalizadores de rutenio de 2ª y 3ª generación basados en ligandos NHC. El catalizador de primera generación es un compuesto de rutenio con dos ligandos triciclohexilfosfina voluminosos, [RuCl₂(PCy₃)₂(=CHPh)]. El cambio de una fosfina por el ligando IMes (1,3-bis-(mesitil)-imidazol-2-ilideno) que ejerce una mayor influencia *trans* supuso una importante mejora en la actividad catalítica, así como en su estabilidad tanto térmica como en atmósferas oxidantes.¹⁶⁶

En los últimos años el estudio de complejos organometálicos con ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno con aplicaciones en catálisis ha crecido considerablemente. De hecho, existen numerosos ejemplos de catalizadores muy activos en reacciones de acoplamiento *carbono-carbono* o en reacciones de hidrogenación/deshidrogenación,¹⁶⁷ o en procesos de autotransferencia de hidrógeno,¹⁶⁸ como los catalizadores de Ir(I) e Ir(III) con ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno desarrollados por Albrecht y *col.* Concretamente, los complejos de Ir(III) son muy activos en la deshidrogenación oxidativa de alcoholes, mientras que los relacionados de iridio(I) son catalizadores muy potentes en transferencia de hidrógeno (Figura 23).

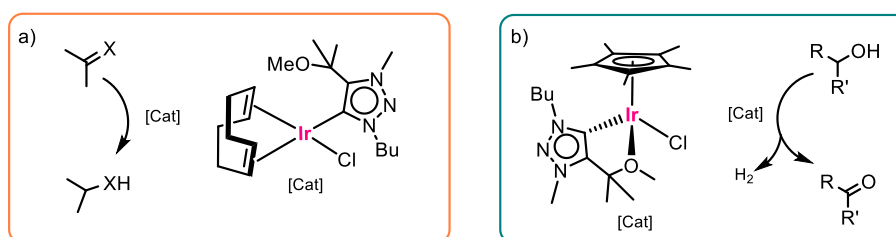


Figura 23. Catalizadores Ir-Triaz activos en: a) transferencia de hidrógeno, y b) deshidrogenación oxidativa de alcoholes.¹⁶⁸

1.5.2. Catalizadores heterogéneos basados en M-NHC (NHC = Im, Triaz) soportados sobre materiales nanoestructurados de carbono.

El interés científico en el desarrollo de catalizadores híbridos basados en materiales grafénicos y nanotubos de carbono ha crecido exponencialmente en los últimos años.^{130,169} Actualmente, se han soportado con éxito tanto nanopartículas como complejos organometálicos e incluso, estos catalizadores híbridos se han implementado en reacciones electrocatalíticas lo que está estrechamente relacionado con procesos tan importantes hoy en día como la conversión de energía, celdas solares o la producción de hidrógeno (Figura 24).^{169,170,171} La suma de todos estos factores hace que este sea un campo de investigación actual en continuo desarrollo.

Una de las estrategias más estudiadas en el diseño de catalizadores heterogéneos basados en nanoestructuras de carbono, por su sencillez, es el soporte de nanopartículas metálicas mediante técnicas de dispersión o de inmovilización. Se han conseguido resultados excelentes en reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por nanopartículas de Pd (NP-Pd) soportadas en materiales grafénicos.^{172,173} En este caso, las NP-Pd interactúan con los grupos oxigenados del material evitando la agregación de las mismas y sobre todo, la lixiviación de las especies activas (Figura 24). Este catalizador híbrido es incluso más activo que el análogo homogéneo ya que muestra un TOF de 108.000 h⁻¹.¹⁷⁴ Otros ejemplos reseñables son las buenas actividades y

selectividades obtenidas con NP-Fe soportadas en materiales grafénicos en la hidrogenación de compuestos insaturados,¹⁷⁵ o con NP-Rh soportadas en nanotubos de carbono en hidroformilación de etileno.¹⁷⁶

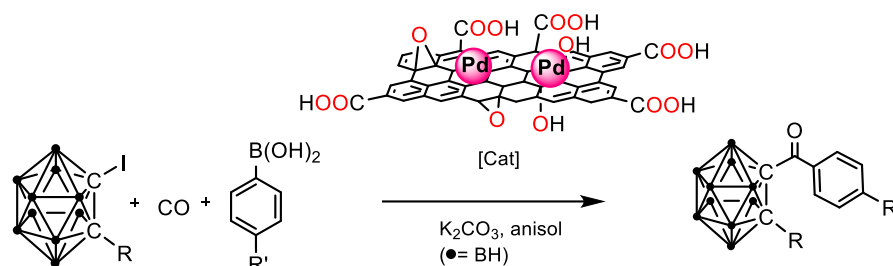


Figura 24. Acoplamiento cruzado de iodo-alkil-carboranos con ácidos borónicos catalizada por NP-Pd soportadas en óxido de grafeno.¹⁷⁴

Los grupos de Peris y Mata^{177,178} han inmovilizado diversos catalizadores moleculares de Rh/Ir/Ru-NHC en materiales grafénicos a través interacciones π - π . Estos materiales híbridos son muy activos en diversas reacciones, como por ejemplo, la oxidación de alcoholes a ácidos carboxílicos en medio acuoso (Figura 25) y mantienen su actividad hasta 10 ciclos de reacción sin apreciar diferencias significativas de actividad en los reciclados, e incluso en el caso del catalizador híbrido de Ru-NHC-pireno se mejora la actividad mostrada por el catalizador molecular.¹⁷⁹

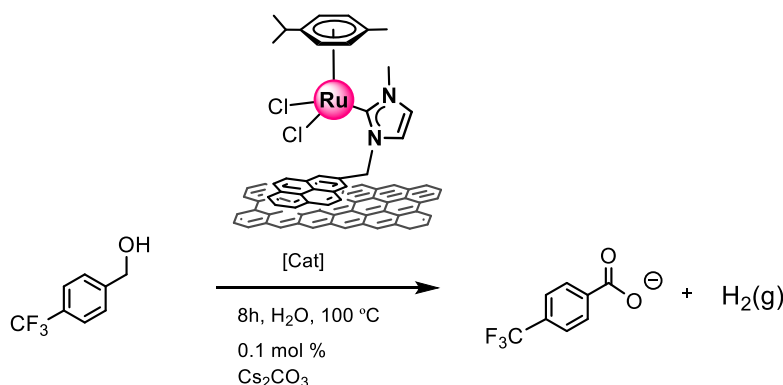


Figura 25. Catalizador de Ru-NHC-pireno inmovilizado en grafeno activo en la síntesis de ácidos carboxílicos a partir de alcoholes.¹⁷⁹

El número de catalizadores soportados en materiales grafénicos o nanotubos de carbono crece día a día encontrando aplicaciones tan dispares como reacciones de metátesis de cierre de anillo de olefinas, hidroformilación de olefinas ó hidrogenación de olefinas.^{180,181} Los catalizadores soportados con enlaces covalentes son menos numerosos y entre ellos destacan los catalizadores de paladio e iridio soportados en materiales grafénicos a través de enlaces

covalentes C-C (arilo-pared carbonada) generados por diazotación y que son activos en reacciones de Heck de acoplamiento C-C¹⁸² (Figura 26) e hidroaminación,¹⁸³ respectivamente.

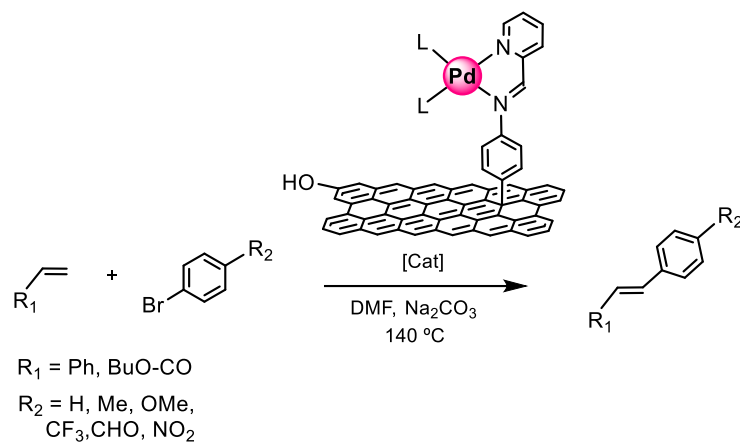


Figura 26. Reacción de Heck catalizada por un complejo organometálico de paladio soportado en TRGO-2000.¹⁸²

Recientemente nuestro grupo de investigación ha soportado complejos de Ir(I)-NHC a nanotubos de carbono funcionalizados y materiales de óxido de grafeno a través de enlaces covalentes de tipo éster, acetilo o carbonato desarrollando catalizadores robustos, activos y reciclables en reacciones de transferencia de hidrógeno a sustratos insaturados (Figura 28).^{147,148,149}

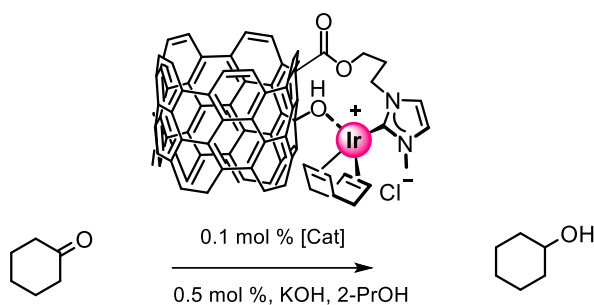


Figura 28. Catalizadores híbridos NHC-Ir(I)-cod soportados en nanotubos de carbono activos en transferencia de hidrógeno.¹⁴⁷

1.6. Bibliografía.

- (1) Informe de la Comisión Mundial sobre Medio Ambiente y el Desarrollo: Nuestro Futuro Común, Informe Brundtland ONU, **1987**.
http://ecominga.uqam.ca/pdf/bibliographie/guide_lecture_1/cmmad-informe-comision-brundtland-sobre-medio-ambiente-desarrollo.pdf
- (2) Anastas, P. T.; Warner, J. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press: Oxford, 1998, 160.
- (3) a) Calvo-Flores, F. G. Parámetros para el Análisis de las Reacciones en Química Sostenible. *An. Quím.* **2009**, *105*, 42–49. b) Trost, B. M. The Atom Economy-A Search for Synthetic Efficiency. *Science* **1991**, *254*, 1471–1477.
- (4) Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; Williamson, T. Catalysis as a Foundational Pillar of Green Chemistry. *Appl. Catal. A*, **2001**, *221*, 3–13.
- (5) Transformar Nuestro Mundo: La Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible.
<https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>
- (6) Lanzafame, P.; Perathoner, S.; Centi, G.; Gross, S.; Hensen, E. J. M. Grand Challenges for Catalysis in the Science and Technology Roadmap on Catalysis for Europe: Moving Ahead for a Sustainable Future. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 5182–5194.
- (7) Ullmann F. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- (8) Beller, M.; Bolm, C. *Transition Metals for Organic Synthesis: Building Blocks and Fine Chemicals*; 2nd ed., Beller, M.; Bolm, C. (Eds.) Wiley-VCH: Verlag, 2004.
- (9) Oro L. A.; Sola E. *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, CYTED: Zaragoza, 2000.
- (10) Corma, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373–2419.
- (11) Schramm, V. L. Introduction: Principles of Enzymatic Catalysis. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3029–3030.
- (12) Bell, R. P. *The Proton in Chemistry*. Springer: New York, 1973.
- (13) a) Porcheddu, A.; Colacino, E.; De Luca, L.; Delogu, F. Metal-Mediated and Metal-Catalyzed Reactions Under Mechanochemical Conditions. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 15, 8344–8394. b) Binder, C. R.; Van Der Voet, E.; Rosselot, K.S. Implementing the Results of Material Flow Analysis. *J. Ind. Ecol.* **2009**, *13*, 643–649. c) Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Rasch, M. Otto Roelen. Pioneer in Industrial Homogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2144–2163.
- (14) Van Leeuwen P. W. N. M; Chadwick, J. C. *Homogeneous Catalysts: Activity-Stability-Deactivation*. Wiley-VCH: Verlag, 2011.
- (15) Jiang, T.; Zhang, H.; Ding, Y.; Zou, S.; Chang, R.; Huang, H. Transition-Metal-Catalyzed Reactions Involving Reductive Elimination between Dative Ligands and Covalent Ligands. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1487–1516.
- (16) Bornschein, C.; Werkmeister, S.; Wendt, B.; Jiao, H.; Alberico, E.; Baumann, W.; Junge, H.; Junge, K.; Beller, M. Mild and Selective Hydrogenation of Aromatic and Aliphatic (Di)Nitriles with a Well-Defined Iron Pincer Complex. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4111.

- (17) Elangovan, S.; Neumann, J.; Sortais, J. B.; Junge, K.; Darcel, C.; Beller, M. Efficient and Selective N-Alkylation of Amines with Alcohols Catalysed by Manganese Pincer Complexes. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12641.
- (18) Bala, M.; Verma, P. K.; Sharma, U.; Kumar, N.; Singh, B. Iron Phthalocyanine as An Efficient and Versatile Catalyst for N-alkylation of Heterocyclic Amines with Alcohols: One-pot Synthesis of 2-substituted Benzimidazoles, Benzothiazoles and Benzoxazoles. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1687–1693.
- (19) Bowker, M. *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*. 1st ed., Oxford: Oxford University Press, 1998.
- (20) Abdurashed, A.; Jalil, A. A.; Gambo, Y.; Ibrahim, M.; Hambali, H. U.; Shahul Hamid, M. Y. A Review on Catalyst Development for Dry Reforming of Methane to Syngas: Recent Advances. *Renew. Sus. Energ. Rev.* **2019**, *1*, 175–193.
- (21) Nizio, M.; Albarazi, A.; Cavadias, S.; Amouroux, J.; Galvez, M. E.; Da Costa, P. Hybrid Plasma-Catalytic Methanation of CO₂ at Low Temperature over Ceria Zirconia Supported Ni Catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *27*, 11584–11592.
- (22) Wang, H.; Zhu, C.; Li, D.; Liu, Q.; Tan, J.; Wang, C.; Cai, C.; Ma, L. Recent Advances in Catalytic Conversion of Biomass to 5-Hydroxymethylfurfural and 2, 5-Dimethylfuran. *Renew. Sus. Energ. Rev.* **2019**, *1*, 227–247.
- (23) Suárez, L. M. C. *Introducción a la Catálisis Heterogénea*. Universidad de Bogota, 2002.
- (24) Brady, P. A.; Sanders, J. K. M. Selection Approaches to Catalytic Systems. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 327–336.
- (25) a) Wang, W.; Cui, L.; Sun, P.; Shi, L.; Yue, C.; Li, F. Reusable N-Heterocyclic Carbene Complex Catalysts and Beyond: A Perspective on Recycling Strategies. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9843–9929. b) *Chiral Catalyst Immobilization and Recycling*; Vos, D. E.; Vankelecom, I. F. J.; Jacobs, P. A. (Ed.). Wiley-VCH: Verlag, 2000.
- (26) a) Fei, H.; Dong, J.; Chen, D.; Hu, T.; Duan, X.; Shakir, I.; Huang, Y.; Duan, X. Single Atom Electrocatalysts Supported on Graphene or Graphene-like Carbons. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 5207–175. b) Rodríguez-Reinoso, F. The Role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis. *Carbon* **1998**, *36*, 159–175.
- (27) Hughes, G.; Lewis, J. C. Introduction: Biocatalysis in Industry. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 1–3.
- (28) Sheldon, R. A.; Woodley, J. M. Role of Biocatalysis in Sustainable Chemistry. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 801–838.
- (29) Crabtree, R.; Peris-Fajarnés, E. *Química Organometálica de los Metales de Transición*. Universitat Jaume I. Servei de Comunicació i Publicacions: Valencia, 1997.
- (30) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746–1787.
- (31) Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. Palladium Complexes of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Cross-Coupling Reactions - A Synthetic Chemist's Perspective. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813.
- (32) Herrmann, W. A. N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- (33) Conejero, S. Carbenos Estables con Estructura Electrónica de Tipo Singlete: Una Nueva y Excepcional Familia de Ligandos. *An. Quím.* **2009**, *105*, 25–32.

- (34) Castarlenas, R. Carbenos y Metales de Transición: el Tándem Ideal para el Diseño de Catalizadores Eficaces. *Rev. Real Academia de Ciencias. Zaragoza*. **2011**, *66*, 7–29.
- (35) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbaï, F. P.; Bertrand, G. Stable Carbenes. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- (36) Igau A.; Grutzmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. Analogous α,α' -Bis-Carbenoid Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable λ^3 -Phosphinocarbene– λ^5 -Phosphaacetylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6464.
- (37) Arduengo, A. J.; R. L. Harlow R. L.; Kline, M. A. Stable Crystalline Carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2801–2801.
- (38) Harrison, J. F. Electronic Structure of Carbenes. I. Methylene, Fluoromethylene, and Difluoromethylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4112–4119.
- (39) Schrock, R. R. High Oxidation State Multiple Metal–Carbon Bonds. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145–147.
- (40) Tomoika, H. Polyhaloporphyrins: Unusual Ligands for Metals and Metal-Catalyzed Oxidations. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 315–312.
- (41) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Olivan, M. Osmium–Carbon Double Bonds. Formation and Reactions. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 795–840.
- (42) Schorck, R. R. Alkylcarbene Complex of Tantalum by Intramolecular α -hydrogen abstraction. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796–6797.
- (43) Fisher, E.O; Maasbol, A. On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex. *A. Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580–581.
- (44) Nolan, S. P. *N-Heterocyclic Carbenes*. Wiley-VCH: Verlag, 2014.
- (45) Hu, X.; Tang, Y.; Gantzel, P.; Meyer, K. Silver Complexes of a Novel Tripodal N-Heterocyclic Carbene Ligand: Evidence for Significant Metal–Carbene π -Interaction. *Organometallics* **2003**, *22*, 612–614.
- (46) Hu, X.; Castro-Rodriguez, I.; Olsen, K.; Meyer, K. Group 11 Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbene Ligands: Nature of the Metal–Carbene Bond. *Organometallics* **2004**, *23*, 755–764.
- (47) Vyboishchikov, S. F.; Frenking, C. N-Heterocyclic Carbene, Silylene, and Germylene Complexes of MCl (M = Cu, Ag, Au). A Theoretical Study. *Organometallics* **1998**, *4*, 1458–1468.
- (48) Díez-González, S.; Nolan, S. P. Stereoelectronic Parameters Associated with N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands: A Quest for Understanding. *Coordination Chemistry Reviews*. **2007**, *215*, 874–883.
- (49) Kamer P. C. J.; Van Leeuwen, P. W. N. M. Phosphorus(III) *Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*. John Wiley & Sons: Chichester: UK, 2012.
- (50) a) Tolman, C. A. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348. b) Ferguson, G.; Roberts, P. J.; Alyea, E. C.; Khan, M. Cone Angle and Ligand Profile Calculations for Bulky Phosphine Ligands. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2965–2967.
- (51) Nelson, D. J.; Nolan, S. P. Quantifying and Understanding the Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbenes. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723–6753.

- (52) Cavallo, L.; Cazin, C. S. J. *N-Heterocyclic Carbenes: An Introductory Overview*. Cazin, C. S. J. (Ed.), Springer: Netherlands, 2010, 1–22.
- (53) a) Poater, A.; Cosenza, B.; Correa, A.; Giudice, S.; Ragone, F.; Scarano, V.; Cavallo, L. SambVca: A Web Application for the Calculation of the Buried Volume of N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 1759–1766. b) Clavier, H.; Correa, A.; Cavallo, L.; Escudero-Adán, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. [Pd(NHC)(allyl)Cl] Complexes: Synthesis and Determination of the NHC Percent Buried Volume (%Vbur) Steric Parameter. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1767–1773.
- (54) Falivene, L.; Credendino, R.; Poater, A.; Petta, A.; Serra, L.; Oliva, R.; Scarano, V.; Cavallo, L. SambVca 2. A Web Tool for Analyzing Catalytic Pockets with Topographic Steric Maps. *Organometallics* **2016**, 35, 2286–2293.
- (55) Nelson, D. J. Accessible Syntheses of Late Transition Metal (Pre)Catalysts Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 2012–2027.
- (56) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. An Overview of N-Heterocyclic Carbenes. *Nature*. **2014**, 10, 485–496.
- (57) Martin, D.; Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. A Brief Survey of Our Contribution to Stable Carbene Chemistry. *Organometallics* **2011**, 30, 5304–5313.
- (58) Fortman, G. C.; Nolan, S. P. N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands and Palladium in Homogeneous Cross-Coupling Catalysis: A Perfect Union. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5151–5169.
- (59) Peris, E. Smart N-Heterocyclic Carbene Ligands in Catalysis. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 9988–10031.
- (60) Nolan, S. P. The Development and Catalytic Uses of N-Heterocyclic Carbene Gold Complexes. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 91–100.
- (61) Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. A Stable Carbene-Alane Adduct. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9724–9725.
- (62) Jeffrey, J. C.; Rauchfuss, T. B. Metal Complexes of Hemilabile Ligands. Reactivity and Structure of Dichlorobis(o-(diphenylphosphino)anisole)ruthenium(II). *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2658–2666.
- (63) Jiménez, M. V.; Fernández-Tornos, J.; González-Lainez, M.; Sánchez-Page, B.; Modrego, F. J.; Oro, L. A.; Pérez-Torrente, J. J. Mechanistic Studies on the N-Alkylation of Amines with Alcohols Catalysed by Iridium(I) Complexes with Functionalised N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 2381–2393.
- (64) Jiménez, M. V.; Fernández-Tornos, J.; Pérez-Torrente, J. J.; Modrego, F. J.; Winterle, S.; Cunchillos, C.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Iridium(I) Complexes with Hemilabile N-Heterocyclic Carbenes: Efficient and Versatile Transfer Hydrogenation Catalysts. *Organometallics* **2011**, 30, 5493–5508.
- (65) Jiménez, M. V.; Fernández-Tornos, J.; Pérez-Torrente, J. J.; Modrego, F. J.; García-Orduña, P.; Oro, L. A. Mechanistic Insights into Transfer Hydrogenation Catalysis by [Ir(cod)(NHC)₂]⁺ Complexes with Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Organometallics* **2015**, 34, 926–940.
- (66) Puerta-Oteo, R.; Jiménez, M. V.; Lahoz, F. J.; Modrego, F. J.; Passarelli, V.; Pérez-Torrente, J. J. Zwitterionic Rhodium and Iridium Complexes Based on a Carboxylate Bridge-Functionalized Bis-N-Heterocyclic Carbene Ligand: Synthesis, Structure, Dynamic Behavior, and Reactivity. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 5526–5543.

- (67) Puerta-Oteo, R.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J. Molecular Water Oxidation Catalysis by Zwitterionic Carboxylate Bridge-Functionalized Bis-NHC Iridium Complexes. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 1437–1450.
- (68) Puerta-Oteo, R. *Functionalized Bis (N-Heterocyclic Carbene) Metal Complexes Synthesis, Reactivity and Catalytic Applications*. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 2017.
- (69) Aizpurua, J. M.; Fratila, R. M.; Monasterio, Z.; Pérez-Esnaola, N.; Andreieff, E.; Irastorza, A.; Sagartzazu-Aizpurua, M. Triazolium Cations: From the “Click” Pool to Multipurpose Applications. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 474–480.
- (70) Schulze, B.; Schubert, U. S. Beyond Click Chemistry-Supramolecular Interactions of 1,2,3-Triazoles. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2522–2571.
- (71) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. Beyond Conventional N-Heterocyclic Carbenes: Abnormal, Remote, and Other Classes of NHC Ligands with Reduced Heteroatom Stabilization. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445–3478.
- (72) Bouffard, J.; Keitz, B. K.; Tonner, R.; Guisado-Barrios, G.; Frenking, G.; Grubbs, R. H.; Bertrand, G. Synthesis of Highly Stable 1,3-Diaryl-1H-1,2,3-triazol-5-ylidenes and Their Applications in Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis. *Organometallics* **2011**, *30*, 2617–2627.
- (73) Bernhammer, J. C.; Frison, G.; Huynh, H. V. Electronic Structure Trends in N-Heterocyclic Carbenes (NHCs) with Varying Number of Nitrogen Atoms and NHC-Transition-Metal Bond Properties. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12892–12905.
- (74) a) Guisado-Barrios, G.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. 1H-1,2,3-Triazol-5-ylidenes: Readily Available Mesoionic Carbenes. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 3236–3244. b) Albrecht, M. Normal and Abnormal N-Heterocyclic Carbene Ligands: Similarities and Differences of Mesoionic C–Donor Complexes. *Adv. Organomet. Chem.* **2014**, *62*, 111–158.
- (75) a) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. Beyond Conventional N-Heterocyclic Carbenes: Abnormal, Remote, and Other Classes of NHC Ligands with Reduced Heteroatom Stabilization. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445–3478. b) Raubenheimer, H. G.; Cronje, S. One-N, six-membered heterocyclic carbene complexes and the remote heteroatom concept. *Dalton Trans.* **2008**, 1265–1272.
- (76) Guisado-Barrios, G.; Bouffard, J.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. Crystalline 1H-1,2,3-Triazol-5-ylidenes: New Stable Mesoionic Carbenes (MICs). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759–4762.
- (77) Crabtree, R. H. Abnormal, Mesoionic and Remote N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755–766.
- (78) Vivancos, Á.; Segarra, C.; Albrecht, M. Mesoionic and Related Less Heteroatom-Stabilized N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Catalysis, and Other Applications. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9493–9586.
- (79) Huisgen, R. Kinetics and Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 633–645.
- (80) Meldal, M.; Tornøe, C. W. Cu-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952–3015.
- (81) Bock, V. D.; Hiemstra, H.; Van Maarseveen, J. H. Cu(I)-Catalyzed Alkyne-Azide “Click” Cycloadditions from a Mechanistic and Synthetic Perspective. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *1*, 51–68.

- (82) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- (83) Praetorius, J. M.; Crudden, C. M. N-Heterocyclic Carbene Complexes of Rhodium: Structure, Stability and Reactivity. *Dalton Trans.* **2008**, 4079–4094.
- (84) Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. Facile Synthesis of Silver(I)-Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents. *Organometallics* **1998**, *17*, 972–975.
- (85) Lee, C. S.; Pal, S.; Yang W. S.; Hwang, W. S.; Lin, I. J. B. Bis-chelate Tetracarbene Palladium(II) Complex as an Efficient and Recyclable Catalyst Precursor for Heck Reaction. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *280*, 115–121.
- (86) Su, G.; Huo, X. K.; Jin, G. X. Half-sandwich Ru(II), Ir(III) and Rh(III) Complexes with Bridging or Chelating N-heterocyclic bis-carbene Ligand: Synthesis and Characterization. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 533–538.
- (87) Bolm, C.; Kesselgruber, M.; Raabe, G. The First Planar-Chiral Stable Carbene and Its Metal Complexes. *Organometallics* **2002**, *21*, 707–710.
- (88) César, V.; Bellemin-Laponnaz, S.; Gade, L. H. Direct Coupling of Oxazolines and N-Heterocyclic Carbenes: A Modular Approach to a New Class of C-N Donor Ligands for Homogeneous Catalysis. *Organometallics* **2002**, *21*, 5204–5208.
- (89) Prinz, M.; Grosche, M.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A. Unsymmetrically Substituted Iridium(III)-Carbene Complexes by a CH-Activation Process. *Organometallics* **2000**, *19*, 1692–1694.
- (90) Bolm, C.; Kesselgruber, M.; Raabe, G. The First Planar-Chiral Stable Carbene and Its Metal Complexes. *Organometallics* **2002**, *21*, 707–710.
- (91) Herrmann, W. A.; Schwarz, J.; Gardiner, M. G. High-Yield Syntheses of Sterically Demanding bis(N-Heterocyclic carbene) Complexes of Palladium. *Organometallics* **1999**, *18*, 4082–4089.
- (92) Quignard, F.; Choplin, A. Supported Metal Complexes as Catalysts. *ChemInform.* **2004**, *35*, 445–470.
- (93) Fallis, A. *Heterogenized Homogeneous Catalysts for Fine Chemicals Production*. Barbaro, P.; Liguori, P. (Ed). Springer: Netherlands, 2010.
- (94) Sebesta, R. *Enantioselective Homogeneous Supported Catalysis*. RSC. Publishing: London, 2014.
- (95) Cole-Hamilton, D. J.; Tooze, R. P. *Catalyst Separation, Recovery, and Recycling: Chemistry and Process Design*. Springer: New York, 2006.
- (96) Cole-Hamilton, D. J. Homogeneous Catalysis - New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling. *Science.* **2003**, *299*, 1702–1706.
- (97) Lowry, T. M. The Uniqueness of Hydrogen. *J. Soc. Chem. Ind.* **1923**, *42*, 43–47.
- (98) Taylor, P.; Orchin, M. The Isomerization and Hydrogenation of the Maleate-Fumarate System by Cobalt Hydrocarbonyl. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 389–392.
- (99) Liu, L.; Lopez-Haro, M.; Lopes, C. W.; Li, C.; Concepcion, P.; Simonelli, L.; Calvino, J. J.; Corma, A. Regioselective Generation and Reactivity Control of Subnanometric Platinum Clusters in Zeolites for High-Temperature Catalysis. *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 866–873.
- (100) Zhu, L.; Liu, X.; Jiang, H.; Sun, L. Metal–Organic Frameworks for Heterogeneous Basic Catalysis. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8129–8176.

- (101) Shi, Y.; Hou, S.; Qiu, X.; Zhao, B. MOFs-Based Catalysts Supported Chemical Conversion of CO₂. *Top. Curr. Chem.* **2020**, *379*, 1–54.
- (102) Llanes, P.; Rodríguez-Escrich, C.; Sayalero, S.; Pericás, M. A. Organocatalytic Enantioselective Continuous Flow Cyclopropanation. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6292–6295.
- (103) Novak, F.; Speiser, B.; Lindner, E.; Lu, Z.-L.; Mayer, H. A. A Chemically Modified Platinum Electrode as a Bidentate Diamine Ligand for Forming Well-Defined, Immobilized Bis(η^1 -P-etherphosphane)(diamine)Ruthenium(II) Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2025–2028.
- (104) Howard, I. C.; Hammond, C.; Buchard, A. Polymer-Supported Metal Catalysts for the Heterogeneous Polymerisation of Lactones. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 5894–5904.
- (105) Schürer, S. C.; Gessler, S.; Buschmann, N.; Blechert, S. Synthesis and Application of a Permanently Immobilized Olefin-Metathesis Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3898–3901.
- (106) Buchmeiser, M. R. Polymer-Supported Well-Defined Metathesis Catalysts. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 303–321.
- (107) Allum, K. G.; Hancock, R. D.; Howell, I. V.; Lester, T. E.; McKenzie, S.; Pitkethly, R. C.; Robinson, P. J. Supported Transition Metal Complexes. V. Liquid Phase Catalytic Hydrogenation of Hexene-1, Cyclohexene and Isoprene under Continuous Flow Conditions. *J. Catal.* **1976**, *43*, 331–338.
- (108) Serp, P.; Kalck, P.; Feurer, R. Chemical Vapor Deposition Methods for the Controlled Preparation of Supported Catalytic Materials. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3085–3128.
- (109) Lázaro, G.; Iglesias, M.; Fernández-Alvarez, F. J.; Sanz Miguel, P. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. Synthesis of Poly(Silyl Ether)s by Rhodium(I)-NHC Catalyzed Hydrosilylation: Homogeneous versus Heterogeneous Catalysis. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1133–1141.
- (110) Mingos, M. P.; Crabtree, R. H. *Comprehensive Organometallic Chemistry III*. Elsevier: Amsterdam, 2006.
- (111) Corma, A.; Diaz-Cabañas, M. J.; Martínez-Triguero, J.; Rey, F.; Rius, J. A Large-Cavity Zeolite with Wide Pore Windows and Potential as an Oil Refining Catalyst. *Nature* **2002**, *418*, 514–517.
- (112) Cheng, T.; Zhao, Q.; Zhang, D.; Liu, G. Transition-Metal-Functionalized Ordered Mesoporous Silicas: An Overview of Sustainable Chiral Catalysts for Enantioselective Transformations. *Green Chem.* **2015**, *17*, 2100–2122.
- (113) W, K. H.; R, H. J.; Kroto, H. W. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- (114) Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- (115) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- (116) Saito, R.; Sato, K.; Oyama, Y.; Jiang, J.; Samsonidze, G. G.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Cutting Lines near the Fermi Energy of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 153413.
- (117) Skypnyk, Y. V.; Loklev, V. M.; Electronic Properties of Graphene with Point Defects. *Low Tem. Phy.* **2019**, *45*, 1310–1342.

- (118) Yamijala, S. S. R. K. C.; Mukhopadhyay, M.; Pati, S. K. Linear and Nonlinear Optical Properties of Graphene Quantum Dots: A Computational Study. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12079–12087.
- (119) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; IUPAC, 2009.
<https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- (120) Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T. W. Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review. *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61*, 1899–1912.
- (121) Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The Electronic Properties of Graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109–162.
- (122) White, C. T.; Todorov, T. N. Carbon Nanotubes as Long Ballistic Conductors. *Nature* **1998**, *393*, 240–241.
- (123) Dai, H. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1035–1044.
- (124) Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W. Carbocatalysis: Heterogeneous Carbons Finding Utility in Synthetic Chemistry. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1233–1240.
- (125) Jia, H. P.; Deyer, D. R.; Bielawski, C. W. C-H Oxidation Using Graphite Oxide. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4431–4434.
- (126) Sarvari, M. H.; Sharghi, H. Simple and Improved Procedure for the Regioselective Acylation of Aromatic Ethers with Carboxylic Acids on the Surface of Graphite in the Presence of Methanesulfonic Acid. *Synthesis*. **2004**, *13*, 2165–2168.
- (127) Garrigues, R. B.; Laurent, C.; Laporte, A.; Laporte, J. D. Microwave-Assisted Carbonyl Diels-Alder and Carbonyl-Ene Reactions Supported on Graphite. *Liebigs. Ann.* **1996**, 743–744.
- (128) Sarkar, S.; Niyogi, S.; Bekyarova, E.; Haddon, R. C. Organometallic Chemistry of Extended Periodic π -Electron Systems: Hexahapto-Chromium Complexes of Graphene and Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1326–1333.
- (129) Serp, P.; Castillejos, E. Catalysis in Carbon Nanotubes. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 41–47.
- (130) Hu, M.; Yao, Z.; Wang, X. Graphene-Based Nanomaterials for Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 3477–3502.
- (131) *CVD Graphene-Creating Graphene Via Chemical Vapour Deposition*. Graphenea
<https://www.graphenea.com/pages/cvd-graphene#.X2ym1mgzZPY>.
- (132) Chen, R. J.; Zhang, Y.; Wang, D.; Dai, H. Noncovalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3838–3839.
- (133) Besteman, K.; Lee, J. O.; Wiertz, F. G. M.; Heering, H. A.; Dekker, C. Enzyme-Coated Carbon Nanotubes as Single-Molecule Biosensors. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 727–730.
- (134) Dhand, V.; Yop Rhee, K.; Ju Kim, H.; Ho Jung, D. A. Comprehensive Review of Graphene Nanocomposites: Research Status and Trends. *J. Nanomater.* **2013**, *2013*, 1–14.
- (135) Chee, W. K.; Lim, H. N.; Huang, N. M.; Harrison, I. Nanocomposites of Graphene/Polymers: A Review. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 68014–68051.
- (136) Karousis, N.; Tagmatarchis, N.; Tasis, D. Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5366–5397.

- (137) a) Bai, H.; Li, C.; Shi, G. Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1089–1115. b) He, H.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lurf, A. A New Structural Model for Graphite Oxide. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 53–56.
- (138) Aqel, A.; El-Nour, K. M. M. A.; Ammar, R. A. A.; Al-Warthan, A. Carbon Nanotubes, Science and Technology Part (I) Structure, Synthesis and Characterisation. *Arab. J. Chem.* **2012**, *5*, 1–23.
- (139) Liu, H.; Wang, J.; Wang, J.; Cui, S. Sulfonitric Treatment of Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Dispersibility in Water. *Materials* **2018**, *11*, 2442.
- (140) Avilés, F.; Cauich-Rodríguez, J. V.; Moo-Tah, L.; May-Pat, A.; Vargas-Coronado, R. Evaluation of Mild Acid Oxidation Treatments for MWCNT Functionalization. *Carbon* **2009**, *47*, 2970–2975.
- (141) Liu, Z.; Robinson, J. T.; Sun, X.; Dai, H. PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10876–10877.
- (142) Veca, L. M.; Lu, F.; Meziani, M. J.; Cao, L.; Zhang, P.; Qi, G.; Qu, L.; Shrestha, M.; Ya-Ping Sun, Y. Polymer Functionalization and Solubilization of Carbon Nanosheets. *Chem. Commun.* **2009**, 2565–2567.
- (143) Xu, C.; Wang, X.; Wang, J.; Hu, H.; Wan, L. Synthesis and Photoelectrical Properties of β -Cyclodextrin Functionalized Graphene Materials with High Bio-Recognition Capability. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *498*, 162–167.
- (144) Karousis, N.; Economopoulos, S. P.; Sarantopoulou, E.; Tagmatarchis, N. Porphyrin Counter Anion in Imidazolium-Modified Graphene-Oxide. *Carbon* **2010**, *48*, 854–860.
- (145) Gabriel, G.; Sauthier, G.; Fraxedas, J.; Moreno-Mañas, M.; Martínez, M. T.; Miravittles, C.; Casabó, J. Preparation and Characterisation of Single-Walled Carbon Nanotubes Functionalised with Amines. *Carbon*. **2006**, *44*, 1891–1897.
- (146) Fagnoni, M.; Profumo, A.; Merli, D.; Dondi, D.; Mustarelli, P.; Quartarone, E. Water-Miscible Liquid Multiwalled Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1761–1765.
- (147) Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Jiménez, M. V.; Fernández-Tornos, J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Menéndez, R. Enhanced Hydrogen-Transfer Catalytic Activity of Iridium N-Heterocyclic Carbenes by Covalent Attachment on Carbon Nanotubes. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1307–1317.
- (148) Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Blasco, J.; Cuartero, V.; Menéndez, R. Enhancing the Hydrogen Transfer Catalytic Activity of Hybrid Carbon Nanotube-Based NHC-Iridium Catalysts by Increasing the Oxidation Degree of the Nanosupport. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5504–5514.
- (149) a) Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Jiménez, M. V.; Fernández-Tornos, J.; Pérez-Torrente, J. J.; Blasco, J.; Subías, G.; Cuartero, V.; Oro, L. A.; Menéndez, R. Effect of Structural Differences of Carbon Nanotubes and Graphene Based Iridium-NHC Materials on the Hydrogen Transfer Catalytic Activity. *Carbon* **2016**, *96*, 66–74. b) Blanco, M.; Alvarez, P.; Blanco, C.; Jiménez, M. V.; Fernández-Tornos, J.; Perez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Menéndez, R. Graphene-NHC-iridium Hybrid Catalysts Built Through -OH Covalent Linkage. *Carbon* **2015**, *83*, 21–32.
- (150) Schaetz, A.; Zeltner, M.; Stark, W. J. Carbon Modifications and Surfaces for Catalytic Organic Transformations. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1267–1284

- (151) Quintana, M.; Spyrou, K.; Grzeczak, M.; Browne, W. R.; Rudolf, P.; Prato, M. Functionalization of Graphene via 1,3-Dipolar Cycloaddition. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3527–3533.
- (152) Oisaki, K.; Li, Q.; Furukawa, H.; Czaja, A. U.; Yaghi, O. M. A Metal-Organic Framework with Covalently Bound Organometallic Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9262–9264.
- (153) Lee, K. M.; Lee, C. K.; Lin, I. J. B. A Facile Synthesis of Unusual Liquid-Crystalline Gold(I) Dicarbene Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1850–1852.
- (154) Boydston, A. J.; Williams, K. A.; Bielawski, C. W. A Modular Approach to Main-Chain Organometallic Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12496–12497.
- (155) Visbal, R.; Gimeno, M. C. N-Heterocyclic Carbene Metal Complexes: Photoluminescence and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551–3574.
- (156) Herrmann, W. A.; Goossen, L. J.; Artus, G. R. J.; Kocher, C. Metal Complexes of Chiral Imidazol-2-ylidene Ligands. *Organometallics* **1997**, *16*, 2472–2477.
- (157) Nolan, S. P. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*. Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- (158) Powell, M. T.; Hou, D. R.; Perry, M. C.; Cui, X. H.; Burgess, K. Optically Active Iridium Imidazol-2-ylidene-oxazoline Complexes: Preparation and Use in Asymmetric Hydrogenation of Arylalkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 113–123.
- (159) Wang, M.; Na, Y.; Gorlov, M.; Sun, L. Light-Driven Hydrogen Production Catalysed by Transition Metal Complexes in Homogeneous Systems. *Dalton Trans.* **2009**, 6458–6467.
- (160) Albrecht, M.; Miecznikowski, J. R.; Samuel, A.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. Chelated Iridium(III) Bis-Carbene Complexes as Air-Stable Catalysts for Transfer Hydrogenation. *Organometallics* **2002**, *21*, 3596–3604.
- (161) Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. Palladium Complexes of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Cross-Coupling Reactions a Synthetic Chemist's Perspective. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813.
- (162) Ohishi, T.; Nishiura, M.; Hou, Z. Carboxylation of Organoboronic Esters Catalyzed by N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5792–5795.
- (163) Grubbs, R. H. Highly Efficient Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) Using New Ruthenium Catalysts Containing N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *112*, 2903–2906.
- (164) Chatterjee, A. K.; Grubbs, R. H. Synthesis of Trisubstituted Alkenes via Olefin Cross-Metathesis. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1751–1753.
- (165) Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168–8179.
- (166) Grubbs, R. H. Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760–3765.
- (167) a) Patil, S. A.; Heras-Martínez, H. M.; Lewis, A. M.; Patil, S. A.; Bugarin, A. Synthesis, Structural Diversity, and Applications of Mesoionic 1,2,3-Triazol-5-ylidene Metal Complexes, an update (2017-2020). *Polyhedron* **2021**, 10.1016/j.poly.2020.114935. b) Marichev, K. O.; Patil, S. A.; Bugarin, A. Recent Advances in the Synthesis, Structural Diversity, and Applications of Mesoionic 1,2,3-Triazol-5-ylidene Metal Complexes. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 2523–2546.

- (168) Mazloomi, Z.; Pretorius, R.; Pàmies, O.; Albrecht, M.; Diéguez, M. Triazolylidene Iridium Complexes for Highly Efficient and Versatile Transfer Hydrogenation of C=O, C=N, and C=C Bonds and for Acceptorless Alcohol Oxidation. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11282–11298.
- (169) Sachdeva, H. Recent Advances in the Catalytic Applications of GO/rGO for Green Organic Synthesis. *Green Process. Synth.* **2020**, *9*, 515–537.
- (170) Fei, H.; Dong, J.; Chen, D.; Hu, T.; Duan, X.; Shakir, I.; Huang, Y.; Duan, X. Single Atom Electrocatalysts Supported on Graphene or Graphene-like Carbons. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 5207–5241.
- (171) Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; De Heer, W. A. Carbon Nanotubes-The Route toward Applications. *Science* **2002**, *297*, 787–792.
- (172) Scheuermann, G. M.; Rumi, L.; Steurer, P.; Bannwarth, W.; Mülhaupt, R. Palladium Nanoparticles on Graphite Oxide and Its Functionalized Graphene Derivatives as Highly Active Catalysts for the Suzuki-Miyaura Coupling Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8262–8270.
- (173) Wang, Q.; Cui, X.; Chen, J.; Zheng, X.; Liu, C.; Xue, T.; Wang, H.; Jin, Z.; Qiao, L.; Zheng, W. Well-Dispersed Palladium Nanoparticles on Graphene Oxide as a Non-Enzymatic Glucose Sensor. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 6245–6249.
- (174) Biying, A. O.; Vangala, V. R.; Chen, C. S.; Stubs, L. P.; Hosmane, N. S.; Yinghuai, Z. Cross-Coupling Reaction between Arylboronic Acids and Carboranyl Iodides Catalyzed by Graphene Oxide (GO)-Supported Pd(0) Recyclable Nanoparticles for the Synthesis of Carboranylaryl Ketones. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5014–5020.
- (175) Gieshoff, T. N.; Welther, A.; Kessler, M. T.; Prechtel, M. H. G.; Jacobi Von Wangelin, A. Stereoselective Iron-Catalyzed Alkyne Hydrogenation in Ionic Liquids. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2261–2264.
- (176) Gao, R.; Tan, C. D.; Baker, R. T. K. Ethylene Hydroformylation on Graphite Nanofiber Supported Rhodium Catalysts. *Catal. Today* **2001**, *65*, 19–29.
- (177) Ruiz-Botella, S.; Peris, E. Immobilization of Pyrene-Adorned N-Heterocyclic Carbene Complexes of Rhodium(I) on Reduced Graphene Oxide and Study of Their Catalytic Activity. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1874–1881.
- (178) Ballestin, P.; David Ventura-Espinosa, D.; Martín, S.; Caballero, A.; Mata, J. A.; Pedro, J. Pérez, P.J. Improving Catalyst Activity in Hydrocarbon Functionalization by Remote Pyrene–Graphene Stacking. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9534–9539.
- (179) Ventura-Espinosa, D.; Vicent, C.; Baya, M.; Mata, J. A. Ruthenium Molecular Complexes Immobilized on Graphene as Active Catalysts for the Synthesis of Carboxylic Acids from Alcohol Dehydrogenation. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 8024–8035.
- (180) Suib, S. *New and Future Developments in Catalysis*. Elsevier: New York, 2013.
- (181) Lemus-Yegres, L. J.; Román-Martínez, M. C.; Such-Basáñez, I.; Salinas-Martínez de Lecea, C. Effects of Confinement in Hybrid Diamine-Rh Complex-Carbon Catalysts Used for Hydrogenation Reactions. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *109*, 305–316.
- (182) Fernández-García, L.; Blanco, M.; Blanco, C.; Álvarez, P.; Granda, M.; Santamaría, R.; Menéndez, R. Graphene Anchored Palladium Complex as Efficient and Recyclable Catalyst in the Heck Cross-Coupling Reaction. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *416*, 140–146.
- (183) Binding, S. C.; Pernik, I.; Goncales, V. R.; Wong, C. M.; Webster, R. F.; Cheong, S.; Tilley, R. D.; Garcia-Bennett, A. E.; Gooding, J. J.; Messerle, B. A. Simultaneous Functionalization

of Carbon Surfaces with Rhodium and Iridium Organometallic Complexes: Hybrid Bimetallic Catalysts for Hydroamination. *Organometallics* **2019**, *38*, 780–787.

2. Objetivos de investigación

Los nanotubos de carbono (CNT) y los óxidos de grafeno (GO) son materiales nanoestructurados de carbono que poseen una extraordinaria estabilidad térmica e hidrotérmica, una elevada área y superficie de adsorción. Además, en el caso de los nanotubos de carbono un interesante efecto de confinamiento podría estar acoplado.

Por otra parte, el tipo y distribución de los grupos funcionales oxigenados en estos materiales se puede modular por una selección adecuada de la cristalinidad del grafito original. Esta versatilidad en el procesamiento permite obtener materiales con diferentes estructuras y propiedades que se han utilizado para mejorar sus prestaciones en los diferentes campos de aplicación, como ejemplo, electrónica, sistemas electroquímicos, nanocomposites, entre otros. Las aplicaciones catalíticas no son una excepción y se han descrito muchos estudios en los que los materiales de grafeno actúan como soportes proactivos de nanopartículas, o incluso de compuestos organometálicos, en diferentes sistemas catalíticos. Adicionalmente, los ligandos NHC han demostrado ser claves en el diseño de catalizadores estables en los que se puede modular de forma sencilla las propiedades estéricas y electrónicas del centro metálico.

En este contexto, el objetivo de esta Tesis Doctoral es la síntesis, caracterización y evaluación de nuevos catalizadores híbridos de rodio e iridio basados en ligandos NHC anclados a nanomateriales de carbono a través de enlaces covalentes de diferente tipología. Estos catalizadores soportados se han utilizado en dos transformaciones catalíticas de interés como son la hidrosililación de alquinos y la oxidación química y electroquímica del agua. Por este motivo, la Memoria se ha estructurado en dos capítulos:

- **Capítulo 1: Hidrosililación de alquinos catalizada por compuestos de Rh(I)/Rh(III)-NHC moleculares y soportados en materiales de óxido de grafeno.**

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de catalizadores híbridos rodio(I)/rodio(III)-triazolilideno soportados en óxido de grafeno, utilizando una metodología novedosa que permite unir el fragmento NHC a la superficie de carbono por un enlace covalente C-N, y el estudio de su actividad catalítica y reciclabilidad en hidrosililación de alquinos.

- **Capítulo 2: Oxidación química y electroquímica de agua catalizada por compuestos Ir(I)-NHC moleculares y soportados en materiales de óxido de grafeno y nanotubos de carbono.**

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de catalizadores híbridos iridio(I)-NHC soportados en nanotubos de carbono o en materiales grafénicos a través de enlaces éster o carbonato, respectivamente. Se ha estudiado la actividad catalítica de los sistemas moleculares y soportados en

la oxidación catalítica química y electroquímica de agua, así como la reciclabilidad de los catalizadores heterogeneizados.

3. Contribuciones del doctorando.

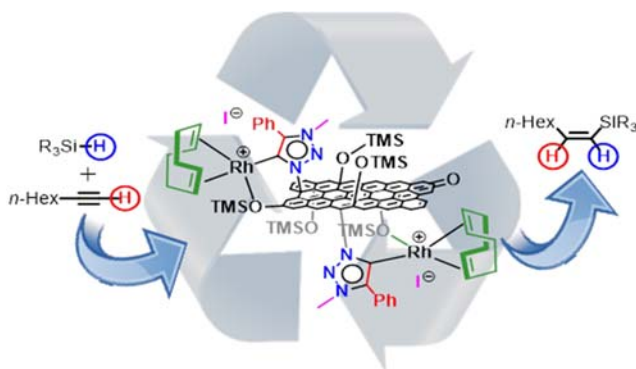
Capítulo 1.-

Hidrosililación de alquinos catalizada por compuestos de Rh(I)/Rh(III)-NHC moleculares y soportados en materiales de óxido de grafeno

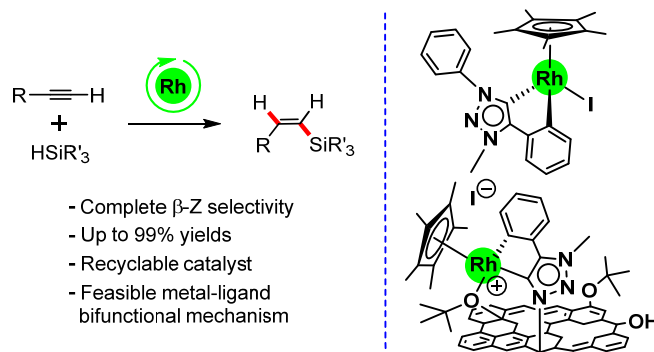
Catalizadores híbridos basados en grafeno modificado con compuestos de rodio-carbeno N-heterocíclico con aplicación en la hidrosililación de alquinos. Control de la selectividad β -*Z* en la hidrosililación de alquinos terminales por catalizadores ciclometalados de rodio (III)-triazolilideno homogéneos y heterogéneos.

CONTRIBUCIONES:

- Hybrid Catalysts Comprised of Graphene Modified with Rhodium-Based N-Heterocyclic Carbenes for Alkyne Hydrosilylation. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 1640–1655. <https://dx.doi.org/10.1021/acsnm.9b02398>



- β -*Z* Selectivity Control by Cyclometalated Rhodium(III)-Triazolylidene Homogeneous and Heterogeneous Terminal Alkyne Hydrosilylation Catalysts. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13334–13351. <https://dx.doi.org/10.1021/acscatal.0c032>



Los silil-derivados son intermedios sintéticos de gran versatilidad muy utilizados en la industria química a gran escala debido a su baja toxicidad, alta estabilidad, fácil manejo, y a su compatibilidad con un gran número de transformaciones orgánicas.^{1,2} Entre las aplicaciones más destacadas se encuentra su utilización en la industria farmacéutica en la preparación de moléculas orgánicas de alto valor añadido, y en la industria de polímeros, en particular, en la producción de vinilsilanos como agentes de entrecruzamiento en la síntesis de siliconas, adhesivos y compuestos fotoresistentes.^{3,4}

1.- Antecedentes.

1.1. Hidrosililación de alquinos: Selectividad y mecanismos de reacción.

Los compuestos sililados poseen una gran demanda industrial por lo que la síntesis de compuestos con enlaces *carbono-silicio* es un campo de investigación en constante desarrollo desde los primeros trabajos realizados por Sommer y *col.* en 1947.⁵ En este contexto, la hidrosililación de alquinos es la ruta sintética más directa, versátil y con total economía atómica, en la obtención de vinilsilanos. El uso de catalizadores basados en metales de transición es, hasta la fecha, el método empleado con preferencia en este tipo de transformaciones por lo que se han desarrollado una gran variedad de catalizadores basados tanto en metales nobles como en metales no nobles, más abundantes en la corteza terrestre.⁶ Por otro lado, existe un gran interés a nivel industrial en la síntesis selectiva de un solo producto de manera limpia y eficiente lo cual es un reto ya que con gran generalidad, muchos de los catalizadores utilizados no son selectivos y en ocasiones, experimentan procesos de desactivación ó reacciones secundarias. Estos inconvenientes conducen generalmente a bajos rendimientos y selectividades moderadas. Además, en numerosos casos, estos catalizadores están basados en metales de transición cuyo coste suele ser elevado,⁷ por lo que la posible reutilización de los catalizadores debe permitir incrementar la productividad. Así, el desarrollo de catalizadores heterogéneos o soportados suficientemente robustos que soporten múltiples reciclados sin pérdida de actividad es clave para el desarrollo de procesos más sostenibles y respetuosos con el medio ambiente.

La reacción de hidrosililación de alquinos terminales puede dar lugar a tres isómeros diferentes del producto vinilsilano dependiendo del modo de adición del hidrosilano. La adición anti-Markovnikov puede dar lugar a dos isómeros geométricos, el isómero β -(*Z*) (adición *cis*) y el isómero β -(*E*) (adición *trans*). Por el contrario, si la adición es de tipo Markovnikov se forma el isómero α -vinilsilano. Adicionalmente, en paralelo, también se puede producir la sililación deshidrogenativa que da lugar al derivado silil-alquino y el correspondiente alqueno (Figura 1.1).

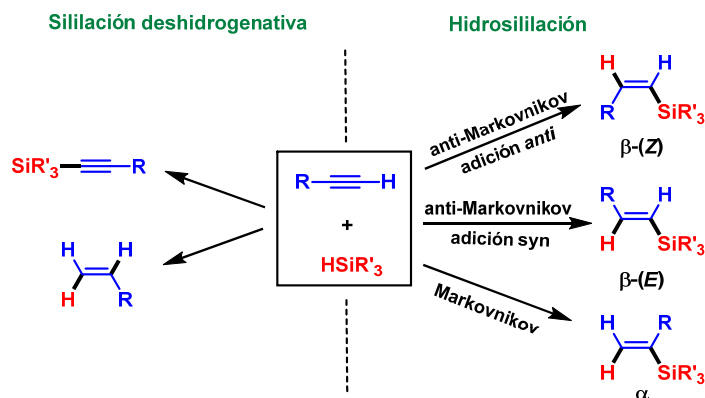


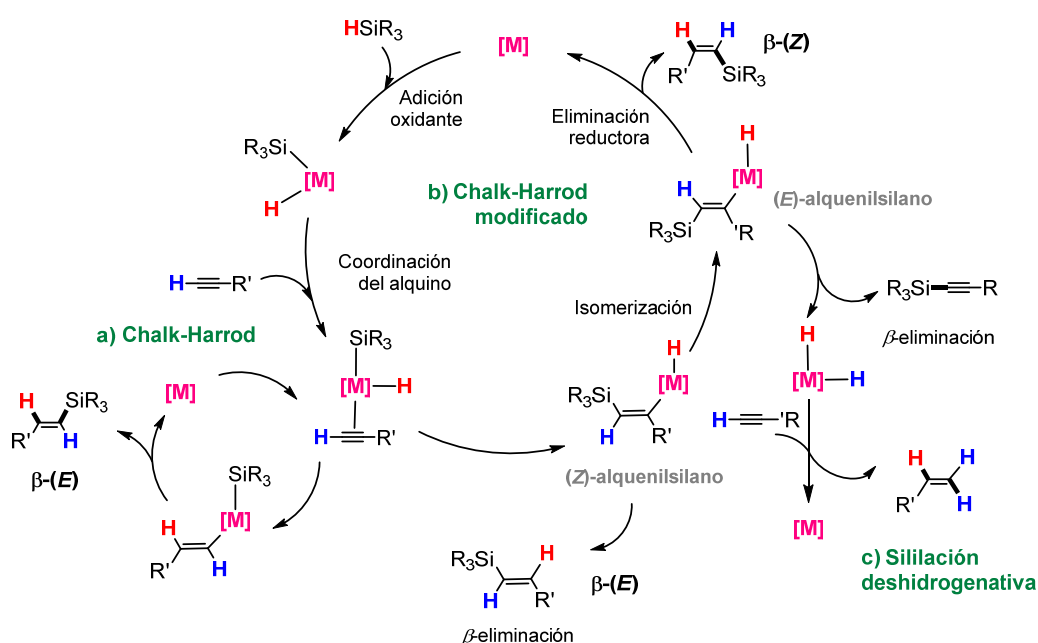
Figura 1.1. Posibles productos en la hidrosililación de alquinos terminales.

Como se puede prever, el control de la quimio-, regio- y estereoselectividad de las reacciones es clave, siendo posible, en el peor de los escenarios, la obtención de todos los posibles productos de reacción. La síntesis selectiva del isómero deseado del vinilsilano es por lo tanto un reto que requiere del diseño de catalizadores más eficientes que permitan el control de la regio- y estereoselectividad. Sin embargo, en la selectividad de la reacción también influyen, además del catalizador, otros factores como el disolvente, la temperatura o la naturaleza tanto del hidrosilano como del alquino. En cualquier caso, el diseño de catalizadores más eficientes debe estar basado en el conocimiento de los posibles mecanismos de reacción operantes.

El mecanismo clásico de Chalk-Harrod⁸ para la hidrosililación de alquenos fue propuesto a mediados del siglo XX y posteriormente también se aplicó a la hidrosililación de alquinos terminales (Esquema 1.1). El ciclo catalítico de hidrosililación comienza con la adición oxidante de una molécula de hidrosilano al centro metálico y la coordinación de la molécula insaturada (alqueno o alquino) seguida de la inserción de tipo 1,2 en el enlace *metal-hidruro* (hidrometalación) que lleva a la formación de un intermedio metal-vinilo o metal-alquilo. La última etapa del ciclo catalítico es la eliminación reductora que da lugar al producto de la reacción, vinilsilano o alquil silano, y a la regeneración del catalizador (Esquema 1.1).

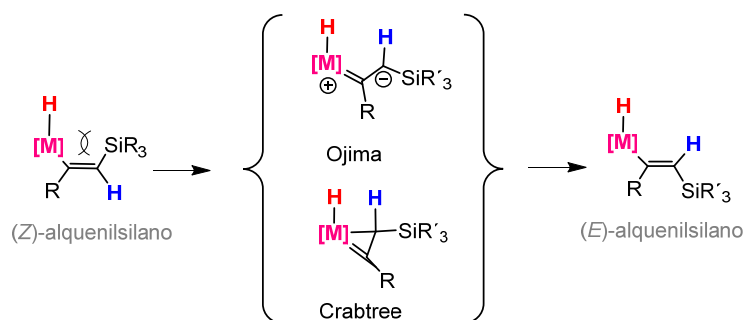
El mecanismo de reacción implica la adición *syn* del silano al alquino lo que explica la formación del producto β -(*E*) que es el isómero termodinámicamente más estable. Sin embargo, la formación del isómero β -(*Z*) (producto cinético que proviene formalmente de la adición *anti* del hidrosilano) y la de los productos de silylación deshidrogenativa no se puede explicar mediante el mecanismo de Chalk-Harrod.^{9,10} Años después, para explicar la formación de estos productos, se propuso el mecanismo de Chalk-Harrod modificado. El ciclo catalítico también comienza con la adición oxidante del hidrosilano y la coordinación del alquino, aunque va seguido de la inserción 2,1 del alquino en el enlace *metal-silicio* (sililmetalación) que da lugar a

un intermedio (*Z*)-alquenilsilano desde el que se obtiene el isómero β -(*E*)-vinilsilano por eliminación reductora. Sin embargo, la isomerización del intermedio (*Z*)-alquenilsilano al (*E*)-alquenilsilano permite explicar la formación del resto de productos. Así, la eliminación reductora da lugar al producto cinético β -(*Z*)-vinilsilano, mientras que el alquenilsilano (sililación deshidrogenativa) se obtiene por β -eliminación. En este caso, la regeneración de la especie catalíticamente activa se produce por reducción del dihidruro complejo por una molécula de alquino que se hidrogena al alqueno correspondiente (Esquema 1.1). El mecanismo de Chalk-Harrod modificado está avalado por estudios cinéticos, espectroscópicos, experimentos de marcaje isotópico e incluso por la determinación de especies intermedias por espectrometría de masas.^{11,12,13,14,15}



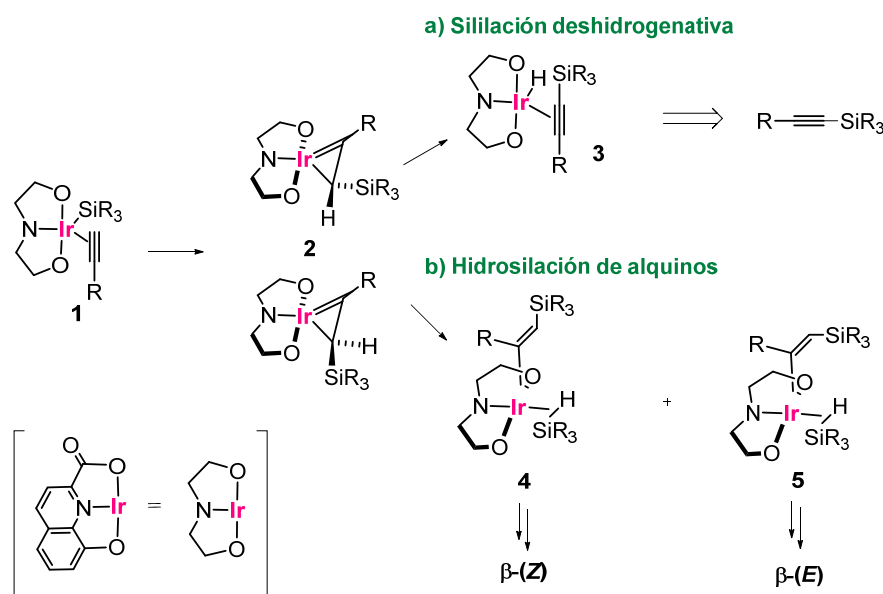
Esquema 1.1. Mecanismos de Chalk-Harrod, Chalk-Harrod modificado y sililación deshidrogenativa para la hidrosililación de alquinos terminales.

La isomerización del intermedio (*Z*)-alquenilsilano a la especie termodinámicamente más estable (*E*)-alquenilsilano es clave para explicar la formación de los productos de sililación deshidrogenativa. La fuerza impulsora del proceso de isomerización es la repulsión estérica entre el metal y el sililo adyacente en el intermedio (*Z*)-alquenilsilano. La isomerización se produce según el mecanismo Crabtree/Ojima (Esquema 1.2). El grupo de investigación de Crabtree y *col.* propone que en compuestos de iridio la isomerización *cis-trans* pasa a través de un intermedio metalaciclopropeno (η^2 -vinilsilano).^{16,17} Por otro lado, Ojima y *col.* sugieren la participación de un carbeno zwitteriónico con carga positiva en el metal y negativa en carbono adyacente al silano en el caso de los catalizadores de rodio.¹⁸



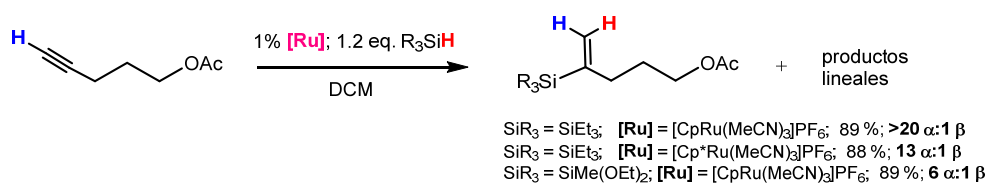
Esquema 1.2. Mecanismos de Crabtree-Ojima para la isomerización (Z)-alqueniilsilano \leftrightarrow (E)-alqueniilsilano.

El mecanismo de Chalk-Harrod modificado es fácilmente aplicable a sistemas catalíticos que transcurren a través de intermedios en bajos estado de oxidación, como por ejemplo Pt^0/Pt^{II} o M^I/M^{III} ($M = Rh$ e Ir). Sin embargo, en el caso de precursores de catalizador de $Rh(III)$ e $Ir(III)$, que muestran buenas actividades, este mecanismo podría no ser operativo. En el caso de los catalizadores de $Rh(III)$, la adición oxidante del hidrosilano para formar especies de $Rh(V)$ no es un proceso favorable, y de hecho, existen muy pocos ejemplos de compuestos organometálicos de rodio en estados de oxidación elevados.¹⁹ Por lo tanto, en el caso de precursores de $Rh(III)$ se proponen mecanismos de esfera externa en donde el disolvente juega un papel muy importante. En cambio, el estado de oxidación V es más accesible en iridio, y se conocen varios compuestos de $Ir(V)$ e incluso, estudios recientes, avalados por cálculos computacionales realizados con el dímero $[Cp^*IrCl_2]_2$, apoyan que el mecanismo transcurre a través de intermedios $Ir(III)/Ir(V)$.²⁰ A pesar de la existencia de estos precedentes, estudios teóricos del mecanismo de la hidrosililación de alquinos terminales catalizada por el hidruro complejo de iridio(III) que contiene un ligando dianiónico *pincer* O-N-O, $[IrH(\kappa^3\text{-hqca})(\text{coe})]$ (hqca = 8-oxidoquinolina-2-carboxilato), realizados recientemente en nuestro grupo de investigación, evidencian que la reacción transcurre a través de intermedios de $Ir(III)$ (Esquema 1.3).²¹ La especie clave es un η^2 -vinilsilano de $Ir(III)$ (especie 2) que resulta de la migración del ligando sililo al alquino. Esta especie puede evolucionar por β -H eliminación para dar el producto de sililación deshidrogenativa (especie 3) o bien, a por coordinación de una molécula de hidrosilano que produce la apertura del metalaciclopropeno y conduce a los productos de hidrosililación. El ataque del silano por las dos caras del iridaciclopropeno tiene una energía de activación ligeramente diferente lo que da lugar a diferentes especies η^1 -alqueniilsilano con configuración *E* o *Z* (especies 4 y 5). Por último, la transferencia de un protón del η^2 -hidrosilano al ligando η^1 -alqueniilsilano da lugar a los productos de hidrosililación β -(*Z*) y β -(*E*)-vinilsilano.



Esquema 1.3. Quimioselectividad derivada de la reactividad del intermedio η^2 -vinilsilano **2**.

Por otro lado, el grupo de investigación de Trost y *col.* observó que, con catalizadores de rutenio, concretamente con $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$, se obtiene el isómero α -vinilsilano como producto mayoritario. La propuesta mecanicista implica la coordinación η^1 del hidrosilano y η^2 del alquino al pre-catalizador de rutenio(II). La etapa clave es la hidrometalación oxidante, que implica la adición oxidante del enlace H-Si concertada con la hidrometalación, que da como resultado la formación de un intermedio rutenaciclopropeno con el doble enlace localizado en el carbono más sustituido. La posterior migración reductora del silicio al carbono da lugar al producto de hidrosililación Markovnikov (α -vinilsilano), Esquema 1.4.²²

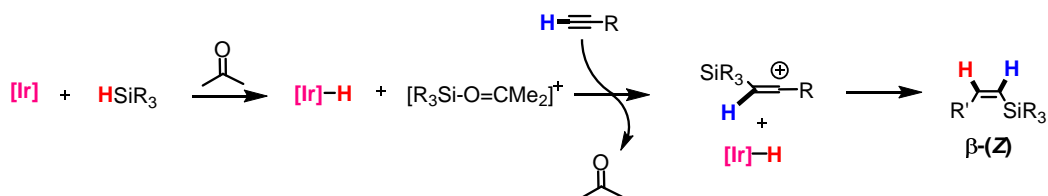


Esquema 1.4. Algunos ejemplos de hidrosililación Markovnikov de alquinos terminales catalizada por $[\text{LRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ (L = Cp, Cp*).

Como alternativa a las secuencias que implican adición oxidante-eliminación reductora, se han propuesto mecanismos de reacción basados en la metátesis de enlaces σ en los que el estado de oxidación del centro metálico no se modifica.^{23a} Este mecanismo ha sido propuesto, por ejemplo, en la hidrosililación de alquenos y cetonas catalizada por el compuesto $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$ ^{23b} para el que se propone la participación de las especies η^2 -silano y η^2 -dihidrógeno

en dos etapas sucesivas σ -CAM (sigma complex assisted metathesis). Sin embargo, no se han propuesto mecanismos similares para el caso de la hidrosililación de alquinos.^{23c}

Por último, y tal como se ha comentado, el disolvente también puede desempeñar un papel muy importante en el mecanismo de la reacción. Nuestro grupo de investigación ha demostrado recientemente por cálculos teóricos a nivel DFT el papel nada inocente de la acetona- d_6 en reacciones de hidrosililación de alquinos terminales catalizadas por el compuesto $[\text{Ir}(\text{I})_2\{\kappa^4\text{-C,C,O,O-(bis-NHC)}\}]\text{BF}_4$ (bis-NHC = metileno-bis(*N*-2-metoxietil)imidazol-2-ilideno).²⁴ Este catalizador de iridio(III), que posee un ligando tetradentado bis-NHC, opera a través de un mecanismo iónico de esfera externa y es selectivo al isómero β -(*Z*). El mecanismo implica la activación heterolítica del hidrosilano asistida por el centro metálico y una molécula de disolvente (acetona) que resulta en la formación de un ion sililcarboxonio $[\text{R}_3\text{Si-O=CMe}_2]^+$ y una especie Ir-H (Esquema 1.5). La especie $[\text{R}_3\text{Si-O=CMe}_2]^+$ actúa como lanzadera para el transporte del fragmento sililo al alquino que da lugar al carbocatión sililalqueno. En la última etapa se produce el ataque nucleófilo del hidruro al carbocatión, sin coordinación previa, lo que genera el vinilsilano β -(*Z*). La barrera de activación para la formación del isómero β -(*Z*) es $12.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ inferior a la del isómero β -(*E*) lo cual explica la estereoselectividad observada. Estas diferencias se explican la influencia estérica de los ligandos ioduro en el estado de transición.



Esquema 1.5. Mecanismo iónico de esfera externa para la hidrosililación de alquinos terminales por activación heterolítica del hidrosilano asistida por acetona.

1.2. Catalizadores moleculares de hidrosililación de alquinos.

En la actualidad existen muchísimos complejos organometálicos muy activos en la hidrosililación de alquinos, sin embargo, la selectividad de la reacción sigue siendo un reto difícil de controlar. En una primera aproximación los catalizadores se pueden dividir en dos grandes grupos en función de la naturaleza del centro metálico, metales nobles y metales no nobles, estos últimos más abundantes en la corteza terrestre. Los catalizadores más estudiados están basados en Pt, Rh, Ir y Ru aunque recientemente también se han descrito catalizadores eficientes de Fe, Co, Ni y Cu. Los catalizadores de platino son ampliamente utilizados en la industria y en términos generales son bastantes selectivos al vinilsilano β -(*E*) que es el isómero

más estable termodinámicamente. Los catalizadores más empleados a nivel industrial son el catalizador de Speier, H_2PtCl_6 , y el catalizador de Karstedt, $[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$ (dvdv = 1,1,3,3-tetrametildisiloxano).^{25,26} Markó y *col.* desarrollaron en 2006 una serie de catalizadores de platino(0) con ligandos NHC muy activos y selectivos en la hidrosililación de alquinos terminales. En particular, el catalizador $[\text{Pt}(\text{dvds})(\text{IPr})]$ (IPr = 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno) (Figura 1.2a) permite obtener un 92 % del β -(*E*)-vinilsilano en la hidrosililación de 1-octino y con el hidrosilano bis(trimetilsiloxi)-metilsiloxano.²⁷ La actividad y selectividad de esta generación de catalizadores de hidrosililación Pt(NHC) es sobresaliente, ya que se necesitan cargas de catalizador muy bajas, a nivel de ppm, para conseguir actividades aceptables. Además, estos sistemas presentan una alta compatibilidad con grupos funcionales en el alquino, permiten utilizar silanos de diferente naturaleza y no es necesario el uso de disolvente por lo que este protocolo, debido a la completa economía atómica del proceso, los convierten en catalizadores de un proceso verde muy atractivo para la industria.^{28,29,30}

La obtención del isómero termodinámicamente menos estable, β -(*Z*), está condicionada por la isomerización de los derivados β -(*Z*)-vinilsilanos a β -(*E*)-vinilsilanos en las condiciones de reacción. Este proceso es bastante frecuente en las reacciones catalizadas por metales de transición y constituye una dificultad adicional en el desarrollo de catalizadores selectivos al isómero β -(*Z*). En este sentido, aunque se han desarrollado varios catalizadores de Rh^{31,32,33,34,35}, Ir^{36,37} y Ru^{38,39,40,41} mayormente selectivos al isómero β -(*Z*), muchos de ellos muestran una baja actividad o una selectividad dependiente del sustrato, que normalmente produce una mezcla de vinilsilanos.

En general, los catalizadores de rodio, tanto con ligandos fosfina como con ligandos NHC, muestran actividades elevadas con selectividad variable.^{31,42,43} En líneas generales, y de acuerdo con los ejemplos previamente descritos en la bibliografía, entre los catalizadores de rodio(I) que incorporan ligandos fosfina, los compuestos catiónicos presentan mayores selectividades al vinilsilano β -(*E*), mientras que los compuestos neutros relacionados muestran selectividad opuesta al vinilsilano β -(*Z*).^{44,45,46,47} Nuestro grupo de investigación sintetizó en 2008 una serie de catalizadores de Rh(I) que incorporan ligandos NHC-L (L = fragmento amino hemilábil), $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{RIm}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2)]$ (R = Me, *t*-Bu, Mes; n = 2, 3), que presentan buenas actividades, aunque la selectividad varía en función del alquino o silano utilizado.³¹ Esta tendencia también se observa en compuestos de Rh(III)-fosfina como $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{BINAP})](\text{SbF}_6)$ (BINAP = 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo) con el que se obtienen proporciones β -(*Z*)/ β -(*E*)/ α de 0/81/18 en la hidrosililación de fenilacetileno con HSiEt_3 y HSiPh_3 ; o 0/70/30 con $\text{HSi}(\text{OEt})_3$.⁴⁸

Recientemente, los grupos de Suárez y Bera han descrito catalizadores catiónicos de rodio(I) que incorporan ligandos NHC funcionalizados de tipo NHC-Py o NHC-naftiridina, respectivamente, con los que, dependiendo del tamaño del sustituyente incorporado en el grupo funcional, se puede controlar la proporción β -(E)/ α de los vinilsilanos obtenidos (Figura 1.2a).^{49,50}

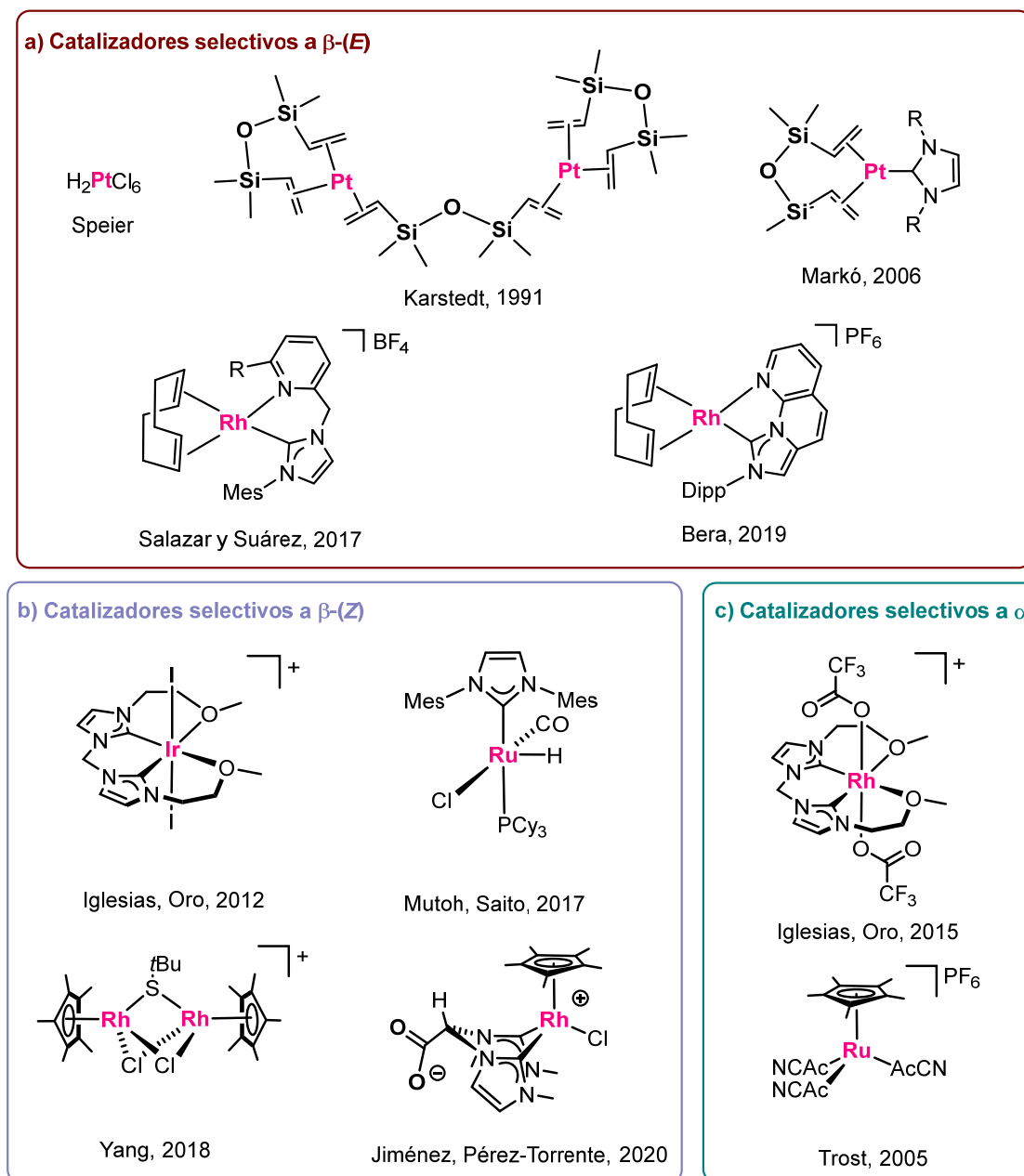
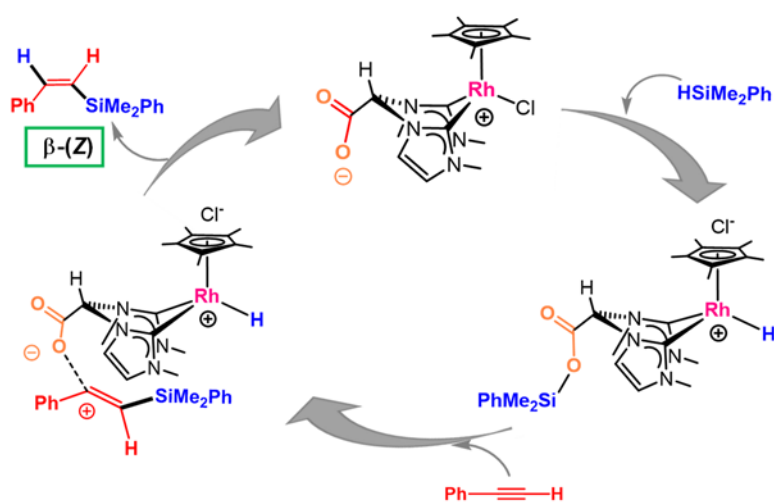


Figura 1.2. Catalizadores homogéneos activos en hidrosililación de alquinos y selectivos a: a) β -(E)-vinilsilano, b) β -(Z)-vinilsilano, y c) α -vinilsilano.

Los compuestos $[M(I)_2\{\kappa^4-C,C,O,O-(bis-NHC)\}]BF_4$ ($M = Rh, Ir$; bis-NHC = metileno-bis(N-2-metoxietil)imidazole-2-illideno)) son bastante selectivos al isómero β -(Z) (Figura 1.2b).²⁴ Por otra parte, el compuesto zwitteriónico $[Cp^*RhCl\{(MeIm)_2CHCOO\}]$ (Esquema 1.6; Figura 1.2b), estudiado recientemente por nuestro grupo de investigación, es muy eficaz en la hidrosililación

de alquinos terminales con excelente regio- y estereoselectividad al β -(Z)-vinilsilano en condiciones de reacción suaves.³⁵ Además, el sistema catalítico es compatible con una amplia gama de alquinos terminales, alquinos alifáticos, cicloalquil acetilenos y alquinos aromáticos, con rendimientos cuantitativos en tiempos cortos de reacción. El estudio del mecanismo de reacción por cálculos teóricos DFT y por espectrometría de masas avala un mecanismo iónico de esfera externa en el que se produce la activación heterolítica del hidrosilano por el grupo carboxilato asistida por el centro metálico dando lugar al intermedio $[\text{Cp}^*\text{RhH}\{(\text{MeIm})_2\text{CHCOO-SiR}_3\}]^+$. La posterior transferencia del grupo sililo del carboxilato al alquino permite la formación de un intermedio β -silil-carbocatión plano que por ataque nucleófilo del hidruro desde el centro metálico de Rh(III) da lugar a los productos hidrosililación.³⁵



Esquema 1.6. Mecanismo de esfera externa iónica propuesto para la hidrosililación β -(Z) estereoselectiva de alquinos terminales asistida por el grupo carboxilato catalizada por $[\text{Cp}^*\text{RhCl}\{(\text{MeIm})_2\text{CHCOO}\}]$.

Por otro lado, el trifluoroacetato-complejo de rodio(III) $[\text{Rh}(\text{CF}_3\text{COO})_2\{\kappa^4\text{-C,C,O,O-(bis-NHC)}\}]\text{BF}_4$ es de los pocos ejemplos de catalizadores del final de la serie de transición selectivos al isómero de adición Markovnikov, α -vinilsilano, con buenos rendimientos y con una amplia gama de alquinos (Figura 1.2c).⁵¹ En el caso la selectividad al isómero α parece estar dirigida por el ligando CF_3COO^- debido a una posible interacción entre el oxígeno del ligando trifluoroacetato y el silicio de la molécula de hidrosilano. El catalizador $[\text{RuCl}_2(p\text{-ciemeno})_2]$ cataliza regio y estereoselectivamente la hidrosililación de varios alquinos terminales a β -(Z)-vinilsilanos con buenos rendimientos, sin embargo se ha observado un efecto director espectacular cuando se emplea alquinos con grupos hidroxilos en la posición β del triple enlace generando α -vinilsilano, en estos casos.⁵²

En los últimos años el desarrollo de catalizadores moleculares de hidrosililación basados en metales de la primera serie de transición ha sido espectacular.⁵³ En particular, compuestos de cobalto,⁵⁴ níquel⁵⁵ o cobre⁵⁶ con una gran variedad de ligandos auxiliares han demostrado ser catalizadores eficientes en el control de la regio- y estereoselectividad en la hidrosililación de alquinos. Por ejemplo, el compuesto de Co(I), [Co(IAd)(PPh₃)(CH₂TMS)] (IAd = 1,3-diadamantilimidazol-2-ilideno), sintetizado por Deng y *col.*, destaca por su actividad ya que con sólo un 2 mol% en catalizador se obtiene el isómero β-(*E*)-vinilsilano con selectividades superiores al 90 % (Figura 1.3a).^{54e} El grupo de investigación de Ge y *col.* ha estudiado la actividad de complejos generados *in-situ* utilizando [Co(acac)₂] como precursor y ligandos fosfina o piridina-2,6-diimina (Figura 1.3b). Estos sistemas de cobalto son extraordinariamente activos y selectivos en la hidrosililación de alquenos. Por otra parte, muy recientemente se ha documentado que complejos de manganeso(0), como el complejo [Mn₂(CO)₁₀], son fotocatalizadores activos en la hidrosililación/hidrogermilación de alquinos. La reacción procede en condiciones muy suaves y con excelente control de la regio- y estereoselectividad obteniendo toda una gama de valiosos β-(*Z*)-vinilsilanos/vinilgermanilos con rendimientos superiores al 98 % y 70 %, respectivamente, lo que demuestra el gran potencial de estos sistemas.⁵⁷ La hidrosililación de alquenos y alquinos internos catalizada por compuestos de hierro(0) también ha sido explorada por los grupos de Chirik y Thomas.⁵⁸ El compuesto de Fe(0) con un ligando *pincer* N,N,N-piridina-diimina es muy activo tanto en hidrogenación como en hidrosililación (Figura 1.3c).^{58c} En general, aunque se han desarrollado sistemas eficientes para la hidrosililación de alquinos basados metales de transición de la primera serie con buena tolerancia a diversos alquinos y silanos, la selectividad es muy dependiente de la naturaleza del alquino y del hidrosilano.

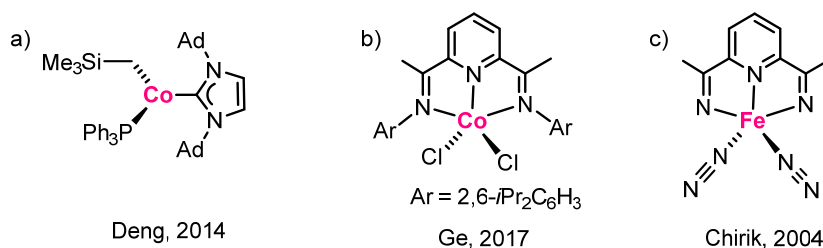


Figura 1.3. Catalizadores de metales de la primera serie de transición activos en la hidrosililación de moléculas insaturadas.

Los ejemplos anteriores evidencian que la naturaleza del ligando, como era de esperar, desempeña un papel importante en el control de la selectividad, y pone de manifiesto que el desarrollo de catalizadores eficientes debe estar basado en el diseño de ligandos que puedan,

no solo modular las características electrónicas y estéricas del centro metálico, sino promover mecanismos de esfera externa basados en modos de activación novedosos de los sustratos. Como ha quedado descrito en este epígrafe de la Memoria, los compuestos de metales de transición basados en ligandos NHC han mostrado ser muy eficientes como catalizadores de hidrosililación. Las características σ -dadoras y el control estérico que ejercen sobre el centro metálico resulta en la estabilización de los intermedios lo cual tiene un efecto positivo en la actividad. En este sentido, los compuestos basados en ligandos carbeno de tipo mesoiónico (MIC), con mayor carácter σ -dador que los ligandos clásicos de tipo Arduengo, han sido muy poco estudiados como catalizadores de hidrosililación.⁵⁹

1.3. Catalizadores soportados de hidrosililación de alquinos.

Dado que mayormente los catalizadores de hidrosililación se encuentran constituidos por metales nobles, su reciclabilidad es indudablemente de gran interés. Además, la heterogenización de catalizadores moleculares puede, en algunos casos, incrementar la actividad y mejorar la selectividad del sistema híbrido resultante debido a la influencia positiva del soporte.⁶⁰ En este sentido, nuestro grupo de investigación ha estudiado la inmovilización del compuesto $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{R-NHC}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{O}i\text{Pr}_3)_3)]$ ($\text{R} = 2,6\text{-diisopropilfenil}$) en los materiales mesoporosos MCM-41 y KIT-6. Estos materiales híbridos resultaron ser buenos catalizadores de hidrosililación de cetonas y aldehídos, y permiten preparar poli(sililéteres) de alto peso molecular promedio: $M_w = 2.61 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ (Rh–MCM-41) y $4.43 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ (Rh–KIT-6).⁶¹ Sin embargo, a día de hoy, existen pocos ejemplos de catalizadores heterogéneos con aplicación en hidrosililación de alquinos,⁶² y en particular de rodio.

Entre los pocos catalizadores heterogéneos desarrollados para la hidrosililación de alquinos, vale la pena mencionar los catalizadores formados por nanopartículas de platino(II) soportadas en óxidos de titanio(IV) (titania) que son muy activos, incluso a cargas bajas de catalizador de 0.25 mol%, en la hidrosililación de 1,3-diinos y alquinos terminales con selectividad a los productos β -(*E*).⁶³ Estos catalizadores heterogéneos son reciclables y no se observa pérdida de actividad en varios ciclos consecutivos.⁶⁴ Hasta el momento, tan solo se han descrito dos ejemplos de catalizadores Rh(I)-NHC activos en hidrosililación que hayan sido soportados en materiales carbonosos. El grupo de Messerle y *col.* realizó la inmovilización directa de un complejo de Rh(I) con un ligando triazolilideno funcionalizado con anilina y generando *in situ* la unidad reactiva diazonio que permite formar enlaces covalentes C-C con la pared del material de carbono (Figura 1.4a).⁶⁵ Estos catalizadores híbridos son activos en la hidrosililación de difenilacetileno y son muy selectivos al isómero *trans* (TON *ca.* 5000). Por otro

lado, estos catalizadores resisten hasta 10 ciclos de reacción sin pérdida sensible de actividad ni selectividad. Por otro parte, el grupo de Peris y *col.*⁶⁶ ha descrito la inmovilización de un catalizador molecular por interacción π - π , entre un grupo pireno sustituyente del ligando NHC coordinado al complejo de Rh(I), y el óxido de grafeno reducido utilizado como material carbonoso (Figura 1.4b). En este caso, aunque se incrementa la selectividad al isómero β -(Z)-vinilsilano respecto del catalizador molecular en la hidrosililación de alquinos terminales, su reciclabilidad es muy limitada.

Hay que señalar que el grupo de Messerle y *col.* tiene mucha experiencia en la inmovilización de complejos organometálicos en materiales carbonosos como carbón vitrificado, grafito o grafeno a través de enlaces covalentes *carbono-carbono* entre el ligando y la pared carbonosa. Aplicando este método, se han soportado catalizadores moleculares de rodio e iridio con ligandos bidentados, $[\text{Rh}(\text{N},\text{N}')(\text{CO})_2]^+$ y $[\text{Ir}(\text{N},\text{N}')\text{Cp}^*\text{Cl}]^+$ (N,N' = pirazoliltriazolilmetano), algunos de los cuales son muy activos y reciclables en hidroaminación intramolecular de alquinos.^{67,68}

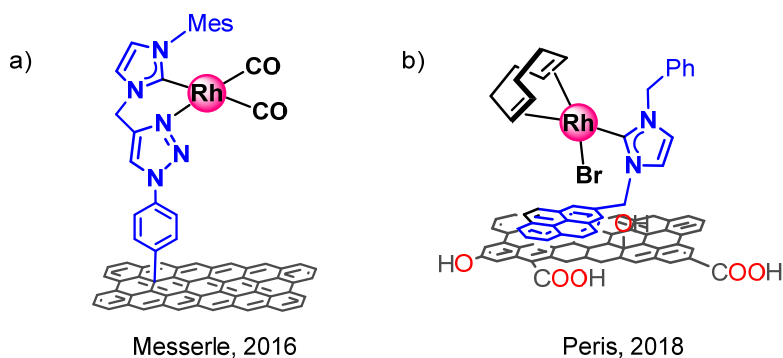


Figura 1.4. a) Catalizador $[\text{Rh}(\text{TriazH-Im})(\text{CO})_2]^+$ soportado vía enlace covalente C-C sobre grafeno. b) Catalizador $[\text{RhBr}(\text{Im-Pyr})(\text{cod})]$ soportado sobre óxido de grafeno vía interacciones no covalentes π - π .

En este sentido, nuestro grupo de investigación ha diseñado un catalizador híbrido de rodio(I), **CNT-1-Rh**, constituido por el complejo $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{Im})]$ (Im = $\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$) inmovilizado en nanotubos de carbono funcionalizados a través de enlaces éster (Figura 1.5) que es activo en la hidrosililación de 1-octino con HSiPh_2Me alcanzando conversiones cuantitativas en unas pocas horas.⁶⁹ Los ensayos catalíticos realizados con este sistema muestran selectividad preferente hacia el isómero β -(Z), siendo incluso más activo y selectivo a temperatura ambiente. La actividad catalítica se mantiene en adiciones sucesivas una vez consumidos los reactivos, sin embargo, cuando el catalizador heterogéneo se filtra, se lava y se realiza una nueva adición de reactivos, la conversión baja considerablemente. La conversión continúa disminuyendo en ciclos sucesivos de filtrado y lavado previos a la adición de reactivos lo que indica que el catalizador

molecular se lixivia en las condiciones de reacción y, por lo tanto, **CNT-1-Rh** no es reciclable en hidrosililación de alquinos (Figura A1.1 y Tabla A1.1 del Anexo 1). Estos resultados sugieren que, desafortunadamente, este tipo de enlaces covalentes no son adecuados para el diseño de catalizadores híbridos Rh(I)-NHC basados en materiales nanoestructurados de carbono, ya que son grupos reactivos en las condiciones de hidrosililación y se produce la lixiviación de los compuestos moleculares anclados.⁷⁰

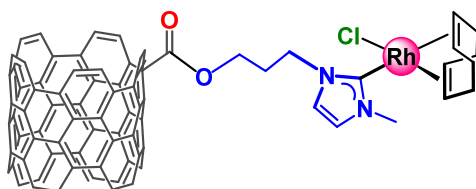


Figura 1.5. Catalizador híbrido **CNT-1-Rh**.

El grafeno posee unas excelentes propiedades electrónicas, ópticas, térmicas y mecánicas por lo que es considerado uno de los materiales más prometedores en un amplio rango de aplicaciones. Por otro lado, también posee excelentes características para diseñar y obtener numerosos nanomateriales con aplicaciones en catálisis ya que posee una gran superficie específica, una estructura bidimensional, una fácil decoración y, además, una alta capacidad de adsorción. En definitiva, todas estas características pueden hacer que los catalizadores soportados sobre grafeno ofrezcan unas características inéditas.⁷¹ Sin embargo, ello hace que encontrar un método simple para unir covalentemente un complejo metálico al material grafénico es el factor clave de éxito para diseñar catalizadores híbridos altamente eficientes y que, por otro lado, den también acceso a parte de las excelentes propiedades del material. La mayoría de estos métodos utilizan grupos funcionales de oxígeno específicos presentes en el óxido de grafeno (**GO**) que es el material que se obtiene inicialmente en la preparación de grafeno por métodos químicos. Este material está funcionalizado fundamentalmente por ácidos carboxílicos en los bordes y orificios de los defectos y, además, posee entre un 10-30 % de grupos alcohol y grupos epoxi en los planos basales de la lámina que modifican su estructura C_{sp^2} de panel de abeja y confieren al material cierto carácter hidrófilo limitando la resistencia a la transferencia de masa. De hecho, como ya se ha comentado, los ácidos carboxílicos se han utilizado ampliamente para inmovilizar catalizadores organometálicos por enlaces éster o amida,^{72,73} y también los grupos hidroxilo, que se han empleado para inmovilizar catalizadores principalmente por sililación.^{74,75} De hecho, el enlace éster no es estable en las condiciones de hidrosililación según hemos comprobado con **CNT-1-Rh**. Sin embargo, los grupos epoxi situados en los planos basales, aunque son muy abundantes en capas

de óxido de grafeno, han sido mucho menos explotados para soportar catalizadores moleculares.^{76,77} Los grupos epoxi en los materiales óxidos de grafeno térmicamente reducidos (**TRGO**), en los que la estructura C_{sp^2} se ha reconstruido parcialmente⁷⁸ y los grupos ácidos se han eliminado selectivamente por el tratamiento térmico,⁷⁹ deberían permitir el desarrollo de rutas sintéticas alternativas para inmovilizar eficazmente catalizadores organometálicos minimizando el efecto negativo de las reacciones laterales no deseadas debidas a los grupos ácidos.^{78,80}

Adicionalmente, al margen de la previsible actividad en hidrosililación catalítica de alquinos de los complejos de rodio(I) del tipo $[RhCl(cod)(NHC)]$, prevemos el potencial que los complejos de rodio(III) ciclometalados, $[Cp^*Rh(C,C')-Triaz]$ (Triaz = 1,2,3-triazolilideno) ó $[Cp^*Rh(C,C')-Im]$ (Im = imidazolilideno), pueden tener como catalizadores de hidrosililación. La combinación de un ligando Cp^* con un resto NHC fuertemente comprometido en un metalaciclo de cinco miembros, resultante de la metalación orto del sustituyente fenilo, proporciona un marco estructural estable con posible aplicación en reacciones de hidrofuncionalización. En particular, el enlace $Rh-C_{Ar}$ es un sitio reactivo que puede participar en la activación del precatalizador por reacción con el hidrosilano⁸⁰ o el alquino,⁸¹ proporcionando así intermedios de hidrosililación reactivos.^{82,83} Curiosamente, la ciclometalación reversible se ha propuesto como un posible mecanismo bifuncional metal-ligando operativo en catálisis.⁸⁴ De hecho, estudios computacionales han demostrado que la cooperación de un fragmento ciclometalado del ligando podría ser efectivo en la deshidrogenación catalítica de aductos amino-borano y ácido fórmico,^{85,86} así como en reacciones catalíticas de sililación deshidrogenativa o hidrogenación por transferencia de hidrógeno.^{87,88}

2.- Objetivos.

Nuestro grupo de investigación posee una amplia experiencia previa en reacciones de hidrosililación de compuestos insaturados y consideramos que los compuestos de rodio(I) y rodio(III) basados en ligandos NHC (NHC = **Triaz**) presentan un gran potencial en reacciones de hidrosililación de alquinos y son susceptibles de ser soportados en superficies de carbono nanoestructuradas. Para ello, es necesario que el enlace entre el complejo y la superficie carbonosa sea suficientemente estable en las condiciones de la reacción de hidrosililación de alquinos para que el complejo organometálico no se lixivie en las condiciones de reacción.

Nuestro enfoque para el diseño de catalizadores de hidrosililación híbridos robustos parte de la utilización de los grupos epoxi en la superficie de un óxido de grafeno térmicamente reducido (**TRGO**) obtenido a 400 °C. Este material, **TRGO-400**, prácticamente no posee grupos -

COOH ya que se han eliminado en el tratamiento térmico. Nuestra nueva estrategia sintética pretende la construcción del fragmento triazolío, precursor del ligando triazolideno, en la superficie de la pared carbonada de **TRGO-400** mediante un procedimiento sintético por etapas en fase sólida. Por lo tanto, esta metodología implica la derivatización de las funciones epóxido en el material a grupos triazolío.

El objetivo principal de este capítulo es la síntesis, caracterización y el estudio de la actividad catalítica de materiales híbridos constituidos por complejos basados en Triaz-Rh(I) y Triaz-Rh(III) soportados covalentemente en un material de óxido de grafeno térmicamente reducido a 400 °C. En particular, se pretende:

- 1.- Diseñar un procedimiento sintético que permita la funcionalización de soportes nanoestructurados de carbono con sales de imidazolío.
- 2.- La preparación de catalizadores híbridos de Rh(I) y Rh(III) soportados por ligandos triazolilideno unidos por enlaces covalentes C-N al soporte.
- 3.- La caracterización de los materiales grafénicos precursores e híbridos por las técnicas habituales de caracterización en estado sólido e investigar el entorno de coordinación del centro metálico por XPS y EXAFS.
- 4.- El estudio de su aplicación como catalizadores en la hidrosililación de una variedad de alquinos terminales e internos con diversos hidrosilanos y la comparación con catalizadores homogéneos relacionados.
- 5.- Analizar la estabilidad de los sistemas heterogéneos mediante estudios de reciclabilidad que incluyan el análisis XPS y HRTEM de los materiales híbridos después de la catálisis.
- 6.- El estudio del mecanismo de reacción operativo en catalizadores moleculares relacionados mediante cálculos teóricos por el método de la teoría del funcional de la densidad (DFT).

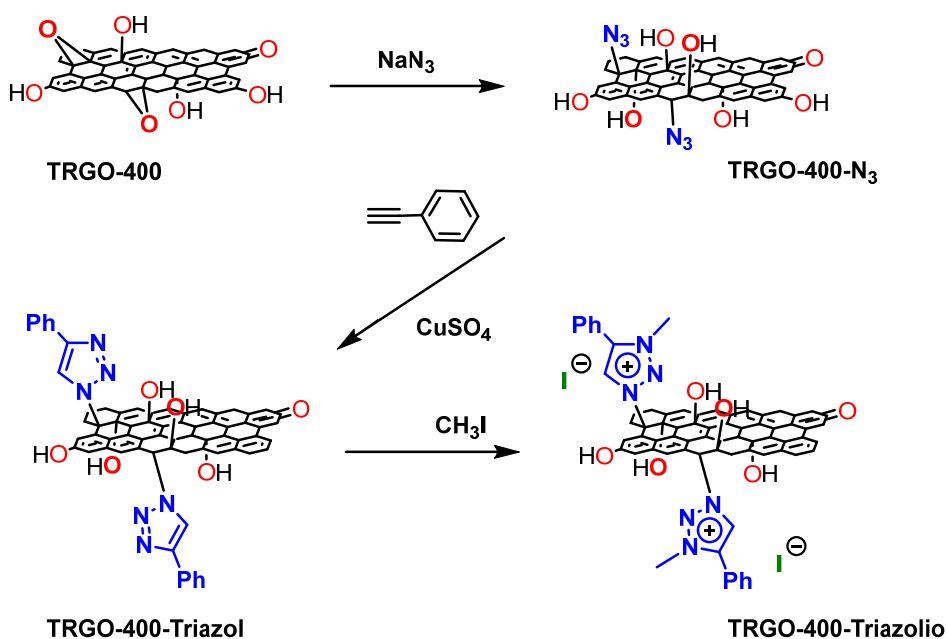
3.- Resultados y discusión.

3.1. Funcionalización covalente el óxido de grafeno térmicamente reducido (TRGO-400): Síntesis y caracterización de materiales grafénicos funcionalizados con grupos triazolío.

El material nanoestructurado de carbono escogido como soporte para los complejos organometálicos Rh-Triaz es un óxido de grafeno que ha sido sometido a un tratamiento térmico de reducción a 400 °C (**TRGO-400**). Este tratamiento da lugar a un material grafénico

parcialmente reducido con un contenido aproximado en oxígeno del 20 % en el que las funciones altamente oxidadas (ceto, ácidos carboxílicos, anhídridos, carbonatos, etc.) han sido eliminadas. Este material se encuentra prácticamente libre de grupos -COOH, podrían mantener mantiene algún grupo ceto, así como los grupos hidroxilo y epoxi de los planos basales. El análisis de la banda C1s del espectro de fotoemisión de rayos X (XPS) (Tabla 1.1) indica que el 8.9 % de la superficie gráfica está compuesta por enlaces C-O que engloban los grupos C-OH y C-O-C, lo que también está avalado por la observación de las bandas correspondientes en el espectro infrarrojo (Figura 1.6).

La aproximación para la funcionalización del material **TRGO-400** con sales de triazolío implica un procedimiento sintético en tres etapas (Esquema 1.7). La primera etapa consiste en el tratamiento del material con azida de sodio que produce la apertura 1,2 de los grupos epóxido con estereoquímica anti.^{89,90} Como consecuencia, el material resultante, **TRGO-400-N₃**, está decorado con grupos azida al mismo tiempo que se generan grupos -OH adicionales. En una segunda etapa, este material se trata con fenilacetileno en una mezcla de agua/2-propanol (1:1) en presencia de ascorbato de sodio y sulfato de cobre, como catalizador, lo que permite formar el heterociclo 1,2,3-triazol a través de la reacción de cicloadición de Huisgen (reacción *click*) y preparar el material, **TRGO-400-Triazol**, que está funcionalizado con grupos triazol directamente unidos al material por un enlace covalente C-N. Finalmente, la reacción con yoduro de metilo resulta en la cuaternarización del nitrógeno-3 del heterociclo y produce el material **TRGO-400-Triazolío** que está decorado con fragmentos 3-metil-4-fenil-1,2,3-triazolio (Esquema 1.7).



Esquema 1.7. Funcionalización del material **TRGO-400** con sales de imidazolío a través de enlaces C-N.

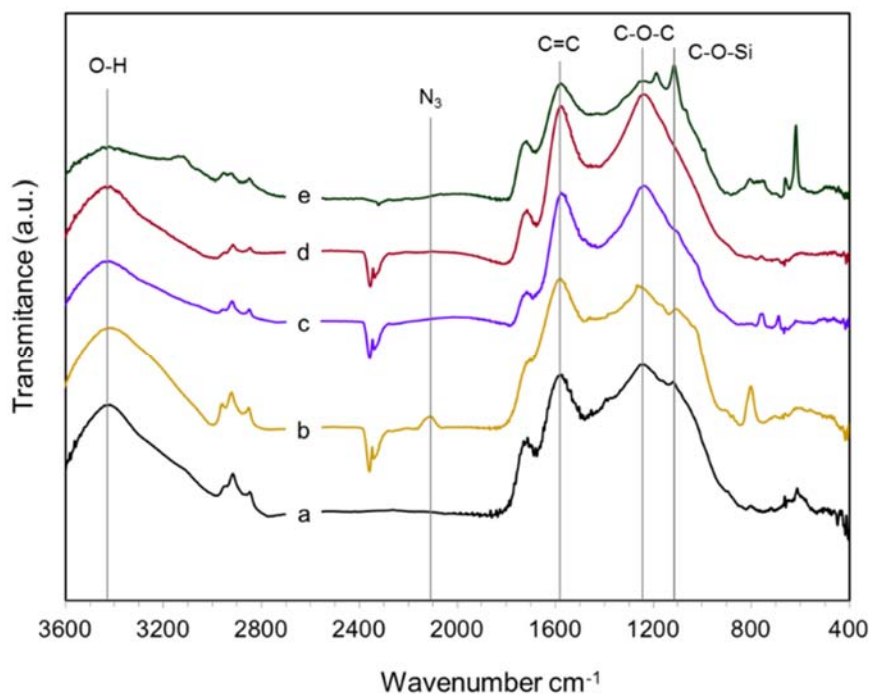


Figura 1.6. Espectro IR de: a) TRGO-400, b) TRGO-400-N₃, c) TRGO-400-Triazol, d) TRGO-400-Triazolio y e) TRGO-400-Triazolio-TMS.

Los materiales grafénicos TRGO-400-N₃, TRGO-400-Triazol y TRGO-400-Triazolio han sido caracterizados por técnicas de caracterización estructural en estado sólido: análisis elemental (AE), análisis termogravimétrico (TGA), Raman, Infrarrojo (IR) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). El material resultante de la reacción con azida de sodio, TRGO-400-N₃, posee un porcentaje en nitrógeno de 2.9 % en el AE de CHN (Tabla 1.1) y en el espectro IR se aprecia una banda de absorción a 2121 cm⁻¹ que se asocia a la vibración de tensión típica del grupo azida (Figura 1.6). En el espectro de IR también se observa un incremento en la intensidad de la banda C-OH, en el rango 3200-3600 cm⁻¹, así como una disminución de la intensidad de la banda de absorción C-O-C a 1254 cm⁻¹. Ambos datos confirman la presencia del grupo azida en el material.^{90,91} En cambio, el contenido atómico en nitrógeno calculado según el análisis XPS de la muestra es sensiblemente inferior, 0.9 % (Tabla 1.1). Sin embargo, la anchura y disminución de la banda N1s en el espectro XPS podría ser consistente con una descomposición parcial del grupo azida causado por el haz de luz ultravioleta utilizado en la técnica de caracterización XPS.⁹² El resultado es un aumento de intensidad de la banda asociada a los enlaces C-N a < 399 eV (productos de descomposición) con respecto a la banda a ~402.8 eV, que todavía puede observarse, y que es típica del grupo azida, =N⁺.⁹³ En cualquier caso, la curva C1s en el espectro XPS muestra un ligero incremento y ensanchamiento para los enlaces C-X ya que engloban a los enlaces C-O y C-N. Adicionalmente, aunque la relación C/O se mantiene constante

tras la funcionalización, se observa un ligero cambio en la distribución de los oxígenos basales, antes y después de la funcionalización, lo que debe de ser consecuencia de la reacción con la azida (Figura 1.7).

Tabla 1.1. Análisis elemental y datos XPS de los materiales de grafeno.

Muestra	C ^a	H ^a	N ^a	N ^b	C/O ^c	Csp ^{2,d}	Csp ^{3,d}	C-X ^e	C=O ^d	COO ^d
TRGO-400	79.9	0.7	0.0	-	6.8	70.0	15.6	8.9	3.4	2.1
TRGO-400-N ₃	63.0	2.1	2.9	0.9	6.5	70.2	13.1	10.5	4.2	2.0
TRGO-400-Triazol	62.8	2.2	3.1	3.3	7.2	69.0	15.6	9.8	3.5	2.1
TRGO-400-Triazolio	65.9	1.6	1.9	1.4	7.3	67.7	15.8	9.9	3.3	3.4

^a Determinado por análisis elemental (wt.%). ^b Porcentaje atómico. ^c Proporción atómica carbono/oxígeno. ^d Deconvolución de la banda C1s del espectro XPS. ^e X = O, N.

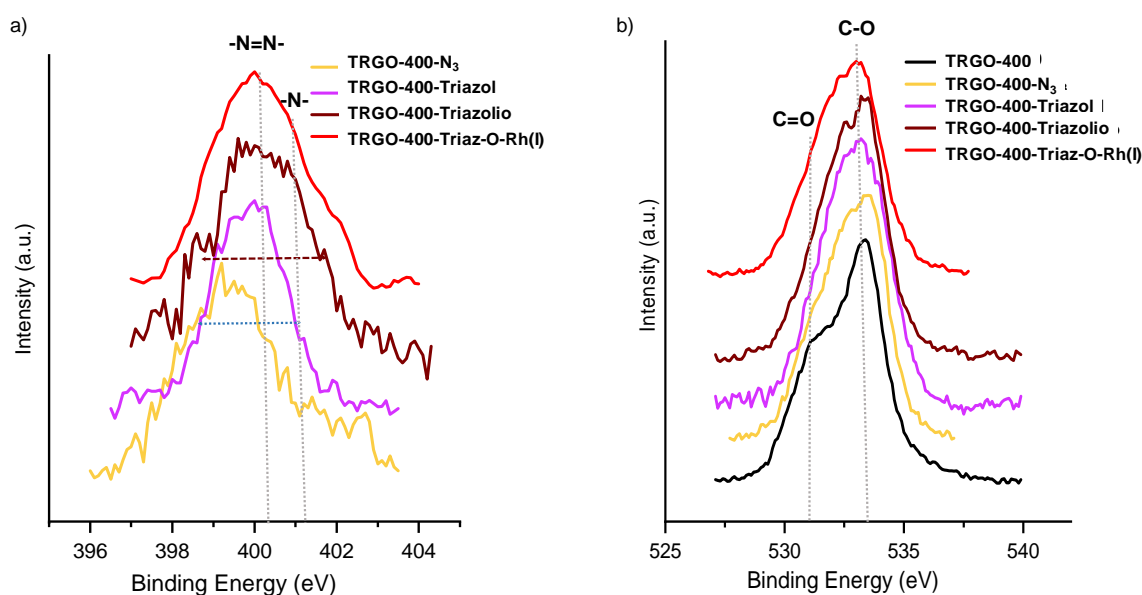


Figura 1.7. Espectros XPS de los diferentes materiales gráfenicos funcionalizados, **TRGO-400-X**: a) N 1s y b) O1s.

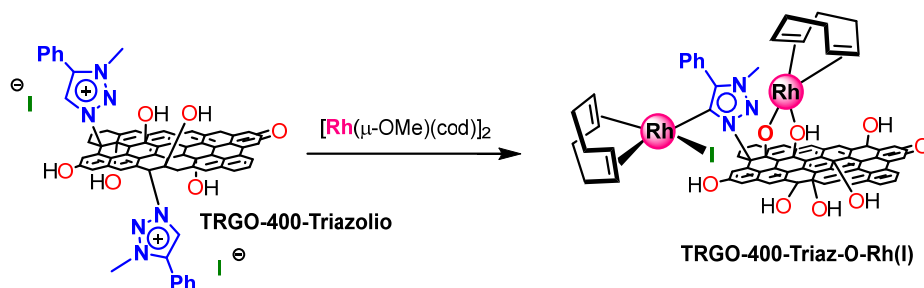
La banda N1s del espectro XPS de **TRGO-400-Triazol** es muy diferente. Esta banda es más estrecha y el análisis en alta resolución remarca la existencia de enlaces -N=N-, a 400.0 eV, y enlaces -N-N-, a 401.1 eV, en una proporción 1:2 que concuerda con la existencia de anillos 1,2,3-triazol en la superficie gráfenica formados en la reacción de cicloadición.⁹³ Por otra parte, la formación de los heterociclos no parece afectar en gran medida al esqueleto carbonado ya que se observan deconvoluciones similares de las bandas C1s y O1s en los espectros XPS (Figura 1.7) y una relación de las intensidades de las bandas de defectos y gráficas (I^D/I^G) similar en los

espectros Raman (Figura A1.2 Anexo 1). La banda N1s en el material funcionalizado con la sal de triazolio, **TRGO-400-Triazolio**, se ensancha y su anchura a media altura (FWHM) es de ~ 2.4 eV respecto ~ 1.8 eV en el material de partida, **TRGO-400-Triazol**. Además, en la curva TGA se observa una pérdida de peso del 5.8 wt % entre 144 y 310 °C que corresponde a sal de triazolio (Figura A1.4, Anexo 1). Por otra parte, este material todavía conserva gran cantidad de grupos hidroxilo tal como lo manifiesta la banda de absorción a ~ 3400 cm^{-1} en el espectro IR (Figura 1.6).

3.2 Síntesis y caracterización de catalizadores híbridos de rodio(I) y rodio(III) derivados de materiales grafénicos funcionalizados con triazol.

Los catalizadores heterogéneos de rodio(I) y rodio(III) se han preparado por desprotonación de los protones ácidos de las sales de imidazolio que decoran la superficie del material grafénico y formación *in situ* del enlace rodio-carbeno.

i) Metalación directa: Siguiendo el procedimiento general para preparar complejos M-NHC a partir de las correspondientes sales de azolio,⁹⁴ la reacción del material funcionalizado con los grupos triazolio **TRGO-400-Triazolio** con el complejo dinuclear $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$ (cod = 1,5-ciclooctadieno) ha permitido la preparación del material **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)**. En principio la desprotonación de los protones ácidos débiles de los grupos triazolio por los ligandos metoxo básicos en el complejo dinuclear de rodio(I) debería generar *in situ* el ligando 1,2,3-triazol-5-ilideno coordinado al centro metálico de rodio. Sin embargo, hay que señalar que la desprotonación de los protones ácidos de los grupos triazolio pueden competir con la de los de los grupos hidroxilo existentes en las láminas de grafeno por lo que el material podría contener centros de rodio con entornos de coordinación diferentes (Esquema 1.8).



Esquema 1.8. Síntesis del catalizador híbrido **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)**.

- *Caracterización del catalizador TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)*. El contenido en rodio del material **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)** determinado por ICP-MS es del 2.6 wt %. Teniendo en cuenta el porcentaje de nitrógeno determinado por análisis elemental y la proporción atómica entre

ambos N/Rh de 3/1, se puede estimar que el grado de funcionalización es de *ca.* 82 %. La señal Rh-3d del espectro XPS muestra dos bandas entre 306 y 318 eV con una separación de 4.6 eV y un máximo de energía para el pico $3d_{5/2}$ centrado a ≈ 308.7 eV (Figura A1.13 del Anexo 1), lo que es típico de complejos de rodio en estado de oxidación (I).^{95,96,97} Sin embargo, el análisis de alta resolución de las bandas N1s y O1s del espectro general de XPS muestra algunas peculiaridades (Figura 1.7). Por una parte, el perfil de las bandas N1s para **TRGO-400-Triazolio** y **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)** es bastante similar lo que sugiere que la desprotonación de las sales de imidazolio y la coordinación del rodio no han afectado de manera significativa a las energías del enlace N-X. Por otro lado, la banda O1s en **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)** es muy diferente ya que muestra un aumento en la intensidad de la señal a energías más bajas con respecto a **TRGO-Triazolio**. Este hecho se encuentra también relacionado con un incremento en el porcentaje de enlaces C-X tal como se deduce del análisis de la banda C1s.

Las imágenes HRTEM para el material **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)** (Figura 1.8) junto con los mapas de alta resolución obtenidos por análisis EDX (Figura 1.9), revelan que existe una distribución homogénea de rodio en los planos basales del soporte grafénico con tamaños de partícula entre 0.2 y 0.6 nm (Figura 1.8, círculos blancos) junto con zonas electrodensas con tamaños de partícula de hasta 2 nm (Figura 1.8, círculos verdes) lo que se podría relacionar con la formación de clústers metálicos⁹⁸ o nanopartículas.⁹⁹

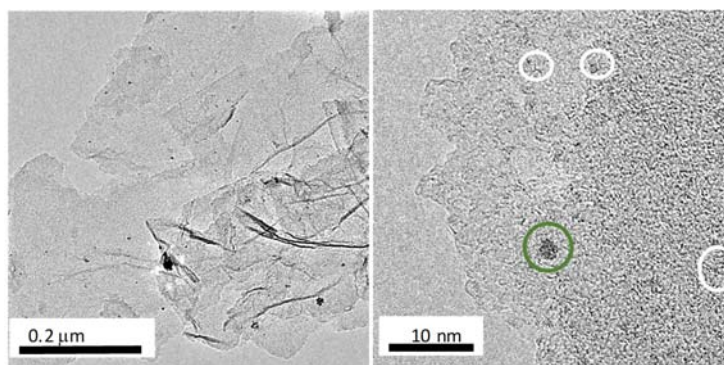


Figura 1.8. Imágenes HRTEM del material **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)**.

Este hecho ya ha sido previamente observado y es consecuencia del deterioro del material por el haz de luz de irradiación de la técnica, aunque en este material estas agrupaciones más grandes también pueden deberse a la propia heterogeneidad del nuevo material híbrido en el que presumiblemente existen centros metálicos con diferente entorno.

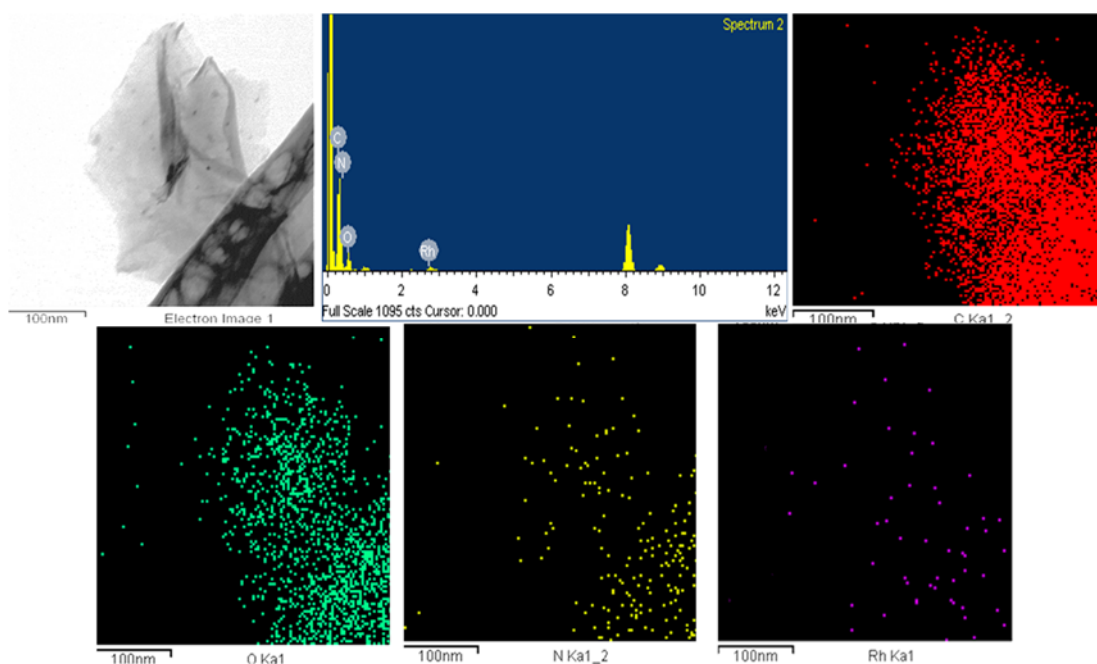


Figura 1.9. Imagen STEM-BF y espectro EDX junto a mapas de alta resolución obtenidos por análisis EDX de **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)**: carbono (puntos rojos), oxígeno (puntos verdes), nitrógeno (puntos amarillos) y rodio (puntos violetas).

Con el fin de dilucidar el entorno local de los átomos de rodio en el material **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)** se realizó el espectro de absorción de rayos X (EXAFS) en el umbral de energía K para el Rh junto con el del complejo molecular relacionado [RhI(cod)(Triaz)]. Como referencias se utilizaron un hilo de rodio y una muestra de Rh₂O₃. Tal como se esperaba, el umbral de energía para los materiales grafénicos (≈ 23.224 keV) es intermedio al de las dos referencias lo que apunta a que se trata de materiales de Rh(I). Las señales EXAFS, $k^2\chi(k)$, se extrajeron pesadas en k^2 en los rangos $2.9 \leq k \leq 15 \text{ \AA}^{-1}$ usando el programa ATHENA y se muestran en la Figura 1.10a.

Esta señal presenta un primer pico de módulo de FT a $R \approx 1.67 \text{ \AA}$ que estaría de acuerdo con longitudes de enlace Rh-C mientras que el segundo pico a $R \approx 2.35 \text{ \AA}$ se corresponde con distancias más largas de enlace Rh-I. Puesto que la señal de EXAFS es muy similar a la del complejo [RhI(cod)(Triaz)], se intentó resolver el espectro EXAFS utilizando los parámetros estructurales ya conocidos de este complejo organometálico; sin embargo, se obtienen unas discrepancias importantes y los cálculos no convergen ya que por un lado la distancia Rh-N, siendo N uno de los átomos del heterociclo, es extremadamente corta, pero por otro lado, la distancia Rh-C (siendo el C del mismo heterociclo) es excesivamente larga. Tras optimizar el método de cálculo se concluyó que el sistema que mejor concuerda con la señal experimental es el que se propone en la Figura 1.10.b en el que la sal de triazolio no ha sido desprotonada y

permanece intacta en la pared del **TRGO-400** tal como estaba en su predecesor **TRGO-400-Triazolio**, mientras que el fragmento “RhI(cod)” se enlaza a un grupo hidroxilo desprotonado por lo que se forma un fragmento metálico aniónico. Además, la esfera de coordinación se completa con un grupo hidroxilo a una distancia larga a una distancia larga por fuerzas de Van der Waals. Hay que puntualizar que este resultado está de acuerdo con el hecho de que la banda N1s en el espectro XPS de **TRGO-400-Triazolio** sea muy similar a la de **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)** (Figura 1.7).

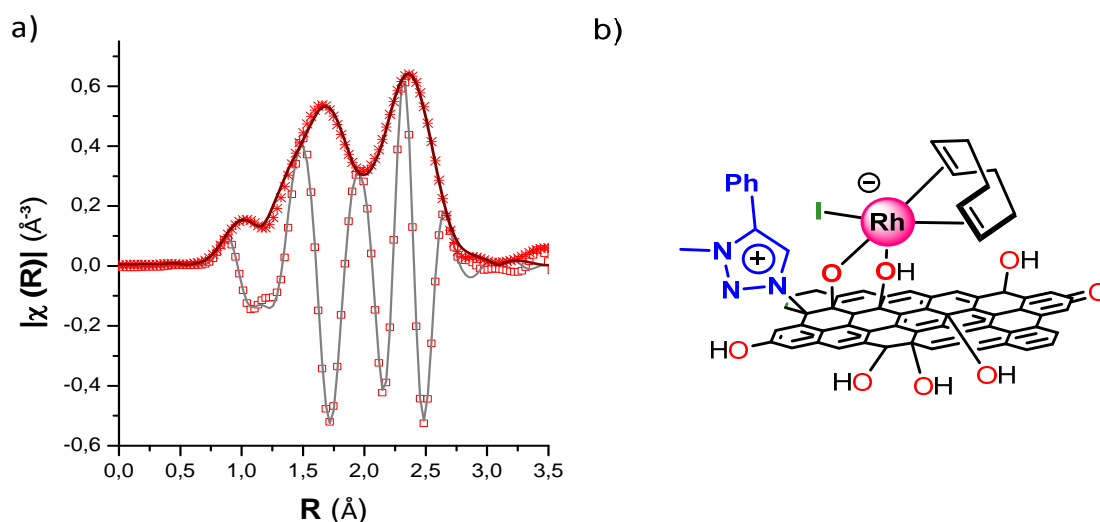


Figura 1.10. a) Mejor ajuste (línea) y curvas FT experimentales (puntos) (asteriscos para el módulo y cuadrados para la parte real) de la señal de EXAFS ponderada en k^2 , extraída entre 2.9 y 15 \AA^{-1} usando una función tipo seno, para **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)**. b) Estructura de **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)** de acuerdo con los análisis de EXAFS. Refinado de las distancias (\AA): Rh-O = 2.037(14), Rh-C(x4) = 2.164(14), Rh-I = 2.649(9) y Rh-O = 2.514 (27). El resto de los parámetros se pueden consultar en el Anexo 1, Figura A1.28, A1. 29, A.30, y Tabla A1.3.

ii) Protección de los grupos -OH con grupos TMS en TRGO-400-Triazolio y metalación. El análisis de los espectros EXAFS del material **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)** evidencia la interferencia que ejercen los grupos hidroxilo, tanto los que había previamente en la pared carbonada como los que se forman por la apertura de los grupos epóxido por reacción con la azida, en la formación *in situ* de los ligandos carbeno triazolideno. Por ello, se decidió proteger los grupos -OH con grupos trimetilsililo (TMS) por reacción de **TRGO-400-Triazolio** con trimetilsililimidazol¹⁰⁰ lo que da lugar al material protegido **TRGO-400-Triazolio-TMS** (Esquema 1.9, i).

El contenido en silicio atómico de este material gráfico protegido es del 5.3 % (Tabla 1.2) y los enlaces C-O provenientes de los grupos C-O-TMS se identifican con claridad en la banda O1s de los espectros de XPS ya que presentan una intensidad apreciable a energías de enlace

más altas >533.7 eV (Figura A1.10 del Anexo 1). Por otra parte, en el espectro IR se observa una absorción a $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ que se asigna a la unidad C-O-Si (Figura 1.6, curva e).

Tabla 1.2. Análisis elemental y datos XPS de los catalizadores híbridos Rh(I)-NHC y del blanco **TRGO-400-O-Rh(I)**.

Muestra	C ^a	H ^a	N ^a	Si ^b	N ^b	C/O ^c	Rh ^b	Csp ^{2,d}	Csp ^{3,d}	C-X ^e	C=O ^d	COO ^d
TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)	56.7	2.6	1.3		1.5	5.0	0.9 (2.6)	64.2	15.9	11.4	4.7	3.6
TRGO-400-Triazolio-TMS	63.2	2.4	1.6	5.3	1.9	6.1		65.3	15.5	11.2	4.7	3.3
TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)	62.4	1.9	2.7	5.8	2.2	5.7	0.8 (5.2)	69.4	14.5	10.1	3.6	2.5
TRGO-400-O-Rh(I)	62.4	2.7	0.1	-	-	6.9	2.5 (7.7)	69.4	14.6	9.9	3.6	2.5

^a Determinado por análisis elemental (wt.%). ^b Porcentaje atómico; wt.% de Rh determinado por ICP-MS entre paréntesis ^c Ratio atómico carbono/oxígeno. ^d Análisis por deconvolución del pico XPS C1s. ^e X = O, N.

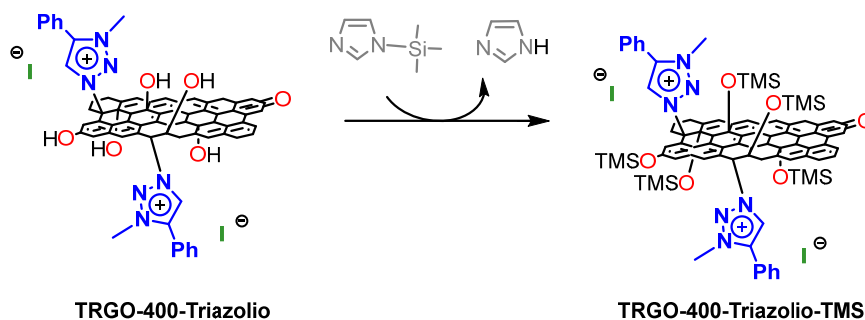
El tratamiento del material grafénico protegido con grupos sililo, **TRGO-400-Triazolio-TMS**, con el compuesto dinuclear adecuado de rodio(I), $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$, con ligandos metoxo con capacidad para actuar como base interna, o de rodio(III), $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$, en presencia de tertbutóxido de sodio como base externa, debe permitir la desprotonación del protón H5, de carácter de ácido débil, en los grupos triazolio y la formación de los materiales grafénicos híbridos con enlace triazolilideno-rodio, **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** y **TRGO-400-Triaz-Rh(III)** (Esquema 1.9, ii).

- *Caracterización del catalizador híbrido **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)**.* El material híbrido **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** tiene un porcentaje en peso de rodio de 5.2 % (determinado por ICP-MS) y su contenido en nitrógeno es del 2.7 % en peso (determinado por análisis elemental, Tabla 1.2). Teniendo en cuenta estos valores, y para una relación atómica de N/Rh de 3/1, se puede estimar una funcionalización del 79 %.

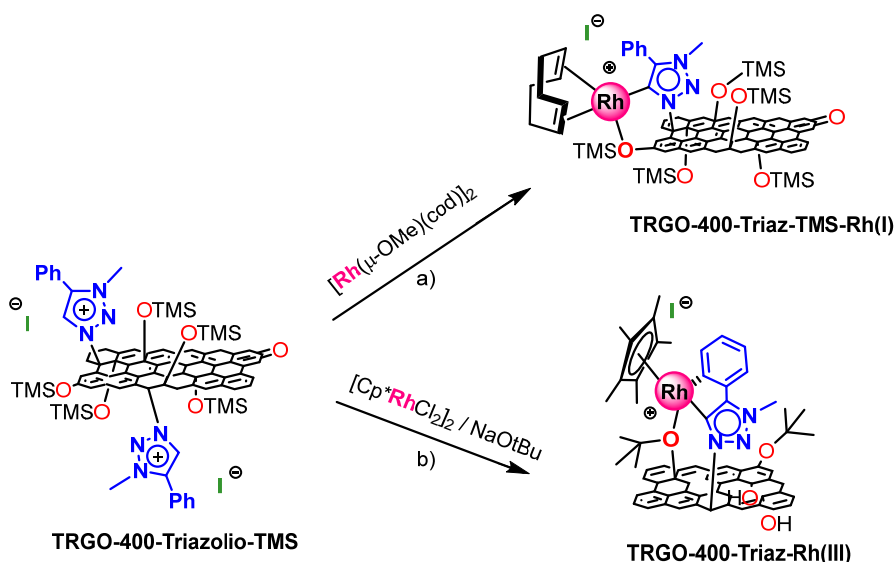
A efectos comparativos, se ha preparado un material híbrido de Rh(I) que carece de los grupos triazolio, **TRGO-400-O-Rh(I)** (material blanco), por reacción de **TRGO-400** directamente con el precursor de rodio(I) $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$. En este caso, la esfera de coordinación de todos los centros metálicos debe de estar compuesta por un ligando alcoxo, el dieno y probablemente un grupo hidroxilo cercano de la pared (Esquema 1.10). La cantidad de Rh en **TRGO-400-O-Rh(I)**, determinada por análisis ICP-MS, aumenta hasta el 7.7 %. Este valor comparativamente alto tiene sentido debido al gran número de sitios de enlace en la lámina de grafeno, grupos

funcionales hidroxilo en este caso, mayor que el número de grupos triazolio en **TRGO-400-Triazolio-TMS** o incluso en **TRGO-400-Triazolio**.

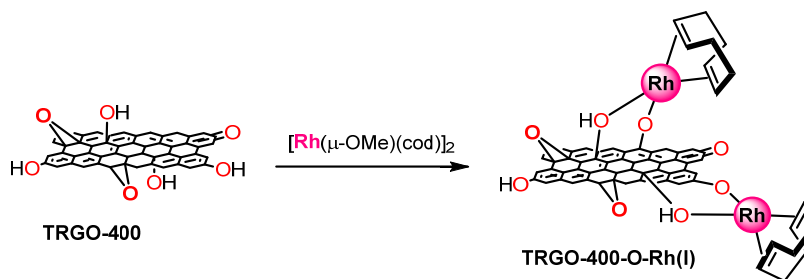
i) Protección de los grupos hidroxilo



ii) Síntesis de catalizadores híbridos basados en **TRGO-400-Triazolio-TMS**



Esquema 1.9. i) Protección de los grupos hidroxilo en **TRGO-400-Triazolio**: síntesis del material **TRGO-400-Triazol-TMS**. ii) Síntesis de los catalizadores híbridos basados en **TRGO-400-Triazol-TMS**: a) **TRGO-400-Triazol-TMS-Rh(I)** y b) **TRGO-400-Triazol-Rh(III)**.



Esquema 1.10. Síntesis del material **TRGO-400-O-Rh(I)** (blanco).

El espectro general de XPS del material híbrido de rodio(I), **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)**, presenta diferencias respecto al del material grafénico sililado de partida, **TRGO-400-Triazolio-TMS**. Por un lado, la banda N1s se estrecha ya que su anchura a media altura (FWHM) pasa de 2.5 eV en **TRGO-400-Triazolio-TMS** a 1.9 eV en **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** y, por otro lado, hay un desplazamiento de la banda C-O-Si en la banda O1s hacia baja energía con respecto del material de partida, lo que podrían ser indicativo de la coordinación de grupos éter, C-O-SiMe₃, al rodio (Figura 1.11). El espectro XPS Rh-3d de alta resolución del material híbrido exhibe el doblete típico con una separación promedio entre máximos de 4.6 eV (máximo para el pico 3d_{5/2} centrado en ≈ 308.7 eV, curva verde en la figura), lo que confirma el estado de oxidación (I) de los centros metálicos. Sin embargo, el blanco **TRGO-400-O-Rh** (curva de trazos azules) exhibe un hombro a más baja energía (307.5 eV) lo que podría ser indicativo de la presencia también de especies de Rh(0). Estas nanopartículas de rodio probablemente podrían formarse tras la adición del dímero de rodio en ausencia de los grupos triazolio lo cual está de acuerdo con el carácter reductor del material de grafeno.

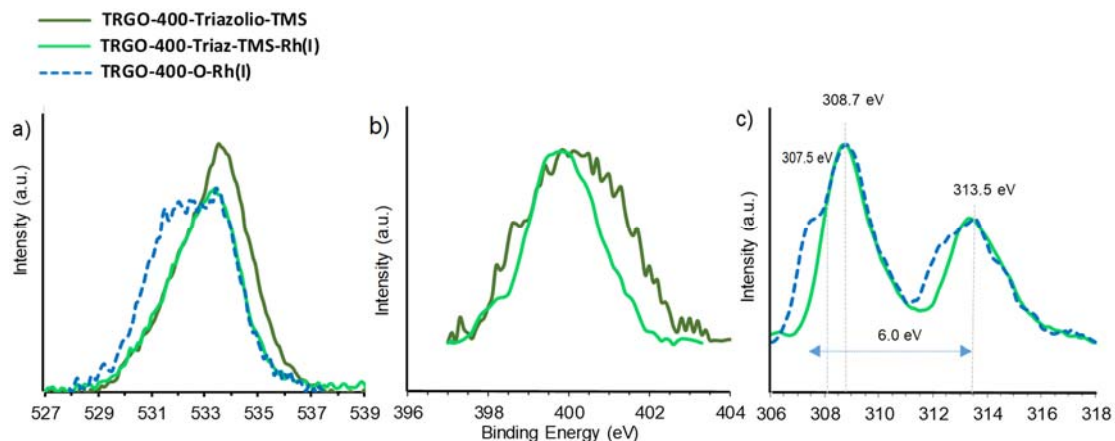


Figura 1.11. Espectros XPS de los materiales **TRGO-400-Triazolio**, **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** y **TRGO-400-O-Rh(I)** (blanco), regiones: a) O1s, b) N1s, y c) Rh3d.

Por otra parte, las imágenes HRTEM y los espectros STEM-EDX del material **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** muestran pequeñas regiones electrodensas a lo largo de la lámina de grafeno (puntos negros de 0.2-0.6 nm, Figura 1.12.b, círculos blancos) lo que sugiere una distribución homogénea de los complejos de rodio soportados en el material híbrido. Además, se observa un menor número de partículas de tamaño medio (de hasta 2 nm, Figura 1.12b, círculos verdes) que puede ser indicativo de una mayor homogeneidad estructural en comparación con el material no protegido **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)**, utilizado como blanco, en el que son relativamente abundantes. Por último, el mapa de alta resolución obtenido por análisis STEM-

EDX de silicio también muestra una distribución uniforme de dicho elemento en las láminas grafénicas (Figura 1.13).

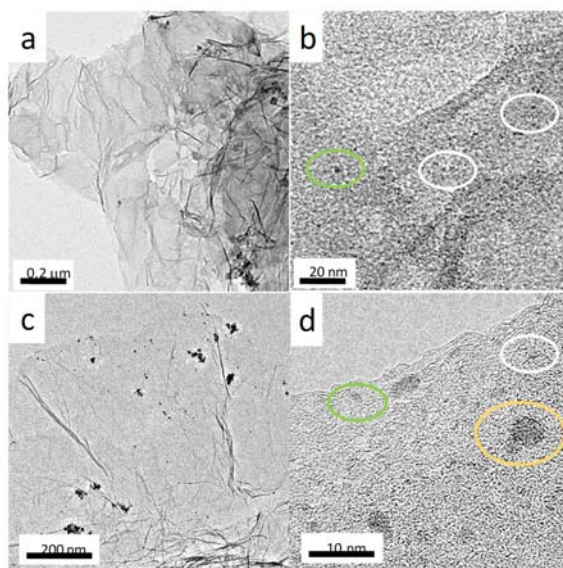


Figura 1.12. Imágenes HRTEM del complejo soportado TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I).

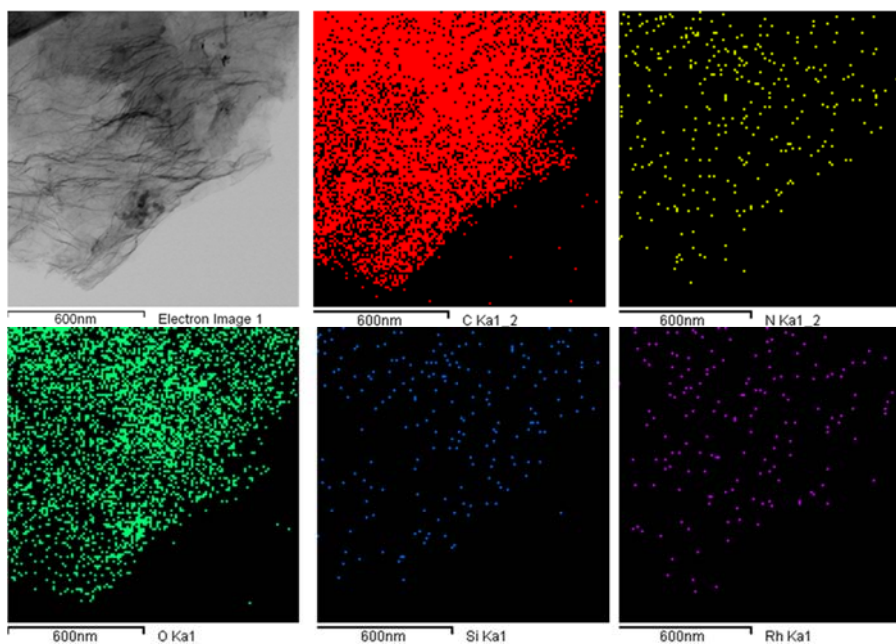


Figura 1.13. Imagen STEM-BF y mapas de alta resolución obtenidos por análisis del espectro EDX del material TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I): carbono (puntos rojos), nitrógeno (puntos amarillos), oxígeno (puntos verdes), silicio (puntos azules) y rodio (puntos violetas).

Por último, el umbral de absorción del espectro EXAFS está de acuerdo con el de un complejo de rodio(I) y su análisis revela que el metal no está coordinado al ligando yoduro, ya que no se observa ningún hombro en el módulo la señal FT de $k^2\chi(k)$ a $R \approx 2.54 \text{ \AA}$, que es

característico de un enlace Rh-I (Figura 1.14) lo que contrasta tanto con la señal del complejo molecular $[RhI(cod)(Triaz)]$ relacionado como con la del material híbrido no sililado, **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)**. El ajuste teórico con la señal experimental se ha realizado en base a los parámetros estructurales ya conocidos del compuesto $[RhI(cod)(Triaz)]$, y coincide con los de esta molécula, pero reemplazando un enlace Rh-I por otro Rh-O. Por lo tanto, el centro metálico posee un entorno plano cuadrado formado por la coordinación del ligando 1,5-ciclooctadieno, el enlace Rh-carbeno con el ligando 1,2,3-triazolilideno y un oxígeno de la pared carbonada, probablemente protegido con un grupo trimetilsililo (OTMS), que se encuentre cercano al centro metálico. El anión yoduro compensaría la carga positiva de este complejo catiónico de rodio y se encuentra fuera de la esfera de coordinación del metal.

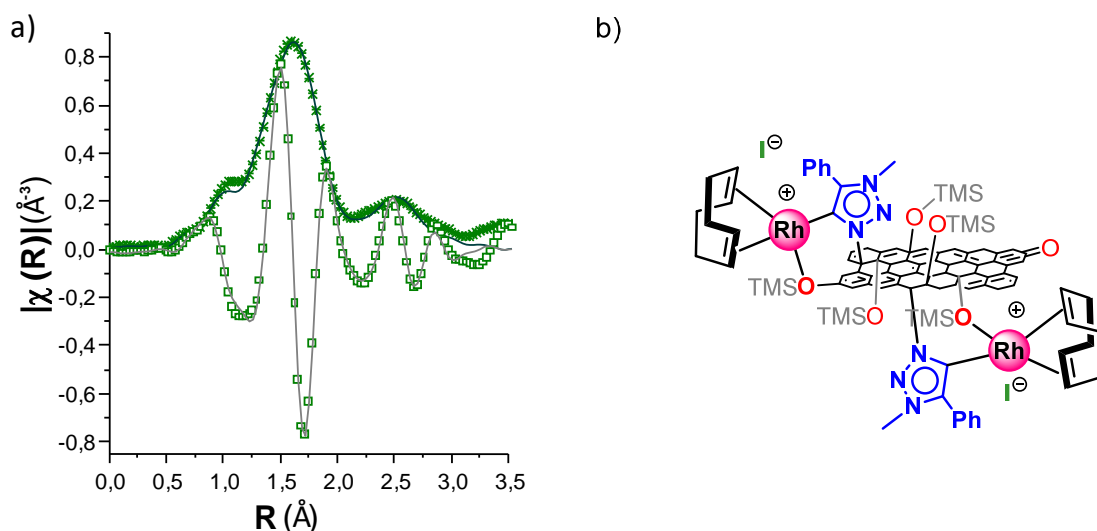


Figura 1.14. a) Mejor ajuste (línea) y curvas FT experimentales (puntos) (asteriscos para el módulo y cuadrados para la parte real) de la señal de EXAFS ponderada en k^2 para **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)**. b) Estructura de **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** de acuerdo con los análisis de EXAFS. Refinado de las distancias (Å): Rh-O = 2.032(3), Rh-C = 2.032(3) y Rh-C (x4) = 2.151(14). El resto de los parámetros se pueden consultar en el Anexo 1, A1.28, A1. 29, A1.31 y Tabla A1.3.

- *Caracterización del catalizador **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(III)***. Las imágenes HRTEM y los mapas de alta resolución obtenidos por STEM-EDX (Figura 1.15) del material híbrido de rodio(III), **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(III)**, muestran una distribución homogénea de los átomos de rodio (puntos negros de tamaño entre 0.7-1.2 nm, Figura 1.15a) a lo largo de todo el plano basal del material grafénico. La distribución de átomos de nitrógeno y oxígeno también es homogénea, sin embargo, el silicio es prácticamente indetectable. La ausencia de silicio en el material se confirma también por espectroscopia XPS (Tabla 1.3) y silicio contrasta con el 5.3 % de Si atómico que contiene el material grafénico sililado de partida **TRGO-400-Triazolio-TMS**.

Por lo tanto, el grupo TMS se ha perdido con el anclaje del rodio(III) por este procedimiento (Esquema 1.9.ii)

Tabla 1.3. Datos XPS de los materiales **TRGO-400-Triazolio-TMS** y el catalizador híbrido **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**.

Muestra	C ^a	N ^a	Si ^a	C/O ^b	Csp ^{2c}	Csp ^{3c}	C-X ^{c,d}	C=O ^d	COO ^c
TRGO-400-Triazolio-TMS	79.5	1.9	5.3	6.1	65.3	15.5	11.2	4.7	3.3
TRGO-400-Triaz-Rh(III)	84.3	3.0	-	8.2	58.3	24.1	9.9	4.5	2.2
TRGO-400-Triazolio-TMS'	86.3	1.9	-	8.5	70.1	13.1	8.0	4.5	4.2
TRGO-400-Triazolio-TMS''	89.3	2.4	-	10.7	70.7	12.5	8.8	4.0	3.9

^a Porcentaje atómico. ^b Proporción carbono/oxígeno. ^c Deconvolución de la banda C1s del espectro XPS. ^d X = O, N, Si. **TRGO-400-Triazolio-TMS**: Material protegido con el grupo trimetilsililo. **TRGO-400-Triazolio-TMS'**: Material protegido con el grupo trimetilsililo tratado con NaOt-Bu. **TRGO-400-Triazolio-TMS''**: Material protegido con el grupo trimetilsililo tratado con t-BuOH.

El contenido en rodio en el catalizador híbrido de rodio(III), **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**, determinado por ICP-MS es de un 5.7 %. Por otra parte, la señal Rh-3d del espectro XPS de alta resolución muestra dos bandas con una distancia entre máximos de ≈ 4.6 eV y un máximo para el pico $3d_{5/2}$ centrado a 310.1 eV, característico de complejos de Rh(III) (Figura A1.18 Anexo 1).^{96,97} La coordinación del rodio a los grupos triazolilideno también se confirma por los múltiples cambios observados en los espectros de XPS de alta resolución. El máximo de la señal N1s se desplaza a energías más bajas (de 400.2 a 399.5 eV) y se estrecha, con una disminución de la anchura a media altura (FWHM) de 3.3 a 1.6 eV respecto al material de partida, **TRGO-400-Triazolio-TMS**, Figura 1.15c. Hay que señalar que este efecto también se observa en el material de rodio(I), **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)**. Por otra parte, el desplazamiento del máximo de la banda O1s hacia menores energías es sorprendente y está de acuerdo con la eliminación de los enlaces C–O–Si debido a la pérdida de los grupos protectores TMS, Figura 1.15d. Adicionalmente, la deconvolución de la banda C1s confirma un incremento sustancial de la banda Csp³ de 15.5 % en **TRGO-400-Triazolio-TMS** a 24.1 % en **TRGO-400-Triaz-Rh(III)** (Tabla 1.3). Recopilando toda esta información obtenida de los espectros XPS se deduce que el *tert*-butanol, generado tras la formación *in situ* de los ligandos triazolilideno, produce la eliminación de los grupos protectores TMS como Me₃SiOH por protonación. Probablemente los grupos *tert*-butoxi formados se unen ahora a la pared gráfica para compensar las cargas y, en consecuencia, en la pared carbonada se forman grupos éter, TRGO-O-tBu.

La eliminación de los grupos protectores TMS también se confirma en los espectros XPS realizados a los materiales obtenidos por tratamiento del material grafénico protegido **TRGO-400-Triazolio-TMS**, en las mismas condiciones experimentales que se utilizan para preparar **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(III)**, pero en ausencia de $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$, esto es, con NaOtBu en THF (lavados adicionales con metanol) y el tratamiento del mismo con *t*-BuOH. Ambos materiales **TRGO-400-Triazolio-TMS'** y **TRGO-400-Triazolio-TMS''** no muestran contenido en silicio (Tabla 1.3).

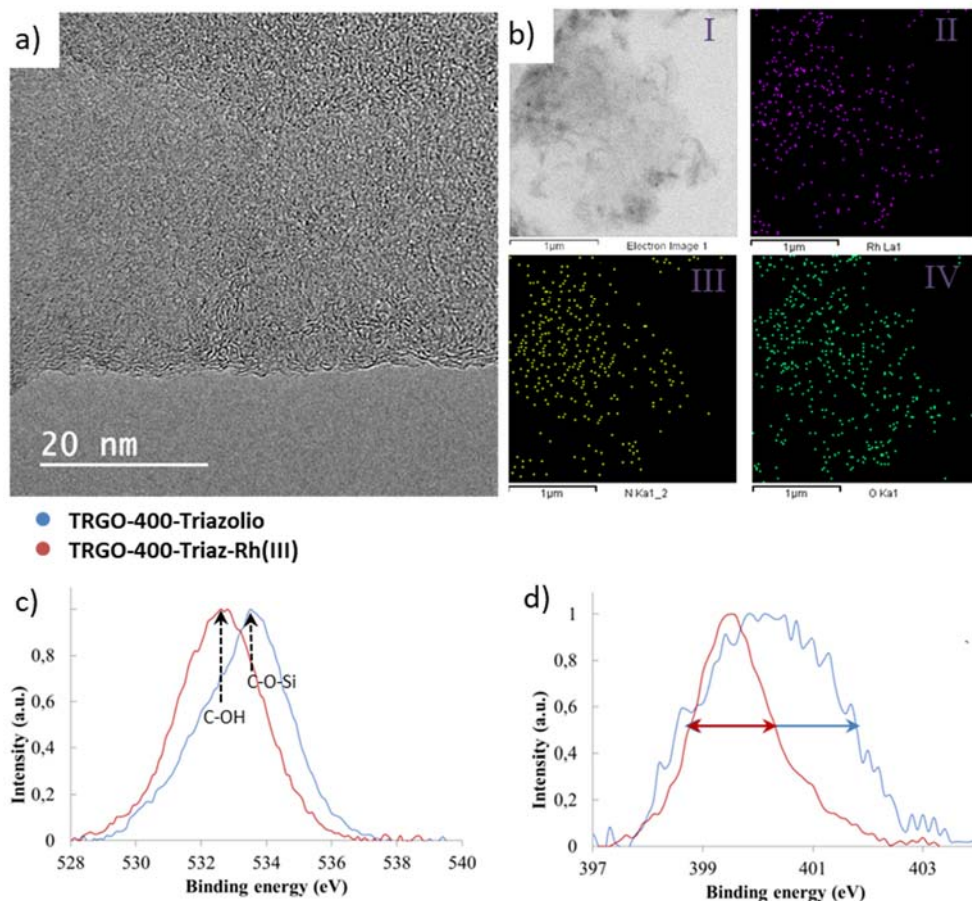


Figura 1.15. a) HRTEM, b) STEM (I) y mapas de alta resolución obtenidos por análisis EDX de Rh (II), N (III) y O (IV) del material **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**. Espectro XPS de alta resolución: c) N1s y d) O1s, de **TRGO-400-Triazolio-TMS** (curva azul) y **TRGO-400-Triaz-Rh(III)** (curva roja).

Con el fin de aportar más luz a la estructura local de los átomos de Rh(III) en el material híbrido **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(III)**, se analizó su espectro EXAFS en el umbral de energía K del Rh. También se midió el espectro EXAFS del compuesto molecular de Rh(III) relacionado $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ (ver su descripción más abajo) y se comparó con el del compuesto

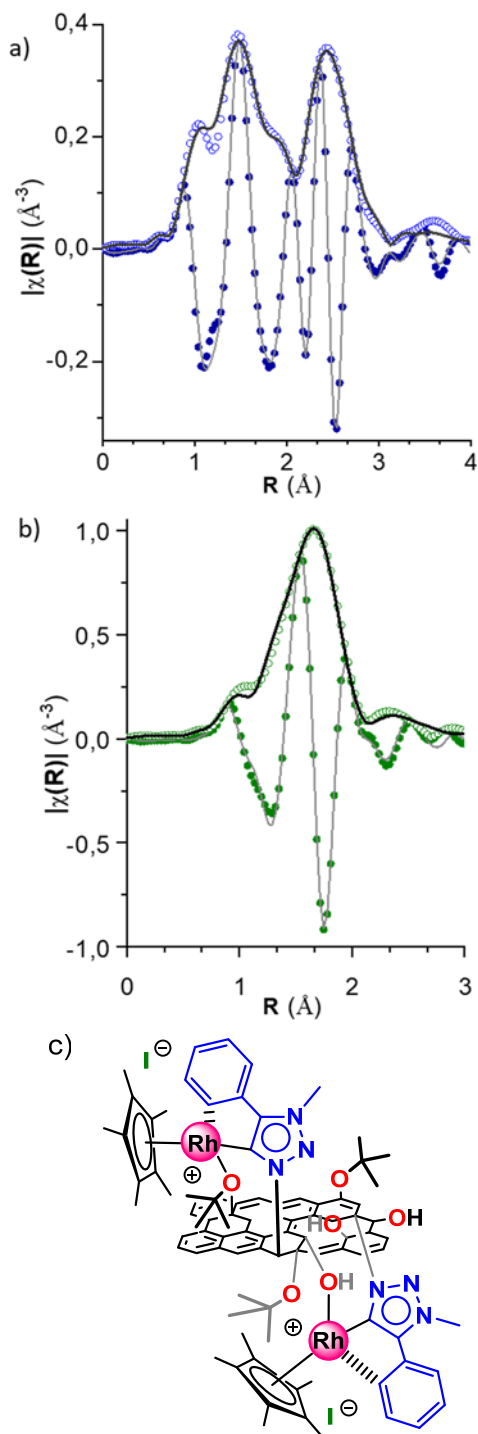


Figura 1.16. Mejores ajustes (líneas) y curvas FT experimentales (círculos) de la señal EXAFS (abiertas para módulos y rellenas para las partes reales) de: a) $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ y b) $\text{TRGO-400-Triaz-Rh(III)}$. c) Estructura propuesta para $\text{TRGO-400-Triaz-Rh(III)}$ de acuerdo con los análisis de EXAFS. El resto de los parámetros se encuentran en el Anexo 1, Figura A1.32 y Tabla A1.4.

$[\text{Rh}(\text{cod})\text{Triaz}]$ y el del material híbrido de rodio(I) **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)**. Las señales EXAFS de los dos compuestos de Rh(III), homogéneo e híbrido, son muy diferentes Figura 1.16 por lo que los entornos de coordinación deben de ser también diferentes. La señal FT de **TRGO-400-Triaz-Rh(III)** muestra un pico a $\approx 1.65 \text{\AA}$ (sin corrección de fase) lo que concuerda con las distancias interatómicas Rh-O y Rh-C y sugiere la falta de átomos pesados en la esfera de coordinación del metal. Sin embargo, la transformada de Fourier de $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$, Figura 1.16a, muestra dos picos a 1.65 y 2.40 \AA . Esta segunda distancia está de acuerdo, como hemos visto, con una distancia interatómica Rh-I que estaría presente en el compuesto molecular, pero no en el material híbrido. El ajuste de la señal EXAFS se realizó en el espacio R entre 1.1 y 3.1 \AA en $\text{TRGO-400-Triaz-Rh(III)}$, y entre 1.1 and 3.9 \AA en $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$. El análisis de $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ se ajusta a los datos cristalográficos de acuerdo con una geometría *piano stool* para el átomo de rodio determinada por el ligando Cp*, dos distancias cortas Rh-C (pertenecientes a un fenilo ortometalado y al átomo carbénico del ligando triazolideno) y un ligando yoduro. Cuando se utilizan estos datos para ajustar los del material híbrido se observa que los cálculos convergen sólo si se reemplaza el enlace Rh-I por un enlace Rh-O, Figura 1.16b. Por lo tanto, el yodo ha sido eliminado de la esfera de coordinación del rodio y ha sido

sustituido por un oxígeno que probablemente pertenezca a un -OH o -O-*t*Bu de la pared carbonada que completa la esfera de coordinación (ver Anexo 1, Figura A1.32 y Tabla A1.4).

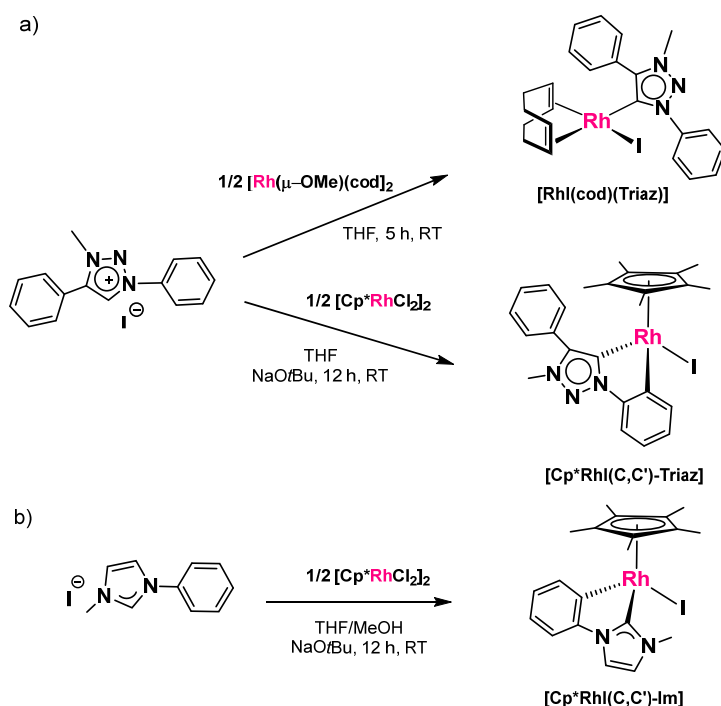
3.3. Síntesis y caracterización de los compuestos [RhI(cod)(Triaz)] y [Cp*RhI(C,C')-NHC] (NHC = Im y Triaz).

Paralelamente a la síntesis de los catalizadores híbridos de rodio basados en óxido de grafeno, se han preparado compuestos moleculares relacionados con objeto de comparar su actividad catalítica. Para ello, se escogió el ligando 1,2,3-triazolilideno más similar al construido en la pared carbonada del material **TRGO-400** que es el derivado de la sal de imidazolio yoduro de 1,4-difenil-3-metil-1,2,3-triazolio. Esta sal se preparó por la metodología *click* que implica una reacción de cicloadición [3+2] entre fenilazida y fenilacetileno catalizada por sales de cobre.¹⁰¹ Los cloro-complejos de rodio(I) y rodio(III), [RhCl(cod)(Triaz)] y [Cp*RhCl(C,C')-Triaz], habían sido preparados previamente por Albretch y *col.* usando el método de transmetalación clásico que involucra al yoduro de triazolio, Ag₂O y [Rh(μ-Cl)(cod)]₂ o [Cp*RhCl₂]₂.¹⁰² Sin embargo, esta metodología no es aplicable para la preparación de materiales híbridos Rh-NHC ya que el cloruro de plata que se forma no se puede separar del material carbonoso. Por esta razón fue necesario aplicar estrategias diferentes, que también, se han utilizado en la preparación de los correspondientes iodo-complejos moleculares.

La reacción de la sal yoduro de 1,4-difenil-3-metil-1,2,3-triazolio con los compuestos dinucleares [Rh(μ-OMe)(cod)]₂ y [Cp*RhCl₂]₂ (en presencia de Na^tBuO) ha permitido preparar los complejos moleculares de rodio(I) y rodio(III): [RhI(cod)(Triaz)] y [Cp*RhI(C,C')-Triaz] (Esquema 1.9). Ambos compuestos organometálicos han sido caracterizados por ¹H RMN, ¹³C{H} RMN, HR-ESI, AE, y difracción de rayos-X. Adicionalmente, con fines comparativos, se ha sintetizado el compuesto de rodio(III) [Cp*RhI(C,C')-Im] que contiene el ligando 1-fenil-3-metil-1,3-imidazol-2-ilideno siguiendo el método descrito por Choudhury y *col.*¹⁰³

El complejo [RhI(cod)(Triaz)] se aisló como un sólido de color amarillo con buen rendimiento (71 %). El carácter neutro del compuesto se confirmó por medidas de conductividad en acetona. Además, el espectro de masas de alta resolución (ESI) muestra un pico con una relación *m/z* de 446.118 que corresponde al ion molecular sin el ligando yoduro. Por otra parte, el espectro de ¹H NMR confirma la desprotonación del protón H5 de la sal de triazolio y en el espectro de ¹³C{¹H} NMR se observa un doblete correspondiente al átomo de carbono carbénico del anillo 1,2,3-triazol-5-ilideno a δ 174.7 ppm (*J*_{Rh-C} = 44.5 Hz), lo que confirma la coordinación del ligando azolio al centro metálico de rodio. Estos desplazamientos químicos están dentro del rango esperable para complejos de Rh(I)-NHC.^{104,105} Aunque en el espectro de ¹H NMR se

observan dos resonancias para los protones oléfinicos =CH del ligando cod, el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR muestra cuatro dobletes ($J_{\text{Rh-C}} = 7\text{-}14\text{ Hz}$) correspondientes a los carbonos olefínicos, lo cual está acuerdo con la estructura propuesta. Este hecho es consecuencia de la ausencia de un plano simetría en la molécula y de la rotación impedida alrededor del enlace carbeno-rodio (ver Anexo 1, Figura A1.34).¹⁰⁶



Esquema 1.11. Síntesis de los compuestos organometálicos $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$, $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ y $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Im}]$.

La estructura cristalina del compuesto $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$ muestra una geometría plano cuadrada para el centro metálico con una disposición *cis* de los ligandos yoduro y triazolilideno (Figura 1.17). El ligando bidentado cod ocupa las dos posiciones restantes. La geometría global del complejo es similar a la estructura del cloro-complejo $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{Triaz})]$.^{102a}

El anillo triazol C(1)-C(2)-N(3)-N(4)-N(5) se encuentra casi perpendicular al plano de coordinación $[\text{I}-\text{Rh}-\text{C}(1)-\text{C}(2) 101.2(3)^\circ]$ y adopta una disposición casi ideal respecto del enlace $\text{Rh}-\text{C}(1)$ $[\theta 1.0^\circ, \psi 2.3^\circ]$ ¹⁰⁷ (Figura 1.17). Además, los ángulos diedros entre cada uno de los dos fenilos y el anillo triazol son diferentes $[\text{C}(17)-\text{C}(12)-\text{N}(5)-\text{C}(1) -24.7(5)^\circ, \text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(6)-\text{C}(7) -46.0(4)^\circ]$. A este respecto, dos factores pueden ser decisivos, el impedimento estérico del grupo C(18)-metilo y la interacción anagóstica $\text{C}(17)-\text{H}(17)\cdots\text{Rh}$, $[\text{H}(17)\cdots\text{Rh}, 2.4760(3)\text{ \AA}, \text{C}(17)-\text{H}(17)-\text{Rh} 132.30^\circ]$ ^{108,109} (ver la información suplementaria de la estructura cristalina del complejo $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]\cdot\text{CHCl}_3$ en el Anexo 1, Figura A1.41 y Figura A1.42).

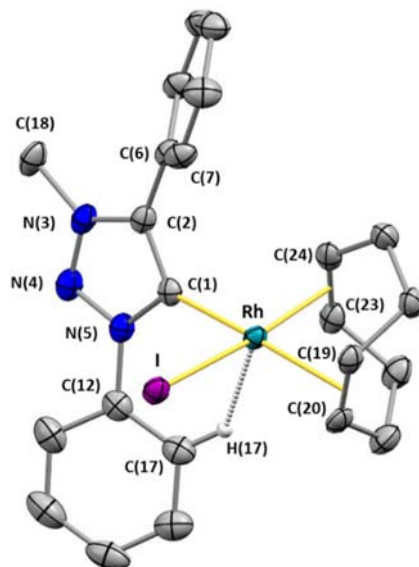


Figura 1.17. Vista ORTEP de la estructura molecular del compuesto [RhI(cod)(Triaz)] (elipsoides al 50 % de probabilidad). Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Distancias de enlaces (Å) y ángulos (°) más representativos: Rh–I 2.6771(3), Rh–C(1) 2.036(3), Rh–Ct1 2.1090(3), Rh–Ct 2 2.0032(2), C(1)–Rh–I 89.21(8), Ct1–Rh–Ct2 87.151(9), I–Rh–C(1)–C(2) 101.2(3). Ct1, centroide entre C(19) y C(20); Ct2, centroide entre C(23) y C(24).

Como ya se ha comentado, los compuestos ciclometalados de Rh(III)-NHC (NHC = Triaz, Im) se han preparado por reacción de la correspondiente sal de azolio, yoduro de 1,4-difenil-3-metil-1,2,3-triazolio y yoduro de 1-fenil-3-metil-imidazolio, con medio equivalente del compuesto dímero $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ en presencia de *tert*-butóxido de sodio (Esquema 1.11). La formación del compuesto ortometalado de rodio(III), $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$, transcurre a través del intermedio $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\text{Triaz})]$, que posee dos ligandos halogenuro diferentes, que se identifica cuando la reacción se realiza en presencia de 1 equivalente de NaOt-Bu (Anexo 1, Esquema A1.2). Sin embargo, esta especie es inestable y evoluciona lentamente hacia el yodo-complejo ciclometalado $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$, lo que sugiere que la síntesis eficiente de este compuesto requiere de dos equivalentes de NaOt-Bu. El complejo $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ se aísla como un sólido naranja con un 73 % de rendimiento. El espectro de ^1H NMR confirma la desprotonación de la sal de triazolio y la coordinación del ligando al centro metálico. Este hecho se manifiesta en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR que un doblete a δ 165.9 ppm ($J_{\text{C-Rh}} = 55.5$ Hz), que corresponde al átomo de carbono carbénico del ligando 1,2,3-triazol-5-ilideno, en el rango típico de complejos relacionados de Rh(III)-NHC. Además, se observa otro doblete a δ 159.7 ppm ($J_{\text{C-Rh}} = 35.8$ Hz) que se asigna al carbono orto-metalado del anillo N-fenilo y se confirma por los espectros 2D $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HSQC y HMBC. Los protones del anillo N-fenilo ortometalado resuenan a δ

7.82, 7.15 y 7.05 ppm (para H⁶, H⁵ y H⁴, respectivamente) y una cuarta resonancia para H³ que se encuentra dentro de la señal multiplete a 7.64–7.52 ppm que incluye a las de los protones meta y para del otro anillo fenílico. Por último, el espectro de masas de alta resolución (ESI) muestra un pico con una relación m/z de 472.1247 correspondiente al ion [Cp*Rh(C,C')-Triaz]⁺.

La resolución de la estructura cristalina del compuesto [Cp*RhI(C,C')-Triaz] por difracción de rayos X confirma la activación selectiva del enlace C-H del anillo N-fenilo. El centro de rodio presenta un entorno de coordinación pseudo-tetraédrico similar a la de cloro-complejos relacionados de iridio (Figura 1.15 a).^{102b} El pequeño ángulo de mordedura del ligando ciclotetado [C(1)-Rh-C(7) 78.6(3)°] distorsiona la coordinación de ambos anillos C(1)-N(2)-N(3)-N(4)-C(5) y C(6)-C(7)-C(8)-C(9)-C(10)-C(11), que presentan ángulos yaw, ψ ¹⁰⁷ de 13.7° y de 5.5°, respectivamente. Sin embargo, ambos anillos presentan ángulos pitch más pequeños: C(6)-C(7)-C(8)-C(9)-C(10)-C(11), pitch, θ 1.8°; C(1)-N(2)-N(3)-N(4)-C(5) pitch, θ 0.1°. Además, factores estéricos, así como el contacto C(17)-H(17)⋯I (Figura 1.18a, C(17)-H(17) 0.95 Å, H(17)⋯I 3.04 Å, C(17)⋯I 3.954(6) Å, C(17)-H(17)-I 162°) determinan un ángulo diedro C(1)-C(5)-C(12)-C(17) de 41.6(1.1)° entre ambos anillos.

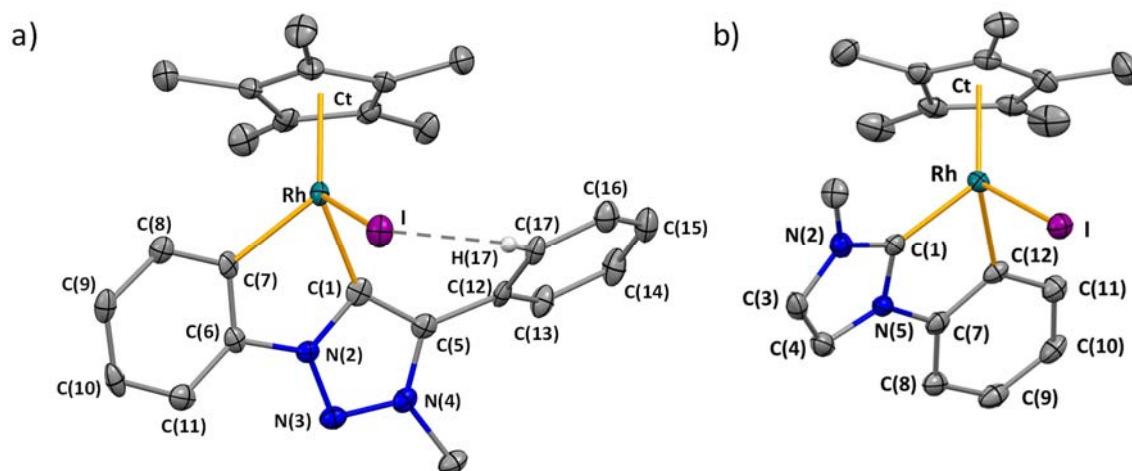


Figura 1.18. Vista ORTEP de las estructuras moleculares de los compuestos: a) [Cp*RhI(C,C')-NHC] y b) [Cp*RhI(C,C')-Triaz] (elipsoides al 50 % de probabilidad). Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más representativos: a) [Cp*RhI(C,C')-Triaz]: C(1)-Rh 2.005(6), C(7)-Rh 2.048(7), Rh-I 2.6630(7), Rh-Ct 1.8577(5), C(1)-Rh-C(7) 78.6(3), C(1)-Rh-I 89.65(16), C(7)-Rh-I 88.89(17), Ct-Rh-C(7) 130.06(18), Ct-Rh-I 123.38(2), Ct-Rh-C(1) 131.47(18). b) [Cp*RhI(C,C')-Im]: C(1)-Rh 2.000(3), C(12)-Rh 2.049(3), Rh-I 2.6847(3), Rh-Ct 1.8702(2), C(1)-Rh-C(12) 77.96(12), C(1)-Rh-I 91.82(8), C(12)-Rh-I 95.47(8), Ct-Rh-C(1) 130.26(8), Ct-Rh-I 123.121(12), Ct-Rh-C(12) 125.56(8), C(1)-Rh-C(12) 77.96(12). Ct, centroide del anillo C₅ del ligando Cp*.

El compuesto ciclotmetalado con el ligando imidazol $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Im}]$ ha sido preparado con anterioridad por Choudhury y *col.*¹⁰³ usando NaOAc como base en lugar de NaOtBu y su estructura ha sido determinada por difracción de rayos-X. Sin embargo, la determinación estructural es de mala calidad ya que fue realizada a 293 K, *e.g.* $R_1 = 0.1211$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.4370$, lo que nos incitó a determinar la estructura a 100 K. A las dos temperaturas, 100 K y 293 K, el grupo espacial es $P2_1/c$ con ligeras diferencias en las celdillas unidad. La vista ORTEP de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Im}]$ se muestra en la Figura 1.18b. Es importante mencionar que, debido al pequeño ángulo de mordedura del ligando fenil-imidazol-2-ilideno metalado $[\text{C}(1)\text{-Rh-C}(12)$ de $77.96(12)^\circ$], tanto el fragmento imidazolilideno como el anillo de fenilo metalado en los enlaces Rh-C(1) y Rh-C(12), respectivamente, se desvían de la disposición ideal. En particular, presentan los siguientes ángulos pitch y yaw: C(7)-C(8)-C(9)-C(10)-C(11)-C(12), pitch, θ 7.4, yaw, ψ 6.8; C(1)-N(2)-C(3)-C(4)-N(5), pitch, θ 0.7°, yaw, ψ 10.5°.

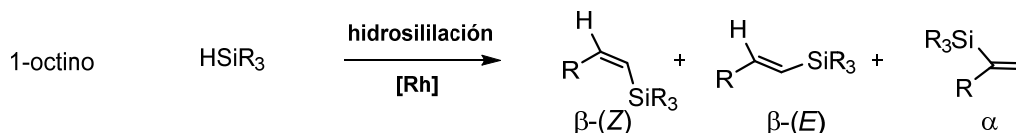
3.4. Actividad catalítica en hidrosililación de alquinos de los catalizadores soportados en materiales grafénicos y de los catalizadores homogéneos relacionados.

Se ha estudiado la actividad catalítica en hidrosililación de alquinos de los catalizadores híbridos de Rh(I) y Rh(III) basados en materiales grafénicos funcionalizados con ligandos triazol derivados de **TRGO-400**, así como la de los catalizadores moleculares homólogos. Las reacciones catalíticas se han realizado tanto en CDCl_3 como en acetona- d_6 , a 25 °C o a 60 °C, y se han monitorizado por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) utilizando anisol como patrón interno. La carga del catalizador utilizada es de 1 mol% en el caso de los catalizadores homogéneos y un 1 % en Rh para los sistemas heterogéneos, teniendo en cuenta el porcentaje en rodio determinado por ICP-Rh. Los resultados más relevantes obtenidos en la hidrosililación de 1-octino con dos hidrosilanos diferentes, HSiMe_2Ph y HSiMePh_2 , con los catalizadores de rodio(I), $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{Triaz})]$, **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)** y **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)**; y de rodio(III), $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Im}]$, $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ y **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**, se presentan en la Tabla 1.4.

Todos los catalizadores son activos en los dos disolventes escogidos para este estudio, CDCl_3 y acetona- d_6 , pero se observa una clara dependencia de la actividad con la temperatura. Las entradas 1-8 corresponden a la reacción de 1-octino con HSiMe_2Ph en CDCl_3 . El catalizador homogéneo de rodio(I), $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{Triaz})]$, no es activo a temperatura ambiente ya que en 120 min solo se obtiene un 5 % de conversión (entrada 1), pero a 60 °C se alcanza una conversión del 98 %, con una selectividad del 99 % al producto β -(Z)-vinilsilano, en tan sólo 40 min de reacción. Sin embargo, en las mismas condiciones, los catalizadores homogéneos de rodio(III),

[Cp*Rh(C,C')-Im] y [Cp*Rh(C,C')-Triaz], muestran una actividad excelente al producto cinético de la reacción, β -(Z), incluso a 25 °C.

Tabla 1.4. Hidrosililación de 1-octino con HSiMe₂Ph ó HSiMePh₂ con los catalizadores híbridos de Rh(I)/Rh(III) soportados en materiales gráficos triazol derivados de **TRGO-400** y con los catalizadores homogéneos relacionados.^{a, b}



n ^o	Silano	Disolvente	T (°C)	Catalizador	t (min)	Conv. (%)	β -(Z) (%)	β -(E) (%)	α (%)
1	HSiMe ₂ Ph	CDCl ₃	25	[Rh(cod)(Triaz)]	120	5	99	<0.1	-
2			60	[Rh(cod)(Triaz)]	40	98	99	0.6	0.4
3			60	TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)	50	99	94	5	1
4			60	TRGO-400-Triaz-Rh(I)	60	95	92	5	3
5			25	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	20	98	99	-	-
6			25	[Cp*Rh(C,C')-Im]	360	99	99	-	-
7			25	TRGO-400-Triaz-Rh(III)	30	0	0	-	-
8			60	TRGO-400-Triaz-Rh(III)	30	99	99	-	-
9		acetona-d ₆	25	[Rh(cod)(Triaz)]	60	98	94	6	-
10			25	TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)	310	60	56	34	10
11			60	TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)	78	98	76	21	5
12			60	TRGO-400-Triaz-Rh(I)	35	96	82	13	5
13			25	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	15	98	99	-	-
14			25	[Cp*Rh(C,C')-Im]	110	99	99	-	-
15			25	TRGO-400-Triaz-Rh(III)	30	0	0	-	-
16			60	TRGO-400-Triaz-Rh(III)	30	99	99	-	-
17	HSiMePh ₂	CDCl ₃	60	[Rh(cod)(Triaz)]	60	98	99	<0.1	<0.1
18			60	TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)	50	99	93	6	1
19			60	TRGO-400-Triaz-Rh(I)	84	99	82	12	6
20			25	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	312	99	99	-	-
21			60	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	20	99	99	-	-
22			25	TRGO-400-Triaz-Rh(III)	30	0	0	-	-
23			60	TRGO-400-Triaz-Rh(III)	40	98	99	-	-
24		acetona-d ₆	25	[Rh(cod)(Triaz)]	120	98	90	8	2
25			60	TRGO-400-Triaz-Rh(I)	60	97	86	14	-
26			25	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	54	99	99	-	-
27			60	TRGO-400-Triaz-Rh(III)	36	99	99	-	-

^a Conversiones y selectividades (%) calculadas por ¹H RMN usando anisol como patrón interno. ^b Los experimentos se realizaron en CDCl₃ o acetona-d₆ (0.5 mL) utilizando una relación HSiR₃/alquino/catalizador de 100/100/1. [catalizador] = 2 x 10⁻³ M (catalizadores homogéneos) o 1 mol % de Rh calculado de acuerdo a ICP-Rh (catalizadores híbridos).

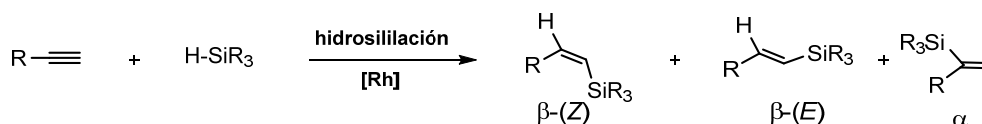
Sorprendentemente, la actividad en el caso del catalizador de rodio(III) con el ligando 1,2,3-triazolilideno ortometalado, $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$, es excelente, ya que la reacción se completa en apenas 20 minutos, mientras que el catalizador $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Im}]$ con el ligando imidazolilideno ortometalado, con una estructura muy similar al anterior, necesita de 360 minutos para completar la reacción (entradas 5 y 6). Con objeto de determinar la influencia del disolvente en la reacción de hidrosililación de 1-octino con HSiMe_2Ph las reacciones se realizaron en acetona- d_6 (entradas 9-16). El catalizador homogéneo $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ es sólo ligeramente más rápido en acetona, por lo que prácticamente no se observa influencia del disolvente (entradas 5 y 13). Tampoco se observa cambios drásticos de actividad o selectividad con el resto de catalizadores soportados o homogéneos, excepto en el caso del catalizador homogéneo que poseen un imidazolilideno ortometalado, $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Im}]$, para el que la acetona ejerce una influencia positiva en la actividad catalítica (entrada 14).

Los catalizadores híbridos **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)**, **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** y **TRGO-400-Triaz-Rh(III)** no son activos en la hidrosililación de 1-octino con HSiMe_2Ph a temperatura ambiente en CDCl_3 . Sin embargo, los ensayos realizados con estos catalizadores a 60 °C en CDCl_3 muestran una conversión prácticamente completa del alquino en menos de una hora de reacción y una selectividad por encima del 90 % al isómero β -(Z)-vinilsilano (entradas 3-4 y 8). El catalizador soportado de Rh(III) resulta ser muy activo y completamente selectivo en CDCl_3 ya que la reacción se completa en apenas 30 minutos. El catalizador molecular relacionado, $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$, aunque es activo a temperatura ambiente proporciona resultados similares a 60 °C. La actividad catalítica de los catalizadores híbridos, por lo general, se mantiene en acetona- d_6 pero el catalizador **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)**, activo a temperatura ambiente, aunque mejora su selectividad al calentar a 60 °C en acetona- d_6 (entradas 10 y 11), no alcanza el 94 % de conversión al vinilsilano β -(Z) producido en CDCl_3 (entrada 3). Sin embargo, el catalizador **TRGO-400-Triaz-Rh(III)** presenta los mismos excelentes resultados de actividad y selectividad tanto en acetona- d_6 como en CDCl_3 (entradas 8 y 16).

A la vista de los buenos resultados comentados, se decidió estudiar la actividad de los catalizadores con otro silano más voluminosos y menos reactivo, HSiMePh_2 , tanto en CDCl_3 como en acetona- d_6 (entradas 17-27). En términos generales, se requieren tiempos de reacción más largos, pero la selectividad se mantiene y se obtiene mayoritariamente el vinilsilano de control cinético, el isómero β -(Z). La selectividad es menor con los catalizadores de rodio(I), tanto moleculares como soportados, ya que se detectan los vinilsilanos β -(E) y α en bajos porcentajes (entradas 17-19 y 24). Es destacable la excelente actividad catalítica mostrada por

los catalizadores de rodio(III) basados en ligandos triazolilideno, $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ y **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**, con los que se alcanzan buenas conversiones en periodos muy cortos de reacción con completa selectividad al isómero β -(Z), tanto en CDCl_3 (entradas 21 y 23) como en acetona- d_6 (entradas 26 y 27).

Tabla 1.5. Hidrosililación de alquinos terminales con diversos silanos con los catalizadores de rodio(I) homogéneos e híbridos.^{a, b}



n°	Silano	Disolvente	T (°C)	Catalizador	t (min)	Conv. (%)	β -(Z) (%)	β -(E) (%)	α (%)
1	<i>n</i> -HexC \equiv CH	CDCl_3	60	[Rh](cod)(Triaz)]	144	98	98	<1	<1
2	/HSiEt ₃		60	TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)	90	97	70	14	16
3			60	TRGO-400-Triaz-Rh(I)	96	98	53	27	20
4		acetona- d_6	25	[Rh](cod)(Triaz)]	120	95	99	<0.1	<0.1
5			60	TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)	60	95	60	30	10
6			60	TRGO-400-Triaz-Rh(I)	180	97	89	5	6
7 ^c	<i>t</i> -BuC \equiv CH/	acetona- d_6	25	[Rh](cod)(Triaz)]	210	97	25	40	20
8 ^c	HSiMe ₂ Ph		60	TRGO-400-Triaz-Rh(I)	300	99	24	38	10
9	PhC \equiv CH/	CDCl_3	60	[Rh](cod)(Triaz)]	450	97	60	26	14
10 ^d	HSiMe ₂ Ph		60	TRGO-400-Triaz-Rh(I)	30	96	16	-	-

^a Conversiones y selectividades (%) calculadas por ¹H RMN usando anisol como patrón interno. ^b Los experimentos se realizaron en CDCl_3 o acetona- d_6 (0.5 mL) utilizando una relación HSiR₃/alquino/catalizador de 100/100/1. [catalizador] = 2×10^{-3} M (catalizadores homogéneos) o 1 mol % de Rh calculado de acuerdo a ICP-Rh (catalizadores híbridos). ^c 15 y 28 % de *t*-BuCH=CH₂, respectivamente. ^d PPA, poli(fenilacetileno), 84 %.

Se ha estudiado la actividad catalítica de los catalizadores de rodio(I) homogéneos e híbridos en la hidrosililación de diversos alquinos con diferentes hidrosilanos (Tabla 1.5). El catalizador **[Rh](cod)(Triaz)]** da completa conversión al correspondiente β -(Z)-vinilsilano en la hidrosililación de 1-octino con HSiEt₃ en CDCl_3 a 60 °C, y a temperatura ambiente en acetona- d_6 (entradas 1 y 4). En estas condiciones los catalizadores híbridos muestran buena actividad, pero una pobre selectividad (entradas 2, 3, 5 y 6). Hay que señalar que en este caso no se observa la isomerización del β -(Z)-vinilsilano al isómero termodinámicamente más estable β -(E)-vinilsilano. Los ensayos de hidrosililación de *t*-Bu-C \equiv CH con HSiMe₂Ph con los catalizadores **[Rh](cod)(Triaz)]** y **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)**, muestran una selectividad inversa al isómero β -(E)-vinilsilano de 40 y 38 %, respectivamente, junto con una cantidad significativa de alqueno que proviene de la reacción competitiva de hidrosililación deshidrogenativa (entradas 7-8). Finalmente, la hidrosililación de fenilacetileno con HSiMe₂Ph con los catalizadores híbridos **TRGO-400-Triaz-O-**

Rh(I) y **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** resulta en la masiva formación de polifenilacetileno incluso a temperatura ambiente, de hecho, con el catalizador **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** se obtiene en tan solo 30 min un 84 % de polifenilacetileno en CDCl_3 a $60\text{ }^\circ\text{C}$ (entrada 10, Figura A1.48 del Anexo 1).¹¹⁰ Aunque, la polimerización de fenilacetileno en el caso del catalizador homogéneo de rodio(I), $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{Triaz})]$, se inhibe en CDCl_3 , el catalizador muestra una moderada actividad catalítica y una pobre selectividad con este sustrato (entrada 9).

Los catalizadores homogéneos e híbridos de rodio(I) se han aplicado a la hidrosililación de alquinos internos (Tabla 1.6). La hidrosililación de difenilacetileno con HSiMe_2Ph catalizada por $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{Triaz})]$ en CDCl_3 no se produce a temperatura ambiente, pero se completa en 1 hora a $60\text{ }^\circ\text{C}$ obteniendo un 96 % del isómero *E*-vinilsilano, producto de la adición *syn* del hidrosilano. La reacción es más rápida en acetona- d_6 a temperatura ambiente y prácticamente selectiva al isómero *E*-vinilsilano (entrada 3). Por otra parte, el catalizador híbrido **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** muestra una excelente actividad con completa selectividad al isómero *E*-vinilsilano tanto en CDCl_3 como en acetona- d_6 a $60\text{ }^\circ\text{C}$ (entradas 2 y 4). Ambos catalizadores son muy eficientes en la hidrosililación de 1-fenil-1-propino en los dos disolventes ensayados dando lugar a una mezcla equimolar de los dos isómeros posibles que resultan del adición *syn* del hidrosilano (entrada 5–8).

Tabla 1.6. Hidrosililación de alquinos internos con dimetilfenilacetileno con los catalizadores de rodio(I) homogéneos e híbridos ($\text{Si} = \text{SiMe}_2\text{Ph}$).^{a, b}

$$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}' + \text{H}-\text{SiMe}_2\text{Ph} \xrightarrow[\text{[Rh]}]{\text{hidrosililación}} \begin{matrix} \text{H} & & \text{Si} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{R}' \end{matrix} + \begin{matrix} \text{R} & & \text{Si} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{R}' \end{matrix}$$

n°	Alquino	Disolvente	T (°C)	Catalizador	t (min)	Conv. (%)		
1	PhC≡CPh	CDCl ₃	60	[Rh(cod)(Triaz)]	60	99	96	4
2			60	TRGO-400-Triaz-Rh(I)	180	99	99	<0.1
3		acetona- <i>d</i> ₆	25	[Rh(cod)(Triaz)]	36	98	99	<0.1
4			60	TRGO-400-Triaz-Rh(I)	90	98	99	<0.1
5	PhC≡CMe	CDCl ₃	60	[Rh(cod)(Triaz)]	108	96	46	54
6			60	TRGO-400-Triaz-Rh(I)	60	98	50	50
7		acetona- <i>d</i> ₆	25	[Rh(cod)(Triaz)]	90	98	80	20
8			60	TRGO-400-Triaz-Rh(I)	60	99	55	45

^a Conversiones y selectividades (%) calculadas por ¹H RMN usando anisol como patrón interno. ^b Los experimentos se realizaron en CDCl_3 o acetona- d_6 (0.5 mL) utilizando una relación $\text{HSiR}_3/\text{alquino}/\text{catalizador}$ de 100/100/1. $[\text{catalizador}] = 2 \times 10^{-3}\text{ M}$ (catalizadores homogéneos) o 1 mol % de Rh calculado de acuerdo a ICP-Rh (catalizadores híbridos).

La excelente actividad y selectividad mostrada en la hidrosililación de alquinos terminales por los catalizadores de rodio(III), [Cp*Rh(C,C')-Triaz] y **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**, ha motivado el estudio de su aplicabilidad a otros sustratos (Tabla 1.7). Aunque la hidrosililación de 1-octino con HSiEt₃ requiere alrededor de 100 min, ésta procede con excelente selectividad en ambos disolventes (entradas 2 y 4). El catalizador híbrido **TRGO-400-Triaz-Rh(III)** es eficiente en la hidrosililación de alquinos aromáticos. Así, el fenilacetileno se hidrosilila selectivamente al correspondiente β -(Z)-vinilsilano en acetona-*d*₆ a 60 °C utilizando HSiMe₂Ph o HSiEt₃ en 30 y 240 min, respectivamente (entradas 7 y 17). Curiosamente, la hidrosililación de derivados de fenilacetileno con sustituyentes electrónicamente diferentes en *para*, en acetona-*d*₆ a 60 °C, es completamente selectiva al isómero β -(Z)-vinilsilano (entradas 10 y 12). Estos resultados contrastan con los obtenidos con el catalizador de rodio(I) molecular, [Rh(cod)(Triaz)], y con los catalizadores híbridos relacionados, **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)** y **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)**, con los que se observó la polimerización de fenilacetileno, al igual que con muchos catalizadores de rodio(I) (Tabla 1.4).^{24,31,35} Como se puede observar en los perfiles de reacción para la hidrosililación de derivados 4-R-C₆H₄-C≡CH (R = H, MeO y CF₃) con HSiMe₂Ph (Figura 1.19), la presencia de un sustituyente -OMe dador de electrones resulta en un ligero aumento de la actividad catalítica en comparación con la del fenilacetileno. Sin embargo, la hidrosililación del derivado con un sustituyente atractor de electrones como -CF₃ es mucho más lenta. De acuerdo con la pendiente negativa de la gráfica de Hammett ($\rho = -0.63$ para TOF₅₀), en el estado de transición de la reacción se produce una acumulación de carga positiva y, en consecuencia, se observa un aumento de la velocidad de reacción con sustituyentes dadores de electrones debido a la estabilización por resonancia del estado de transición.¹¹¹

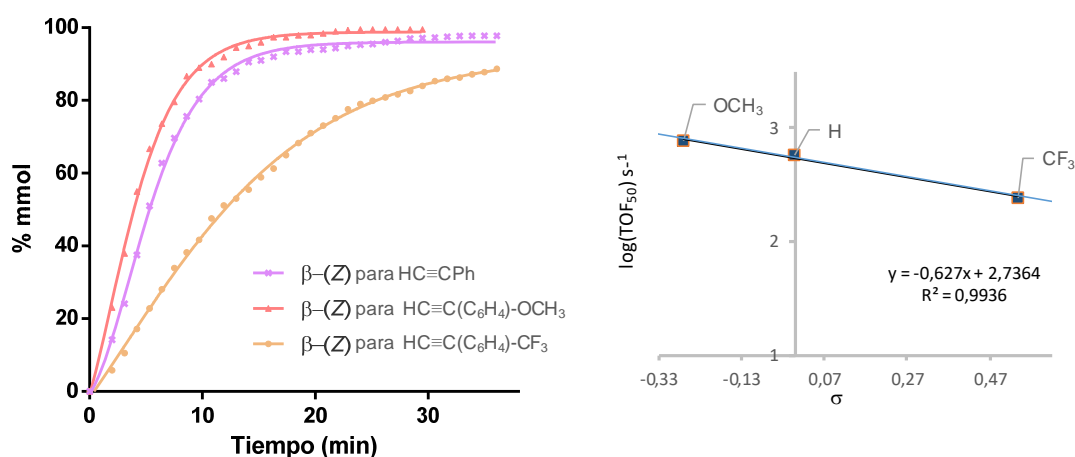
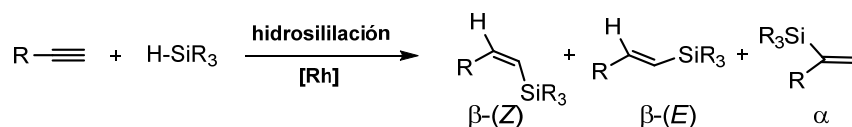


Figura 1.19. a) Perfil de reacción de la hidrosililación de fenilacetileno, 4-etiniltrifluorotolueno, 4-etinilanisol con el catalizador **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**. b) Parámetros Hammett en la hidrosililación de alquinos aromáticos para-sustituídos con HSiMe₂Ph (1:1) en acetona-*d*₆ (0.5 mL) con el catalizador **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**.

Tabla 1.7. Hidrosililación de diferentes alquinos con diversos silanos con los catalizadores de rodio(III) homogéneos e híbridos.^{a, b}


n°	Alquino/ Silano	Disolvente	T (°C)	Catalizador	t (min)	Conv. (%)	β -(Z) (%)	β -(E) (%)	α (%)
1	<i>n</i> -HexC≡CH/ HSiEt ₃	CDCl ₃	25	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	70	98	99	-	-
2			60	TRGO-400-Triaz-Rh(III)	100	97	99	-	-
3		acetona- <i>d</i> ₆	25	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	48	97	99	-	-
4			60	TRGO-400-Triaz-Rh(III)	90	98	99	-	-
5	PhC≡CH/ HSiMe ₂ Ph	CDCl ₃	25	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	20	99	99	-	-
6		acetona- <i>d</i> ₆	25	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	18	98	99	-	-
7			60	TRGO-400-Triaz-Rh(III)	30	98	99	-	-
8	CF ₃ C ₆ H ₄ C≡CH/ HSiMe ₂ Ph	CDCl ₃	25	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	80	97	99	-	-
9		acetona- <i>d</i> ₆	25	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	85	96	99	-	-
10			60	TRGO-400-Triaz-Rh(III)	76	98	99	-	-
11	MeOC ₆ H ₄ C≡CH/ HSiMe ₂ Ph	acetona- <i>d</i> ₆	25	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	50	97	99	-	-
12			60	TRGO-400-Triaz-Rh(III)	30	96	99	-	-
13	CyC≡CH/ HSiMe ₂ Ph	CDCl ₃	25	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	45	99	99	-	-
14		acetona- <i>d</i> ₆	25	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	40	99	99	-	-
15	CyC≡CH/HSiEt ₃	acetona- <i>d</i> ₆	25	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	20	99	99	-	-
16	PhC≡CH/HSiEt ₃	acetona- <i>d</i> ₆	25	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	22	99	99	-	-
17			60	TRGO-400-Triaz-Rh(III)	240	98	99	-	-
18	^t BuC≡CH/ HSiMe ₂ Ph	acetona- <i>d</i> ₆	60	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	240	98	24	68	8
19			60	TRGO-400-Triaz-Rh(III)	300	97	25	66	9
20	<i>n</i> -Hex-C≡CH/ HMTS	acetona- <i>d</i> ₆	60	[Cp*Rh(C,C')-Triaz]	1000	98	99	-	-
21			60	TRGO-400-Triaz-Rh(III)	1100	99	99	-	-

^a Conversiones y selectividades (%) calculadas por ¹H RMN usando anisol como patrón interno. ^b Experimentos realizados en CDCl₃ o acetona-*d*₆ (0.5 mL) utilizando una relación HSiR₃/alquino/catalizador de 100/100/1. [catalizador] = 2 x 10⁻³ M (catalizador homogéneo) o 1 mol % de Rh calculado de acuerdo a ICP-Rh (catalizador híbrido).

El catalizador homogéneo [Cp*Rh(C,C')-Triaz] es eficiente en la hidrosililación de alquinos terminales con un sustituyente alquilo secundario. Así, la hidrosililación de ciclohexilacetileno con HSiMe₂Ph y HSiEt₃, en CDCl₃ o acetona-*d*₆, produce selectivamente el isómero β -(Z)-vinilsilano (entradas 13-15). Tanto el catalizador homogéneo, [Cp*Rh(C,C')-Triaz], como el heterogéneo, **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**, catalizan la hidrosililación del alquino voluminoso *t*-Bu-C≡CH con HSiMe₂Ph, sin embargo las reacciones no son selectivas y se obtiene una mezcla

de isómeros muy similar en ambos en la que el isómero β -(*E*)-vinilsilano es el mayoritario (entradas 18 y 19). Por otra parte, la hidrosililación de 1-octino con heptametilhidrotrisiloxano (HMTS) es selectiva a β -(*Z*) aunque con ambos catalizadores se requieren tiempos de reacción mucho más largos (*ca.* 18 h) (entradas 20 y 21). Es importante destacar que en la hidrosililación de 1-octino con HSiMe₂Ph no se observó isomerización de β -(*Z*) a β -(*E*)-vinilsilano, ni con **TRGO-400-Triaz-Rh(III)** ni con [Cp*Rh(C,C')-Triaz], incluso cuando se calienta durante largos periodos de tiempo.

La hidrosililación de fenilacetileno con los hidrosilanos Ph₂SiH₂ y PhSiH₃ en CDCl₃ a 60 °C no es selectiva debido a la formación de los productos de multi-adición de los silanos,¹¹² lo cual está relacionado con la alta actividad del catalizador homogéneo. La hidrosililación de fenilacetileno con PhSiH₃ o Ph₂SiH₂ (1:1) da lugar a una mezcla de los productos mono- y dialquenilsilanos con completa regioselectividad a los β -silil derivados, aunque la estereoselectividad *Z* se pierde. La hidrosililación de fenilacetileno con PhSiH₃ (estequiometría 3:1, 4 h) produce tris-estirilsilano (87 %) que se obtiene como una mezcla de los isómeros *ZEE* (53 %) y *EEE* (34 %). Por contrario, la hidrosililación de fenilacetileno con Ph₂SiH₂ (2:1) da lugar a difenil((*Z*)-stiril)silano (47 %) y difenil((*Z*)-stiril)((*E*)-stiril)silano (53 %) en 40 min, lo que sugiere que en estas condiciones experimentales la primera hidrosililación procede con β -(*Z*) estereoselectividad (Anexo 1, Tabla A1.5. y A1.6).

3.5. Mecanismo de la hidrosililación de alquinos terminales catalizada por [Cp*Rh(C,C')-Triaz].

La excelente actividad y selectividad en hidrosililación de alquinos terminales mostrada por el catalizador [Cp*Rh(C,C')-Triaz] ha motivado el estudio teórico completo del mecanismo de reacción operante. El estudio teórico se realizó aplicando la Teoría de Densidad Funcional (DFT) a nivel B3LYP-D3BJ/def2-TZVP//def2-SVP (PCM, acetona). Se ha seleccionado fenilacetileno y HSiMe₂Ph como modelos de alquino e hidrosilano, respectivamente, y acetona como disolvente. El catalizador activo [Cp*Rh(C,C')-Triaz] se ha considerado en su totalidad, sin simplificaciones geométricas, ya que posee ligandos reactivos y voluminosos que pueden participar en el mecanismo. Para mayor claridad, tanto al catalizador como a los intermedios y estados de transición se les ha denominado con letras mayúsculas. Así, al catalizador [Cp*Rh(C,C')-Triaz] a partir de ahora se le nombrará como **A**. La referencia energética se ha establecido en **D'** ya que esta especie es el punto de partida más probable para los sucesivos ciclos catalíticos. El mecanismo de reacción de menor energía se muestra en la Figura 1.20, mientras que otras alternativas descartadas se muestran en la Figura 1.21.

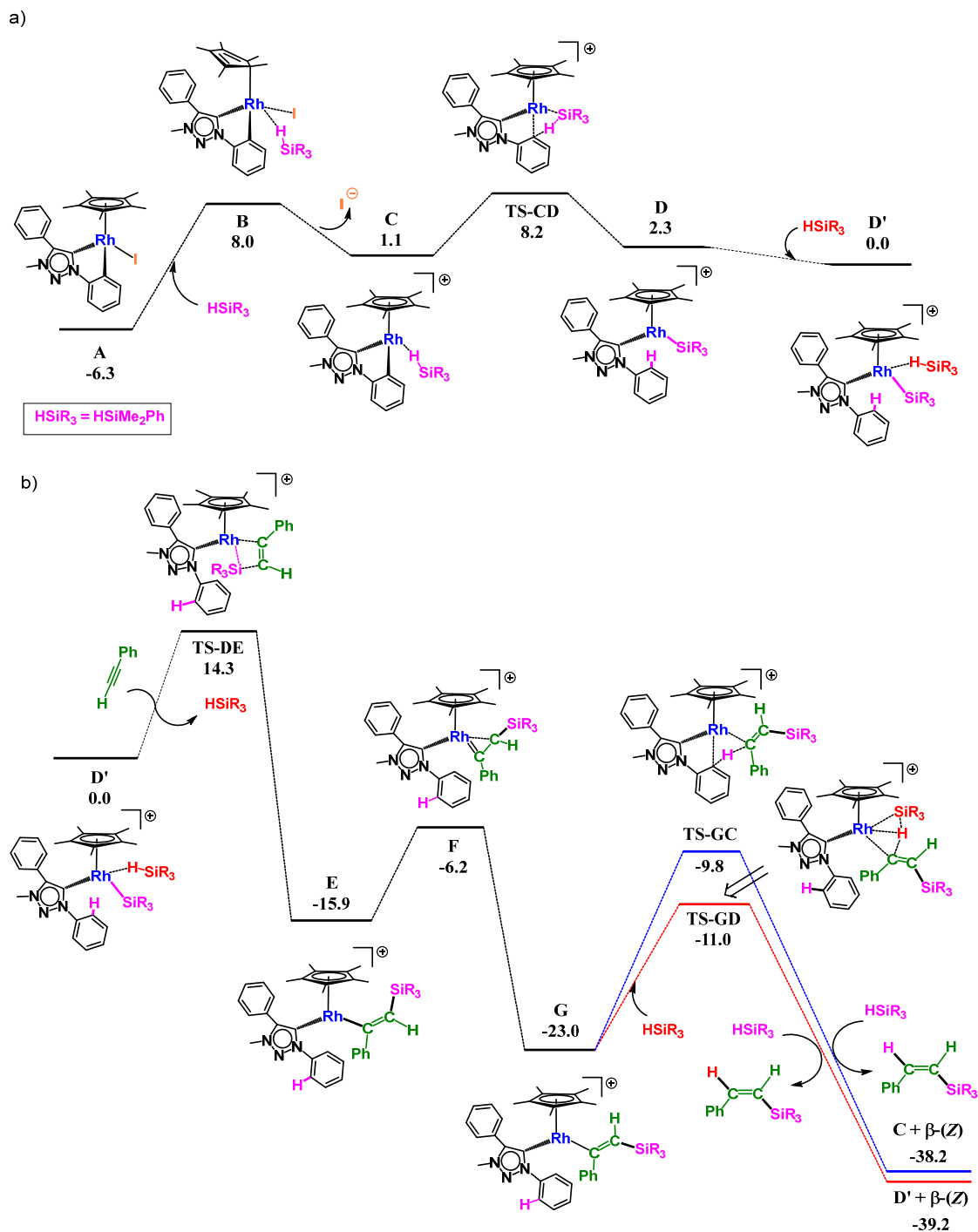


Figura 1.20. Perfil de energía libre de Gibbs calculado por DFT (en kcal·mol⁻¹ relativas a **D'** y a las moléculas aisladas) de la reacción de hidrosililación de fenilacetileno con HSiMe₂Ph catalizada por [Cp*Rh(C,C')-Triaz].

El primer paso del ciclo catalítico consiste en el intercambio del ligando yoduro por una molécula de hidrosilano. Esto ocurre a través del intermedio **B** (que es 14.3 kcal·mol⁻¹ menos estable que **A**) para dar **C** que es 7.4 kcal·mol⁻¹ más energético que **A**. Hay que señalar que este paso puede facilitarse por el cambio de coordinación del ligando Cp* de η^5 a η^1 ,^{113,114} tal como

se ha propuesto para otros catalizadores.¹¹⁵ A continuación, se produce la activación del enlace H-Si del hidrosilano por un mecanismo de metátesis de enlaces sigma asistido por el complejo (σ -CAM, del inglés sigma-Complex Assisted Metathesis) que involucra los enlaces H-Si y Rh-C_{Ar}, para formar los nuevos enlaces Rh-Si y C-H.^{116,23b} Este paso se produce a través del estado de transición **TS-CD** (Figura A1.76, Anexo 1) y requiere superar una barrera energética de 14.5 kcal·mol⁻¹ con respecto a **A**, lo que es factible en las condiciones de reacción, para dar el silil intermedio **D**, cuya energía relativa es sólo 1.2 kcal·mol⁻¹ mayor que **C**. Hay que señalar que también se han explorado mecanismos clásicos de esfera interna que implican la adición oxidante de una molécula de hidrosilano al centro metálico,⁸ pero no se pudo encontrar ningún intermedio estable. Este hecho se debe probablemente a que la adición oxidante de la molécula de hidrosilano a especies de Rh(III) involucra la formación de intermedios de rodio en estado de oxidación (V) que son inusuales e inestables.¹⁹

En este punto, el intermedio **D** posee una vacante de coordinación que puede ser ocupada tanto por el hidrosilano como por el alquino. La coordinación del hidrosilano conduce a **D'**, 2.3 kcal·mol⁻¹ más estable que **D**; sin embargo, por este camino no puede seguir evolucionando ya que supone la adición oxidante de la molécula de hidrosilano al centro metálico para dar un intermedio de Rh(V). Además, las repulsiones estéricas que ejercen los ligandos son significativas y dificultan la coordinación del hidrosilano y por eso la energía de estabilización es de tan solo 2.3 kcal·mol⁻¹. El intercambio de hidrosilano por alquino conduce a **D''**, 2.4 kcal·mol⁻¹ menos estable que **D'**, aunque este intermedio no ha sido incluido en el esquema para simplificarlo. Este paso es necesario para que se produzca la inserción del alquino en el enlace Rh-Si, *via* **TS-DE** (Figura A1.76, Anexo 1) para producir el (*Z*)-sililvinileno intermedio **E**, con una energía relativa de -15.9 kcal·mol⁻¹ con respecto a **D'**. El proceso requiere superar una barrera energética de 20.6 kcal·mol⁻¹ (con respecto a **A**) para el primer ciclo catalítico y de 14.3 kcal·mol⁻¹ (con respecto a **D'**) para los ciclos sucesivos.

El intermedio **E** puede emprender tres procesos diferentes que se muestran en la Figura 1.21. Una posibilidad es un proceso σ -CAM entre los enlaces C_{Ar}-H y Rh-C para producir directamente el producto de hidrosililación β -(*E*)-vinilsilano (*via* **TS-EC**, Figura 1.22) y **C** (Figura 1.21 en azul). Este proceso requeriría superar una barrera energética de 16.1 kcal·mol⁻¹, determinada por la diferencia de energía entre **E** y **TS-EC**. La segunda posibilidad sería un proceso σ -CAM con un hidrosilano recién coordinado, esto es, entre los enlaces H-Si y Rh-C, para producir el isómero β -(*E*)-vinilsilano (*via* **TS-ED**, Figura 1.22) y **D** (Figura 1.21 en rojo). Este mecanismo requiere superar una barrera energética de 23.8 kcal·mol⁻¹ que es la diferencia de

energía entre **TS-ED** y **E**. Alternativamente, **E** puede isomerizar al intermedio **G**, con una energía relativa de $-23.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $7.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ más estable que **E** (Figura 1.21, en negro). Este proceso puede tener lugar a través de un intermedio de metalaciclopropeno **F**, también denominado η^2 -vinilsilano,¹¹⁷ con una energía relativa de $-6.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($9.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ más alta que **E**). El perfil energético de esta vía de reacción es significativamente menor que el que involucra la formación directa del isómero β -(*E*)-vinilsilano ($9.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ vs $23.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $16.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), y por lo tanto, el camino que implica la isomerización debe de ser el más favorable. El proceso que permite la isomerización del intermedio (*Z*)-sililvinileno al más estable (*E*)-sililvinileno a través de un intermedio metalaciclo de tres miembros **F**, se podría asociar a la presencia de una vacante de coordinación en el intermedio **E** ($16 e^-$) lo que facilitaría la coordinación de un segundo átomo de carbono al centro metálico en el intermedio **F** (Figura 1.21).

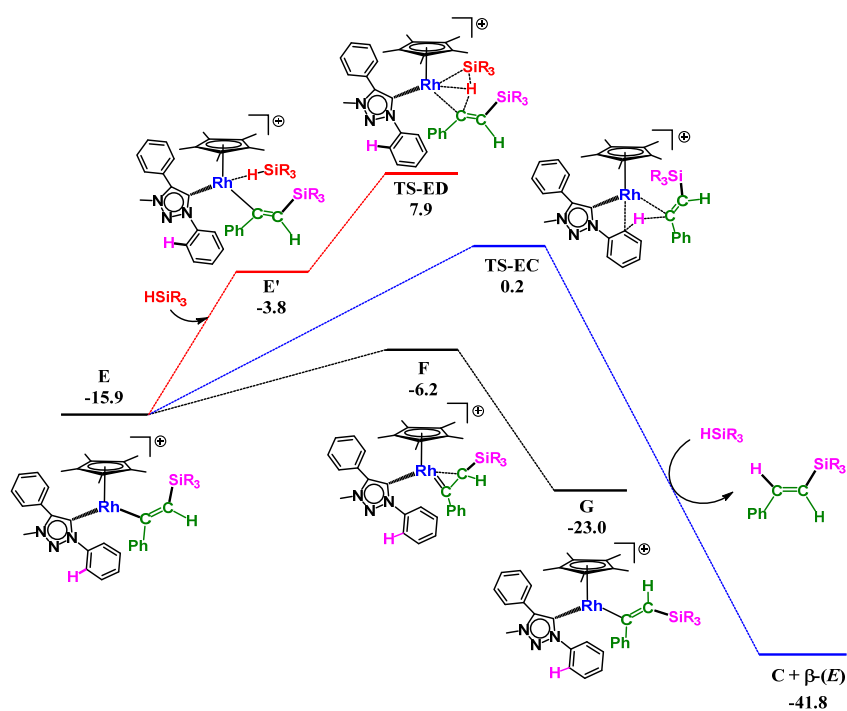


Figura 1.21. Posibles vías de reacción para el intermedio **E** (expresadas en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ en relación con **D'** y las moléculas aisladas).

Retomando la Figura 1.20, hay que tener en cuenta que la formación del isómero β -(*Z*)-vinilsilano a partir de **G** puede transcurrir a través de dos procesos σ -CAM diferentes, análogos a los estudiados en la formación del isómero β -(*E*)-vinilsilano. El primero consiste en una ciclometalación vía σ -CAM entre los enlaces H-C_{Ar} y Rh-C a través de **TS-GC** (Figura 1.22), con una barrera energética de $13.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (dictada por la diferencia de energía entre **TS-GC** y **G**) que regeneraría el intermedio **C** y produciría el β -(*Z*)-vinilsilano (Figura 1.20 en azul). La segunda alternativa implica la coordinación de otra molécula de hidrosilano y un proceso σ -CAM entre

los enlaces H-Si y Rh-C (vía **TS-GD**, Figura 1.22), cuya barrera de energía es de 12.0 kcal·mol⁻¹, determinada por la diferencia de energía entre **TS-GD** y **G** (Figura 1.20 en rojo). Este camino produce el producto de hidrosililación β-(Z)-vinilsilano y el intermedio **D'** (tras la coordinación de un hidrosilano en la vacante de coordinación de **D**). Hay que destacar que **TS-GD** es 1.2 kcal·mol⁻¹ más estable que **TS-GC** lo que apunta a una cierta preferencia por el proceso σ-CAM entre los enlaces H-Si y Rh-C respecto de la ciclometalación reversible; sin embargo, esta pequeña diferencia energética entre ambos mecanismos hace posible que ambos procesos sean operativos en las condiciones de reacción. Hay que destacar que el estado de transición para la ciclometalación es 7.7 kcal·mol⁻¹ más estable que el del proceso σ-CAM con el hidrosilano para dar el intermedio (Z)-silylvinileno (**E**), y 1.2 kcal·mol⁻¹ menos favorable para el intermedio (E)-silylvinileno (**G**). Este hecho se atribuye al mayor impedimento estérico en **E** que desfavorece la coordinación del hidrosilano (ver Figura 1.22).

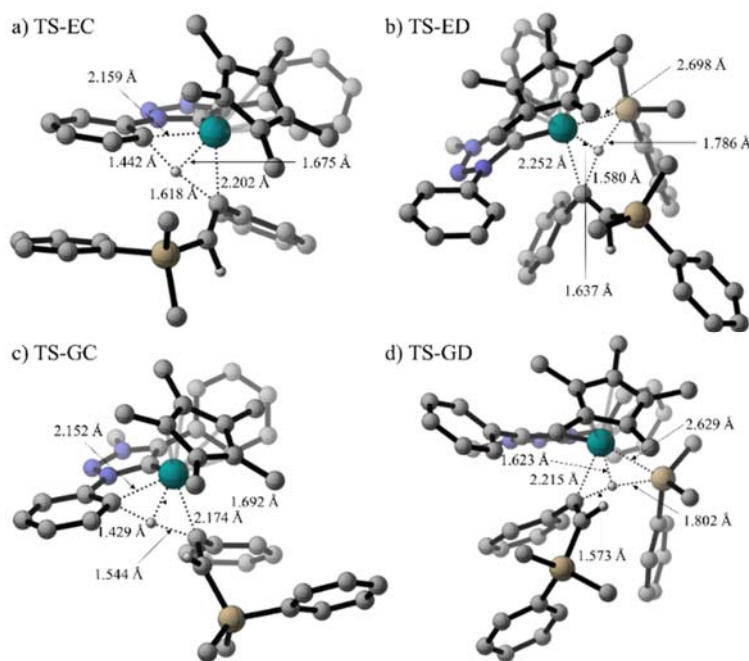
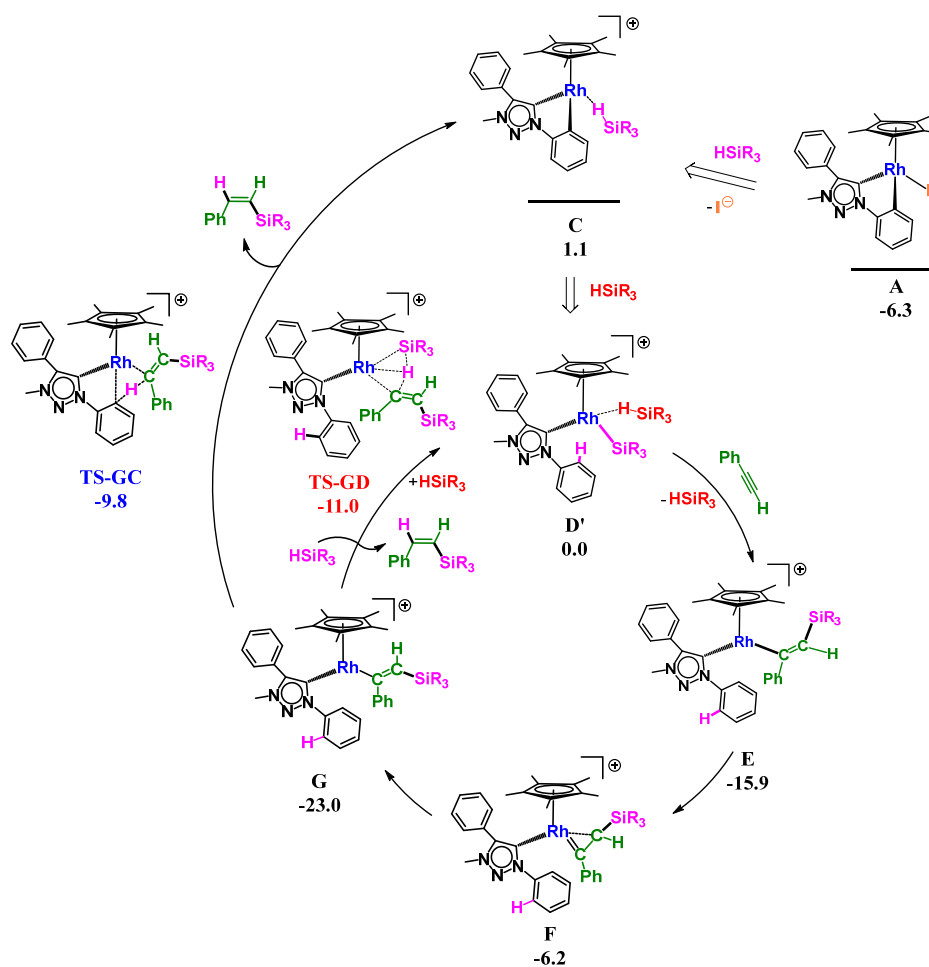


Figura 1.22. Estructuras optimizadas por cálculos DFT y distancias seleccionadas para: a) **TS-EC**, b) **TS-ED**, c) **TS-GC** and d) **TS-GD**. Los átomos de hidrógeno no relevantes han sido omitidos por claridad.

En general, la formación del isómero β-(Z)-vinilsilano es un proceso muy favorable desde el punto de vista termodinámico, con un valor de ΔG de -39,2 kcal·mol⁻¹ con respecto a **D'** (y -32.9 kcal·mol⁻¹ con respecto a **A**). Se ha calculado la energía efectiva de span (ΔG^\ddagger) para el ciclo catalítico mediante el método propuesto por Kozuch y *col.*¹¹⁸ El primer ciclo catalítico tiene un ΔG^\ddagger de 20.6 kcal·mol⁻¹ que viene determinado por la diferencia de energía entre **TS-DE** (la inserción de alquino en el enlace Rh-Si) y **A**. Sin embargo, dado que la ruta más baja en energía

conduce a **D'**, se ha establecido el cero de energía en este punto, y por lo tanto, el punto de partida de los ciclos subsiguientes. De esta forma, la energía de span es $\Delta G^\ddagger = 12.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y corresponde al último proceso σ -CAM entre el enlace H-Si y el enlace Rh-C del (*E*)-sililvinileno (**G**).¹¹⁹

El mecanismo propuesto para la hidrosililación de fenilacetileno con HSiMe₂Ph catalizada por [Cp*RhI(C,C')-Triaz] según los cálculos realizados por DFT se resume en el Esquema 1.10. La liberación final del producto β -(*Z*)-vinilsilano a partir del intermedio (*E*)-sililvinileno se puede producir por un mecanismo de ciclometalación reversible que involucra un proceso σ -CAM con el enlace C_{Ar}-H (ciclo catalítico externo), o por σ -CAM del enlace Si-H de otra molécula de hidrosilano (ciclo catalítico interno). La barrera de energía para la vía σ -CAM que involucra el enlace Si-H es 1.2 kcal·mol⁻¹ menor que la del enlace C-H lo que da como resultado una pequeña diferencia de energía de span entre los dos procesos por lo que ambos mecanismos podrían ser operativos en las condiciones experimentales de reacción.



Esquema 1.10. Propuesta mecanicista para la hidrosililación de fenilacetileno con HSiMe₂Ph catalizada [Cp*RhI(C,C')-Triaz] en base a cálculos teóricos DFT.

Por último, para analizar los efectos estéricos en el mecanismo de reacción, hemos calculado las rutas de reacción para un compuesto Rh-NHC en el que se ha reemplazado el sustituyente fenilo del ligando 1,2,3-triazolilideno ciclometalado por un grupo metilo. Por analogía con el catalizador homogéneo, [Cp*Rh(C,C')-Triaz], el nuevo catalizador se ha denominado [Cp*Rh(C,C')-Triaz-Me] y de forma simplificada **A-Me** (Anexo 1, Figura A1.77 y Figura A1.78). Los resultados muestran que el cambio del sustituyente fenilo por un metilo menos voluminoso promueve un mecanismo de reacción similar, aunque se observan pequeñas diferencias en las barreras energéticas como consecuencia de la menor influencia estérica del sustituyente metilo. La energía de span para la inserción del alquino en el enlace Rh-Si (determinada por **TS-CD-Me** y **D'-Me** para el segundo ciclo catalítico) es $9.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, *i.e.* $4.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ más baja que para el catalizador [Cp*Rh(C,C')-Triaz]. Por lo contrario, la diferencia de energía entre el intermedio η^2 -vinilsilane (**F-Me**) y el β -(*E*)-vinilsilano formado por ciclometalación σ -CAM (**TS-EC-Me**) es $6.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, solo $0.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ más alta que para [Cp*Rh(C,C')-Triaz] (Figura A1.78, Anexo 1). Estos resultados indican que ambos catalizadores facilitan el proceso de isomerización que conduce al (*Z*)-vinilsilano. Probablemente, la mayor diferencia entre ambos catalizadores se encuentra en la diferencia de energía de los dos posibles caminos de reacción para liberar el producto de la reacción. En particular, la diferencia de energía entre **TS-GD-Me** y **TS-GC-Me** (Figura A1.79, Anexo 1) es significativamente mayor para [Cp*Rh(C,C')-Triaz-Me]. Así, el proceso σ -CAM entre el enlace H-Si del hidrosilano y el enlace Rh-C **G-Me** es $5.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ más favorable que la ortometalación, mientras que en el caso del catalizador [Cp*Rh(C,C')-Triaz] es tan solo $1.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Como consecuencia, es de esperar que la liberación del producto β -(*Z*)-vinilsilano en el caso del catalizador [Cp*Rh(C,C')-Triaz-Me] se produzca por σ -CAM con el hidrosilano. Esta diferencia se atribuye a la menor influencia estérica que ejerce el metilo. Así, como el estado de transición **TS-GD** está estéricamente impedido, la sustitución de un fenilo por un metilo libera la repulsión estérica disminuyendo la energía del estado de transición **TS-GC-Me**.

3.6. Reciclabilidad de los catalizadores híbridos de rodio(I) y rodio(III) derivados de materiales grafénicos funcionalizados con triazol.

La estabilidad de los catalizadores heterogéneos de rodio(I) y rodio(III) basados en los materiales grafénicos funcionalizados con triazol en la hidrosililación de alquinos se ha estudiado realizando estudios de reciclabilidad. Se ha investigado la reciclabilidad de los catalizadores híbridos **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)**, **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** y **TRGO-400-Triaz-Rh(III)** en la hidrosililación de 1-octino utilizando los hidrosilanos HSiMePh₂, HSiMe₂Ph y HSiEt₂ (Tabla 1.8).

Para ello, se utilizó como blanco el catalizador heterogéneo que no está funcionalizado con grupos triazolío, **TRGO-400-O-Rh(I)** (Esquema 1.8).

Los reciclados (ciclo n , Tabla 1.8) se realizaron según el siguiente protocolo: i) el disolvente deuterado se evaporó a vacío y el residuo negro obtenido se lavó con n -hexano (3 x 1 mL) para eliminar los compuestos orgánicos producto de la reacción catalítica, ii) el catalizador híbrido se separó por filtración tras el último lavado y se secó a vacío en el tubo de RMN, iii) al residuo del catalizador heterogéneo lavado se añadió 0.5 mL de disolvente deuterado, una nueva carga de reactivos (alquino e hidrosilano), y se repitió la reacción catalítica en las condiciones establecidas. La actividad catalítica en cada uno de los ciclos se determinó por RMN. El posible lixiviado de la especie organometálica activa en la catálisis se comprobó añadiendo una carga de reactivos a algunas de las disoluciones catalíticas obtenidas una vez separado el catalizador heterogéneo.

Las entradas 1 y 2 corresponden a ensayos de hidrosililación catalítica de 1-octino con HSiMePh_2 utilizando el catalizador híbrido **TRGO-400-O-Rh(I)** (blanco). De acuerdo con lo esperado, la actividad catalítica decae en el primer reciclado (ciclo 2) lo que implica que los centros catalíticamente activos lixivian, probablemente por la debilidad del enlace Rh-alcoxo en las condiciones de hidrosililación. El catalizador híbrido **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)** se comporta de la misma manera, observándose una disminución de la actividad en cada ciclo (entradas 3-5). En este caso, a pesar de que el material está funcionalizado con sales de imidazolío, los centros de rodio están soportados al material grafénico por grupos alcoxo, por lo que el catalizador lixivía y se va perdiendo en cada ciclo. Esta pérdida de actividad, aunque un poco menos acusada, también se aprecia en experimentos de adición de cargas sucesivas de reactivos a la disolución obtenida tras eliminar el catalizador híbrido (entradas 6-8).

Por el contrario, los catalizadores híbridos de Rh(I) y Rh(III) con enlace Rh-carbeno, **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** y **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**, son reciclables. Las reacciones catalíticas se controlaron por ^1H NMR y se observaron perfiles cinéticos muy similares en los sucesivos experimentos de reciclado, incluso para el último ciclo que se realiza al aire. Como se puede observar en la Tabla 1.8, con el catalizador híbrido **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** se obtiene una conversión cuantitativa en hidrosililación de 1-octino con HSiMePh_2 en el mismo tiempo de reacción en los sucesivos reciclados (cinco ciclos) manteniendo una selectividad al isómero β (Z)-vinilsilano del 82-85% (entradas 9-13). En este caso, la adición de una carga de reactivos a la disolución obtenida tras eliminar el catalizador híbrido no muestra actividad catalítica (entrada 14). Es destacable que con el catalizador híbrido **TRGO-400-Triaz-Rh(III)** se consigue la

conversión cuantitativa al isómero β -(Z)-vinilsilano en 40 min en los sucesivos reciclados (seis ciclos) (entradas 15-21).

Tabla 1.8. Experimentos de reciclado con los catalizadores híbridos **TRGO-400-X-Rh**.^{a,b}

Entrada	Alquino/ Silano	Catalizador		t (min)	Conv. (%)	β -(Z) (%)	β -(E) (%)	α (%)	
1	<i>n</i> -HexC \equiv CH /HSiMePh ₂	TRGO-400-O-Rh(I) ^c	ciclo 1	30	98	99	-	-	
2			ciclo 2	90	43	99	-	-	
3		TRGO-400-Triaz-O-Rh(I) ^c	ciclo 1	40	99	93	6	1	
4			ciclo 2	240	97	92	7	1	
5			ciclo 3	1080	90	90	8	2	
6			carga 2 ^e	78	99	96	4	-	
7			carga 3 ^e	120	99	97	3	-	
8			carga 4 ^e	168	95	95	5	-	
9			TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I) ^c	ciclo 1	84	99	82	12	6
10				ciclo 2	84	99	83	11	6
11	ciclo 3	84		98	85	10	5		
12	ciclo 4	84		99	85	11	4		
13	ciclo 5 ^f	84		98	85	10	5		
14	carga 2 ^e	84		0	-	-	-		
15	TRGO-400-Triaz-Rh(III) ^d	ciclo 1		40	99	99	-	-	
16		ciclo 2	40	98	99	-	-		
17		ciclo 2	40	99	99	-	-		
18		ciclo 3	40	99	99	-	-		
19		ciclo 4	40	98	99	-	-		
20		ciclo 5	40	99	99	-	-		
21		ciclo 6 ^f	40	98	99	-	-		
15	<i>n</i> -HexC \equiv CH /HSiMe ₂ Ph	TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I) ^c	ciclo 1	60	95	93	4	3	
16			ciclo 2	60	97	96	3	1	
17			ciclo 3	60	94	95	4	1	
18			ciclo 4	60	96	93	4	3	
19			ciclo 5 ^f	60	94	94	4	2	
20	TRGO-400-Triaz-Rh(III) ^d	ciclo 1	30	99	99	-	-		
21		ciclo 2	30	99	99	-	-		
22		ciclo 3	30	98	99	-	-		
23		ciclo 4	30	98	99	-	-		
24		ciclo 5	30	98	99	-	-		
25		ciclo 6 ^f	30	98	99	-	-		
26	<i>n</i> -HexC \equiv CH /HSiEt ₃	TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I) ^c	ciclo 1	96	98	53	27	20	
27			ciclo 2	96	97	51	29	20	
28			ciclo 3	96	96	54	27	19	
29			ciclo 4 ^f	96	95	53	27	20	

^a Conversiones y selectividades (%) calculadas por ¹H RMN utilizando anisol como patrón interno a 60 °C. ^b Relación HSiR₃/alquino/catalizador de 100/100/1, 1 mol% de Rh de acuerdo al contenido en Rh calculado por ICP-MS. ^c CDCl₃ (0.5 mL). ^d acetona-*d*₆ (0.5 mL). ^e carga = adiciones sucesivas de alquino y silano a la disolución obtenida tras separar el catalizador heterogéneo. ^f último reciclado realizado al aire.

Ambos catalizadores híbridos muestran también una extraordinaria reciclabilidad en la hidrosililación de 1-octino con HSiMe_2Ph (entradas 15-25). Nuevamente destaca el catalizador híbrido **TRGO-400-Triaz-Rh(III)** con el que se consigue la conversión cuantitativa al isómero β (Z)-vinilsilano en 30 min en los sucesivos reciclados (seis ciclos, último ciclo al aire) (entradas 20-25). Por último, la reciclabilidad del catalizador **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** se ha estudiado en la reacción de hidrosililación de 1-octino con HSiEt_3 comprobando que los parámetros de actividad/selectividad se mantienen prácticamente constantes en cuatro ciclos consecutivos (entradas 26-29).

Finalmente, con objeto de controlar la estabilidad de los complejos de rodio inmovilizados en los catalizadores híbridos **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** y **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**, se investigó la posible lixiviación de rodio en los sucesivos experimentos de reciclado. Así, las disoluciones obtenidas tras la separación del catalizador híbrido se analizaron mediante análisis ICP-MS. En el caso del catalizador híbrido de rodio(I) se detectó una pérdida de rodio en el primer ciclo catalítico (ciclo 1) del 3 % (Figura 1.23); sin embargo, para el catalizador de rodio(III) la pérdida fue tan solo de un 0.5 %. La ligera pérdida de rodio en el primer ciclo está de acuerdo con la eliminación de especies de rodio fisioadsorbidas, no eliminadas en los lavados estándar del material, pero que probablemente sí se eliminan en condiciones catalíticas. Hay que destacar que no se detectó lixiviación de rodio en los siguientes ciclos y por lo tanto, ambos catalizadores mantienen los parámetros tanto actividad como selectividad, confirmando la excelente estabilidad y reciclabilidad de los catalizadores híbridos de rodio(I)/rodio(III) basados en materiales grafénicos funcionalizados con grupos triazolilideno.

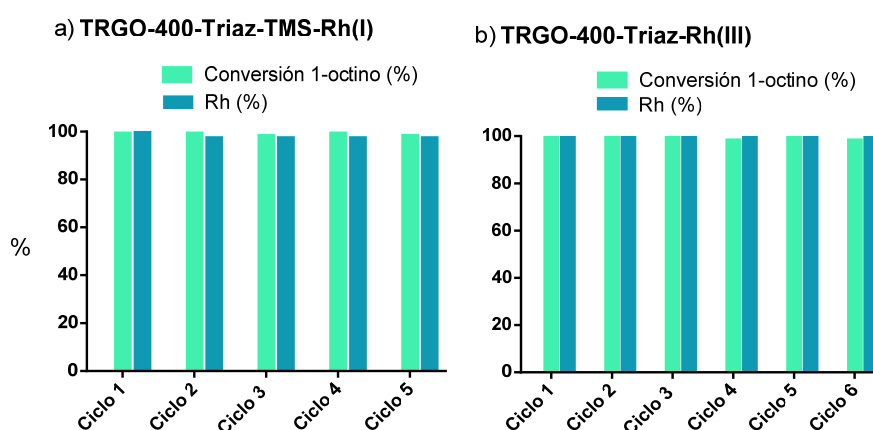


Figura 1.23. Experimentos de reciclado de: a) **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** (CDCl_3) y b) **TRGO-400-Triaz-Rh(III)** ($\text{acetona-}d_6$) en la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh_2 a 60 °C. Conversión de 1-octino (%) calculada por ^1H RMN utilizando anisol como patrón interno. Porcentaje de Rh en el material reciclado en base al contenido en Rh, analizado por ICP-MS, del filtrado y lavados después de cada ciclo.

Las propiedades estructurales de los catalizadores reciclados se han determinado por HRTEM, EDX y XPS. Las imágenes HRTEM (Figura A1.25, Anexo 1) y los mapas de alta resolución obtenidos por análisis EDX (Figuras A1.26 y A1.27, Anexo 1) de los catalizadores híbridos provenientes de los experimentos de reciclado muestran que la dispersión homogénea de los complejos de rodio en las láminas de grafeno se mantiene tras los sucesivos ciclos de catálisis. Por otro lado, los catalizadores recuperados se han analizado por XPS y los resultados se muestran en la Tabla 1.9. Los catalizadores recuperados se han denominado con la siguiente pauta: **TRGO@Rh(I)-Ra** = Reciclado de la hidrosililación de 1-octino con HSiEt₃ catalizada por **TRGO-400-TMS-Triaz-Rh(I)**, **TRGO@Rh(I)-Rb** = Reciclado de la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh₂ catalizada por **TRGO-400-TMS-Triaz-Rh(I)** y **TRGO@Rh(III)-Rc** = Reciclado de la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh₂ catalizada por **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**,

Tabla 1.9. Análisis elementales y datos XPS de los catalizadores híbridos reciclados.

Muestra	C ^a	H ^a	N ^a	Si ^b	N ^b	C/O ^c	Rh ^b	Csp ^{2, d}	Csp ^{3, d}	C-X ^e	C=O ^a	COO ^d
TRGO@Rh(I)-Ra^f	63.1	2.4	3.7	2.5	5.5	5.8	1.8	67.4	16.2	8.9	3.7	3.7
TRGO@Rh(I)-Rb^g	75.0	7.9	0.5	6.9	0.9	8.8	0.7	83.6	7.7	6.1	1.5	1.2
TRGO@Rh(III)-Rc^h				-	4.2	7.0	-	54.1	26.3	13.0	4.4	2.2

^a Determinado por análisis elemental (wt.%). ^b Porcentaje atómico. ^c Ratio atómico carbono/oxígeno. ^d Análisis por deconvolución del pico C1s. ^e X = O, N. ^f **TRGO@Rh(I)-Ra** = Reciclado de la hidrosililación de 1-octino con HSiEt₃ catalizada por **TRGO-400-TMS-Triaz-Rh(I)**. ^g **TRGO@Rh(I)-Rb** = Reciclado de la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh₂ catalizada por **TRGO-400-TMS-Triaz-Rh(I)**. ^h **TRGO@Rh(III)-Rc** = Reciclado de la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh₂ catalizada por **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**.

El espectro general XPS de **TRGO@Rh(I)-Ra** confirma que la proporción atómica de nitrógeno/rodio es cercana a 3/1, lo que sugiere que el grupo triazol se mantiene después de los ensayos catalíticos. Por otro lado, aunque el pico N1s exhibe el perfil esperado (Figura 1.24a, marrón-claro), aparece a energías más altas que las del catalizador **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** fresco (por encima de 401.5 eV). El ensanchamiento de la señal podría ser indicativo de ligeros cambios estructurales de los soportes durante los ciclos catalíticos. Así, aunque la proporción atómica C/O se mantiene, la estructura carbonada está más desordenada, lo que se manifiesta en un ligero aumento de la proporción de Csp³ de 14.5 % en el catalizador fresco a 16.2 % en **TRGO@Rh(I)-Ra**, y una disminución de la banda C-X del 10.1 % en el catalizador fresco a 8.9 % en **TRGO@Rh(I)-Ra** (Tabla 1.9). Por otra parte, la componente Si-O en la banda O1s reduce su intensidad con respecto al catalizador fresco lo que está de acuerdo con la reducción del contenido de silicio (del 5.8 % en **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** a 2.5 % en **TRGO@Rh(I)-Ra**). Ambos

resultados apuntan a una eliminación parcial de los grupos protectores TMS, de propiedades lábiles, durante los sucesivos ciclos catalíticos. Finalmente, el pico Rh3d de **TRGO@Rh(I)-Ra** (Figura 1.24c) exhibe la típica forma bimodal, pero con dos máximos en $3d_{5/2}$. El pico que aparece a ~ 308.7 eV, coincide con el del catalizador **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** fresco, pero el pico de energías de enlace más altas (~ 313.0 eV) podría estar asociado a la oxidación parcial de los centros metálicos durante la catálisis, probablemente debido a que el último ciclo catalítico se realiza al aire, o a la estabilización de especies catalíticas intermedias de rodio(III) debido a efectos superficiales de los grupos funcionales triazolilideno en la pared de grafeno.

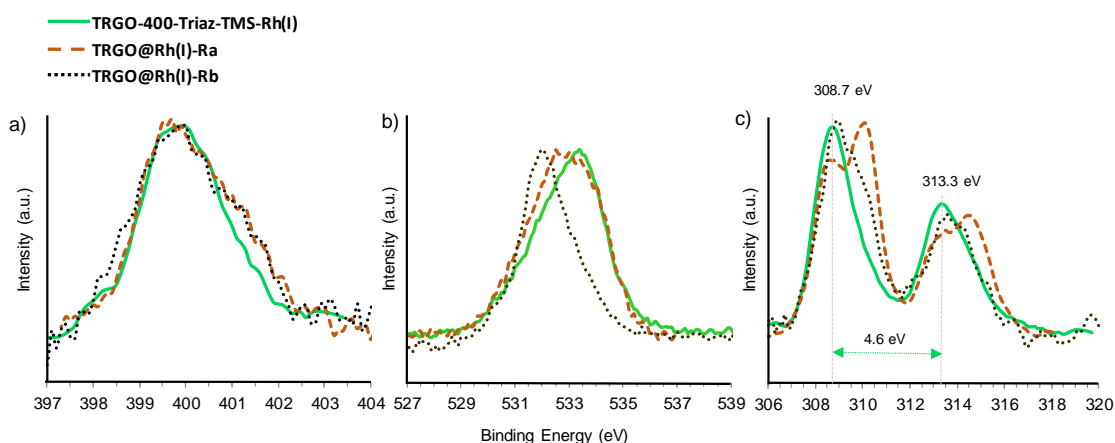


Figura 1.24. Espectros XPS del catalizador híbrido **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** reciclado: a) N1s, b) O1s y c) Rh 3d. **TRGO@Rh(I)-Ra** = reciclado de **TRGO400-Triaz-TMS-Rh(I)** después de la hidrosililación de 1-octino con HSiEt_3 y **TRGO@Rh(I)-Rb** = reciclado **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** después de la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh_2 .

Por el contrario, el espectro general XPS para **TRGO@Rh(I)-Rb** muestra un alto contenido en silicio de 6.9 % (Tabla 1.9) pero con una disminución drástica de la componente C-O-Si tal como se aprecia en el pico O1s (Figura 1.24b). Este resultado sugiere que los grupos hidroxilo del material se han desprotegido, pero hay otra fuente de silicio adicional además del grupo protector TMS original. Por otra parte, en este material reciclado, el Csp^2 aumenta sustancialmente hasta un 83.6 % (69.3 % en el catalizador fresco) junto con una disminución de los Csp^3 hasta el 7.7 % (14.5 % en el catalizador fresco). Previsiblemente estos últimos datos junto con el aumento del contenido en silicio son consecuencia del apilamiento π - π de los productos de reacción, vinil-silanos aromáticos, en las láminas de grafeno y que podrían modificar el XPS de la manera descrita. El aumento significativo de carbono y silicio observado en el material **TRGO@Rh(I)-Rb** conduce a una disminución importante del contenido en nitrógeno al 0.9 % (2.2 % en el catalizador fresco, Tabla 1.9) con un contenido de rodio

constante. Sorprendentemente, el espectro Rh3d XPS de alta resolución de **TRGO@Rh(I)-Rb** (Figura 1.24c) en la región 3d_{5/2} muestra un perfil similar al del catalizador reciclado **TRGO@Rh(I)-Ra**, aunque el hombro a 310.0 eV es mucho menos intenso.

El residuo obtenido de los experimentos de reciclado del catalizador heterogéneo rodio(III), **TRGO@Rh(III)-Rc**, se ha caracterizado también por XPS (Tabla 1.9). Los picos N1s y Rh3d de los espectros XPS de alta resolución, que están asociados al compuesto organometálico soportado, son similares a los del catalizador **TRGO-400-Triaz-Rh(III)** fresco. Este análisis confirma las similitudes estructurales en el entorno de coordinación del centro metálico antes y después de los ciclos catalíticos, y apunta a estados de oxidación similares (Anexo 1, ver Figuras A1.18 y A1.21). Este resultado es una prueba de la fortaleza y estabilidad en condiciones de hidrosililación de los enlaces covalente C-N que soportan el fragmento Rh-triazolilideno a la pared grafénica del material **TRGO-400** funcionalizado.

4. Conclusiones.

Se han sintetizado y caracterizado nuevos catalizadores híbridos para la hidrosililación de alquinos que están constituidos por complejos de Triaz-rodio(I) y Triaz-rodio(III) soportados en un material de óxido de grafeno térmicamente reducido a 400 °C por enlaces covalentes C-N entre el ligando triazolilideno y la pared nanoestructurada del soporte carbonado. En primer lugar, el material de carbono se ha funcionalizado con sales de triazolio, ancladas covalentemente por enlaces C-N a la pared del material, haciendo uso de los grupos epoxi del propio material de partida, **TRGO-400**. La reacción posterior con $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$, ha permitido la preparación de los catalizadores híbridos de rodio(I) soportados en **TRGO-400** por desprotonación de los grupos ácidos de la superficie del material.

Los espectros EXAFS de los catalizadores híbridos de rodio(I) han permitido conocer detalladamente la esfera de coordinación del rodio en los diferentes materiales híbridos. Así, se ha encontrado que la desprotonación de los grupos hidroxilo sobre el soporte gráfico compite con la de los grupos triazolio. De esta manera, el análisis EXAFS ha determinado que los fragmentos Rh(cod) en el catalizador híbrido **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)** se coordinan a ligandos alcoxo que resultan de la desprotonación de grupos hidroxilo en la superficie de TRGO, y que por tanto, el material posee grupos triazolio no desprotonados. La interferencia ejercida por los grupos hidroxilo de la pared del óxido de grafeno en la desprotonación de los grupos triazolio impide el soporte de los complejos de rodio a través de ligando triazolilideno. Este inconveniente se supera mediante la protección de todos los grupos -OH del material funcionalizado con grupos trimetilsililo.

La metalación del material de óxido de grafeno funcionalizado con yoduro de 3-metil-4-fenil-1,2,3-triazolio protegido con trimetilsililo, **TRGO-400-Triaz-TMS**, se realiza con $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$, o alternativamente, con $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ en presencia de *tert*-butoxido de sodio, para dar lugar a los catalizadores híbridos de rodio(I) y rodio(III), **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** y **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**, respectivamente. En el caso del material **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)**, los espectros EXAFS confirman la presencia de complejos de rodio(I)-triazolilideno anclados en la superficie que resultan de la desprotonación selectiva de los grupos triazolio por el complejo dinuclear rodio-metoxo. Así, los fragmentos $\text{Rh}(\text{cod})^+$ están coordinados a un ligando triazolilideno y a un átomo de oxígeno de un grupo O-TMS de la pared carbonada. Sin embargo, en el caso del material **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**, estudios experimentales y de XPS evidencian la eliminación de los grupos protectores trimetilsililo que son reemplazados por restos *tert*-butoxi unidos a la pared grafénica como grupos éter. En consecuencia, la esfera de coordinación de los fragmentos Cp^*Rh^+ en el material se completa con un ligando triazolilideno ciclometalado y un grupo éter de la superficie.

Los materiales híbridos de rodio(I)-triazolilideno, **TRGO-400-Triaz-Rh(I)**, y rodio(I)-alcoxo, **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)**, junto con el compuesto molecular relacionado de rodio(I)-triazolilideno, $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$, son precursores de catalizador eficientes en hidrosililación de alquinos. Los catalizadores híbridos de rodio(I) catalizan la hidrosililación de un amplio rango de alquinos, tanto terminales como internos, con diversos hidrosilanos, entre los que se incluye HSiMePh_2 , HSiMe_2Ph y HSiEt_3 , exhibiendo una alta actividad y buena selectividad al β -(*Z*)-vinilsilano, sin isomerización al isómero β -(*E*)-vinilsilano que es el termodinámicamente más estable. Ambos tipos de catalizadores, molecular e híbrido, presentan perfiles de reacción muy similares, tanto en acetona como en cloroformo, por lo que se sugieren mecanismos de reacción similares. Por otro lado, el compuesto molecular de Rh(III) que posee un ligando triazolilideno ciclometalado, $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C,C}')\text{-Triaz}]$, es un catalizador selectivo en la hidrosililación de alquinos terminales con completa regio- y estereoselectividad hacia el isómero de β -(*Z*)-vinilsilano a temperatura ambiente, tanto en cloroformo como en acetona. Así, la hidrosililación de alquinos terminales alifáticos y aromáticos con diversos hidrosilanos, incluido el hidrosilano voluminoso heptametiltrisiloxano (HMTS), da lugar a los correspondientes β -(*Z*)-vinilsilanos con rendimientos cuantitativos. El catalizador híbrido heterogéneo **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**, aunque no es activo a temperatura ambiente, muestra una actividad comparable a la del catalizador homogéneo en acetona a 60 °C y es también completamente selectivo al isómero β -(*Z*)-vinilsilano.

Los catalizadores híbridos **TRGO-400-Triaz-Rh(I)** y **TRGO-400-Triaz-Rh(III)** son reciclables y mantienen la actividad en sucesivos ciclos catalíticos lo que demuestra la fortaleza del enlace covalente C-N del ligando triazolilideno a la pared grafénica. Ambos catalizadores presentan una excelente reciclabilidad, ya que se han reutilizado en seis ciclos consecutivos sin pérdida de actividad y manteniendo la selectividad. Sin embargo, el catalizador híbrido **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)**, en el que los centros de Rh(I) están coordinados a grupos alcoxo de la pared carbonada, no es reciclable ya que el catalizador organometálico lixivia y los materiales pierden su actividad a lo largo de sucesivos ciclos catalíticos.

Los estudios DFT del mecanismo de reacción con el catalizador molecular [Cp*Rh(C,C')-Triaz] muestran dos escenarios posibles: i) un mecanismo bifuncional metal-ligando que involucra una ciclometalación reversible, y ii) una ruta clásica no-cooperativa. La propuesta cooperativa involucra el enlace Rh-C_{Ar} que asiste la activación de la molécula de hidrosilano para dar lugar a un intermedio Rh-sililo. La inserción regioselectiva 2,1 del alquino en el enlace Rh-Si produce el intermedio (Z)-sililvinileno que isomeriza al (E)-sililvinileno, a través de un intermedio de tipo metalaciclopropeno, para liberar la tensión estérica entre el fragmento metálico Cp*Rh y el grupo sililo adyacente. Finalmente, la transferencia de protón desde el anillo de fenilo adyacente al fragmento (E)-sililvinileno por medio de un proceso σ -CAM con el enlace C_{Ar}-H conduce al producto β -(Z)-vinilsilano que restaura el enlace Rh-C. Sin embargo, la liberación del producto de la reacción también puede ocurrir por un mecanismo σ -CAM con el enlace Si-H de un hidrosilano externo. Se ha encontrado que la barrera de energía para la vía σ -CAM no-cooperativa es solo 1.2 kcal·mol⁻¹ menor que la del enlace C_{Ar}-H. Como el estado de transición que determina la velocidad de reacción está determinado por la barrera de energía de los procesos de σ -CAM, la diferencia de energía de span entre ambos mecanismos es también pequeña por lo que ambos mecanismos son probablemente competitivos en las condiciones que se realizan los experimentos de catálisis. La presencia del sustituyente fenilo no activo en el ligando triazolilideno ejerce una influencia estérica en el mecanismo. Así, la sustitución del anillo fenilo por un metilo en el catalizador [Cp*Rh(C,C')-Triaz] determina que la barrera de energía del proceso σ -CAM que involucra el enlace Si-H sea 5.6 kcal·mol⁻¹ más baja que la que involucra al enlace C_{Ar}-H.

5. Bibliografía.

- (1) Magnus, P. D. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*. Vol. 2, Parts 1, 2, and 3, Rappoport and Y. Apeloig (Eds.). Wiley & Son, Inc.: New York, 1998.
- (2) Abbott, A. P.; Akita, M.; Albéniz, A. C.; Andrews, P. C.; Antiñolo, A.; Araki, S.; Arnold, P. L.; Atwood, D. A. *Comprehensive Organometallic Chemistry III*. Vol. 2, Mingos, D. M. P. M.; Crabtree, R. H. (Eds.). Elsevier Ltd.: Oxford, 2007.
- (3) Hofmann, R.; Vlatković, M.; Wiesbrock, F. Fifty Years of Hydrosilylation in Polymer Science: A Review of Current Trends of Low-Cost Transition-Metal and Metal-Free Catalysts, Non-Thermally Triggered Hydrosilylation Reactions, and Industrial Applications. *Polymers* **2017**, *9*, 534–571.
- (4) Pouget, E.; Tonnar, J.; Lucas, P.; Lacroix-Desmazes, P.; Ganachaud, F.; Boutevin, B. Well-Architected Poly(Dimethylsiloxane)-Containing Copolymers Obtained by Radical Chemistry. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1233–1277.
- (5) Sommer, L. H.; Pietrusza, E. W.; Whitmore, F. C. Peroxide-Catalyzed Addition of Trichlorosilane to 1-Octene. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 188.
- (6) Trost, B. M.; Ball, Z. T. Addition of Metalloid Hydrides to Alkynes: Hydrometallation with Boron, Silicon, and Tin. *Synthesis*. **2005**, *6*, 853–887.
- (7) Yamamoto, H. *Main Group Metals in Organic Synthesis*. Yamamoto, H.; Oshima, K. (Eds.). Wiley-VCH: Verlag, 2004.
- (8) Chalk, A. J.; Harrod, J. T. J. Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16–21.
- (9) Conifer, C.; Gunanatha, C.; Reinesh, T.; Hulse, M.; Leitner, W. Solvent-Free Hydrosilylation of Terminal Alkynes by Reaction with a Nonclassical Ruthenium Hydride Pincer Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 333–339.
- (10) Marciniak, B. *Hydrosilylation*. Marciniak, B. Springer: Netherlands, 2008.
- (11) Itami, K.; Mitsudo, K.; Nishino, A.; Yoshida, J. I. Metal-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes Using Dimethyl(Pyridyl)Silane. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2645–2652.
- (12) Giorgi, G.; De Angelis, F.; Re, N.; Sgamellotti, A. A Theoretical Investigation of the Chalk-Harrod and Modified Chalk-Harrod Mechanisms Involved in Hybrid Integrated Circuit Building. *Futur. Gener. Comput. Syst.* **2004**, *20*, 781–791.
- (13) Lachaize, S.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. Silyl and σ -Silane Ruthenium Complexes: Chloride Substituent Effects on the Catalysed Silylation of Ethylene. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8492–8500.
- (14) Maruyama, Y.; Yamamura, K.; Sagawa, T.; Katayama, H.; Ozawa, F. Mechanisms of C-Si and C-H Bond Formation on The Reactions of Alkenylruthenium(II) Complexes with Hydrosilanes. *Organometallics* **2000**, *19*, 1308–1318.
- (15) Vicent, C.; Viciano, M.; Mas-Marzá, E.; Sanaú, M.; Peris, E. Electrospray Ionization Mass Spectrometry Studies on the Mechanism of Hydrosilylation of Terminal Alkynes Using an N-Heterocyclic Carbene Complex of Iridium, Allow Detection/Characterization of All Reaction Intermediates. *Organometallics* **2006**, *25*, 3713–3720.

- (16) Jun, C. H.; Crabtree, R. H. Dehydrogenative Silylation, Isomerization and the Control of Syn- vs. Anti-addition in the Hydrosilylation of Alkynes *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 177–187.
- (17) Tanke, R. S.; Crabtree, R. H. Unusual Activity and Selectivity in Alkyne Hydrosilylation with an Iridium Catalyst Stabilized by an O-Donor Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7984–7989.
- (18) Ojima, I.; Clos, N.; Donovan, R. J.; Ingallina, P. Hydrosilylation of 1-Hexyne Catalyzed by Rhodium and Cobalt–Rhodium Mixed-Metal Complexes. Mechanism of Apparent Trans Addition. *Organometallics* **1990**, *9*, 3127–3133.
- (19) Vásquez-Céspedes, S.; Wang, X.; Glorius, F. Plausible Rh(V) Intermediates in Catalytic C-H Activation Reactions. *ACS Catalysis*. **2018**, *8*, 242–257.
- (20) Sridevi, V. S.; Wai, Y. F.; Leong, W. K. Stereoselective Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by [Cp*IrCl₂]₂: A Computational and Experimental Study. *Organometallics* **2007**, *26*, 1157–1160.
- (21) Pérez-Torrente, J. J.; Nguyen, D. H.; Jiménez, M. V.; Modrego, F. J.; Puerta-Oteo, R.; Gómez-Bautista, D.; Iglesias, M.; Oro, L. A. Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by a ONO-Pincer Iridium(III) Hydride Compound: Mechanistic Insights into the Hydrosilylation and Dehydrogenative Silylation Catalysis. *Organometallics* **2016**, *35*, 2410–2422.
- (22) a) Trost, B. M.; Ball, Z. T. Alkyne Hydrosilylation Catalyzed by a Cationic Ruthenium Complex: Efficient and General Trans Addition. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17644–17655. b) Trost, B. M.; Ball, Z. T. Intramolecular Endo-Dig Hydrosilylation Catalyzed by Ruthenium: Evidence for a New Mechanistic Pathway. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 30–31. c) Trost, B. M.; Ball, Z. T. Markovnikov Alkyne Hydrosilylation Catalyzed by Ruthenium Complexes *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12726–12727.
- (23) a) Arndtsen, B. A.; Bergman, R. G.; Mobley, T. A.; Peterson, T. H. Selective Intermolecular Carbon-Hydrogen Bond Activation by Synthetic Metal Complexes in Homogeneous Solution. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154–162. b) Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S. The σ -CAM Mechanism: σ Complexes as the Basis of σ -Bond Metathesis at Late-Transition-Metal Centers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578–2592. c) Nagashima, H. Catalyst Design of Iron Complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 761–775.
- (24) Iglesias, M.; Sanz Miguel, P. J.; Polo, V.; Fernández-Alvarez, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. An Alternative Mechanistic Paradigm for the β -Z Hydrosilylation of Terminal Alkynes: The Role of Acetone as a Silane Shuttle. *Chem. Eur. J.* **2013**, *357*, 350–354.
- (25) Karstedt, B. Platinum Complexes of Unsaturated Siloxanes and Platinum Containing Organopolysiloxanes. US3814730A, 1971.
- (26) Meister, T. K.; Riener, K.; Gigler, P.; Stohrer, J.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. Platinum Catalysis Revisited-Unraveling Principles of Catalytic Olefin Hydrosilylation. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1274–1284.
- (27) De Bo, G.; Berthon-Gelloz, G.; Tinant, B.; Markó, I. E. Hydrosilylation of Alkynes Mediated by N-Heterocyclic Carbene Platinum(0) Complexes. *Organometallics* **2006**, *25*, 1881–1890.
- (28) Berthon-Gelloz, G.; Schumers, J. M.; De Bo, G.; Markó, I. E. Highly β -(E)-Selective Hydrosilylation of Terminal and Internal Alkynes Catalyzed by a (IPr)Pt(Diene) Complex. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4190–4197.
- (29) Blug, M.; Le Goff, F.; Le Floch, M. A 14-VE Platinum Phosphabarrelene Complex in the

- Hydrosilylation of Alkynes. *Organometallics* **2009**, *28*, 2360–2362.
- (30) Dierick, S.; Vercruysse, E.; Berthon-Gelloz, G.; Markó, I. E. User-Friendly Platinum Catalysts for the Highly Stereoselective Hydrosilylation of Alkynes and Alkenes. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17073–17078.
- (31) Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J.; Bartolomé, M. I.; Gierz, V.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Rhodium(I) Complexes with Hemilabile N-Heterocyclic Carbenes: Efficient Alkyne Hydrosilylation Catalysts. *Organometallics* **2008**, *27*, 224–234.
- (32) Busetto, L.; Cassani, M. C.; Femoni, C.; Mancinelli, M.; Mazzanti, A.; Mazzoni, R.; Solinas, G. N-Heterocyclic Carbene-Amide Rhodium(I) Complexes: Structures, Dynamics, and Catalysis. *Organometallics* **2011**, *30*, 5258–5272.
- (33) Oro, L. A.; Sola, E. *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, CYTED: Zaragoza, 2000.
- (34) Zhao, X.; Yang, D.; Zhang, Y.; Wang, B.; Qu, J. Highly β (Z)-Selective Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by Thiolate-Bridged Dirhodium Complexes. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5357–5361.
- (35) Puerta-Oteo, R.; Munarriz, J.; Polo, V.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J. Carboxylate-Assisted β (Z) Stereoselective Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by a Zwitterionic Bis-NHC Rhodium(III) Complex. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 7367–7380.
- (36) Iglesias, M.; Pérez-Nicolás, M.; Miguel, P. J. S.; Polo, V.; Fernández-Alvarez, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. A Synthron for a 14-Electron Ir(III) Species: Catalyst for Highly Selective β (Z) Hydrosilylation of Terminal Alkynes. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9480–9482.
- (37) Zanardi, A.; Peris, E.; Mata, J. A. Alkenyl-functionalized NHC Iridium-based Catalysts for Hydrosilylation. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 120–126.
- (38) Nagao, M.; Asano, K.; Umeda, K.; Katayama, H.; Ozawa, F. Highly (Z)-Selective Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by a Diphosphinidene-cyclobutene-Coordinated Ruthenium Complex: Application to the Synthesis of (Z,Z)-Bis(2-Bromoethenyl)Arenes. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10511–10514.
- (39) Gao, R.; Pahls, D. R.; Cundari, T. R.; Yi, C. S. Experimental and Computational Studies of the Ruthenium-Catalyzed Hydrosilylation of Alkynes: Mechanistic Insights into the Regio- and Stereoselective Formation of Vinylsilanes. *Organometallics* **2014**, *33*, 6937–6944.
- (40) Menozzi, C.; Dalko, I. P.; Cossy, J. Hydrosilylation of Terminal Alkynes with Alkylidene Ruthenium Complexes and Silanes. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10717–10719.
- (41) Mutoh, Y.; Mohara, Y.; Saito, S. (Z)-Selective Hydrosilylation of Terminal Alkynes with HSiMe(OSiMe₃)₂ Catalyzed by a Ruthenium Complex Containing an N-Heterocyclic Carbene. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5204–5207.
- (42) Truscott, B. J.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. Well-Defined NHC-Rhodium Hydroxide Complexes as Alkene Hydrosilylation and Dehydrogenative Silylation Catalysts. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2013**, *42*, 270–276.
- (43) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676.
- (44) Xue, M.; Li, J.; Peng, J.; Bai, Y.; Zhang, G.; Xiao, W.; Lai, G. Effect of Triarylphosphane Ligands on the Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Alkene. *Appl. Organomet. Chem.* **2014**, *28*, 120–126.

- (45) Mori, A.; Takahisa, E.; Yamamura, Y.; Kato, T.; Mudalige, A. P.; Kajiro, H.; Hirabayashi, K.; Nishihara, Y.; Hiyama, T. Stereodivergent Syntheses of (*Z*)- and (*E*)-Alkenylsilanes via Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by Rhodium(I) Iodide Complexes and Application to Silicon-Containing Polymer Syntheses. *Organometallics* **2004**, *23*, 1755–1765.
- (46) Sato, A.; Kinoshita, H.; Shinokubo, H.; Oshima, K. Hydrosilylation of Alkynes with a Cationic Rhodium Species Formed in an Anionic Micellar System. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2217–2220.
- (47) Takeuchi, R.; Nitta, S.; Watanabe, D. A Selective Synthesis of (*E*)-Vinylsilanes by Cationic Rhodium Complex-Catalyzed Hydrosilylation of 1-Alkynes and Tandem Hydrosilylation/Isomerization Reaction of Propargylic Alcohols to β -Silyl Ketones. *J. Org. Chem* **1995**, *60*, 3045–3051.
- (48) Herman, W. A. N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. *Angew. Chem.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- (49) Morales-Cerón, J. P.; Lara, P.; López-Serrano, J.; Santos, L. L.; Salazar, V.; Álvarez, E.; Suárez, A. Rhodium(I) Complexes with Ligands Based on N-Heterocyclic Carbene and Hemilabile Pyridine Donors as Highly Stereoselective Alkyne Hydrosilylation Catalysts. *Organometallics* **2017**, *36*, 2460–2469.
- (50) Tyagi, A.; Yadav, S.; Daw, P.; Ravi, C.; Bera, J. K. A Rh(I) Complex with an Annulated N-Heterocyclic Carbene Ligand for *E*-Selective Alkyne Hydrosilylation. *Polyhedron* **2019**, *172*, 167–174.
- (51) Iglesias, M.; Aliaga-Lavrijsen, M.; Miguel, P. J. S.; Fernández-Alvarez, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. Preferential α -Hydrosilylation of Terminal Alkynes by Bis-N-Heterocyclic Carbene Rhodium(III) Catalysts. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 350–354.
- (52) Na, Y.; Chang, S. Highly Stereoselective and Efficient Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1887–1889.
- (53) Chen, J.; Guo, J.; Lu, Z. Recent Advances in Hydrometallation of Alkenes and Alkynes via the First Row Transition Metal Catalysis. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 1075–1109.
- (54) a) Kong, D.; Hu, B.; Yang, M.; Chen, D.; Xia, H. Highly Regio- and Stereoselective Tridentate NCNN Cobalt-Catalyzed 1,3-Diyne Hydrosilylation. *Organometallics* **2019**, *38*, 4341–4350. b) Du, X.; Hou, W.; Zhang, Y.; Huang, Z. Pincer Cobalt Complex-Catalyzed *Z*-selective Hydrosilylation of Terminal Alkynes. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1517–1521. c) Teo, W. J.; Wang, C.; Tan, Y. W.; Ge, S. Cobalt-Catalyzed *Z*-Selective Hydrosilylation of Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4328–4332. d) Sun, J.; Deng, L. Cobalt Complex-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 290–300. e) Mo, Z.; Xiao, J.; Gao, Y.; Deng, L. Regio- and Stereoselective Hydrosilylation of Alkynes Catalyzed by Three-Coordinate Cobalt(I) Alkyl and Silyl Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17414–17417.
- (55) Chaulagain M. R.; Mahandru, G. M.; Montgomery, J. Alkyne Hydrosilylation Catalyzed by Nickel Complexes of N-Heterocyclic Carbenes. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7560–7566.
- (56) Wang, P.; Yeo, X. L.; Loh, T. P. Copper-Catalyzed Highly Regioselective Silylcupration of Terminal Alkynes to Form α -Vinylsilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1254–1256.
- (57) Liang, H.; Ji, Y. X.; Wang, R. H.; Zhang, Z. H.; Zhang, B. Visible-Light-Initiated Manganese-Catalyzed *E*-Selective Hydrosilylation and Hydrogermylation of Alkynes. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2750–2754.

- (58) a) Challinor, A. J.; Calin, M.; Nichol, G. S.; Carter, N. B.; Thomas, S. P. Amine-Activated Iron Catalysis: Air- and Moisture-Stable Alkene and Alkyne Hydrofunctionalization. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2404–2409. b) Greenhalgh, M. D.; Frank, D. J.; Thomas, S. P. Iron-Catalysed Chemo-, Regio-, and Stereoselective Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes using a Bench-Stable Iron(II) Pre-Catalyst. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 584–590. c) Bart, S. C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. Preparation and Molecular and Electronic Structures of Iron(0) Dinitrogen and Silane Complexes and Their Application to Catalytic Hydrogenation and Hydrosilylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794–13807.
- (59) Vivancos, Á.; Segarra, C.; Albrecht, M. Mesoionic and Related Less Heteroatom-Stabilized N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Catalysis, and Other Applications. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9493–9586.
- (60) Corma, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373–2419.
- (61) Lázaro, G.; Fernández-Alvarez, F. J.; Iglesias, M.; Horna, C.; Vispe, E.; Sancho, R.; Lahoz, F. J.; Iglesias, M.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. Heterogeneous Catalysts Based on Supported Rh-NHC Complexes: Synthesis of High Molecular Weight Poly(Silyl Ether)s by Catalytic Hydrosilylation. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 62–70.
- (62) Wang, W.; Cui, L.; Sun, P.; Shi, L.; Yue, C.; Li, F. Reusable N-Heterocyclic Carbene Complex Catalysts and Beyond: A Perspective on Recycling Strategies. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9843–9929.
- (63) Alonso, F.; Buitrago, R.; Moglie, Y.; Sepúlveda-Escribano, A.; Yus, M. Selective Hydrosilylation of 1,3-Diynes Catalyzed by Titania-Supported Platinum. *Organometallics* **2012**, *31*, 2336–2342.
- (64) Alonso, F.; Buitrago, R.; Moglie, Y.; Ruiz-Martínez, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Yus, M. Hydrosilylation of Alkynes Catalysed by Platinum on Titania. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 368–372.
- (65) Wong, C. M.; Walker, D. B.; Soeriyadi, A. H.; Gooding, J. J.; Messerle, B. A. A Versatile Method for the Preparation of Carbon-Rhodium Hybrid Catalysts on Graphene and Carbon Black. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1996–2004.
- (66) Ruiz-Botella, S.; Peris, E. Immobilization of Pyrene-Adorned N-Heterocyclic Carbene Complexes of Rhodium(I) on Reduced Graphene Oxide and Study of Their Catalytic Activity. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1874–1881.
- (67) Binding, S. C.; Pernik, I.; Goncales, V. R.; Wong, C. M.; Webster, R. F.; Cheong, S.; Tilley, R. D.; Garcia-Bennett, A. E.; Gooding, J. J.; Messerle, B. A. Simultaneous Functionalization of Carbon Surfaces with Rhodium and Iridium Organometallic Complexes: Hybrid Bimetallic Catalysts for Hydroamination. *Organometallics* **2019**, *38*, 780–787.
- (68) Tregubov, A. A.; Vuong, K. Q.; Luais, E.; Gooding J. J.; Messerle B. A. Rh(I) Complexes Bearing N,N and N,P Ligands Anchored on Glassy Carbon Electrodes: Toward Recyclable Hydroamination Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16429–16437.
- (69) Nieto, J. Soporte de Catalizadores M-NHC (M = Rh, Ir) Solubles en Agua en Superficies de Carbono. *Trabajo Fin de Máster, Máster en Química Molecular y Catálisis Homogénea. Universidad de Zaragoza*, 2015.
- (70) Cheng, C.; Brookhart, M. Efficient Reduction of Esters to Aldehydes through Iridium-Catalyzed Hydrosilylation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9422–9424.

- (71) Hu, M.; Yao, Z.; Wang, X. Graphene-Based Nanomaterials for Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 3477–3502.
- (72) Hassanpour, A.; Rodriguez-San Miguel, D.; Fierro, J. L. G.; Horrocks, B. R.; Mas-Ballesté, R.; Zamora, F. Supramolecular Attachment of Metalloporphyrins to Graphene Oxide and Its Pyridine-Containing Derivative. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10463–10467.
- (73) Yamamoto, Y.; Fujigaya, T.; Niidome, Y.; Nakashima, N. Fundamental Properties of Oligo Double-Stranded DNA/Single-Walled Carbon Nanotube Nanobiohybrids. *Nanoscale* **2010**, *2*, 1767–1772.
- (74) Verma, S.; Aila, M.; Kaul, S.; Jain, S. L. Immobilized Oxo-Vanadium Schiff Base on Graphene Oxide as an Efficient and Recyclable Catalyst for the Epoxidation of Fatty Acids and Esters. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 30598–30604.
- (75) Kandathil, V.; Kulkarni, B.; Siddiq, A.; Kempasiddaiah, M.; Sasidhar, B. S.; Patil, S. A.; Patil, S. A. Immobilized N-Heterocyclic Carbene-Palladium(II) Complex on Graphene Oxide as Efficient and Recyclable Catalyst for Suzuki–Miyaura Cross-Coupling and Reduction of Nitroarenes. *Catal. Lett.* **2020**, *150*, 384–403.
- (76) Shang, N.; Gao, S.; Feng, C.; Zhang, H.; Wang, C.; Wang, Z. Graphene Oxide Supported N-Heterocyclic Carbene-Palladium as a Novel Catalyst for the Suzuki–Miyaura Reaction. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 21863–21868.
- (77) Salvio, R.; Krabbenborg, S.; Naber, W. J. M.; Velders, A. H.; Reinhoudt, D. N.; van der Wiel, W. G. The Formation of Large-Area Conducting Graphene-Like Platelets. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8235–8240.
- (78) Chen, D.; Feng, H.; Li, J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6027–6053.
- (79) Figueiredo, L.; Pereira, M.; Freitas, M.; Orfaó, J. Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons. *Carbon* **1999**, *37*, 1379–1389.
- (80) Ríos, P.; Fouilloux, H.; Díez, J.; Vidossich, P.; Lledós, A.; Conejero, S. α -Silane Platinum(II) Complexes as Intermediates in C–Si Bond-Coupling Processes. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11346–11355.
- (81) Corre, Y.; Werlé, C.; Brelot-Karmazin, L.; Djukic, J. P.; Agbossou-Niedercorn, F.; Michon, C. Regioselective Hydrosilylation of Terminal Alkynes Using Pentamethylcyclopentadienyl Iridium(III) Metallocycle Catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *423*, 256–263.
- (82) Pannetier, N.; Sortais, J.-B.; Issenhuth, J.-T.; Barloy, L.; Sirlin, C.; Holuigue, A.; Pfeffer, M. Cyclometalated Complexes of Ruthenium, Rhodium and Iridium as Catalysts for Transfer Hydrogenation of Ketones and Imines. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2844–2852.
- (83) Espada, M. F.; Esqueda, A. C.; Campos, J.; Rubio, M.; López-Serrano, J.; Álvarez, E.; Maya, C.; Carmona, E. Cationic (η^5 -C₅Me₄R)Rh^{III} Complexes with Metalated Aryl Phosphines Featuring η^4 -Phosphorus plus Pseudo-Allylic Coordination. *Organometallics* **2018**, *37*, 11–21.
- (84) a) Qi, X.; Li, Y.; Bai, R.; Lan, Y. Mechanism of Rhodium-Catalyzed C–H Functionalization: Advances in Theoretical Investigation. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2799–2808. b) Ghatak, K.; Mane, M.; Vanka, K. Metal or Nonmetal Cooperation with a Phenyl Group: Route to Catalysis? A Computational Investigation. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 920–927.

- (85) Jongbloed, L. S.; De Bruin, B.; Reek, J. N. H.; Lutz, M.; Van Der Vlugt, J. I. Reversible Cyclometalation at RhI as a Motif for Metal-Ligand Bifunctional Bond Activation and Base-Free Formic Acid Dehydrogenation. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 1320–1327.
- (86) Bhattacharya, P.; Krause, J. A.; Guan, H. Mechanistic Studies of Ammonia Borane Dehydrogenation Catalyzed by Iron Pincer Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11153–11161.
- (87) Choi, G.; Tsurugi, H.; Mashima, K. Hemilabile N-Xylyl-N'-Methylperimidone Carbene Iridium Complexes as Catalysts for C-H Activation and Dehydrogenative Silylation: Dual Role of N-Xylyl Moiety for Ortho-C-H Bond Activation and Reductive Bond Cleavage. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13149–13161.
- (88) Jazzar, R. F. R.; Macgregor, S. A.; Mahon, M. F.; Richards, S. P.; Whittlesey, M. K. C-C and C-H Bond Activation Reactions in N-Heterocyclic Carbene Complexes of Ruthenium. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4944–4945.
- (89) a) Levré, D.; Arcisto, C.; Mercalli, V.; Massarotti, A. ZINClick v.18: Expanding Chemical Space of 1,2,3-Triazoles. *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, *59*, 1697–1702. b) Mei, K. C.; Rubio, N.; Costa, P. M.; Kafa, H.; Abbate, V.; Festy, F.; Bansal, S. S.; Hider, R. C.; Al-Jamal, K. T. Synthesis of Double-Clickable Functionalised Graphene Oxide for Biological Applications. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14981–14984. c) Halbig, C.; Rietsch, P.; Eigler, S. Towards the Synthesis of Graphene Azide from Graphene Oxide. *Molecules* **2015**, *20*, 21050–21057.
- (90) Halbig, C.; Rietsch, P.; Eigler, S. Towards the Synthesis of Graphene Azide from Graphene Oxide. *Molecules* **2015**, *20*, 21050–21057.
- (91) Lieber, E.; Rao, C. N. R.; Chao, T. S.; Hoffman, C. W. W. Infrared Spectra of Organic Azides. *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 916–918.
- (92) Zorn, G.; Liu, L.-H.; Árnadóttir, L.; Wang, H.; Gamble, L. J.; Castner, D. G.; Yan, M. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of the Nitrogen Species in Photoactive Perfluorophenylazide-Modified Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 376–383.
- (93) Fortgang, P.; Tite, T.; Barnier, V.; Zehani, N.; Maddi, C.; Lagarde, F.; Loir, A. S.; Jaffrezic-Renault, N.; Donnet, C.; Garrelie, F.; Chaix, C. Robust Electrografting on Self-Organized 3D Graphene Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 1424–1433.
- (94) Guisado-Barrios, G.; Soleilhavou, M.; Bertrand, G. 1H-1,2,3-Triazol-5-ylidenes: Readily Available Mesoionic Carbenes. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 3236–3244.
- (95) Michalska, Z. M.; Čapka, M.; Stoch, J. Silica-Supported Rhodium Complexes. Relation between Catalyst Structure and Activity. *J. Mol. Catal.* **1981**, *11*, 323–330.
- (96) NIST Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). <https://icsd.nist.gov>.
- (97) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1. <http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>.
- (98) Fritsch, A.; Légaré, P. XPS Study of Small Iridium Clusters; Comparison with the Ir₄(CO)₁₂ Molecule. *Surf. Sci. Lett.* **1984**, *145*, L517–L523.
- (99) Zahmakiran, M. Iridium Nanoparticles Stabilized by Metal Organic Frameworks (IrNPs@ZIF-8): Synthesis, Structural Properties and Catalytic Performance. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12690–12696.
- (100) Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*. 3rd (ed.), John Wiley & Sons: Nueva York, 1999.

- (101) Ver por ejemplo: Aucagne, V.; Leigh, D. A. Chemoselective Formation of Successive Triazole Linkages in One Pot: “Click–Click” Chemistry. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4505–4507.
- (102) a) Poulain, A.; Canseco-Gonzalez, D.; Hynes-Roche, R.; Müller-Bunz, H.; Schuster, O.; Stoeckli-Evans, H.; Neels, A.; Albrecht, M. Synthesis and Tunability of Abnormal 1,2,3-Triazolylidene Palladium and Rhodium Complexes. *Organometallics* **2011**, *30*, 1021–1029. b) Donnelly, K. F.; Lalrempuia, R.; Müller-Bunz, H.; Albrecht, M. Regioselective Electrophilic C-H Bond Activation in Triazolylidene Metal Complexes Containing a N-Bound Phenyl Substituent. *Organometallics* **2012**, *31*, 8414–8419.
- (103) a) Ghoraia, D.; Choudhury J. Exploring a Unique Reactivity of N-heterocyclic Carbenes (NHC) in Rhodium(III)-Catalyzed Intermolecular C–H Activation/Annulation. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15159–15162. b) Thenarukandiyil, R.; Gupta, S. K.; Choudhury, J. Unraveling the Competition of Two C-H and Two M-C Bonds in Guiding the Mechanism of Rhodium(III)-Catalyzed C-H Activation-Annulation. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5132–5137.
- (104) Puerta-Oteo, R.; Jiménez, M. V.; Lahoz, F. J.; Modrego, F. J.; Passarelli V.; Pérez-Torrente J. J. Zwitterionic Rhodium and Iridium Complexes Based on a Carboxylate Bridge-Functionalized Bis-N-heterocyclic Carbene Ligand: Synthesis, Structure, Dynamic Behavior, and Reactivity. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5526–5543.
- (105) Palacios, L.; Miao, X.; Di Giuseppe, A.; Pascal, S.; Cunchillos, C.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Lahoz, F. J.; Dixneuf, P. H.; Oro, L. A. Synthesis of a Square-Planar Rhodium Alkylidene N-Heterocyclic Carbene Complex and Its Reactivity toward Alkenes. *Organometallics* **2011**, *30*, 5208–5213.
- (106) Enders, D.; Gielen, H. Synthesis of Chiral Triazolylidene and Imidazolylidene Transition Metal Complexes and First Application in Asymmetric Catalysis. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 70–80.
- (107) a) Los ángulos yaw, pitch y roll son ángulos de las tres rotaciones intrínsecas utilizadas en navegación para describir la orientación de un objeto en tres dimensiones. En matemáticas se les denomina ángulos de Tait-Bryan, un tipo de ángulos de Euler. En nuestro caso, estos ángulos *yaw*, deriva (normalmente representado por la letra psi, ψ), *pitch*, inclinación (theta, θ), y *roll*, alabeo (phi, ϕ), son aplicados a la disposición geométrica de los ligandos permitiendo evaluar el grado de distorsión en la coordinación de un ligando, en este caso, triazol- o imidazol-ilideno, respecto a la disposición ideal y se corresponden a los valores de las tres rotaciones principales. b) Azpíroz, R.; Giuseppe, A. Di; Passarelli, V.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Castarlenas, R. Rhodium-N-Heterocyclic Carbene Catalyzed Hydroalkenylation Reactions with 2-Vinylpyridine and 2-Vinylpyrazine: Preparation of Nitrogen-Bridgehead Heterocycles. *Organometallics* **2018**, *37*, 1695–1707.
- (108) Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Parkin, G. Agostic Interactions in Transition Metal Compounds. *PNAS* **2007**, *104*, 6908–6914.
- (109) Harrison, J. A.; Nielson, A. J.; Sajjad, M. A.; Saunders, G. C.; Schwerdtfeger, P. Steric and Electronic Manipulation of the Anagostic Interaction in 1-Tetralone Oxime and Imine Complexes of Rhodium(I). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 64–77.
- (110) Los complejos de rodio (I) pueden promover la polimerización de derivados de fenilacetileno. Ver, por ejemplo: Mori, A.; Takahisa, E.; Yamamura, Y.; Kato, T.; Mudalige, A. P.; Kajiro, H.; Hirabayashi, K.; Nishihara, Y.; Hiyama, T. Stereodivergent Syntheses of (Z)- and (E)-Alkenylsilanes via Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by Rhodium(I) Iodide Complexes and Application to Silicon-Containing Polymer Syntheses. *Organometallics* **2004**, *23*, 1755–1765.

- (111) Mazloomi, Z.; Pretorius, R.; Pàmies, O.; Albrecht, M.; Diéguez, M. Triazolylidene Iridium Complexes for Highly Efficient and Versatile Transfer Hydrogenation of C=O, C=N, and C=C Bonds and for Acceptorless Alcohol Oxidation. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11282–11298.
- (112) Yamashita, H.; Uchimaru, Y. Highly Efficient Palladium Catalyst System for Addition of Trihydrosilanes to Acetylenes and its Application to Thermally Stable Polycarbosilane synthesis. *Chem. Commun.* **1999**, 1763–1764.
- (113) Pitman, C. L.; Finster, O. N. L.; Miller, A. J. M. Cyclopentadiene-Mediated Hydride Transfer from Rhodium Complexes. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9105–9108.
- (114) Hallam, B. F.; Pauson, P. L. Ferrocene Derivatives. Part III. Cyclopentadienyliron Carbonyls. *J. Chem. Soc.* **1956**, 3011–3016.
- (115) Ojeda-Amador, A. I.; Munarriz, J.; Alamán-Valtierra, P.; Polo, V.; Puerta-Oteo, R.; Jiménez, M. V.; Fernández-Alvarez, F. J.; Pérez-Torrente, J. J. Mechanistic Insights on the Functionalization of CO₂ with Amines and Hydrosilanes Catalyzed by a Zwitterionic Iridium Carboxylate-Functionalized Bis-NHC Catalyst. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5524–5535.
- (116) Julián, A.; Guzmán, J.; Jaseer, E. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Royo, R.; Polo, V.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Mechanistic Insights on the Reduction of CO₂ to Silylformates Catalyzed by Ir-NSiN Species. *Chem. A. Eur. J.* **2017**, *23*, 11898–11907.
- (117) Frohnapfel, D. S.; Templeton, J. L. Transition Metal H₂-Vinyl Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*, 199–235.
- (118) Kozuch, S.; Shaik, S. How to Conceptualize Catalytic Cycles? The Energetic Span Model. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 101–110.
- (119) Aunque **G** y **TS-DE** son el intermedio de reacción y estado de transición de menor y mayor energía, no son el par que determina ΔG^\ddagger , ya que cuando el estado de transición que determina la barrera aparece antes que el intermedio, es necesario añadir ΔG del ciclo a la diferencia de energía, que en este caso conduciría al valor sin sentido de $\Delta G^\ddagger = 14.3 - (-23.0) + (-39.2) = -1.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el primer ciclo. Dado que se asume que los ciclos catalíticos posteriores comienzan en **D'**, el valor de ΔG^\ddagger considerando **G** y **TS-DE** como el intermedio y estado de transición que determinan el TOF sería: $\Delta G^\ddagger = 14.3 - (-23.0) + (-32.9) = 4.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, que es menor que la diferencia de energía real (span de energía) entre **G** y **TS-GD** ($12.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Capítulo 2.-

Oxidación química y electroquímica de agua catalizada por compuestos Ir(I)-NHC moleculares y soportados en materiales de óxido de grafeno y nanotubos de carbono

Actividad catalítica mejorada de catalizadores híbridos de iridio basados en nanotubos de carbono con ligandos NHC funcionalizados con sulfonato en la oxidación química y electroquímica de agua. Influencia de las propiedades de las láminas de grafeno como soporte de compuestos Ir-NHC en materiales híbridos para la oxidación electrocatalítica de agua

CONTRIBUCIONES:

- A-** Enhanced Chemical and Electrochemical Water Oxidation Catalytic Activity by Hybrid Carbon Nanotube-Based Iridium Catalysts Having Sulfonate-Functionalized NHC ligands. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, 2, 3283–3296. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00137>
- B-** Influence of graphene sheet properties as supports of iridium-based N-heterocyclic carbene hybrid materials for water oxidation electrocatalysis. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 919, 121334–121342. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121334>

El principal causante del cambio climático es el aumento de la concentración de CO₂ (g) en la atmósfera debido a las emisiones derivadas de los combustibles fósiles utilizados como fuente principal de obtención de energía en todo el mundo. Por esta razón, debido a las nuevas regulaciones y a la previsible escasez en el futuro de los combustibles fósiles, es de suma importancia encontrar fuentes energéticas alternativas competitivas y respetuosas con el medio ambiente que reduzcan o eliminen la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Este campo de investigación es de carácter multidisciplinar y se centra fundamentalmente en el aprovechamiento de energías renovables, sostenibles y libres de carbono que replacen por completo la utilización de los combustibles fósiles.¹

1.- Antecedentes.

Entre las diversas fuentes de energía alternativas sólo la luz solar tiene la capacidad suficiente para satisfacer plenamente la demanda energética mundial ya que es la única verdaderamente sostenible a largo plazo. De hecho, el sol aporta cada hora a nuestro planeta más energía que la que se consume durante todo un año.² La naturaleza utiliza la luz solar a través de la fotosíntesis de forma que las plantas verdes, algas y cianobacterias capturan la luz solar y la convierten en compuestos ricos en energía mediante la oxidación de agua y la reducción de CO₂. La división del agua en sus componentes es una reacción fundamental que ya atrajo la atención científica en el siglo XVIII cuando Fourcroy publicó el primer informe para dividir el agua en sus elementos.³

En este contexto, la división de la molécula de agua en sus componentes y la reducción química de CO_2 (g) son reacciones clave con capacidad de producir combustibles químicos tan importantes como hidrógeno e hidrocarburos. El almacenamiento de energía en forma de hidrógeno ofrece energía sostenible en pequeña/gran escala y aplicaciones a corto/largo plazo. El H_2 tiene la mayor densidad de energía por masa que se conoce (143 MJ/Kg)^{4,5} por lo que se prevé que pueda ser utilizado como un vector energético portador de energía renovable en la sociedad moderna. De cara a un futuro basado en un desarrollo sostenible, el hidrógeno, producido a partir de energías renovables, está adquiriendo cada vez más protagonismo como vector energético. En particular, el hidrógeno producido con energía solar es una alternativa adecuada de almacenar, en forma de energía química, la energía procedente del sol. Adicionalmente, la producción de hidrógeno consigue subsanar uno de los principales obstáculos para el aprovechamiento de la energía solar, su carácter intermitente, ya que, aunque existen otros métodos de almacenamiento, todos ellos presentan muy bajo rendimiento.

Actualmente, el hidrógeno se obtiene principalmente de los combustibles fósiles y, por lo tanto, su producción emite CO_2 . Sin embargo, idealmente una fuente de energía alternativa debe de ser sostenible y contemplar su producción a partir de recursos naturales abundantes y renovables. Las metodologías para obtener hidrógeno mediante la energía solar se pueden clasificar en tres grandes grupos: procesos termoquímicos, electroquímicos y fotoquímicos, y combinaciones de los anteriores (fotoelectrólisis, electrólisis a alta temperatura del vapor, etc.).

La obtención de hidrógeno utilizando métodos termoquímicos incluye tanto a la termólisis directa del agua como a los ciclos termoquímicos. Estos procesos son generalmente de dos pasos y están basados tanto en la reducción de óxidos metálicos, como en el cracking, reformado o gasificación de hidrocarburos por los que se obtiene hidrógeno por la descarbonización de combustibles fósiles. Estos procesos utilizan la radiación solar concentrada como fuente calorífica de alta temperatura para llevar a cabo una reacción endotérmica (Figura 2.1).

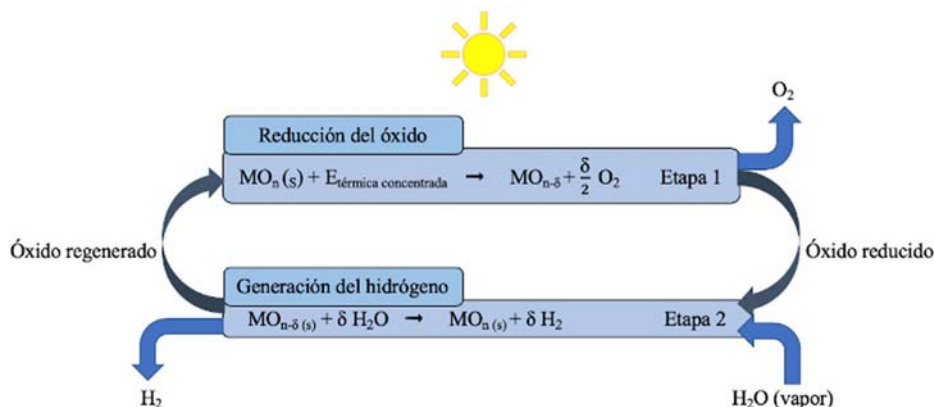


Figura 2.1. Producción solar de hidrógeno a partir de agua mediante el ciclo termoquímico de un óxido metálico.

La electricidad para realizar la electrólisis de agua puede obtenerse por diversas vías a partir de la energía solar. Tanto la energía eólica, como la de las olas y mareas, como el gradiente de temperatura en los océanos o las corrientes de los ríos son fuentes de energía mecánica que proceden en última instancia del sol. La energía mecánica o la energía solar térmica, así como la conversión fotovoltaica pueden transformarse en energía eléctrica para producir hidrógeno electrolíticamente. Sin embargo, en todos los casos se requiere más una etapa de conversión energética, lo que implica una disminución de la eficiencia.

Por último, el hidrógeno se puede producir directamente por fotólisis del agua utilizando energía solar. Este proceso está inspirado en el proceso de fotólisis que se produce en la fotosíntesis natural. La versión artificial de la fotosíntesis pretende utilizar la energía solar como fuente de energía para oxidar el agua, generando oxígeno molecular y protones, que se reducen en una etapa posterior a hidrógeno molecular. El estudio directo de las dos semireacciones implicadas en la ruptura catalítica de la molécula de agua (oxidación y reducción de agua) y el diseño de catalizadores robustos y reciclables, está en la vanguardia de investigación en Química.

1.1. Fotosíntesis como modelo para oxidación catalítica del agua (WOC).

La fotosíntesis natural consta de dos pasos perfectamente diferenciados. El primero es la fase lumínica, en la que se obtiene energía química en forma de ATP y NADPH a partir de la ruptura de la molécula de agua, mediante la absorción de luz solar como única fuente de energía. El segundo paso es la etapa biosintética, fase oscura, en la que tienen lugar el conjunto de reacciones independientes de la luz y es donde la molécula de CO_2 (g) se transforma en glucosa y otros hidratos de carbono más complejos en lo que se conoce como el ciclo de Calvin.⁶ La fotosíntesis comienza por la fotólisis del agua en el fotosistema II (PSII) localizado en los cloroplastos de las plantas, más concretamente, en la membrana de los tilacoides. En este fotosistema II se encuentra una clorofila fotosensible (P680) que se excita y transfiere un electrón al sistema aceptor con la consiguiente reducción de CO_2 . La forma oxidada P680^{•+} es un oxidante fuerte con un potencial de oxidación de 1.2 V vs. NHE (electrodo normal de hidrógeno), y recupera el electrón del clúster de manganeso con estructura de tipo cubano, Mn_4CaO_5 (complejo OEC, oxygen-evolving complex).⁷ Se requieren cuatro abstracciones consecutivas de electrones del OEC para oxidar dos moléculas de H_2O generando una molécula de O_2 y cuatro protones (Figura 2.2). Posteriormente, el fotosistema I (PSI), que también se encuentra en los tilacoides, se encarga de aprovechar el gradiente de protones y electrones generados para la formación de dos moléculas de NADPH y tres de ATP (involucrando en el proceso a tres moléculas de fosfato inorgánico) y finalmente, reduciendo la molécula de CO_2 (g). El cómputo global de la reacción queda reflejado en las ecuaciones 1 y 2.⁸

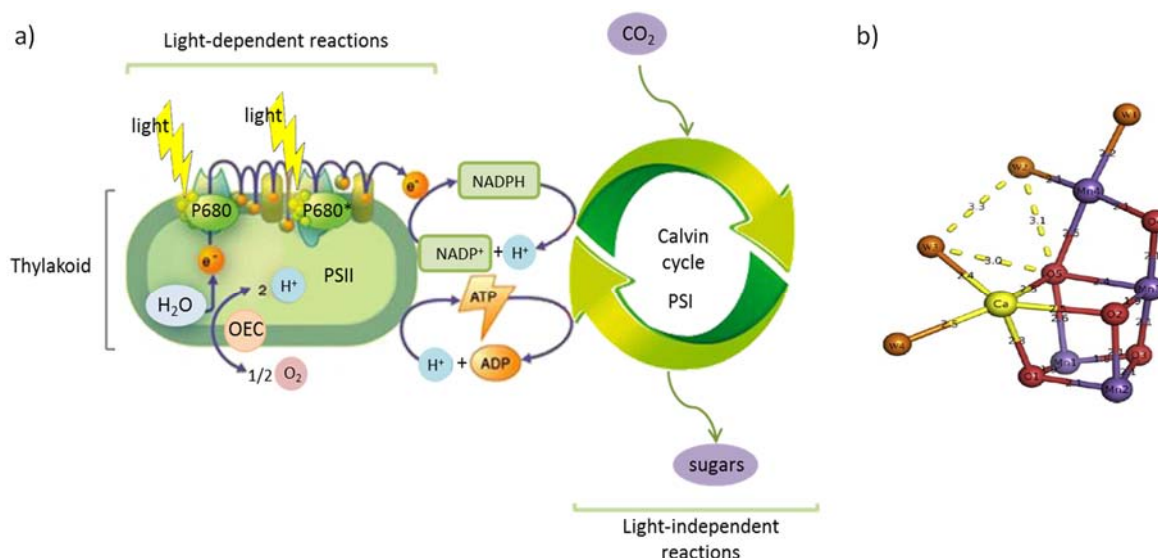
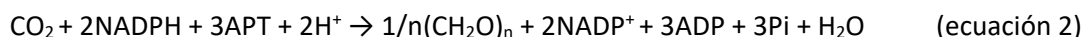


Figura 2.2. a) Esquema del proceso de fotosíntesis natural localizado en la membrana de los cloroplastos. b) Estructura del clúster Mn_4CaO_5 .

La oxidación de la molécula de agua es una reacción termodinámicamente desfavorable, endotérmica y notoriamente más costosa que la reducción, ya que necesita de un aceptor de cuatro electrones por cada molécula de oxígeno producida. La descripción anterior da una idea de que la fotosíntesis y los fotosistemas naturales implicados son extremadamente complejos y es prácticamente imposible imitar exactamente sus componentes. Sin embargo, las funciones y los procesos químicos sí que se pueden replicar y, por lo tanto, es posible realizar una fotosíntesis artificial que convierta la energía solar en energía química almacenándola como combustibles químicos sintéticos (Figura 2.3). El desarrollo de sistemas eficientes y robustos basados en fotocatalizadores capaces de absorber los fotones de la luz y convertir la energía solar en energía química es hoy en día un reto. En este contexto, el conocimiento detallado de los procesos implicados en la fotosíntesis es de gran importancia para desarrollar sistemas catalíticos eficientes capaces de reproducir o imitar procesos fotosintéticos artificiales. Un sistema fotosintético artificial debe tener la capacidad de utilizar la energía solar para oxidar H_2O a oxígeno y utilizar los electrones generados para reducir protones a hidrógeno molecular; CO_2 a compuestos orgánicos como metano, metanol, formaldehído, formiato, monóxido de carbono u oxalato; o nitrógeno molecular a amoníaco (Figura 2.3.a).

En estos procesos, la energía solar se almacena en los enlaces químicos de los productos que en la reacción más sencilla de fotólisis del agua son hidrógeno y oxígeno. La energía almacenada se

puede liberar por combustión de ambos productos o como electricidad en una pila de combustible (Figura 2.3.b).⁹ En este contexto, el hidrógeno se considera el combustible del futuro debido a la alta densidad de masa-energía y a que su combustión electroquímica en las pilas de combustible es sostenible pues implica la formación de agua como único subproducto.

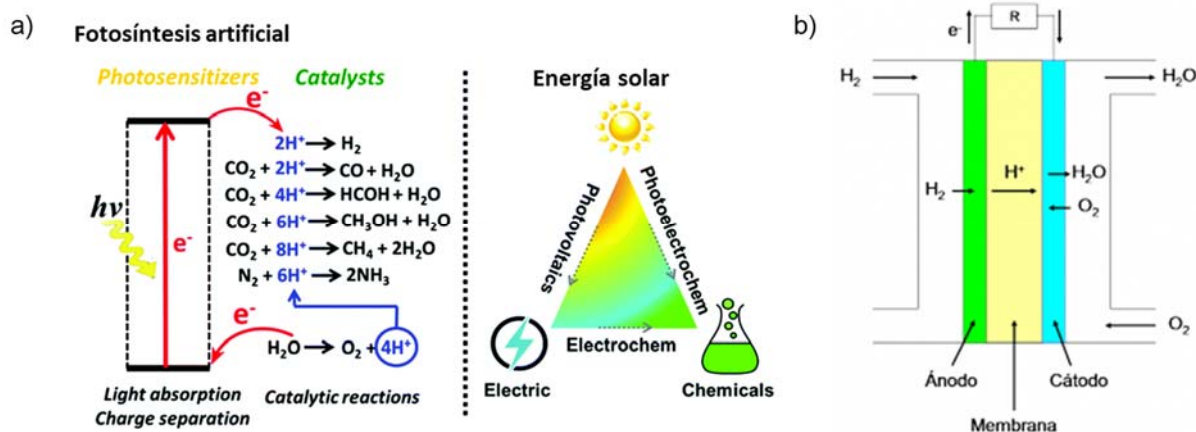
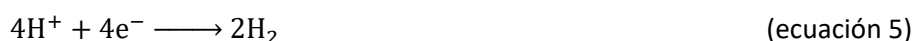


Figura 2.3. a) Concepto general de fotosíntesis artificial, y b) Esquema de una pila de combustible.¹⁰

La rotura de la molécula de agua es una reacción termodinámicamente desfavorable ($\Delta G = 237$ KJ/mol, ecuación 3) que se puede dividir en dos semirreacciones redox, la oxidación de agua a oxígeno molecular (ecuación 4), también llamada reacción de evolución de oxígeno (OER), y la reducción de protones a hidrógeno molecular (ecuación 5), también llamada reacción de evolución de hidrógeno (HER). Las dos semirreacciones son procesos multielectrónicos¹¹ y como se ha comentado anteriormente, en particular, la oxidación de agua (ecuación 4) implica la extracción de cuatro protones y cuatro electrones de dos moléculas de agua y la formación de un enlace O-O. Este proceso es energéticamente muy costoso ya que requiere de un potencial de 0.82 V a pH neutro (pH = 7) o 1.23 V a pH ácido (pH = 0).^{12,13,14} Por todo ello, la oxidación de agua es el cuello de botella en la división catalítica de agua y supone un gran reto en investigación.



En general, los dispositivos para llevar a cabo la fotosíntesis artificial constan de una antena de captación de luz, un fotosensibilizador, un catalizador de oxidación, un catalizador de reducción y una membrana que aísla los catalizadores. El fotosensibilizador absorbe un fotón mediante un cromóforo

que adquiere un estado excitado que presenta una separación de cargas y tiene la capacidad de transferir un electrón a un catalizador de reducción a través de un aceptor primario. El catalizador de reducción es capaz de aceptar y acumular dos electrones consecutivos para reducir dos protones a hidrógeno molecular. La regeneración del cromóforo se produce mediante la transferencia de un electrón del catalizador de oxidación a través de un donante primario. Tras cuatro procesos de transferencia de un electrón consecutivos, el catalizador de oxidación se regenera mediante una transferencia formal de cuatro electrones de dos moléculas de agua para generar una molécula de oxígeno y cuatro protones (Figura 2.4)^{13,14} La integración de todos los componentes en un dispositivo eficaz no es sencilla ya que se requieren catalizadores eficientes y que la transferencia de protones y electrones del ánodo al cátodo sea rápida.

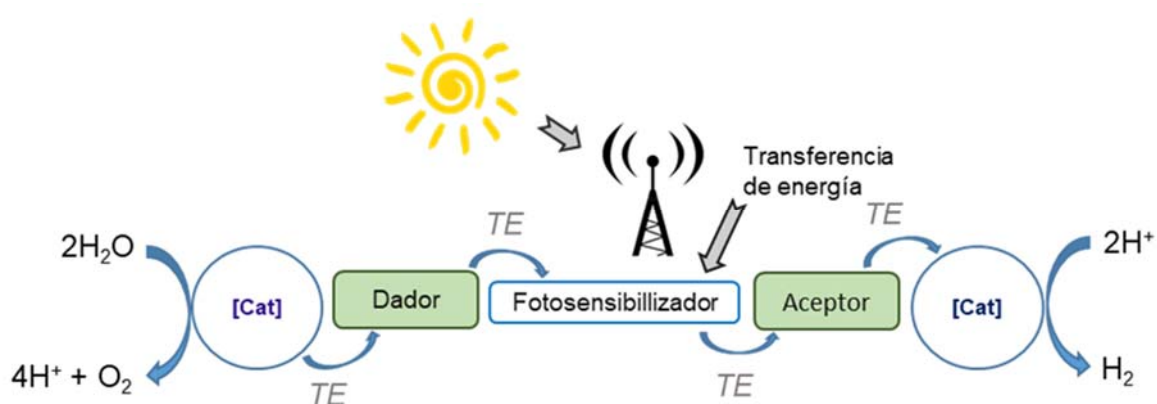


Figura 2.4. Esquema general de un sistema de fotosíntesis artificial (FA).

En conclusión, una de las limitaciones de esta tecnología es el desarrollo de catalizadores competentes en la reacción de oxidación de agua. Los catalizadores, generalmente basados en metales de transición, deben de tener la capacidad de facilitar los procesos de transferencia tanto de electrones como de protones. En este sentido, la posibilidad de transferencia de electrones acoplada a protones (PCET) por parte de algunos complejos organometálicos es de fundamental importancia ya que evita la acumulación de carga en el catalizador.

El diseño de catalizadores para la oxidación de agua basados en metales de transición presenta varios inconvenientes. En primer lugar, la utilización de agua como disolvente requiere que los precursores del catalizador, o al menos las especies catalíticamente activas, sean solubles y estables en agua. Por otra parte, los elevados potenciales redox que se requieren pueden oxidar otros sustratos presentes en la disolución, incluyendo disolventes o ligandos orgánicos, lo que puede conducir a la desactivación del catalizador. Además, la oxidación catalítica del agua posee una cinética de reacción lenta que necesita de sobrepotenciales termodinámicos muy altos que cualquier catalizador no puede alcanzar.^{15,16} Por lo tanto, los catalizadores deben tener un potencial redox relativamente bajo, que no

comprometa su propia estabilidad, pero al mismo tiempo suficientemente alto para mantener su capacidad para oxidar el agua.

1.2. Evaluación de catalizadores para la oxidación química, electroquímica y fotoquímica de agua.

El diseño de los catalizadores se encuentra directamente relacionado con el tipo de catálisis que se pretenda estudiar. La evaluación de los catalizadores de oxidación de agua (WOC) se puede realizar siguiendo diferentes metodologías: oxidación química, electroquímica o fotoquímica.¹⁷ A pesar de que la oxidación química de agua es de uso común para evaluar la actividad de los catalizadores, esta estrategia no tiene aplicación práctica en el diseño de fotosistemas integrados en futuras celdas de combustible solar ya que en última instancia, éstas deberían de ser impulsadas por la luz solar. Sin embargo, esta metodología permite el estudio independiente de la semirreacción de oxidación mediante el uso de un oxidante de sacrificio. Una de las ventajas del uso de oxidantes de sacrificio es que se pueden realizar estudios en disolución, lo que permite la evaluación de catalizadores homogéneos y heterogéneos de forma rápida y eficiente. Posteriormente, estos catalizadores se pueden implementar en sistemas fotocatalíticos, electroquímicos ó fotoelectroquímicos mucho más sofisticados.

1.2.1. Oxidación química de agua: Oxidantes de sacrificio.

La oxidación química del agua requiere la participación de un oxidante de sacrificio que regenere la especie catalíticamente activa y retire los electrones generados del sistema. La característica principal que debe cumplir un oxidante de sacrificio para hacer el proceso termodinámicamente favorable es poseer un potencial de reducción estandar más positivo que el del catalizador (WOC).^{17,18} Su modo de acción consiste en oxidar al catalizador para que éste oxide a la molécula de agua (Figura 2.5). De hecho, es el reactivo limitante ya que se consume en cada ciclo catalítico. Los oxidantes de sacrificio más utilizados son la sal doble de nitrato de cerio(IV) y amonio (CAN = $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$), peryodato de sodio (NaIO_4), monopersulfato de potasio (KHSO_5 , Oxone), e hipoclorito de sodio (NaClO).

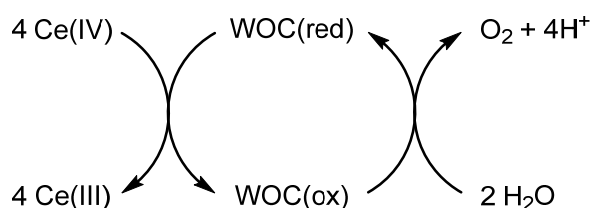
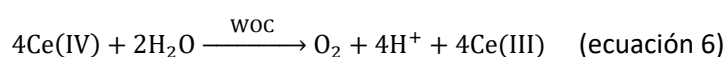


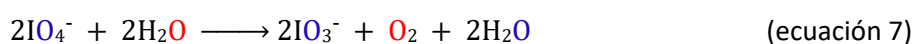
Figura 2.5. Mecanismo general de la oxidación química de agua impulsada por CAN.

Tabla 2.1. Potenciales de reducción estándar frente al electrodo estándar de hidrógeno de los oxidantes de sacrificio más comunes utilizados en la oxidación química de agua.

Entrada	Oxidante de	Potencial redox ^a	pH
1	CAN	1.80 ¹⁹	1
2	NaIO ₄	1.60 ²⁰	7.5
3	KHSO ₅	1.82 ²¹	6
4	NaClO	1.36 ¹⁸	<7
5	[Ru(bpy) ₃] ³⁺	1.26 ²²	>4

El oxidante de mayor poder de oxidación es el monopersulfato de potasio (Tabla 2.1, entrada 3) que es un oxidante que involucra la transferencia de dos electrones y es estable hasta pH 6. En cambio, el peryodato de sodio, NaIO₄, es también un oxidante de dos electrones que requiere un protón por electrón, como sucede en la oxidación de agua (ecuación 7). El intervalo de estabilidad de pH está entre 2 y 7, lo que permite el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores en condiciones neutras. Sin embargo, a pH mayores que 7, tiende a descomponer en IO₃⁻ y O₂ (g) (ecuación 8) enmascarando los resultados obtenidos en la reacción de oxidación.

Otro oxidante de sacrificio de interés es el complejo [Ru(bipy)₃]³⁺ que es un oxidante suave de un electrón que se utiliza para evaluar la actividad de catalizadores de oxidación de agua a potenciales cercanos a pH neutro. Sin embargo, su potencial es relativamente bajo e insuficiente para activar a la mayoría de los catalizadores WOC; además, es más caro que otros oxidantes y se descompone rápidamente a pH inferior a 4.

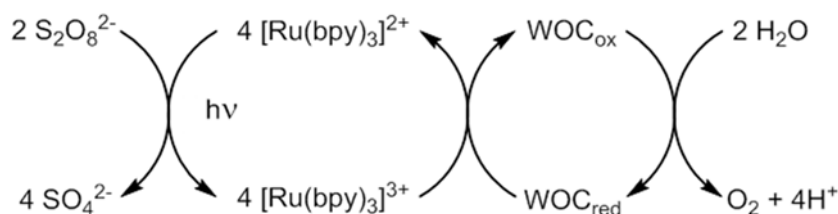


A día de hoy, el oxidante de sacrificio más utilizado es el nitrato doble de amonio y cerio, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, (CAN) ya que es estable, comercial y muy soluble en agua. Adicionalmente, presenta una banda débil de adsorción en la región UV-vis que permite realizar estudios mecanísticos por técnicas espectroscópicas y cuantificar la actividad del sistema. La reacción con los catalizadores se produce a través de procesos de un electrón (Ce⁴⁺ → Ce³⁺ + e⁻) lo que simplifica el mecanismo. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes asociados a la formación de Ce(III) ya que es paramagnético y en las condiciones de reacción tiende a formar óxidos de cerio(III) que son insolubles a pH mayores de 3 lo que dificulta el estudio de la reacción por RMN. Además, las disoluciones de Ce(IV) son fuertemente ácidas (pH <1) y, por lo tanto, no es posible su uso cuando se evalúan

catalizadores de oxidación potencialmente sensibles a los ácidos (Tabla 1, entrada 1).^{18,23} El CAN tiende a formar partículas insolubles de CeO_2 por encima de $\text{pH} = 3$, que producen dispersión por DLS (Dynamic Light Scattering), por lo que este oxidante no es conveniente cuando se investiga por DLS la posible formación de nanopartículas (NPs) en sistemas homogéneos. Por otro lado, el anión nitrato puede participar en procesos de transferencia de átomos de oxígeno (OAT), influenciando el mecanismo de evolución de O_2 .²⁴

1.2.2. Oxidación fotocatalítica de agua.

Con el objetivo de evitar los problemas asociados al uso de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ como oxidante de sacrificio, se ha diseñado un sistema de tres componentes para la oxidación de agua impulsado por luz que está basado en la formación *in situ* de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ a partir de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Este sistema se puede emplear en un rango de potenciales de 1.0 a 1.54 V (frente a NHE) y requiere un aceptor de electrones de sacrificio como el peroxodisulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (Esquema 2.1). Este sistema procede por captura del estado fotoexcitado $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ por $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ para producir $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, sulfato y un radical sulfato $\text{SO}_4^{\cdot-}$, que tiene la capacidad de oxidar directamente a $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ y generar un segundo equivalente de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ($E_0 = 2.40$ V frente a NHE).²⁵ Así, se requieren cuatro equivalentes de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ para oxidar el WOC, que a su vez oxida a 2 moléculas de agua a oxígeno.²⁶ Para facilitar que el radical sulfato reaccione preferentemente con $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ es importante utilizar mayor concentración de fotosensibilizador en relación al WOC.



Esquema 2.1. Oxidación fotocatalítica de agua asistida por el fotosensibilizador $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ utilizando peroxodisulfato como oxidante de sacrificio.

Aunque la oxidación fotocatalítica de agua ha sido mucho menos explorada que la oxidación química utilizando oxidantes de sacrificio, se han desarrollado sistemas fotocatalíticos basados en materiales semiconductores (Figura. 2.6).²⁷ Adicionalmente, recientemente se han descrito varios ejemplos de oxidación fotocatalítica de agua utilizando $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ o cromóforos basados en complejos Zn-porfirina como fotosensibilizadores, y complejos de rutenio^{28,29,30} e iridio^{31,32} como catalizadores.

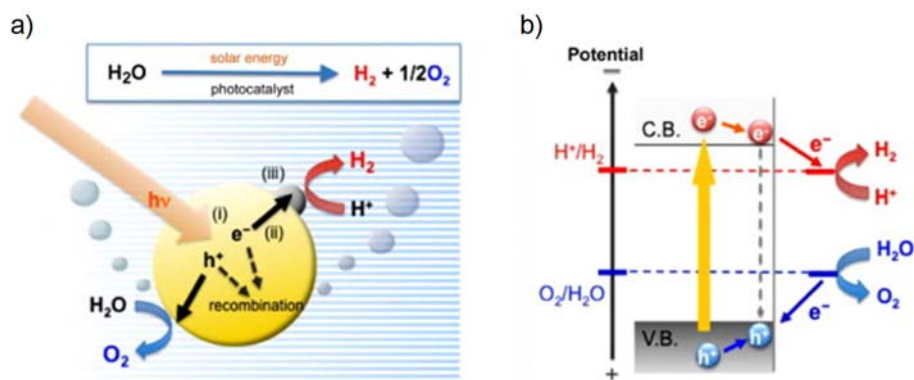


Figura. 2.6. Esquema ilustrativo de la división del agua con fotocatalizadores semiconductores.²⁷

1.2.3. Oxidación (foto)electroquímica de agua.

Uno de los primeros ejemplos de oxidación fotoelectroquímica del agua fue el descrito por Honda-Fujishima en 1970. El dispositivo consta de una celda electroquímica con un electrodo de TiO_2 (ánodo) y un electrodo de platino (cátodo), de tal manera, que la luz ultravioleta genera huecos positivos que oxidan el agua para formar oxígeno molecular y simultáneamente, en el electrodo de platino ocurre la reducción del agua para generar hidrógeno molecular.³³ Aunque muchos materiales heterogéneos fotoactivos tienen propiedades semiconductoras, no todos poseen el gap de banda adecuado ($< 3.0 \text{ eV}$) ni la banda de valencia con una energía adecuada para permitir la oxidación de agua ($\epsilon^0 > 1.23 \text{ eV}$). Los materiales que poseen estas propiedades permiten el flujo de electrones gracias a la energía absorbida de los fotones de luz. Por esta razón, la clave de las celdas fotoelectroquímicas es el ánodo, que debe integrar perfectamente la absorción de fotones en la reacción de electrocatalisis. Además, la complejidad de la reacción de transferencia multielectrónica hace que se necesiten unos 400 mV más allá del límite de 1.23 eV marcado por la termodinámica para mantener la reacción a unas velocidades razonables incluso en presencia de un catalizador eficiente. A consecuencia de esto, la diferencia de potencial que se requiere para realizar la oxidación de agua suele ser de 1.6 eV.

Se han diseñado dos tipos de dispositivos para la producción de combustibles solares, la celda fotoelectroquímica (PEC) (Figura 2.7.a) y el dispositivo fotovoltaico acoplado a un electrolizador (PVE) (Figura 2.7b).³⁴ Una celda PEC ideal consiste en un fotoánodo y un fotocátodo. El fotoánodo puede ser un electrodo de TiO_2 sensibilizado con un colorante molecular^{35,36,37} o semiconductores de tipo n con capacidad de absorción de luz visible³⁸ (por ejemplo, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,³⁹ WO_3 ⁴⁰ y BiVO_4 ⁴¹ ó GaAs) con un potencial asociado a la banda de valencia mayor que el que se requiere para la oxidación de agua. La absorción de un fotón por parte del material fotosensible de tipo n produce huecos electrónicos en la superficie que se rellenan por abstracción de electrones del catalizador anclado, es decir, oxidándolo. Cuando este proceso ocurre 4 veces, se consigue el potencial suficiente para que el catalizador efectúe

la oxidación de agua y forme oxígeno molecular en la superficie del ánodo. El fotocátodo puede ser un electrodo de NiO sensibilizado con un colorante molecular⁴² u otros semiconductores de tipo p⁴³ (como por ejemplo CdTe, InP⁴⁴ y Cu₂O⁴⁵) con un potencial asociado a la banda de conducción lo suficientemente negativos para reducir los reactivos a combustibles químicos, es decir, la reducción de protones a hidrógeno molecular. Los electrodos se sumergen en una celda, que dispone de un electrolito con una conductividad iónica específica, de tal manera que, todo el sistema está integrado en un reactor en el que se produce la reacción. Una celda PEC, por lo tanto, combina de forma simultánea en un solo dispositivo la absorción de luz, generación y separación de cargas, así como el transporte electrónico y molecular del ánodo al cátodo.^{46,47} Bajo iluminación, los huecos y electrones generados se transfieren directamente a los catalizadores cargados en la superficie del fotoánodo y el fotocátodo para impulsar las reacciones fotocatalíticas y producir oxígeno y combustibles (Figura 2.7a). En los dispositivos PVE (Figura 2.7b), la absorción de luz y la separación de carga se producen en una celda solar independiente de la celda del electrolizador.⁴⁸ Los potenciales generados por la celda solar se aplican al electrolizador para impulsar la oxidación de agua en el ánodo y la reducción electroquímica para la producción del combustible en el cátodo. A diferencia de las celdas PEC, en los dispositivos PVE la energía solar se convierte indirectamente en combustibles químicos en dos pasos.

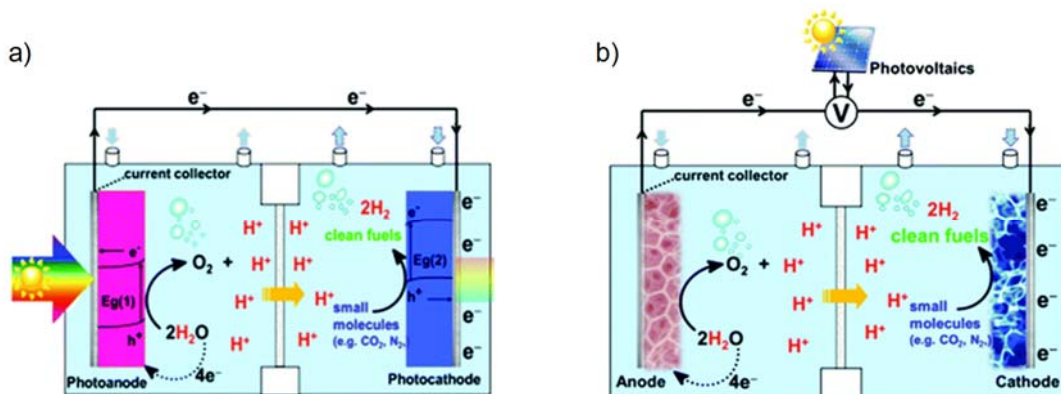


Figura 2.7. Representación esquemática de: a) modelo de dispositivo PEC, y b) modelo de dispositivo PVE.⁴⁷

La membrana en ambos dispositivos es una parte muy importante del sistema porque posee una doble función, por un lado, permite formar por separado en su compartimento correspondiente los productos de reacción, oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo y, por otro lado, es permeable al paso de protones formados en la oxidación de agua. Por lo general, las celdas electroquímicas más novedosas están formadas por un fotosensibilizador en combinación con un catalizador molecular y dos electrodos enfrentados, un monocristal de rutilo TiO₂ como ánodo y un cátodo de Pt. El material fotoactivo puede estar en disolución o unido a la superficie del semiconductor a través de los anclajes

adecuados, siendo este último preferido debido a la mejor interacción donador-aceptor que aumenta la eficiencia de transferencia de electrones. El TiO_2 es el material semiconductor de banda ancha más utilizado en estos dispositivos.^{49,50}

En la oxidación electroquímica del agua es importante reducir el sobrepotencial requerido para la oxidación de agua. Este sobrepotencial es un obstáculo cinético que está relacionado con las barreras de activación de los pasos de reacción individuales.⁵¹ Por lo tanto, el sobrepotencial es una característica asociada al diseño de celda individual que difiere entre celdas y condiciones operativas. Lograr la oxidación de agua utilizando luz solar con una alta densidad de corriente es uno de los principales desafíos en este campo. Hoy en día, la atención se centra en el desarrollo de fotoánodos de mayor rendimiento, ya que la mayoría de las celdas utilizan materiales inorgánicos de rendimientos moderados y solo muy pocas utilizan componentes moleculares.^{49,52,53}

1.3. Aspectos generales de la catálisis de oxidación de agua.

La comunidad científica, inspirada por la participación de clústers de Mn en el proceso de fotosíntesis natural, ha invertido un gran esfuerzo en el diseño de catalizadores integrados en dispositivos de fotosíntesis artificial eficientes en la oxidación de agua (WOC). Este tipo de catalizadores se pueden clasificar en dos categorías: a) catalizadores basados en óxidos metálicos, y b) catalizadores moleculares. El primer catalizador de oxidación de agua artificial fue descubierto por Gläser y Coehn en 1902 y está basado en óxido de níquel.⁵⁴ Desde entonces los avances en el diseño de catalizadores de oxidación de agua basados en óxidos metálicos han sido espectaculares, tanto en términos de densidad de corriente como de sobrepotencial, mediante la modificación tanto de la morfología como del tamaño de partículas.^{55,56,57}

Los catalizadores basados en óxidos metálicos son, en general, muy activos en oxidación de agua a pH básicos con una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 y un sobrepotencial moderado en el rango de 0.35 a 0.5 V. Sin embargo, a pH ácidos solo unos pocos catalizadores basados en óxidos de metales de transición nobles (RuO_2 e IrO_2) presentan una actividad similar.⁵⁸ Aunque se ha conseguido incrementar significativamente el rendimiento de estos catalizadores, en general, su actividad es bastante limitada lo que se debe en parte al limitado conocimiento de los sitios catalíticamente activos.⁵⁹

Por otro lado, parte de la investigación actual se centra en el diseño de catalizadores moleculares robustos con ligandos adecuados con excelente actividad y adecuados para su hipotética utilización a mayor escala. Para ello, es conveniente su inmovilización en la superficie de electrodos heterogéneos, particularmente a través de la unión vía covalente, lo que permitiría mejorar

sustancialmente su reciclabilidad, reducir la cantidad de catalizador, mejorar la eficiencia, y prevenir la desactivación a través de vías asociativas intermoleculares.^{52,60}

1.3.1. Catalizadores homogéneos de oxidación de agua.

Los primeros catalizadores estudiados en la oxidación química de agua poseen estructuras moleculares similares a los centros activos de los sistemas naturales. En un principio se pensó que compuestos dinucleares con enlace M-O-M eran los catalizadores moleculares más adecuados debido a su mayor estabilidad en estados de oxidación altos. Así, uno de los primeros complejos estudiados fue el sintetizado por el grupo de Meyer en 1982, *cis,cis*-[(bpy)₂(H₂O)Ru(μ-O)Ru(H₂O)(bpy)]⁴⁺ (dímero azul). Este compuesto alcanza un valor de TON de 13.2 utilizando CAN como oxidante de sacrificio (pH = 1) (Figura 2.8).^{61,62} Posteriormente, dos décadas después, el grupo liderado por Antonio Llobet, desarrolló un complejo dinuclear de rutenio, sin enlace Ru-O-Ru, con un ligando 3,5-bis-(2-piridil)pirazol puente y dos ligandos terpiridina coordinados de modo tridentado a cada uno de los centros metálicos (Figura 2.8). Este tipo ligandos polidentados favorecen la proximidad de los centros metálicos lo cual parece tener un efecto positivo en la actividad catalítica, ya que ésta es superior a la del complejo de Meyer (TON = 512).⁶³

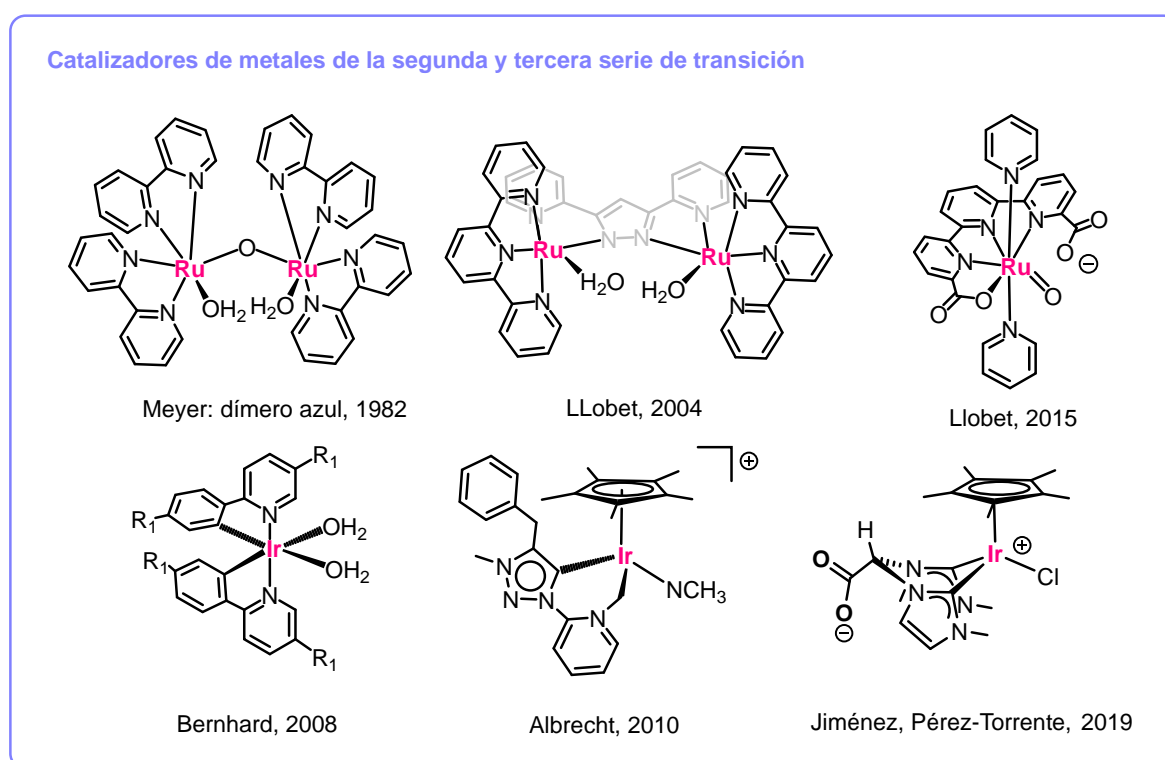


Figura 2.8. Compuestos de coordinación y organometálicos de metales de la segunda y tercera serie de transición activos en oxidación química de agua.

Unos años más tarde, en 2005, Thummel y *col.* publicaron el primer complejo mononuclear de rutenio activo en oxidación de agua, $[\text{Ru}(\text{bpn})(\text{MePy})_2(\text{OH})]^{2+}$ (bpn = 2,2'-(4-(tert-butil)piridina-2,6-diil)bis(1,8-naftiridina)).^{64,65} Los fragmentos 1,8-naftiridina del ligando se coordinan de forma monodentada por lo que hay dos átomos de nitrógeno sin coordinar al centro metálico que facilitan la interacción con las moléculas de agua por puentes de hidrógeno. Este resultado supuso un gran avance ya que demostró que los complejos mononucleares también son capaces de oxidar el agua a dióxígeno. Este hecho abrió un abanico de posibilidades en el diseño de catalizadores mononucleares versátiles basados en ligandos con topologías más variadas y de más fácil acceso desde un punto de vista sintético.

El conjunto de complejos de rutenio con los ligandos tridentados 2,2'-bipiridina-6-carboxilato, y 2,6-piridina dicarboxilato, publicados por Sun y Llobet, mejoran sensiblemente la actividad catalítica en oxidación de agua en comparación con la de los complejos mononucleares con ligandos neutros N-dadores sin el fragmento carboxilato.⁶⁶ La investigación en oxidación de agua recibió otro impulso con el descubrimiento del llamado Ru-bda, esto es $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{Me-py})_2(\text{O})]$ (bda = [2,2'-bipiridina]-6,6'-dicarboxilato (Figura 2.9)),^{66b} publicado por el mismo grupo. Este complejo que posee el ligando bda tetradentado en posición ecuatorial y los ligandos 4-metil piridina en posiciones axiales presenta un TOF de 32 s^{-1} con tan solo 180 mV de sobrepotencial a pH 1. La familia Ru-bda abrió una nueva era en el campo de oxidación de agua molecular y desde entonces, se han publicado decenas de complejos entorno a esta familia Ru-bda que muestran una mejora sustancial en el rendimiento mediante el ajuste fino de los ligandos axiales. En esta línea, el complejo Ru-tda descrito en 2015 por Llobet y *col.*, $[\text{Ru}(\text{tda})(\text{py})_2]$ (tda = [2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarboxilato),^{66c} incorpora el ligando tda pentadentado en la posición ecuatorial del Ru y ligandos piridina en posiciones axiales. Este compuesto mostró un comportamiento electroquímico que sitúa al catalizador $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{tda})(\text{py})_2(\text{O})]$ como el catalizador molecular más activo para la oxidación de agua ya que se obtiene un TOF de 8000 s^{-1} a pH 7 aplicando la técnica FOWA, (Foot of the Wave Analysis).⁶⁷ Este catalizador molecular es incluso más activo que el complejo de evolución de oxígeno en el fotosistema natural PSII. En esta especie, el entorno de coordinación siete facilita la estabilización de los altos estados de oxidación tras la incorporación del ligando hidroxio/oxo.

Otro avance significativo en el diseño de catalizadores homogéneos se debe al desarrollo de compuestos organometálicos de iridio(III), isoelectrónico con Ru(II). El primer catalizador de iridio fue publicado por Bernhard en 2008, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{OH})_2]$ (ppy = 2-fenilpiridina) (Figura 2.8),⁶⁸ demostrando ser muy activo y estable, alcanzando un TON de 2760 h^{-1} tras una semana de reacción. Casi al mismo tiempo, el grupo de Crabtree preparó una gran variedad de compuestos de Ir(III) con ligandos Cp^* ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-pentametilciclopentadienilo}$) y ligandos bipiridina que resultaron ser bastante activos.⁶⁹ En

principio la utilización de un ligando como Cp^* , buen dador de densidad electrónica, debería dar lugar a catalizadores más activos y robustos. Los cálculos de DFT realizados en esta serie de complejos de iridio sugieren que el intermedio catalítico clave es un oxocomplejo de Ir(V).

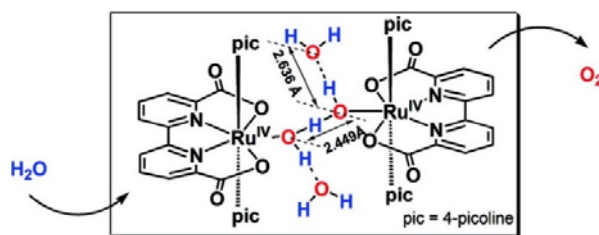


Figura 2.9. Especie dímica de Ru (IV) heptacoordinado un ligando puente [HOHOH] que presenta una distancia O ... O corta y está unido por hidrógeno a dos moléculas de agua.

El gran impacto de los ligandos carbeno N-heterocíclicos en catálisis ha motivado el desarrollo de catalizadores de oxidación de agua basados en ligandos NHC que constituyen una nueva generación de catalizadores WOC (Figura 2.8). La capacidad electrodonadora de este tipo de ligandos debería, en principio, estabilizar las especies en elevados estados de oxidación que previsiblemente participan como intermedios.⁷⁰ El compuesto $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C},\text{C}'\text{-NHC})\text{Cl}]$ (NHC = 1,3-difenilimidazol-2-ilideno)^{70b} y los dicloro y dihidroxo complejos $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{NHC})\text{X}_2]$ (X = Cl, OH; NHC = 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno) son catalizadores eficientes de oxidación de agua. Los ligandos bis-NHC también han sido empleados para estabilizar centros de iridio en altos estados de oxidación. Sin embargo, los complejos del tipo $[\text{Cp}^*\text{Ir}\{(\text{NHC})_2(\text{CH}_2)_n\}\text{Cl}]$ (NHC = 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno) exhiben una actividad catalítica comparable a la de los catalizadores WOC de tipo Ir-NHC mencionados anteriormente.^{70a}

En este sentido, nuestro grupo de investigación ha desarrollado recientemente catalizadores zwitteriónicos de iridio que contienen un ligando bis-NHC funcionalizado con un grupo carboxilato, $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}\{(\text{MeIm})_2\text{CHCOO}\}]$ y $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})\{(\text{MeIm})_2\text{CHCOO}\}]$, que presentan excelentes actividades, $\text{TOF}_{50} = 1000 \text{ h}^{-1}$, en la oxidación química de agua usando CAN como oxidante de sacrificio.⁷¹ Dentro de la familia de los ligandos NHC mesoiónicos, Bernhard y Albrecht⁷² han desarrollado catalizadores de iridio derivados de ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno que incorporan, también, el ligando Cp^* (Figura 2.8). Estos complejos organometálicos son muy activos y resistentes con un TON de alrededor de 10.000 después de 5 días de actividad. Los TON logrados con estos catalizadores de iridio corresponden a la producción de 1.2 L de $\text{O}_2(\text{g})$ por mg de iridio, lo que representa un importante avance en el diseño de catalizadores de oxidación de agua. Esta notable actividad catalítica se atribuye a las propiedades electrónicas de los ligandos triazolilideno quelatos que facilitan los cambios en el estado de oxidación del metal que se requieren en la oxidación de agua mediante la estabilización de las correspondientes especies intermedias.⁷²

La mayoría de catalizadores de iridio descritos recientemente en la literatura son del tipo $[\text{Cp}^*\text{IrL}_n]$. Aunque el fragmento “ Cp^*Ir ” es adecuado para el diseño de catalizadores de oxidación de agua, estudios mecanicistas han puesto de manifiesto que los ligandos hidrocarbonados, como Cp^* y 1,5-ciclooctadieno, pueden experimentar procesos de degradación oxidativa en las condiciones de reacción.^{73,74} Los grupos de investigación de Macchioni, Grotjahn y Crabtree, han estudiado las posibles rutas de degradación de este tipo de ligandos y su relación con la formación de nanopartículas en el medio de la reacción.^{69,75} Este tema genera mucha controversia ya que estudios realizados por Crabtree muestran que el ligando Cp^* generalmente no soporta las condiciones de reacción y se degrada, mientras que ligandos N-dadores bidentados coordinados de forma quelato dan lugar a especies más estables que evitan la formación de nanopartículas, como se comprobó por estudios DLS (Dynamic Light Scattering).⁷⁶ Sin embargo, Grotjahn y *col.* postulan que la formación de nanopartículas de IrO_x ó IrO_2 es muy favorable en la mayoría de los sistemas basados en complejos de iridio(III). Esta hipótesis está basada en estudios de UV/Vis de las disoluciones catalíticas en las que se observan bandas de absorción a 550 nm y 650 nm que los autores atribuyen a la formación de nanopartículas.⁷³ En el caso de los catalizadores zwitterionicos $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}\{(\text{MeIm})_2\text{CHCOO}\}]$ y $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})\{(\text{MeIm})_2\text{CHCOO}\}]$ desarrollados en nuestro grupo, el mecanismo de reacción se investigó por UV/Vis y GC/MS observando que ambos pre-catalizadores se transforman en especies moleculares activas que resultan de la degradación de los ligandos Cp^* y cod y que presentan perfiles similares de evolución de oxígeno y actividades parecidas cuando se utiliza la misma ratio $[\text{Ir}]/[\text{CAN}]$. Además, los estudios realizados por DLS y $^1\text{HNMR}$ evidencian la formación de especies de iridio moleculares estabilizadas por el grupo carboxilato del ligando bis NHC con coordinación *fac* $\kappa^3\text{-C,C',O}$.⁷¹

Los metales de la primera serie de transición son abundantes, no tóxicos, y mucho más baratos que los metales nobles por lo que el desarrollo de catalizadores WOC basados en estos metales con capacidad para operar en condiciones suaves y a bajos sobrepotenciales puede ser una alternativa a los catalizadores basados en iridio o rutenio. Aunque se ha realizado un gran esfuerzo en el diseño de catalizadores WOC basados en metales como manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre, su eficiencia, hasta la fecha, es bastante limitada (Figura 2.10).⁷⁷

Con la motivación de imitar al clúster OEC que realiza la fotosíntesis PSII en la naturaleza, Mn_4CaO_5 , el manganeso es uno de los metales de transición más investigados.⁷⁸ El manganeso tiene una alta abundancia natural, bajo costo y es especialmente interesante debido a su rica química redox. Desafortunadamente, las especies de valencia alta son intrínsecamente inestables por lo que las especies de manganeso con capacidad oxidante requieren ligandos muy robustos que las estabilicen. Los complejos dinucleares con al menos un puente μ -oxo en combinación con ligandos bidentados N-dadores como bipyridina, terpiridina, fenantrolina, o con ligandos multidentados más elaborados,

constituyen el grupo más estudiado. Entre los catalizadores WOC de manganeso destaca el compuesto $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{mcbpen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (mcbpen = N-metil-N'-carboximetil-N,N'-bis(2-piridilmetil)-etano-1,2-diamina)⁷⁹ ya que su mecanismo ha sido estudiado en detalle y alcanza un TON de 20 usando tert-butilhidroperóxido, TBHP, como oxidante de sacrificio (Figura 2.10).

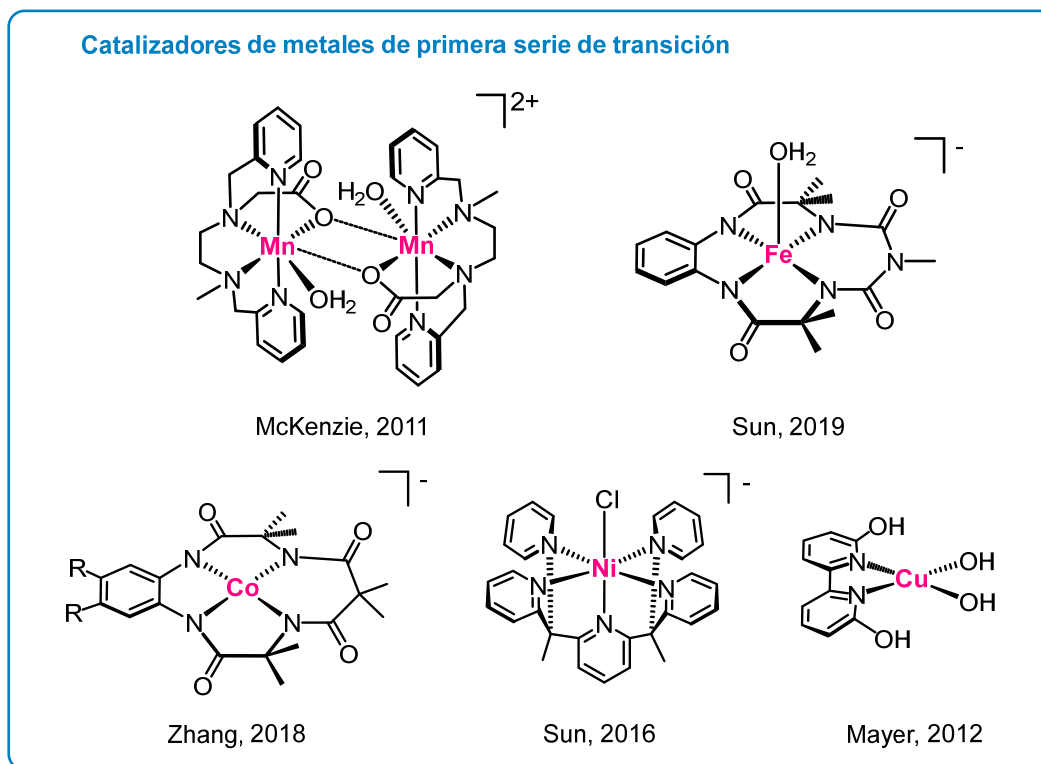


Figura 2.10. Compuestos de coordinación de la primera serie de transición activos en oxidación química de agua.

El hierro tiene gran relevancia en catálisis enzimática gracias a sus propiedades redox que permiten involucrar intermedios de reacción en alto estado de oxidación. Costas y *col.* han desarrollado varios catalizadores activos con TONs de hasta 1000.⁸⁰ En 2015, Thummel y *col.* mostraron que un complejo dinuclear de Fe con un ligando μ -oxo oxida al agua con un TOF de 2.2 s^{-1} .⁸¹ Sin embargo, estudios de CV muestran la irreversibilidad química de las especies electroactivas lo que apunta a que el compuesto dinuclear es un precursor de un catalizador y que probablemente las especies activas sean nanopartículas de FeO_x . Recientemente, Sun y *col.* han preparado una familia de complejos mononucleares de hierro con ligandos tetraamido macrocíclicos (TAMLs) con los que se consiguen unos niveles de TOF por encima de 2 s^{-1} (Figura 2.10).⁸² El interés en los WOC basados en cobalto era insignificante hasta que Nocera y *col.* demostraron que la fotólisis del agua se puede llevar a cabo con aleaciones de cobalto-fósforo en el cátodo y ánodo de fosfato de cobalto (Co-Pi) a pH neutro y con un bajo sobrepotencial.⁸³ Desde entonces, el desarrollo de catalizadores moleculares basados en cobalto ha progresado rápidamente aunque con muchas dificultades debido a la inestabilidad

intrínseca de los complejos de Co(II).⁸⁴ La síntesis de complejos de Ni en diferentes estados de oxidación II, III o IV es relativamente accesible por lo que se han diseñado varias familias de catalizadores de níquel con actividad en oxidación de agua. Entre ellos destaca el descrito por Sun y *col.* en 2016 con el que se alcanzan TOFs de hasta 145 s^{-1} (Figura 2.10).⁸⁵ Los catalizadores WOC basados en cobre están emergiendo como un área de investigación novedosa con gran potencial. El grupo de Mayer ha desarrollado una gran familia de catalizadores de Cu^{II} con ligandos bipyridina funcionalizados que presentan unas actividades muy altas (TOF *ca.* 100 s^{-1}) (Figura 2.10).⁸⁶

En resumen, el rendimiento de los catalizadores de oxidación de agua basados en complejos de metales de transición de la primera serie de transición es más limitado que el de los complejos de rutenio o iridio ya que tienen una cinética más lenta. Su principal inconveniente es la labilidad de los enlaces metal-ligando que resulta en la formación de acuo-complejos que, generalmente, terminan convirtiéndose en los correspondientes óxidos metálicos que son las verdaderas especies activas como ya se ha demostrado en varias ocasiones. Por lo tanto, el desarrollo de catalizadores WOC de metales de la primera serie de transición activos y estables sigue siendo, a día de hoy, un desafío.⁷⁷

1.3.2. Mecanismos de reacción.

Existe un gran interés en dilucidar y comprender el mecanismo de la oxidación de agua por compuestos organometálicos con la finalidad de diseñar catalizadores más eficientes y estables a través de la modulación de los ligandos. En principio, los compuestos deben de tener la capacidad de participar en procesos de oxidación multielectrónica y producir especies metal-oxo estables en alto estado de oxidación a potenciales redox bajos. Los extensos estudios realizados al respecto con catalizadores de rutenio mediante técnicas analíticas, electroquímicas y espectroscópicas, así como la información complementaria proporcionada por los estudios computacionales, indican que el mecanismo operante en las reacciones de oxidación de agua está influenciado por: *i*) la participación de procesos de transferencia de electrones acoplada a protones (PCET), *ii*) el mecanismo de formación del enlace O-O, *iii*) el entorno de coordinación del centro metálico, y *iv*) el efecto de la esfera secundaria de coordinación.^{87,88}

- *Proceso de transferencia de electrón acoplada a protón (PCET)*: En este proceso se transfieren un protón y un electrón de manera concertada. La transferencia consecutiva de electrones del catalizador al oxidante de sacrificio conlleva la acumulación de carga positiva en el catalizador que se desestabiliza y dificulta los procesos de transferencia electrónica subsiguientes. Sin embargo, en el caso de PCET, la carga acumulada por la eliminación de un electrón se compensa con la eliminación de un protón lo que ayuda a estabilizar altos estados oxidación del centro metálico con menor potencial. El efecto PCET se puede observar en el diagrama de Pourbaix de varios complejos de rutenio como el

de la Figura 2.11.⁸⁹ El potencial del par redox $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ es completamente independiente del pH a partir de pH 3, lo mismo que el par $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ hasta pH 3, lo que implica que la transferencia de electrones se produce sin transferencia de protones asociada. Como resultado, la diferencia de potencial entre ambos pares redox puede ser muy alta, hasta 900 mV. Sin embargo, el potencial del par redox $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}^-/\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}^-$ sí que depende del pH y su oxidación a Ru^{IV} puede ser de tan solo de unos 300 mV a pH 3 facilitando la oxidación del centro metálico.

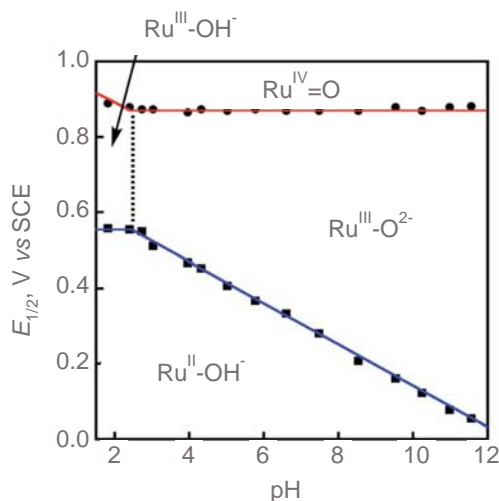


Figura. 2.11. Diagrama de Pourbaix del compuesto $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N4-Py})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_2$, (N4Py = N,N-bis(2-piridil-metil)-Nbis(2-piridil)-metilamina).

- *Mecanismos de formación del enlace O–O*: Hay dos mecanismos generalmente aceptados para el paso clave en la reacción de oxidación de agua que es la formación del enlace O–O: a) ataque nucleofílico de agua (WNA, del inglés *Water Nucleophilic Attack*) a una especie metal-oxo ($\text{M}=\text{O}$),^{90,91} o b) interacción de dos centros metal-oxo ($\text{M}=\text{O}$) (I2M) (Figura 2.12).^{92,93} Ambos mecanismos se han estudiado exhaustivamente en sistemas de catalizadores WOC basados en rutenio y curiosamente, también en el sistema OEC-PSII que es el más estudiado.⁹⁴

En el mecanismo WNA, las especies metal-oxo ($\text{M}^{\text{n}+}=\text{O}$) en altos estado de oxidación, formadas a través de varios pasos de oxidación consecutivos, que poseen características electrófilas, son susceptibles de un ataque nucleófilo de una molécula de agua lo que resulta en la formación de una especie de hidroperóxido $[\text{M}^{(\text{n}+2)+}\text{-OOH}]$. Esta especie tras un proceso PCET genera el intermedio $\text{M}^{(\text{n}-1)+}\text{-OO}^-$ superoxo que libera la molécula de O_2 (Figura 2.12.a). Este mecanismo está favorecido por la presencia de ligandos π -aceptores que reducen la energía de orbital LUMO del enlace $\text{M}=\text{O}$ favoreciendo el ataque de la molécula de agua.⁹⁵

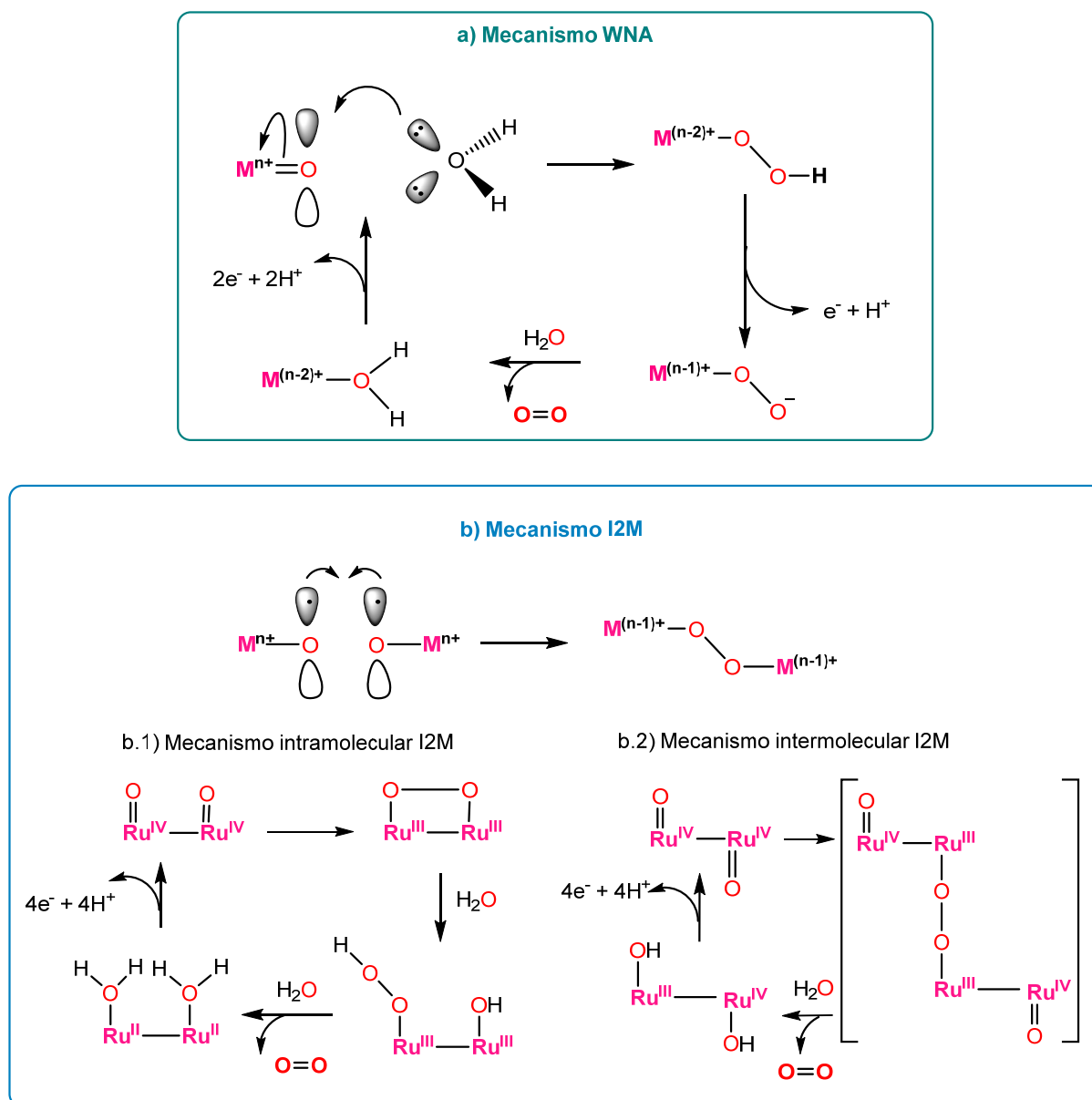
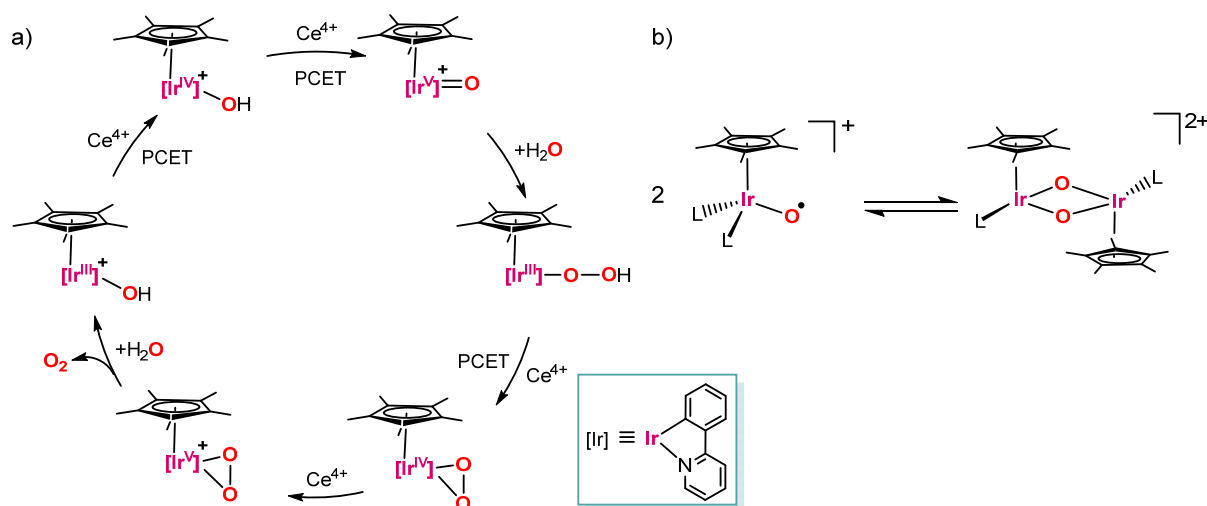


Figura 2.12. Propuestas mecanicistas para la formación del enlace O–O en WOC: a) WNA y b) I2M.⁸⁷

Estudios mecanicistas con el catalizador $[\text{Cp}^*(\text{LL})\text{IrCl}]$ ($\text{L-L} = \kappa\text{-C}, N\text{-2-fenilpiridina}$)⁶⁹ avalan un mecanismo WNA en el que intervienen especies de Ir(III), Ir(IV) e Ir(V).⁹⁶ El acuo-complejo $[\text{Cp}^*(\text{LL})\text{Ir}^{\text{III}}-\text{OH}_2]^+$ experimentaría un doble proceso PCET que podría conducir al intermedio $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{V}}=\text{O}]^+$, especie por ataque intermolecular de una molécula de agua genera la especie hidroperoxo $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}-\text{OOH}]$. Un proceso PCET adicional da lugar a un intermedio peroxo $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{IV}}(\eta^2\text{-O}_2)]$ que se oxida a la especie $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{IV}}(\eta^2\text{-O}_2)]^+$ desde la que se elimina la molécula de O_2 (g) y se regenera el catalizador (Esquema 2.2.a).

En cambio, en el mecanismo I2M dos radicales oxilo M-O^\bullet se acoplan para formar una especie dinuclear con un ligando peroxo puente $\text{M}^{(n-1)+}\text{-O-O-M}^{(n-1)+}$ desde el que se elimina la molécula de O_2 y

se regeneran las especies $M^{(n-2)+}-OH_2$ con la incorporación de una molécula de H_2O (Figura 2.12.b). Este mecanismo puede producirse por vía intermolecular o intramolecular. Por ejemplo, en el complejo dinuclear $\{[Ru^{II}(tpy)(H_2O)_2](\mu-bpp)\}^{3+}$ ($bpp = 3,5$ -bis-(2-piridil)pirazolato; $tpy = 2,2':6',2''$ -terpiridina) los dos centros metálicos están muy próximos lo que permite el acoplamiento intramolecular de los radicales oxilo, $M-O^\cdot$ (Figura 2.12.b.1).⁹⁷ En cambio, en el caso del complejo dinuclear *trans*- $\{[Ru^{II}(tpym)(H_2O)_2](\mu-bpp)\}^{3+}$ ($tpym = tris$ -2-piridilmetano) se propone una ruta intermolecular debido a que la disposición *trans* de las moléculas de agua coordinadas favorece un proceso bimolecular a través de un intermedio tetranuclear soportado por un ligando peroxo puente entre ambas unidades dinucleares (Figura 2.12.b.2).⁹⁸ En general, el mecanismo I2M requiere la presencia de ligandos flexibles con ángulos de coordinación (*bite angle*) grandes con objeto de promover la formación del enlace O–O adaptándose a la demanda electrónica de los centros metálicos en los diferentes estados de oxidación.⁸⁷



Esquema 2.2. a) Mecanismo de ataque nucleofílico propuesto por Crabtree y *col.* para la oxidación de agua catalizada por $[Cp^*(LL)IrCl]$ ($L-L = \kappa$ -C,N-2-fenilpiridina). b) Formación de especies activas dinucleares bis- μ -oxo en algunos catalizadores basados en Cp^*Ir .

En el caso de centros metálicos de iridio, este mecanismo ha sido propuesto para los catalizadores $[Cp^*Ir(NHC)(OH)_2]$ y $[Cp^*Ir(pyalc)(OH)]$, de Reek⁹⁹ y Crabtree,¹⁰⁰ respectivamente, Esquema 2.2.b. Los datos cinéticos experimentales se pueden explicar bien por un equilibrio rápido monómero-dímero antes del paso determinante de la velocidad (RDS) de la reacción catalítica, como sugirió Crabtree; o alternatively, por un equilibrio lento monómero \leftrightarrow dímero que implica que ambas especies son activas en la oxidación de agua. De hecho, a concentraciones de catalizador más altas el equilibrio se desplaza hacia la especie dímera y el Ce^{IV} se consume más rápidamente, mientras que a concentraciones más bajas de catalizador ocurre lo contrario.

- *Entornos de coordinación:* La mayoría de los catalizadores de oxidación de agua moleculares de rutenio tienen geometría octaédrica, pero la adecuada elección de los ligandos puede favorecer otras geometrías de mayor número de coordinación como bipirámide pentagonal en donde la séptima posición de coordinación facilita la estabilización de altos estados de oxidación Ru^{IV}/Ru^V lo que es crucial para la formación del enlace O–O. En el caso de complejos heptacoordinados de rutenio con ligandos polidentados, los grupos carboxilato aniónicos proporcionan densidad electrónica adicional a las especies en mayor estado de oxidación reduciendo, en general, el potencial de los pares redox, y por lo tanto, facilitando la catálisis.¹⁰¹

- *Efecto de la esfera de coordinación secundaria:* La esfera de coordinación secundaria, determinada por grupos funcionales de los ligandos polidentados que no están directamente conectados al centro metálico, también ejerce un papel importante en la reactividad de los complejos. Estos efectos secundarios de la esfera de coordinación incluyen enlaces de hidrógeno, interacciones π - π supramoleculares, grupos básicos no coordinados, efecto estérico, etc. Todos ellos pueden influir en la cinética y en el mecanismo de la reacción, e incluso en la activación de agua. Esto sucede en el complejo $[Ru^{IV}(tda)(py)_2(O)]$ en donde el grupo carboxilato no coordinado presente en el ligando ecuatorial desempeña un papel crucial en la cinética de oxidación de agua.^{66c}

1.4. Heteroeogenización de catalizadores moleculares: ánodos moleculares.

La utilización de catalizadores heterogéneos basados en óxidos o hidróxidos de metales de transición como ánodos en procesos WOC se remonta a hace más de medio siglo.⁵⁴ Estos ánodos exhiben una mayor estabilidad y se pueden integrar con facilidad en dispositivos de conversión de energía como por ejemplo, en celdas fotoelectroquímicas para la fotólisis del agua (Figura 2.13). Sin embargo, la actividad de estos catalizadores heterogéneos es difícil de controlar y los sitios activos difíciles de modificar sistemáticamente. Por el contrario, los catalizadores moleculares de oxidación catalítica del agua permiten la modulación de las propiedades electrónicas y estéricas del centro metálico lo que en teoría permite la optimización de los parámetros cinéticos y termodinámicos de la reacción. Adicionalmente, varias técnicas analíticas/espectroscópicas ofrecen información directa sobre mecanismos e intermedios de reacción y al ser sistemas discretos, se pueden realizar estudios teóricos a nivel DFT. Sin embargo, estos catalizadores muestran a menudo baja actividad fundamentalmente debido al contacto difuso con los electrodos. Además, los catalizadores moleculares todavía están muy lejos en términos de estabilidad y robustez respecto de los catalizadores heterogéneos. Por tanto, la construcción de ánodos moleculares con una estructura heterogénea molecularmente bien definida y modulable que combinen las ventajas de ambos sistemas es un objetivo de investigación de frontera que podría abrir nuevas perspectivas en el área.

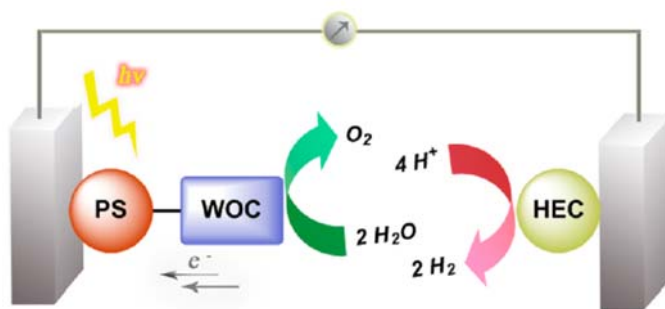


Figura 2.13. Esquema de un ensamblaje molecular de fotólisis del agua para la producción de combustibles solares: fotosensibilizador (PS), catalizador de oxidación (WOC) y catalizador de reducción (HEC).

Los polioxometalatos (POM) son modelos únicos para la investigación de las relaciones estructura-actividad en el límite entre moléculas y redes sólidas extendidas. En este sentido, una frontera de investigación es la integración de metales de transición activos en WOC en estructuras POM con objeto de preparar fases heterometal-oxo interconectadas con la estructura de polioxometalato. Así, se conocen diversos POM basados en wolframio(IV) y rutenio(II) que no son susceptibles de degradación bimolecular y que poseen las propiedades adecuadas para la oxidación catalítica de agua.^{102,103,104} Algunos de ellos han sido publicados por el grupo de Llobet como por ejemplo el primer POM de rutenio de composición $[\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ activo en la oxidación de agua con un TOF de 1 s^{-1} .^{105,106} Posteriormente, se han sintetizado diversos POMs basados en metales de la primera serie de transición, como por ejemplo el POM de cobalto, $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ con un TOF $\sim 6 \text{ s}^{-1}$ cuando utiliza $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ como oxidante de sacrificio.^{107,108,109} A pesar de su atractivo, la síntesis de POM basados en metales de transición es de limitado alcance y plantea un gran desafío debido a la inercia del intercambio de ligandos y problemas de purificación de estos sistemas. La siguiente vía de aproximación al diseño de catalizadores heterogéneos es el soporte de catalizadores homogéneos con actividad catalítica contrastada en materiales adecuados con objeto de minimizar la descomposición intermolecular.

1.4.1. Tipos de soportes y grupos de anclaje.

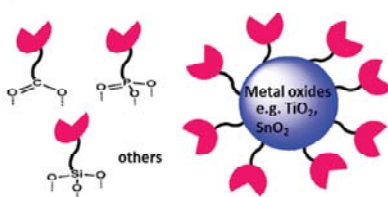
El soporte para el anclaje de catalizadores activos en WOC debe de ser conductor y estable en las condiciones de trabajo. El diseño de un ánodo molecular admite diferentes estrategias para depositar o anclar el catalizador sobre el soporte conductor. Generalmente, los ánodos moleculares más estudiados se basan en la incorporación de un grupo funcional específico en el ligando del esqueleto del catalizador molecular para que interactúe con el soporte sin cambiar las propiedades intrínsecas del mismo. Dichos grupos de anclaje deben de ser hidrolíticamente y oxidativamente estables a los pH de trabajo para evitar la lixiviación del catalizador.

Se han desarrollado estrategias muy variadas para anclar los catalizadores moleculares en varios sustratos conductores con el fin de investigar sus propiedades electrocatalíticas (Figura 2.14).

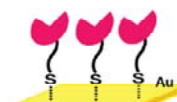
a) Atrapamiento en un film



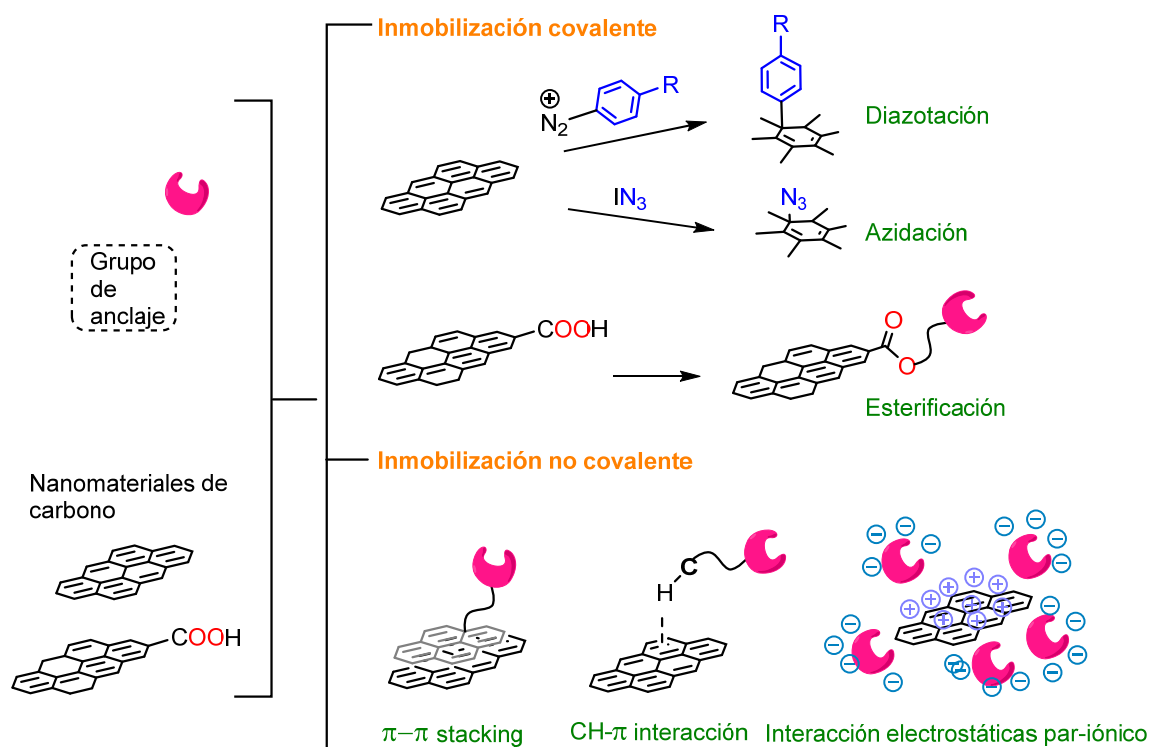
b) Anclaje en óxido metálicos



c) Anclaje en electrodos de oro



d) Catalizadores moleculares soportados en materiales de grafeno



e) Polimerización de ligandos en la superficie

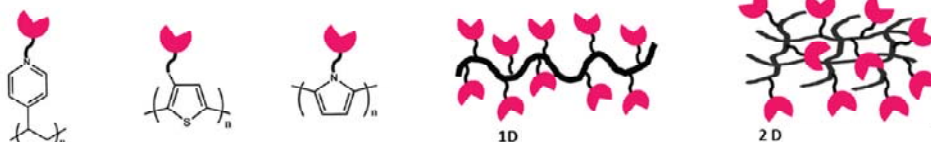


Figura 2.14. Representación esquemática de varias estrategias utilizadas para heterogeneizar catalizadores moleculares en materiales anódicos.

Un enfoque directo y simple para soportar catalizadores moleculares sobre la superficie de electrodos sólidos es atraparlos en una película generada a partir de materiales poliméricos, como cloruro de polivinilo, derivados de poliestireno hidrófilo, Nafion™, etc. (Figura 2.14.a).^{110,111,112} Este método es adecuado para la evaluación preliminar de las propiedades electrocatalíticas. Sin embargo,

su aplicación al diseño de ánodos moleculares es más limitada debido a sus inconvenientes obvios, como pérdidas de catalizador por lixiviación y limitada transferencia de masa y carga. Por otra parte, los catalizadores moleculares^{42,113} pueden inmovilizarse en la superficie de óxidos metálicos (TiO_2 , SnO_2 , óxido de titanio dopado con flúor (FTO), u óxido de indio dopado con estaño (ITO)) a través de grupos ácidos como grupos carboxílico, fosfato ó silicato (Figura 2.14.b).^{114,115}

Los inconvenientes de esta metodología son la baja carga de catalizador y la inestabilidad del grupo funcional de anclaje en medio acuoso. Sin embargo, un buen ejemplo de esta estrategia es la seguida por Crabtree en la inmovilización de especies dinucleares de Ir(IV) con puentes *oxo*, estabilizadas por el ligando pyalc (pyalc = 2-(2'-piridil)-2-propanolato), en TiO_2 y *nanoTiO* tras la oxidación del compuesto de Ir(III), $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{pyalc})\text{OH}]$, con NaIO_4 (Figura 2.15).¹¹⁶ Además, los estudios electroquímicos muestran que el catalizador soportado no se descompone a nanopartículas de IrO_x conservando así su identidad molecular y su alta actividad catalítica.

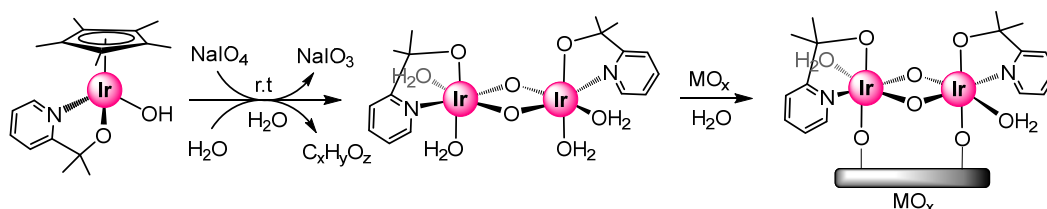


Figura 2.15. Oxidación de $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{pyalc})(\text{OH})]$ y soporte de las especies de Ir(IV) en TiO_2 y *nanoTiO*.¹¹⁰

Este método ha sido ampliamente utilizado y por ejemplo, Macchioni y *col.*¹¹⁷ han utilizado recientemente esta metodología para el soporte de dos compuestos dinucleares de IrCp^* a rutilo (TiO_2) encontrando que tanto los complejos moleculares como los materiales híbridos son catalizadores eficientes de oxidación de agua utilizando NaIO_4 como oxidante de sacrificio con rendimientos prácticamente cuantitativos (Figura 2.16).



Figura 2.16. Catalizadores dinucleares Ir-Cp* heterogeneizados sobre TiO_2 con actividad en oxidación de agua.

Existen otras estrategias para el soporte directo, como por ejemplo los catalizadores moleculares funcionalizados con grupos tiol que pueden ser fácilmente soportados a un electrodo de

oro o alternativamente modificando electrodos de oro con ligandos orgánicos con grupos tiol y coordinando posteriormente estos ligandos (Figura 2.14.c).^{118,119}

Por otro lado, se han descrito varias estrategias para la heterogeneización de catalizadores en electrodos de carbono vítreo (GCE) por unión covalente, a través de reacciones "click", reducción de sales de diazonio^{120,121,122} o por métodos que combinan estas dos rutas (Figura 2.14.d).¹²³ Estos métodos de anclaje covalente también se pueden utilizar con otros materiales de carbono como nanotubos de carbono o grafeno.^{124,125} Los nanotubos de carbono y el grafeno tienen buena estabilidad frente a la electro-oxidación, excelente capacidad de transferencia de carga, elevada superficie específica y son fácilmente modificables. Estas propiedades determinan que los electrodos basados en estos nanomateriales de carbono y catalizadores moleculares podrían ser aplicables en dispositivos de fotosíntesis artificial.

Este procedimiento se ha utilizado, por ejemplo, en la síntesis de electrodos funcionalizados con complejos metálicos $[M(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($M = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} o Cu^{2+} ; bipy = 2,2'-bipiridina) soportados en grafeno (Figura 2.17). La actividad catalítica de estos electrodos híbridos se ha medido por voltamperometría cíclica siendo el más activo el electrodo de Co^{2+} con un TOF de 14 s^{-1} y un sobrepotencial de 834 mV.

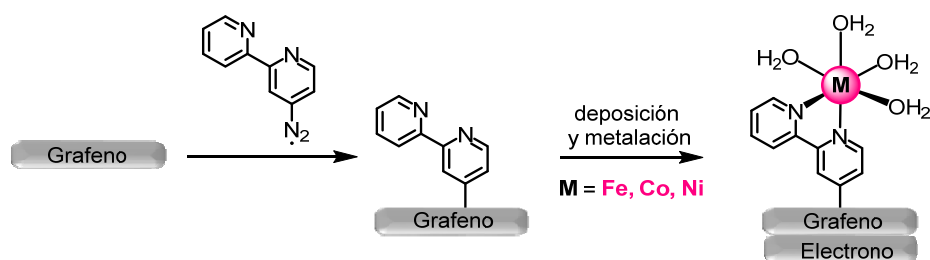


Figura 2.17. Metodología "diazonium grafting" para el anclaje covalente de catalizadores de oxidación de agua a electrodos TiO_2 modificados con grafeno.¹²⁶

Adicionalmente, los catalizadores moleculares también se pueden inmovilizar de modo no covalente en nanotubos de carbono o grafeno. En este caso, el soporte se puede realizar a través de sustituyentes policíclicos aromáticos como pireno a través de interacciones de apilamiento π - π con la superficie de los materiales de carbono,¹²⁷ o por interacción CH - π entre el CH de un ligando arilo y la nube π del anillo aromático del material gráfitico (Figura 2.14.d).¹²⁸ De hecho, recientemente el grupo de Llobet ha descrito el soporte de oligómeros de complejos de rutenio en superficies de materiales gráfiticos a través de interacciones CH - π entre los ligandos auxiliares coordinados a los centros metálicos y los anillos hexagonales de las superficies gráficas, proporcionando un control de su cobertura molecular. Esta estrategia permite grandes coberturas de superficie que son entre uno y dos órdenes de magnitud mayor que el soporte convencional a través de enlaces no covalente utilizando

grupos funcionales de tipo pireno o con enlaces covalente de tipo fosfonato a superficies de grafito o óxido, respectivamente. En definitiva, estos materiales híbridos se comportan como electroánodos moleculares que catalizan la oxidación de agua a dióxígeno a pH 7 con altas densidades de corriente por lo que esta estrategia para el anclaje de catalizadores moleculares en superficies gráficas puede extenderse potencialmente a otros metales de transición y a otras reacciones catalíticas (Figura 2.18).¹²⁹

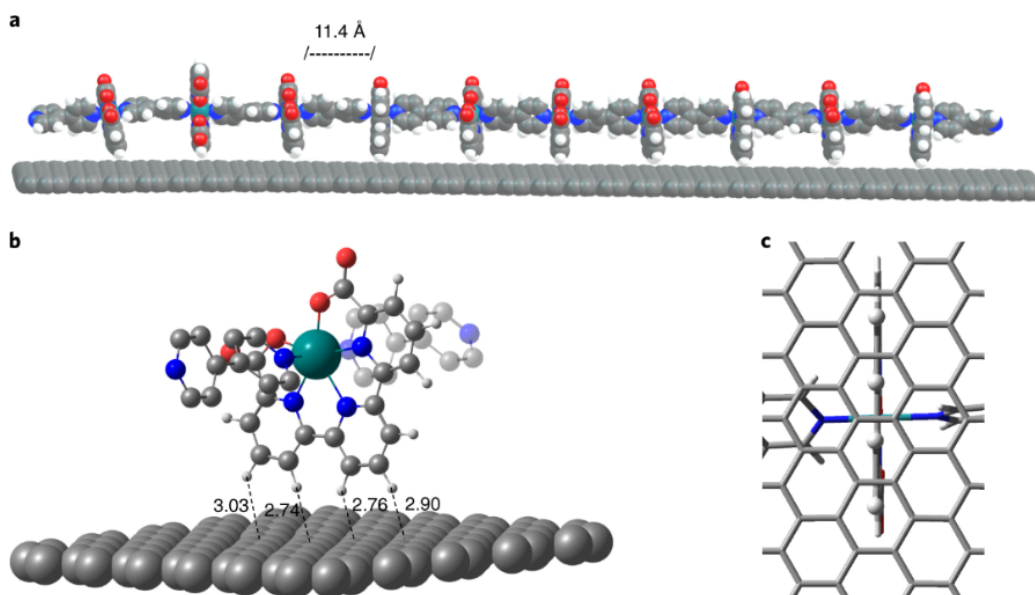


Figura 2.18. a) Representación de la estructura del oligómero $[\text{Ru}(\text{tda})(4,4'\text{-bpy})]_{10} \cdot (4,4'\text{-bpy})$ anclado en una superficie de grafeno calculada con DFT. b) Representación de la interacción de uno de los fragmentos del oligómero, $[\text{Ru}(\text{tda})(4,4'\text{-bpy})]$, con la superficie de grafeno mostrando las distancias de enlace CH- π . c) Vista inferior del grafeno de la representación esquemática de la estructura mostrada en b. Análisis teórico basado en DFT/MM.

Alternativamente al soporte de polímeros de coordinación, otra forma de anclaje menos explorada y también muy prometedora, para diseñar ánodos moleculares es la polimerización de catalizadores moleculares que poseen un grupo funcional susceptible de polimerizar (Figura 2.14.e). La polimerización es una ruta fácil, modulable y eficaz para insertar catalizadores moléculares en materiales poliméricos que pueden ser conductores y procesables. Existen varios ejemplos de ánodos generados a partir de la polimerización de catalizadores moleculares^{130,131} como por ejemplo, el catalizador Ru-bda funcionalizado con un grupo tiofeno que se inmoviliza en la superficie de los electrodos por electropolimerización.¹³² Los ánodos moleculares constituidos por una película de polímero del catalizador WOC de rutenio son eficientes en la oxidación electroquímica de agua con un sobrepotencial de aprox. 500 mV y una densidad de corriente de $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Las estructuras metalo-orgánicas (MOF) y las estructuras orgánicas covalentes (COF) son materiales avanzados derivados de la disposición tridimensional ordenada de unidades de

componentes moleculares de menor dimensión. El desarrollo de estructuras MOF y COF ha atraído una atención considerable en el campo de los materiales, y como consecuencia, se dispone de metodologías generales de síntesis tanto de MOF^{133,134} como de COF.^{135,136} Ambos tipos de materiales han sido ampliamente investigados como catalizadores debido a sus características estructurales únicas y propiedades tales como porosidad, con tamaño de poro uniforme y superficies de poros diversificadas y ajustables, y comportamiento redox. Por lo tanto, este es uno de los enfoques más prometedores para heterogeneizar catalizadores moleculares con aplicación en dispositivos de fotosíntesis artificial.^{137,138} Los grupos Morris y Ott han incorporado el catalizador molecular $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$,¹³⁹ en el esqueleto del MOF denominado UiO-67 sustituyendo el ligando bpy por dcbpy (5,5-dicarboxi-2, 2'-bipiridina) como enlazador. El ánodo molecular diseñado con este material, Ru-bpy-MOF@FTO,¹³⁹ muestra un comportamiento electroquímico comparable al del catalizador homogéneo y exhibe una densidad de corriente estable en la oxidación electroquímica de agua durante 1 h con TOF de 0.2 s^{-1} a 1.71 V a pH neutro (Figura 2.19).¹⁴⁰ Sin embargo, la mayoría de estos sistemas tienen baja estabilidad y conductividad en disolución acuosa en condiciones electroquímicas lo cual es una limitación.¹⁴¹ La mejora de la actividad, estabilidad y conductividad electrónica de los materiales heterogeneizados obtenidos a partir de catalizadores moleculares es otro desafío para producir este tipo de dispositivos.

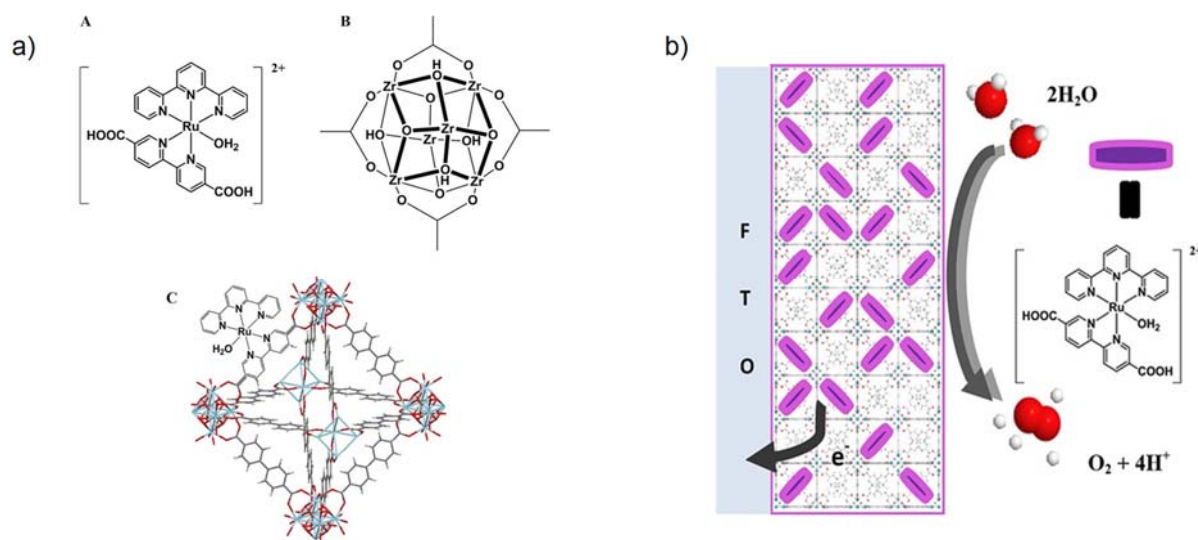


Figura 2.19. a) Estructura del compuesto molecular $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcbpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$, del cluster $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{R-COO})_{12}$ y del material Ru-UiO-67 MOF. b) Integración del material en un electroánodo.¹⁴⁰

En resumen, aunque el concepto de fotosíntesis artificial (FA) fue propuesto ya al inicio del siglo 20, ha sido en los últimos 15 años cuando el interés en la investigación de sistemas FA basados en catálisis molecular ha crecido exponencialmente. Los estudios llevados a cabo en este período han contribuido al desarrollo de catalizadores moleculares eficientes que se están intentando implementar en dispositivos de FA. Debido a la complejidad de los dispositivos basados en catalizadores

moleculares, la mayoría de estos estudios se encuentran sólo a nivel de prueba de concepto. De hecho, hasta ahora, ni siquiera ha habido un conjunto de diseños de celdas estándar o condiciones operativas para los mismos por lo que, aunque la FA basada en catalizadores moleculares es prometedora y se ha logrado mucho, aún quedan muchos desafíos por afrontar a nivel práctico por lo que se sigue investigando fundamentalmente en el anclaje de los catalizadores moleculares a diversas superficies para mejorar tanto eficiencia como su durabilidad. En este sentido, la estrategia de utilizar nanomateriales de carbono porosos que puedan proporcionar una elevada área de funcionalización con objeto de aumentar la cantidad de carga de catalizador podría incidir en la búsqueda de soluciones viables a la heterogeneización de catalizadores moleculares.

2.- Objetivos.

Nuestro grupo de investigación ha publicado recientemente el soporte de complejos Ir(I)-NHC por enlace covalente a través de enlaces éster o acetilo a nanotubos de carbono (CNT) funcionalizados con sales de imidazolio. Estos catalizadores híbridos Ir(I)-NHC@CNT han demostrado ser activos y robustos en reacciones de transferencia de hidrógeno (Figura 2.20).^{142,143} La estrategia sintética utilizada requiere una oxidación inicial suave de los nanomateriales de carbono anterior a la funcionalización lo que, por otro lado, también aumenta la polaridad de estas superficies. Esto es de particular importancia en las reacciones en medio acuoso como la oxidación catalítica de agua. Sin embargo, este aumento de polaridad es bastante relativo ya que parte de los grupos polares se utilizarán para unir covalentemente el complejo Ir-NHC. Teniendo en cuenta esta limitación, y habida cuenta del escaso número de catalizadores WOC de iridio heterogeneizados descritos en la literatura, el objetivo principal de este capítulo es la síntesis, caracterización y el estudio de la actividad catalítica de materiales híbridos constituidos por complejos Ir(I)-NHC hidrosolubles soportados en CNT. Hasta donde sabemos, estos catalizadores Ir(I)-NHC@CNT pueden constituir los primeros ejemplos de complejos soportados como catalizadores de oxidación de agua. En particular, se pretende:

- 1.- La preparación del catalizador híbrido NHC(hidrosoluble)-Ir(I)@CNT basado en complejos de Ir(I) con un ligando imidazolilideno hidrosoluble soportado en nanotubos de carbono por enlace covalente de tipo éster.
- 2.- La caracterización del material NHC(hidrosoluble)-Ir(I)@CNT por las técnicas habituales de caracterización en estado sólido y la investigación del entorno de coordinación del centro metálico por XPS y EXAFS.
- 3.- El estudio de la aplicación de NHC(hidrosoluble)-Ir(I)@CNT y NHC-Ir(I)@CNT como catalizadores en la oxidación química y electroquímica de agua.

- 4.- El análisis de la estabilidad de los sistemas heterogéneos por XPS y EXAFS de los materiales híbridos después de la catálisis.

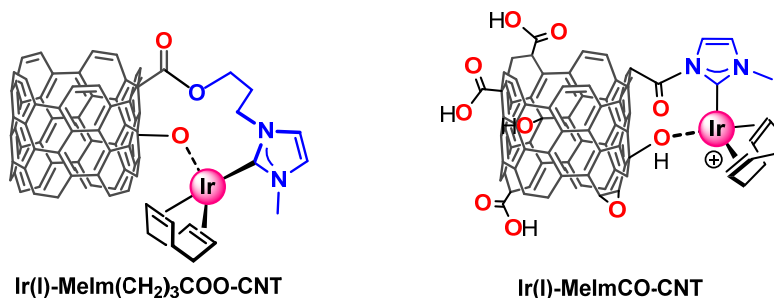


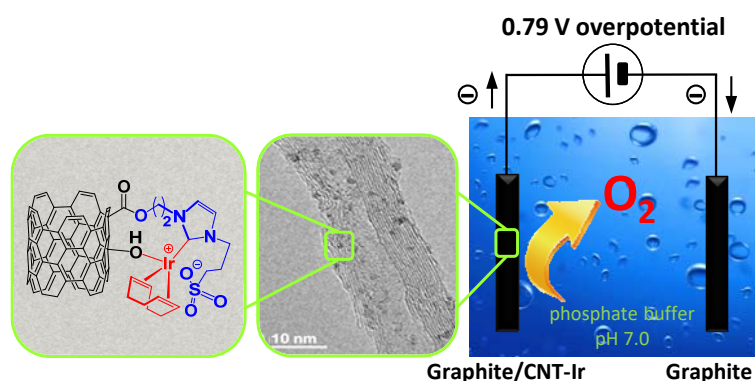
Figura 2.20. Catalizadores Ir(I)-NHC@CNT (NHC = MeIm, MeIm(CH₂)₃; @ = CO, COO) activos en reacciones de transferencia de hidrógeno

Por otro lado, los estudios centrados en las propiedades del material grafénico en sí, y la influencia de sus propiedades estructurales en la actividad de los catalizadores híbridos soportados resultantes, son muy escasos y la mayoría de ellos se centran en el efecto de la reducción de la lámina de grafeno. Nuestro grupo de investigación ha estudiado la influencia que ejerce el grado de oxidación del material grafénico en la actividad catalítica en transferencia de hidrógeno de catalizadores híbridos de tipo Ir(I)-NHC@GO y Ir(I)-NHC@TRGO, es decir de los complejos Ir(I)-NHC soportados sobre óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafenos reducidos (TRGO).^{144,145} Teniendo en cuenta estos estudios previos, un objetivo adicional es evaluar la posible influencia de las propiedades del soporte TRGO en la actividad de catalizadores híbridos Ir(I)-NHC en la oxidación electroquímica de agua. En particular, se pretende:

- 1.- La preparación de catalizadores híbridos Ir(I)-NHC@TRGO basados en compuestos Ir(I)-NHC soportados por enlace covalente de tipo carbonato a dos óxidos de grafeno reducidos térmicamente, TRGO, obtenidos a partir de dos grafitos de diferente cristalinidad.
- 2.- La caracterización de los materiales NHC-Ir(I)@TRGO por las técnicas habituales de caracterización en estado sólido y la investigación del entorno de coordinación del centro metálico por XPS y EXAFS.
- 3.- El estudio de la aplicación de los materiales híbridos en la oxidación electrocatalítica de agua.
- 4.- El análisis de la relación entre las propiedades estructurales de las láminas de grafeno, el entorno de coordinación del centro metálico en los compuestos organometálicos anclados a los materiales grafénicos reducidos y la actividad mostrada por los catalizadores híbridos en la oxidación electrocatalítica de agua.

3.- Resultados y discusión.

3A. Actividad catalítica mejorada por catalizadores híbridos de iridio basados en nanotubos de carbono con ligandos NHC funcionalizados con sulfonato en la oxidación química y electroquímica de agua.



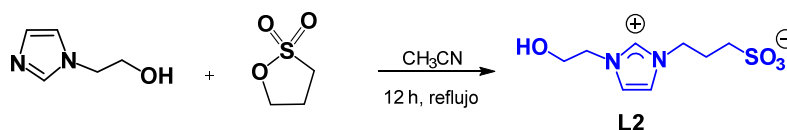
3A.1. Síntesis y caracterización de catalizadores híbridos Iridio-NHC homogéneos y soportados en CNT.

La estrategia para la preparación de catalizadores híbridos Ir(I)-NHC basados en nanotubos de carbono (CNT) reside en el diseño de sales de imidazolio funcionalizadas con grupos reactivos que permitan su anclaje por reacción con las funciones oxigenadas existentes en la superficie de los materiales carbonados. Así, la existencia de ácidos carboxílicos en la superficie de los nanotubos de carbono ha permitido funcionalizar los materiales con sales de imidazolio con grupos hidroxilo a través de enlaces tipo éster. En una segunda etapa, la desprotonación/metalación de las sales de imidazolio ha permitido la preparación de materiales decorados con complejos Ir(I)-NHC.

3A.1.1. Funcionalización de nanotubos de carbono con las sales de imidazolio [MeImH(CH₂)₃OH]Cl (L1) y [HO(CH₂)₂ImH(CH₂)₃SO₃] (L2). Síntesis y caracterización de los materiales CNT-1 y CNT-2.

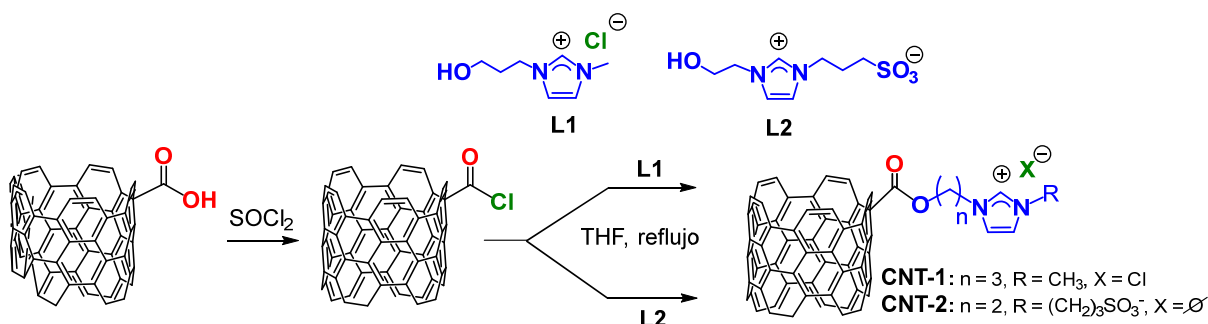
La funcionalización de los nanotubos de carbono con complejos de Ir(I)-NHC a través de enlaces éster es una metodología bien establecida en nuestro grupo de investigación. Así, se han desarrollado catalizadores híbridos Ir-NHC soportados en nanotubos de carbono muy robustos y activos en reacciones de transferencia de hidrógeno.^{142,143} Con objeto de evaluar la influencia de la polaridad del catalizador híbrido en su actividad catalítica en oxidación de agua se han seleccionado dos sales de imidazolio para funcionalizar los CNT, cloruro 1-(3-hidroxiopropil)-3-metil-imidazolio, [MeImH(CH₂)₃OH]Cl (L1), que había sido ya preparada en nuestro grupo de investigación, y 3-(1-(2-hidroxietil)-1*H*-imidazolio-3-il)-propano-1-sulfonato, [HO(CH₂)₂ImH(CH₂)₃SO₃] (L2). Esta sal se ha preparado por reacción de 2-(1*H*-imidazol-1-il)etan-1-ol con 1-3-propanosulfona en acetonitrilo y se

obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 73 % (Esquema 2.3). Esta sal de imidazolio posee un grupo sulfonato polar que favorece la solubilidad de los materiales preparados en agua.



Esquema 2.3. Síntesis de sal de imidazolio [HO(CH₂)₂ImH(CH₂)₃SO₃] (**L2**).

La funcionalización de los **CNT** oxidados¹⁴⁶ con las sales de imidazolio se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por nuestro grupo de investigación que se basa en la reacción de esterificación de los ácidos carboxílicos del borde de la pared de los nanotubos de carbono con ligandos NHC funcionalizados con un grupo hidroxilo. Para ello, los nanomateriales carbonados (**CNT**), en un primer paso, se trataron con cloruro de tionilo para derivatizar los grupos carboxilo en cloruros de ácido. La reacción posterior de estos materiales con las sales de imidazolio **L1** y **L2** da lugar a los nanotubos de carbono funcionalizados, **CNT-1** y **CNT-2**, que poseen los fragmentos 3-metil-1*H*-imidazolio y 3-(propil-3-sulfonato)-1*H*-imidazolio, respectivamente (Esquema 2.4). Los espectros ¹H_{PRESAT} RMN de los materiales **CNT-1** y **CNT-2** en agua deuterada (ver Anexo 2A, Figuras A2A.6 y A2A.7) muestran señales en el rango δ 7.48–7.59 ppm (H₄ y H₅) y δ 8.72–8.88 ppm (H₂) típicas de los anillos del fragmento imidazol lo cual confirma su presencia en los materiales. Cabe destacar que la mayor solubilidad de **CNT-2** en agua, debido a la presencia del grupo sulfonato en el sustituyente del imidazolio, resulta en un espectro de RMN con mayor resolución lo que confirma nuestras expectativas.¹⁴⁷



Esquema 2.4. Funcionalización de nanotubos de carbono (**CNT**) con sales de imidazolio funcionalizadas (**L1** y **L2**)

Los materiales **CNT-1** y **CNT-2** han sido caracterizados por técnicas de caracterización estructural en estado sólido. Los análisis elementales evidencian un incremento en el porcentaje de nitrógeno con respecto al material de partida (0.4 %) hasta el 1.5 y 2.6 %, para **CNT-1** y **CNT-2**, respectivamente. Además, el material **CNT-2** posee un contenido en azufre del 1.6 %, elemento no detectado en los nanotubos de carbono originales y que evidentemente se asocia a la presencia de

grupos sulfonato. Por otra parte, la relación atómica C/O aumenta de ~ 3 a $\sim 6/7$ en los materiales funcionalizados lo que puede atribuirse al enlace covalente de las sales de imidazolio a la pared de los nanotubos. Por otra parte, el ligero incremento en el porcentaje de nitrógeno también es indicativo de la funcionalización de los materiales (Tabla 2.2). Las diferencias entre el porcentaje de nitrógeno atómico y elemental en **CNT-2** (calculados mediante XPS y análisis elemental, respectivamente), a diferencia de **CNT-1**, sugieren que el soporte de **L2** en la superficie externa de los tubos es mayor que en la cavidad interna lo cual podría ser consecuencia de la mayor hidrofiliidad de **CNT-2** debido a la presencia del sustituyente propil-sulfonato en el anillo imidazol.

Tabla 2.2. Análisis elemental y datos de XPS del material de partida y de los nanotubos de carbono funcionalizados **CNT-1** y **CNT-2**.

Muestra	C ^a	H ^a	N ^a	N1s ^b	C/O ^c	Csp ^{2d}	Csp ^{3d}	C-X ^e	C=O ^d	COO ^d	COOR ^d
CNT	78.02	0.9	0.1	0.4	3	64.4	17.1	7.0	3.2	5.4	2.8
CNT-1	71.21	2.09	1.75	1.53	6	60.3	16.7	9.6	3.5	4.7	5.3
CNT-2^f	74.83	1.87	1.84	2.59	7	50.6	19.4	17.5	4.4	3.8	4.3

^{a)} Determinado por análisis elemental (porcentaje en peso). ^{b)} Porcentaje atómico. ^{c)} Relación atómica carbono/oxígeno. ^{d)} Deconvolución del pico C1s de los espectros XPS. ^{e)} X = O, N, S. ^{f)} Análisis elemental de S: 2.57 % (porcentaje en peso) y 1.6 % (porcentaje atómico).

El análisis de grupos funcionales mediante la deconvolución del pico C1s en el espectro XPS de alta resolución realizados a ambos materiales (ver Anexo 2A, Figuras A2A.17) evidencia una ligera disminución de los grupos -COOH junto con un incremento de los grupos éster -COOR, en comparación con el material de partida oxidado **CNT** (Tabla 2.2). Este hecho podría estar asociado a la transformación de los ácidos carboxílicos en funciones éster como consecuencia del enlace con las sales de imidazolio funcionalizadas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos materiales todavía tienen un gran porcentaje de oxígeno de los grupos hidroxilo, epoxi o éter no reactivos.¹⁴⁸ Además, se observa un incremento de la banda C-X a 285.5 eV debido a los enlaces C-N del anillo imidazol que se solapan con los de tipo C-O de los materiales de partida. Este incremento es significativamente mayor en **CNT-2** debido a la presencia de los enlaces C-S del ligando que se superponen a la banda C-X (Tabla 2.2).¹⁴⁹

La cuantificación de la sal de imidazolio unida a los nanotubos de carbono en los materiales se estimó por análisis termogravimétrico (TGA). Las pérdidas de peso del 16 % para **CNT-1** y 18 % para **CNT-2** a 400 °C corresponden a la pérdida del fragmento de imidazolio completo (Figura A2A.18, Anexo

2A).¹⁵⁰ Estos valores están relacionados con el análisis elemental de los materiales por lo que es posible hacer una estimación comparativa de los porcentajes molares en nitrógeno/carbono en ambos materiales teniendo en cuenta el peso molecular del fragmento de imidazolio.¹⁵¹

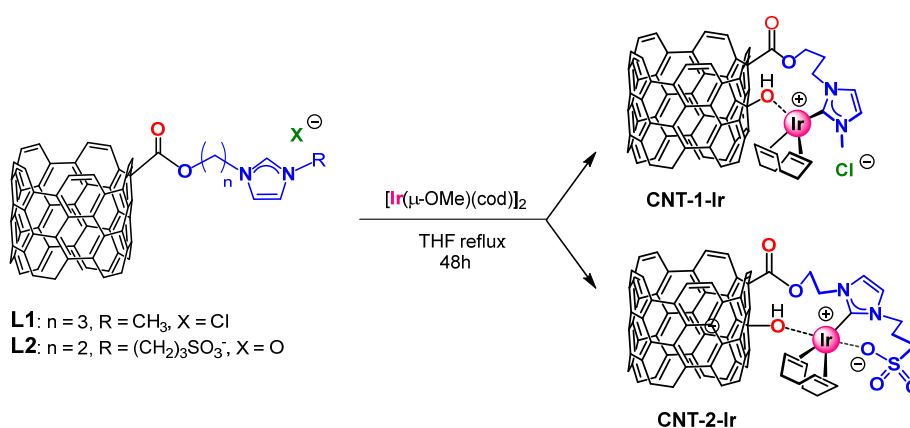
3A.1.2. Síntesis y caracterización de los catalizadores híbridos CNT-1-Ir y CNT-2-Ir.

Los materiales híbridos que poseen los fragmentos metálicos “Ir(cod)” coordinados a los ligandos imidazol-2-ilideno anclados a los nanotubos de carbono mediante funciones éster, **CNT-1-Ir** y **CNT-2-Ir**, se han preparado por reacción de los nanotubos funcionalizados con el complejo dinuclear $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$ (cod = 1,5-ciclooctadieno) (Esquema 2.5). Así, la desprotonación del protón ácido en el C2 de los grupos imidazolio soportados en los nanotubos **CNT-1** y **CNT-2** por los ligandos metoxo puente en el complejo dinuclear $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$, que actúan como base interna, conduce a la formación del enlace Ir-NHC con la eliminación de metanol. El metanol se detectó por cromatografía de gases, lo que indica el progreso de la reacción. Estos materiales son bastante insolubles, debido al incremento en el peso molecular de los nanomateriales de carbono tras la coordinación del metal, lo que impide su caracterización por técnicas convencionales de RMN.

Los espectros de ^{13}C -CPMAS RMN en estado sólido de ambos materiales muestran señales muy anchas debido tanto al elevado número de paredes en los nanotubos de carbono como a la propia heterogeneidad del material.¹⁵² En cualquier caso, se supone que la esfera de coordinación de los complejos de iridio soportados está formada por la diolefina (cod) y el ligando NHC, y debe completarse por el ligando cloruro en **CNT-1-Ir**, o por el fragmento sulfonato aniónico en el caso de **CNT-2-Ir**, o alternativamente, por cualquier grupo con capacidad de coordinación de las paredes de los nanotubos de carbono. De hecho, el análisis EXAFS del material **CNT-1-Ir** es muy revelador ya que concluye que la cuarta posición de coordinación está ocupada por un elemento ligero lo que podría estar de acuerdo con un oxígeno de la pared, pero no con el ligando cloruro procedente de la sal de imidazolio.¹⁵³ En el caso del material **CNT-2-Ir** se puede proponer un entorno de coordinación de los centros de iridio similar. Es decir, la esfera de coordinación se completa por un grupo funcional oxígeno-dador de la pared de los nanotubos, aunque no se puede descartar la coordinación de un oxígeno del grupo sulfonato debido a su capacidad coordinativa (Esquema 2.5).

Las imágenes HRTEM de **CNT-1-Ir** y **CNT-2-Ir** (Figuras 2.21.a y 2.21.b, respectivamente) confirman la presencia de regiones con distribuciones homogéneas de elevada densidad electrónica con diámetros entre 0.15–0.30 nm tanto en las paredes externas como internas (círculos blancos). El tamaño de estos puntos metálicos se encuentra en el rango observado en complejos moleculares de iridio lo que se confirma en los espectros EDX (ver Figura A2A.23, Anexo 2A). También, se han detectado partículas de iridio más grandes de tamaño 1.2–1.4 nm en las paredes exteriores que

podrían deberse a clústeres¹⁵⁴ o nanopartículas,¹⁵⁵ posiblemente formadas durante la irradiación del haz dentro de la cámara del microscopio.¹⁵⁶ Se distribuciones de tamaño similares han observado en otros catalizadores moleculares de iridio soportados^{142,143,157} o incluso en catalizadores híbridos Ir-NHC basados en grafeno.¹⁴⁴ A pesar de estas partículas más grandes, la señal Ir-4f de los espectros XPS de ambos materiales (Figura 2.21.c) muestra dos máximos de energía centrados a 62.4 y 65.3 eV, que corresponden a las bandas Ir-4f_{7/2} e Ir-4f_{5/2}. Hay que destacar que especies de Ir(I) relacionadas ancladas a nanotubos de carbono o grafeno presentan valores similares lo cual confirma la presencia de iridio (I) en ambos materiales.^{142,143,144,157,158}



Esquema 2.5. Procedimiento general para la síntesis de catalizadores híbridos Ir(I)-NHC basados en nanotubos de carbono.

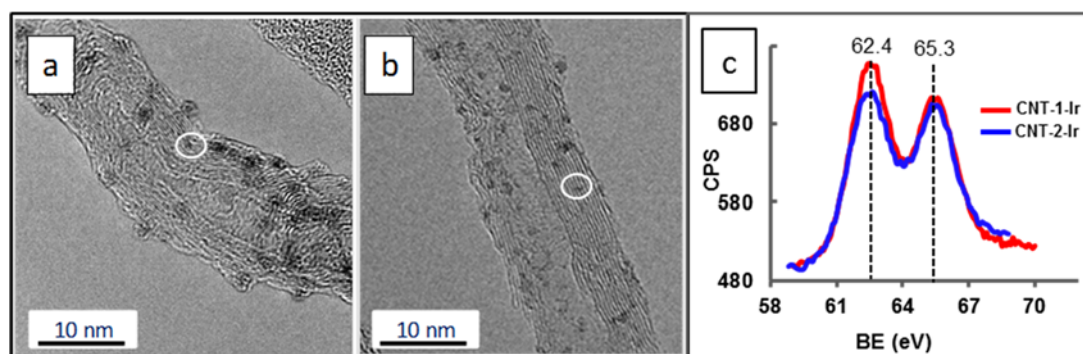


Figura 2.21. Imágenes HRTEM de los catalizadores híbridos Ir(I)-NHC basados en nanotubos de carbono: a) **CNT-1-Ir**. b) **CNT-2-Ir**. c) Espectro XPS Ir4f de **CNT-1-Ir** y **CNT-2-Ir**.

El contenido de iridio de los materiales híbridos se ha determinado por ICP-MS. Los materiales **CNT-1-Ir** y **CNT-2-Ir** contienen un 10.1 % y 8.8 % de iridio, respectivamente. Teniendo en cuenta el nitrógeno introducido en cada muestra de nanotubos (dos átomos de nitrógeno por anillo de imidazol-2-ilideno) obtenido por AE, se puede calcular la cantidad máxima de iridio que se puede cargar. Así, en

el caso de **CNT-1-Ir** la funcionalización es prácticamente cuantitativa mientras que en **CNT-2-Ir** es aproximadamente del 90 %.

La estructura local de los átomos de iridio en los catalizadores híbridos se ha estudiado por medio de la espectroscopia de absorción de rayos X a temperatura ambiente. Los espectros EXAFS se extrajeron pesados en k^2 para enfatizar las oscilaciones a alto k . En la figura 2.22.a se comparan los espectros obtenidos para el nuevo material **CNT-2-Ir**, el del compuesto ya determinado **CNT-1-Ir**,¹⁴³ y el del compuesto molecular $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$.¹⁵³ El espectro EXAFS del compuesto molecular de referencia muestra una interferencia característica en $k \sim 8\text{-}10 \text{ \AA}^{-1}$ atribuida a la contribución de una distancia Ir-Cl en la primera capa de coordinación del átomo fotoabsorbedor, Ir. Esta interferencia no se observa en los materiales híbridos, lo que indica que la primera capa de coordinación de los átomos de Ir está compuesta únicamente por elementos ligeros. Como ya se ha comentado, en el estudio realizado por EXAFS al material **CNT-1-Ir** se determinó que el átomo de Cl se reemplaza por un átomo de oxígeno de los grupos oxigenados de la pared de los nanotubos y el átomo de Ir está rodeado por 5 C (4 carbonos de olefina y 1 del ligando imidazol-2-ilideno) y 1 O. En el caso de **CNT-2-Ir**, la primera capa de coordinación también está compuesta por 5 C (4 de ellos de la diolefina y la quinta del ligando imidazol-2-ilideno) y 1 O que podría ser o del grupo sulfonato o de la pared del material (Esquema 2.5). Por otro lado, los catalizadores híbridos **CNT-2-Ir** y **CNT-1-Ir** exhiben oscilaciones análogas que indican un entorno similar para los átomos de Ir incluso más allá de la primera capa de coordinación (Figura 2.22.a).

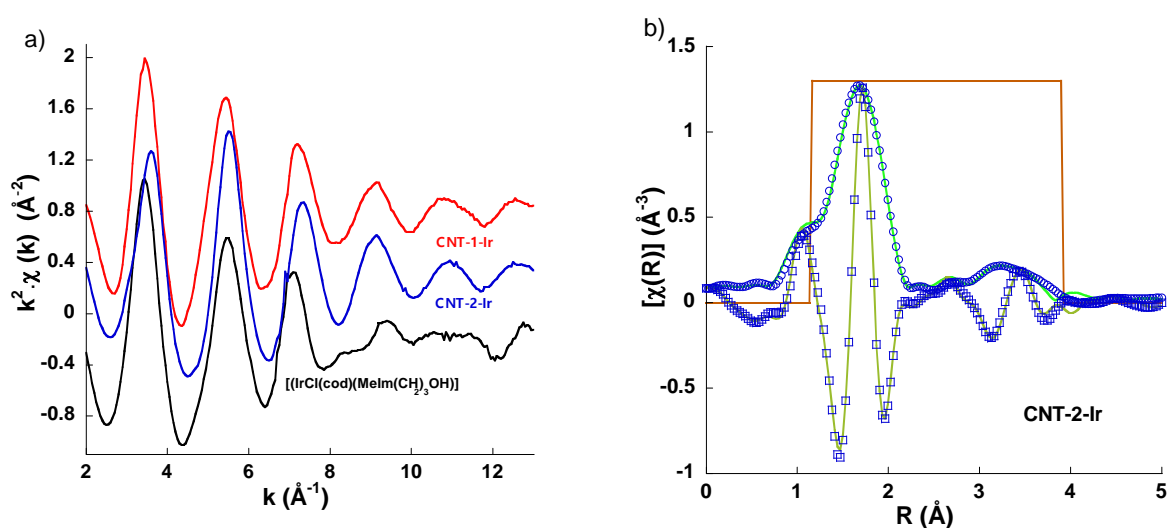


Figura 2.22. a) Espectros EXAFS pesados en k^2 de los catalizadores híbridos, **CNT-1-Ir** y **CNT-2-Ir**, y el compuesto de referencia $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$. Los datos están desplazados en la escala vertical para facilitar la comparación. b) Ajustes (líneas verdes) y datos experimentales (puntos) de la transformada de Fourier (círculos)

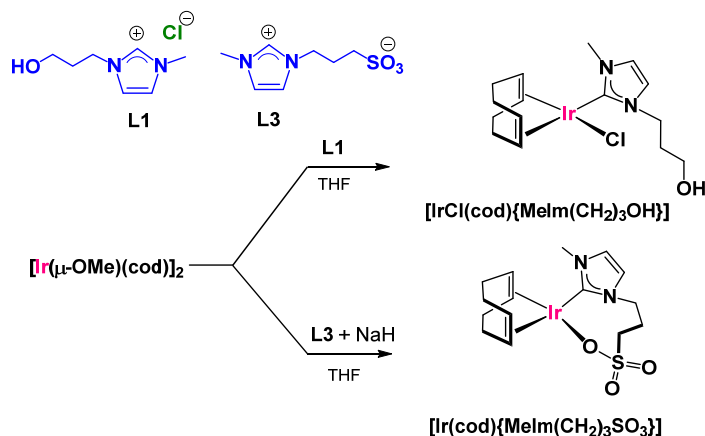
para el módulo y cuadrados para la parte real) de la señal EXAFS pesada en k^2 para el catalizador híbrido **CNT-2-Ir**. La línea marrón muestra la ventana de Hanning utilizada para filtrar la señal.

Para simular el entorno del Ir en el complejo soportado del material **CNT-2-Ir**, y debido a que no se dispone de información cristalográfica de alquil-sulfonato complejos de iridio(I) relacionados, se ha seguido una estrategia similar a la aplicada en otros materiales. Es decir, se han tomado los datos de difracción de rayos X de un monocristal del compuesto $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]^{153}$ y se ha reemplazado el átomo de Cl por un átomo de oxígeno ubicado a $\sim 2.03 \text{ \AA}$ del átomo de Ir. A continuación, se calcularon las fases y amplitudes de los diferentes caminos de dispersión¹⁵⁹ utilizando el código FEFF6.0 implementado en el programa Artemis.¹⁶⁰ El análisis está limitado por la calidad de los espectros EXAFS, y en este caso los rangos útiles están comprendidos entre $\Delta k \sim 2.0\text{-}12.5 \text{ \AA}^{-1}$ y $\Delta R \sim 1.1\text{-}3.9 \text{ \AA}$. En estas condiciones, el modelo permite refinar las distancias interatómicas correspondientes a la primera y segunda capa de coordinación del Ir en el ajuste del espectro EXAFS en el espacio R. Con el fin de dilucidar la posible coordinación de los grupos O-SO_2^- al centro de Ir, se han calculado las fases y amplitudes de los caminos de dispersión del grupo Ir-O-S (tanto simple como múltiple) a partir de los datos del cristal de difracción de rayos X del fluorosulfato complejo de iridio(III), *mer*- $[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{OSO}_2\text{F})_3]$.¹⁶¹ La incorporación de estos caminos en el ajuste de los espectros EXAFS del compuesto **CNT-2-Ir** no mejora la calidad de los mismos y sitúa las correspondientes distancias interatómicas en valores excesivamente altos (fuera del rango R de ajuste), lo que sugiere que el grupo sulfonato no está presente en el entorno de Ir en el catalizador híbrido **CNT-2-Ir** y que esta posición está ocupada por grupos de oxígeno de la pared del nanomaterial, al igual que se había observado en el material **CNT-1-Ir**. De hecho, como sucede en el caso de **CNT-1-Ir**, se obtienen ajustes precisos considerando solo las contribuciones del ligando 1,5-ciclooctadieno y un ligando imidazol-2-ilideno. Por lo tanto, la primera capa del iridio en los dos catalizadores híbridos está compuesta por 6 elementos ligeros (a saber, 5 C y 1 O) con longitudes de enlace que oscilan entre 1.99 y 2.2 \AA . (Figura 2.22.b). El análisis completo incluyendo incluido la segunda capa se encuentra en el ver Anexo 2A, Tabla 2A.1 y Figura 2A.3.

3A.1.3. Síntesis y caracterización de compuestos de Iridio(I) con ligandos NHC-funcionalizados relacionados.

Con el objetivo de comparar la estructura/actividad de los catalizadores híbridos **CNT-1-Ir** y **CNT-2-Ir** con catalizadores homogéneos relacionados, se sintetizaron compuestos moleculares con ligandos NHC derivados de sales de imidazolio funcionalizadas con fragmentos hidroxilo y sulfonato, $[\text{MelmH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}]\text{Cl}^{162}$ (**L1**) y $[\text{MelmH}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3]^{163}$ (**L3**). Los compuestos $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$ y $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$ se prepararon a partir de los precursores **L1** y **L3**, respectivamente, siguiendo

el procedimiento general que implica la reacción de las sales de imidazolio con 0.5 equivalentes de $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$ en THF a temperatura ambiente. En el caso de $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$ fue necesario la adición de 1 equiv. de NaH como base externa (Esquema 2.6). Los nuevos complejos Ir(I)-NHC se aislaron como sólidos amarillos con buenos rendimientos y se caracterizaron utilizando técnicas espectroscópicas estándar.



Esquema 2.6. Síntesis de los compuestos $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$ y $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$.

Los espectros de ^1H RMN de $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$ y $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$ confirman la desprotonación del átomo de carbono C2 de características ácidas del fragmento imidazolio. La coordinación del ligando NHC al centro de iridio se hace evidente en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN que presentan una resonancia a bajo campo característica del átomo de carbono carbénico del anillo imidazol-2-ilideno a δ 180.2 ppm y 182.5 ppm, respectivamente, valores similares a los observados en compuestos Ir(I)-NHC relacionados.^{164,165} Los espectros de RMN de los complejos muestran cuatro resonancias para los protones olefínicos = CH del ligando cod, tanto en el espectro de ^1H como en el de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, lo que indica la ausencia de un plano de simetría en las moléculas probablemente como resultado de que la rotación alrededor del enlace carbono-iridio está impedida.¹⁶⁶ Como consecuencia, los protones $>\text{CH}_2$ de la cadena alquílica en ambos compuestos son diastereotópicos y muestran seis resonancias que se han asignado inequívocamente a los correspondientes carbonos con la ayuda de los espectros 2-D ^1H - ^{13}C HSQC RMN (ver Figura A2A.14, Anexo 2A).

Los espectros de masas muestran picos con una relación m/z de 441.2 para $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$, que corresponde al ion molecular sin el ligando cloro, y a m/z 527.4 para $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$, que corresponde al ion molecular más un catión sodio. Ambos complejos son neutros, como se pone de manifiesto por las medidas de conductividad en acetona o metanol y, por tanto, la carga se compensa con el ligando cloruro en $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$ y con el grupo sulfonato en $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$. Por otra parte, el espectro IR en estado sólido de $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$ muestra dos bandas intensas, a 1185 y 1042 cm^{-1} , que se atribuyen a las

vibraciones de tensión S=O asimétricas y simétricas, respectivamente, del grupo sulfonato coordinado (ver Figura A2A.11, Anexo 2A).¹⁶⁷ La información espectroscópica permite proponer que el grupo sulfonato está coordinado al centro de iridio en $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$ lo que contrasta con los resultados del análisis EXAFS del material **CNT-2-Ir** relacionado.

3A.2. Actividad catalítica en oxidación de agua.

El estudio de la actividad de los catalizadores híbridos **CNT-1-Ir** y **CNT-2-Ir** en oxidación de agua se abordó siguiendo dos metodologías diferentes: 1) por oxidación química utilizando Ce^{4+} como oxidante de sacrificio y, en consecuencia, en medio ácido fuerte (pH = 1, y 2) por oxidación electroquímica utilizando electrodos de trabajo de grafito modificados con los catalizadores híbridos. El comportamiento de los catalizadores híbridos se ha comparado con el de los catalizadores moleculares análogos $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$ y $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$.

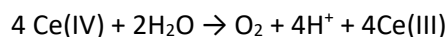
A.2.1. Oxidación catalítica de agua utilizando CAN como oxidante de sacrificio.

Los catalizadores híbridos Ir(I)-NHC basados en **CNT**, **CNT-1-Ir** y **CNT-2-Ir**, son activos en la oxidación de agua. Las reacciones catalíticas se realizaron en un microreactor *Man on the moon*, kit X102, equipado con un transductor de presión que permite medir la evolución de O_2 (g) siguiendo el protocolo descrito en detalle en el apartado de Metodología. Como oxidante de sacrificio se utilizó la sal doble de cerio(IV), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (CAN), en una disolución acidulada con ácido nítrico en agua (0.1 M HNO_3 , pH = 1). El microreactor se cargó con el catalizador sólido bajo atmósfera de argón, y una vez que se estabilizó la presión, se inyectaron 2 mL de la disolución acidulada de CAN y se midió el desprendimiento de oxígeno hasta presión constante.

En todos los ensayos catalíticos realizados se observó el desprendimiento inmediato de oxígeno, incluso cuando se utilizan cargas de catalizador bajas con relaciones $[\text{CAN}]/[\text{Ir}]$ más altas, por lo que no hay período de inducción. La Tabla 2.4 resume los resultados de los experimentos catalíticos de oxidación de agua realizados utilizando CAN como oxidante de sacrificio mostrando el número de mmol de O_2 (g) producidos, el TON expresado como mmol de O_2 (g)/mmol de iridio en el catalizador híbrido, TOF_{50} y TOF promedio. El rendimiento de la reacción se estimó en relación con la cantidad teórica máxima de O_2 (g) producido, 0.2 mmol, basado en el oxidante de sacrificio. Así, utilizando el catalizador **CNT-1-Ir** y una relación $[\text{CAN}]/[\text{Ir}]$ de 250 se alcanzó un rendimiento del 70 % (entrada 1). El rendimiento de la reacción aumenta cuando se reduce la carga del catalizador híbrido alcanzando una conversión casi completa con relaciones $[\text{CAN}]/[\text{Ir}]$ de 600-1000 (entradas 8 y 9), aunque solo para el catalizador **CNT-2-Ir**. Además, las velocidades de evolución de oxígeno son más rápidas con el catalizador **CNT-2-Ir** que con **CNT-1-Ir** (Figura 2.23), lo que podría estar relacionado con su mayor

hidrofilicidad consecuencia de la presencia del sustituyente propil-sulfonato en el ligando NHC. De hecho, el rendimiento máximo obtenido con el catalizador híbrido sin dicho grupo, **CNT-1-Ir**, fue del 87 %.

Tabla 2.3. Influencia de la proporción [CAN]/[Ir] en la oxidación de agua por los catalizadores híbridos **CNT-1-Ir** y **CNT-2-Ir**.^a



Ensayo	Catalizador	mg Cat.	[Ce ^{IV}]/[Ir] ^b	mmol O ₂	TON	TOF ₅₀ (h ⁻¹) ^c	TOF (h ⁻¹) ^d	rdto. (%)
1	CNT-1-Ir	6.13	250	0.142	45	220	90	70
2	CNT-1-Ir	3.38	450	0.156	90	320	110	78
3	CNT-1-Ir	2.54	600	0.158	115	330	130	79
4	CNT-1-Ir	1.52	1000	0.174	220	540	190	87
5	CNT-1-Ir	0.78	2000	0.172	420	445	175	86
6	CNT-2-Ir	7.12	250	0.174	55	780	290	87
7	CNT-2-Ir	3.88	450	0.176	100	970	330	88
8	CNT-2-Ir	2.98	600	0.194	140	720	275	97
9	CNT-2-Ir	1.78	1000	0.198	240	750	250	99
10	CNT-2-Ir	0.88	2000	0.190	470	1140	400	95

^a Las reacciones se llevaron a cabo en 2.0 mL de una disolución 0.400 M de CAN en agua desoxigenada acidulada con ácido nítrico (0.1 M HNO₃, pH = 1) en un baño termostático en 298.1 K. ^b Las proporciones [CAN]/[Ir] están referenciadas al %Ir determinado por ICP. ^c TOF₅₀ (h⁻¹) determinados a tiempos de reacción en los que el número de mmol de O₂ (g) producido es la mitad de los calculados teóricamente. ^d Frecuencias de conversión promedio (h⁻¹) calculadas a tiempos de reacción cuando cesa el desprendimiento de oxígeno.

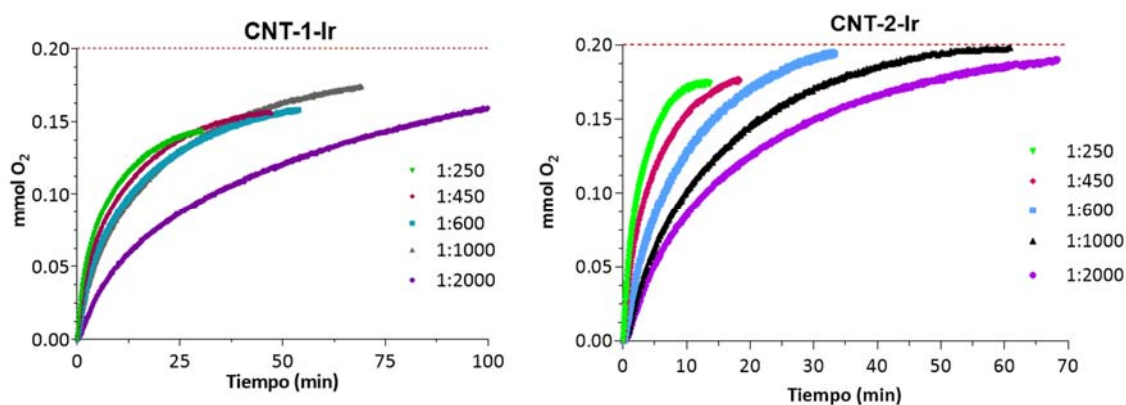
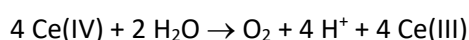


Figura 2.23. Representación de la evolución de O₂ (g) en función del tiempo utilizando diferentes proporciones [CAN]/[Ir]. El oxígeno producido en todos los ensayos es consistente con el límite estequiométrico de CAN utilizado (2 mL de CAN 0.400 M, línea horizontal máx. O₂ (g), 0.20 mmol).

La velocidad de reacción aumenta cuando se incrementa la carga de catalizador, aunque la evolución de oxígeno se detiene antes de alcanzar la conversión máxima, como lo demuestra la meseta en las gráficas de evolución de O₂ (g) que se representan en la Figura 2.23. Algunos autores han atribuido este comportamiento a la desactivación del catalizador antes de que se consuma el oxidante de sacrificio presente en el medio de reacción.¹⁶⁸ Sin embargo, estas disoluciones muestran actividad catalítica tras sucesivas adiciones de CAN una vez que se detiene el desprendimiento de oxígeno, lo que apunta a una probable especie dinuclear Ir/Ce como estado de reposo del catalizador que se activa al agregar un exceso de CAN.^{24,169}

La actividad en oxidación de agua de los catalizadores híbridos se ha comparado la de complejos de iridio(I) homogéneos [IrCl(cod){MeIm(CH₂)₃OH}], y [Ir(cod){MeIm(CH₂)₃SO₃}]. Desafortunadamente, el compuesto Ir(I)-NHC que debería obtenerse a partir de la sal de imidazolio doblemente funcionalizada [HO(CH₂)₂ImH(CH₂)₃SO₃] (**L2**) no se pudo preparar lo que impide la comparación con **CNT-2-Ir**. Ambos catalizadores homogéneos exhibieron un rendimiento ligeramente superior al de los catalizadores híbridos relacionados (Tabla 2.4).

Tabla 2.4. Oxidación de agua por los catalizadores homogéneos [IrCl(cod){MeIm(CH₂)₃OH}] y [Ir(cod){MeIm(CH₂)₃SO₃}] con diferentes proporciones [CAN]/[Ir].^a



Ensayo	Catalizador	[Cat.] mM	[Ir]/[Ce(IV)]	mmol O ₂	TON	TOF ₅₀ (h ⁻¹) ^b	TOF (h ⁻¹) ^c	Rdto. (%)
1	[IrCl(cod){MeIm(CH ₂) ₃ OH}]	7.97	1:200	0.161	40	820	300	73
2	[IrCl(cod){MeIm(CH ₂) ₃ OH}]	3.15	1:500	0.191	239	1375	650	78
4	[IrCl(cod){MeIm(CH ₂) ₃ OH}]	1.58	1:1000	0.199	249	625	305	91
5	[IrCl(cod){MeIm(CH ₂) ₃ OH}]	0.79	1:2000	0.199	507	725	480	91
6	[Ir(cod){MeIm(CH ₂) ₃ SO ₃ }]	7.00	1:200	0.194	44	1380	370	87
7	[Ir(cod){MeIm(CH ₂) ₃ SO ₃ }]	3.50	1:400	0.205	94	1315	460	94
8	[Ir(cod){MeIm(CH ₂) ₃ SO ₃ }]	1.75	1:800	0.205	192	1820	455	94
9	[Ir(cod){MeIm(CH ₂) ₃ SO ₃ }]	0.87	1:1600	0.216	397	2300	820	99
10	[Ir(cod){MeIm(CH ₂) ₃ SO ₃ }]	0.70	1:2000	0.214	494	1815	655	98

^a Catalizadores: [IrCl(cod)(MeIm(CH₂)₃OH)] y [Ir(cod){MeIm(CH₂)₃SO₃}]. CAN 0.437 M. Las reacciones se llevaron a cabo en un volumen total de 2.5 mL (0.5 mL disolución acuosa de catalizador y 2 mL de una disolución acuosa de CAN, número máximo de mmol de O₂(g) 0.2185) a pH = 1 en un baño termostático a 298.1 K. ^b TOF₅₀ (h⁻¹) determinados a tiempos de reacción en los que el número de mmol de O₂ (g) producido es la mitad de los calculados teóricamente. ^c Frecuencias de conversión promedio (h⁻¹) calculadas a tiempos de reacción cuando cesa el desprendimiento de oxígeno.

Sorprendentemente, el catalizador $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$ que posee un ligando NHC funcionalizado con un grupo sulfonato es más activo que $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$, lo que se correlaciona con lo observado con los catalizadores heterogéneos relacionados. Los TOF_{50} (h^{-1}) máximos con los catalizadores $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$ y $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$, 1375 y 2300, se alcanzaron con relaciones $[\text{Ce}^{\text{IV}}]/[\text{Ir}]$ de 500 y 1600, respectivamente. La gráfica de evolución de O_2 (g) en función del tiempo para los cuatro catalizadores, Figura 2.24, evidencia la mayor actividad de los catalizadores $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$ y **CNT-2-Ir** en comparación con $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$ y **CNT-1-Ir**, lo que está de acuerdo con el efecto positivo del grupo sulfonato en la actividad de los catalizadores.

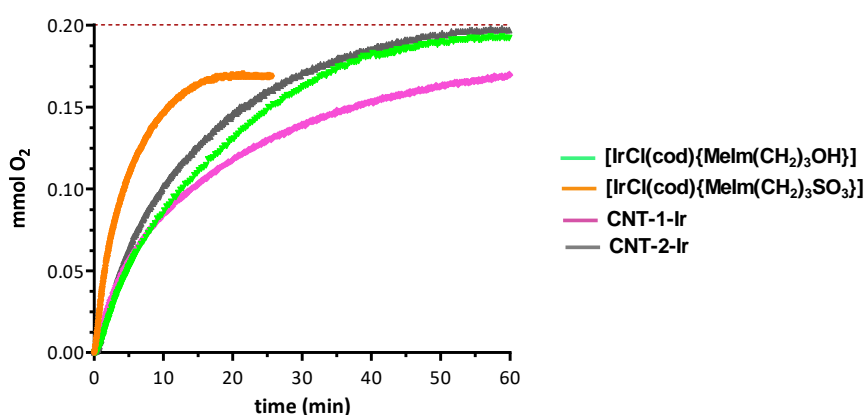


Figura 2.24. Representación de la evolución de O_2 (g) en función del tiempo para los catalizadores $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$, y $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$, **CNT-1-Ir** y **CNT-2-Ir**, utilizando una proporción $[\text{CAN}]/[\text{Ir}]$ de 1000 excepto para $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$ que se utilizó una proporción de 800 (2 mL de CAN 0.400 M, línea horizontal máx. O_2 (g), 0.20 mmol).

Se ha estudiado la reciclabilidad del catalizador heterogéneo **CNT-2-Ir** utilizando la relación óptima $[\text{CAN}]/[\text{Ir}]$ de 1000 observada en los ensayos catalíticos previos. Se han realizado dos tipos diferentes de experimentos: a) oxidación de agua mediante adiciones sucesivas de 2 mL de una disolución de CAN (0.400 M) tras el consumo del oxidante de sacrificio, y b) recuperación del catalizador híbrido al final de la reacción. En este caso, los sólidos negros residuales obtenidos tras la catálisis se separaron por centrifugación, se lavaron con agua destilada (2 x 5 mL) y se sometieron a otro ciclo catalítico mediante la adición de 2 mL de una disolución de CAN (0.400 M). El resultado de los estudios de reciclabilidad con ambos procedimientos se ilustra en la Tabla 2.5 y en la Figura 2.25.

Los experimentos de oxidación de agua mediante adiciones sucesivas muestran una ligera disminución de la actividad catalítica tras dos adiciones de CAN como puede observarse en la disminución de los valores de TOF_{50} (Tabla 2.5). No obstante, se obtienen rendimientos de reacción

prácticamente cuantitativos a mayores tiempos de reacción con perfiles de reacción muy similares. La disminución de la actividad catalítica también resulta evidente cuando se compara la pendiente de las sucesivas gráficas de evolución de oxígeno (Figura 2.25.a). Por otro lado, mediante la recuperación del catalizador híbrido y el reciclado se obtuvieron resultados similares observándose una disminución sostenida de la actividad catalítica (Figura 2.25.b). Curiosamente, no se observan períodos de inducción en los estudios de reciclabilidad con ninguno de los dos métodos, lo que sugiere que el precatalizador se transforma completamente en la especie activa tras la primera reacción catalítica.

Tabla 2.5. Estudio de reciclabilidad y estabilidad del catalizador híbrido **CNT-2-Ir**: a) oxidación de agua por adiciones sucesivas de CAN, y b) reciclado del catalizador híbrido.^a

Ensayo	Catalizador	Test	Tiempo ^b	mmol O ₂	TON	TOF ₅₀ (h ⁻¹) ^c	TOF (h ⁻¹) ^d	Rdto. (%)
a.1	CNT-2-Ir	nuevo	31	0.196	370	1760	715	98
a.2	CNT-2-Ir	Adición 1	37	0.194	365	1310	590	97
a.3	CNT-2-Ir	Adición 2	44	0.194	365	950	500	97
b.1	CNT-2-Ir	nuevo	31	0.194	365	1760	705	97
b.2	CNT-2-Ir	Ciclo 1	39	0.186	350	1200	540	93
b.3	CNT-2-Ir	Ciclo 2	40	0.184	345	830	515	92

^a Las reacciones se llevaron a cabo en 2.0 mL de una disolución 0.400 M de CAN en agua desoxigenada acidulada con ácido nítrico (0.1 M HNO₃, pH = 1) en un baño termostático en 298.1 K. ^b min. ^c TOF₅₀ (h⁻¹) determinados a tiempos de reacción en los que el número de mmol de O₂ (g) producido es la mitad de los calculados teóricamente. ^d Frecuencias de conversión promedio (h⁻¹) calculadas a tiempos de reacción cuando cesa el desprendimiento de oxígeno.

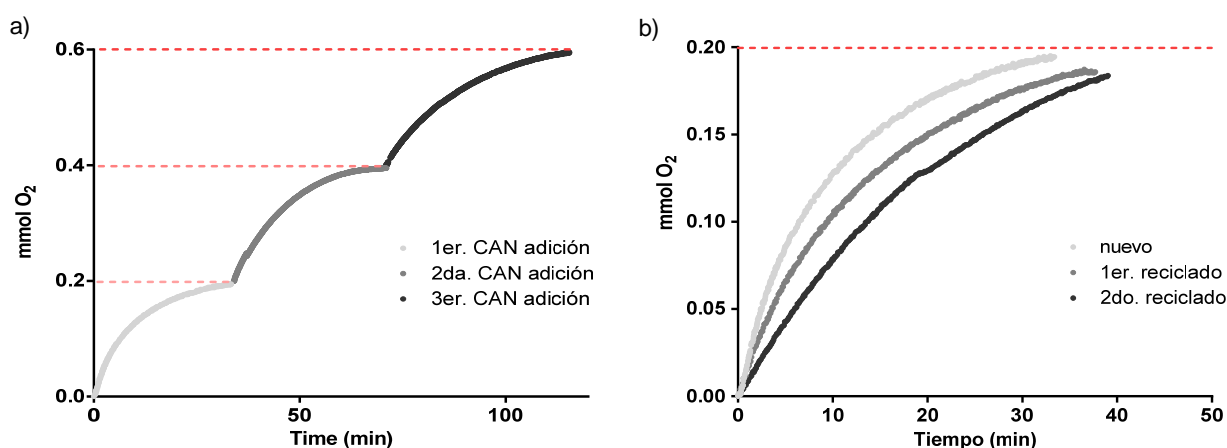


Figura 2.25. Estudios de reciclabilidad y estabilidad para el catalizador híbrido **CNT-2-Ir** utilizando una proporción [CAN]/[Ir] de 1000. Gráficas de evolución de O₂ (g) en función del tiempo: a) oxidación de agua por adiciones sucesivas de CAN, y b) reciclado del catalizador híbrido.

La pérdida gradual de actividad observada en los experimentos de reciclado podría ser consecuencia de la progresiva degradación del material híbrido por eliminación de los complejos de Ir-NHC soportados en las condiciones de reacción debido a que están anclados a los nanotubos de carbono mediante funciones éster que son grupos reactivos. La oxidación de agua utilizando CAN como oxidante de sacrificio se realiza en medio ácido muy fuerte ($\text{pH} = 1$) y la hidrólisis del éster que mantiene anclado el complejo Ir-NHC a la pared del nanotubo podría resultar en una lixiviación de iridio con pérdida de actividad catalítica. Sin embargo, no se puede descartar la degradación gradual de los complejos moleculares de iridio, responsables de la actividad catalítica, en condiciones oxidantes fuertes.

Como se puede inferir de los datos de actividad, los catalizadores moleculares $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$ y $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$, y los catalizadores híbridos **CNT-1-Ir** y **CNT-2-Ir** muestran actividades promedio similares a las de muchos de los complejos de iridio descritos hasta la fecha. Así, la actividad de nuestros sistemas homogéneos es comparable a la de los complejos $[\text{Cp}^*\text{IrCl}\{2,6\text{-Py}(\text{COO})(\text{COOH})\}]^{170}$ (con un ligando piridina-dicarboxilato) o $[\text{Cp}^*\text{IrCl}\{(\text{MeIm})_2\text{CHCOO}\}]^{71}$ (con un ligando bis(NHC) funcionalizado con un grupo carboxilato) con valores de TOF_{50} de alrededor de 1300, pero también a la del complejo $\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}\text{-triazoliliden-piridina}$,¹⁷¹ con un ligando carbeno mesoiónico, o a la del solvato complejo $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2$ ¹⁷² con valores de TOF_{50} de 960 y 1260 h^{-1} , respectivamente; y es superior a la del compuesto $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{ppei})]$ ($\text{ppei} = (\text{piridin-2-ilmetil})(\text{piridin-2-ilmetil})\text{amina}$) con TOF_{50} de 372 h^{-1} ,¹⁷³ pero menor que la del compuesto dinuclear $[\text{Ir}_2\text{Cl}(\text{cod})_2(\mu\text{-bpi})]\text{PF}_6$ ($\text{bpi} = \text{PyCH}=\text{NCH}_2\text{Py}$), con TOF_{50} de hasta 3400 h^{-1} .¹⁷³ En cuanto a sistemas heterogéneos relacionados con actividad catalítica en reacciones de oxidación de agua utilizando CAN como oxidante de sacrificio, la actividad también es bastante similar a la del compuesto $[\text{Ir}(\text{Hedta})\text{Cl}]\text{Na}$ ($\text{Hedta} = \text{ácido etilendiaminotetraacético monoprotonado}$) soportado sobre TiO_2 (rutilo)¹⁷⁴ y a la de algunos complejos Cp^*Ir -piridina-carboxilato integrados en estructuras MOF.¹⁷⁵

3A.2.2. Oxidación electrocatalítica de agua.

Los experimentos de oxidación electroquímica de agua se llevaron a cabo en una celda estándar de tres electrodos utilizando $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ -3.5 M como electrodo de referencia y una varilla de grafito como electrodo auxiliar. Los experimentos se realizaron utilizando una disolución salina amortiguadora de fosfato (PBS, phosphate buffered saline) a pH de 7 como electrolito base. La actividad de los catalizadores híbridos en oxidación electrocatalítica de agua se estudió en primer lugar mediante medidas de voltamperometría cíclica (CV) (Figura 2.26.a). Los CV se registraron entre 0.00-1.40 V (frente a $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ -3.5 M, es decir, 0.20 V frente al electrodo normal de hidrógeno, NHE) a $\text{pH} \approx 7.0$. La corriente generada se midió a 1.40 V, que corresponde a un sobrepotencial de 0.79 V

sobre el potencial termodinámico de oxidación de agua (0.61 V frente a Ag/AgCl/KCl-3.5 M a pH = 7). Las cargas de catalizador utilizadas en los dos electrodos ensayados, **CNT-1-Ir-EC** y **CNT-2-Ir-EC**, determinadas por ICP/MS son 0.0026 ± 0.0001 y 0.0024 ± 0.0001 mmol/cm², respectivamente. En estas condiciones, la densidad de corriente de oxidación medida en el electrodo **CNT-2-Ir-EC** (≈ 59 mA/cm²) es casi el doble que la medida en **CNT-1-Ir-EC** (≈ 28 mA/cm²). La densidad de corriente de fondo (background) y la generada por los **CNT** sin funcionalizar son prácticamente insignificantes al potencial de medida (≈ 1.5 y 1.1 mA/cm², respectivamente), lo que demuestra que la actividad electrocatalítica observada puede atribuirse principalmente al material activo de iridio. En cualquier caso, la existencia de un posible efecto sinérgico de la superficie del material de carbono en el ciclo catalítico no puede descartarse. Como puede observarse en la Figura 2.26, el potencial al que la corriente comienza a aumentar durante la oxidación en **CNT-2-Ir-EC** es mucho menor que el observado en **CNT-1-Ir-EC**, lo que sugiere no solo que la reacción catalítica está más favorecida con **CNT-2-Ir** sino que este electrodo permite la utilización más eficaz de potenciales más bajos.

Las frecuencias de conversión (TOFs) se calcularon sobre la base de las corrientes medidas a 1.40 V, tras restar la corriente de fondo (background) y asumiendo una eficiencia de Faraday del 100% (ver Anexo 2A). El TOF calculado para **CNT-2-Ir-EC** fue 22000 h⁻¹, prácticamente el doble que el valor de 10900 h⁻¹ calculado para **CNT-1-Ir-EC**. Estos valores están en el rango de los descritos para otros catalizadores híbridos soportados de iridio en materiales de carbono, lo que confirma la eficiencia de los nuevos complejos Ir-NHC soportados en CNT como electrocatalizadores para la oxidación de agua.^{124,175} Otro hecho destacable es el impacto positivo del ligando NHC soluble en agua en la actividad electrocatalítica.

Con objeto de estimar de forma aproximada la actividad de los catalizadores híbridos en la oxidación química y electroquímica de agua, se han calculado los TOFs a 0.55 V (es decir, 1.16 V frente a Ag/AgCl/KCl-3.5 M) que corresponde al sobrepotencial teórico utilizado en la oxidación de agua utilizando Ce⁴⁺ como oxidante de sacrificio a pH 1, puesto que los potenciales termodinámicos para la reducción de Ce⁴⁺ y la oxidación de H₂O a pH 1 son 1.52 y 0.97 V (frente a Ag/AgCl/KCl-3.5 M), respectivamente.¹²⁴ Los TOFs calculados para **CNT-2-Ir-EC** y **CNT-1-Ir-EC** son 13000 y 2500 h⁻¹, respectivamente, mucho mayores que los medidos en los ensayos catalíticos de oxidación de agua utilizando CAN como oxidante de sacrificio en 1 hora (Tabla 2.3). Este resultado demuestra el rendimiento mejorado en la oxidación electroquímica de agua de los catalizadores soportados conformados en electrodos de grafito. Además, este procedimiento permite también realizar estudios catalíticos de oxidación de agua en condiciones menos agresivas (pH neutro) en las que los complejos moleculares son más estables.

La estabilidad de los electrodos se ha estudiado por medidas de cronoamperometría (CA, Figura 2.26.b). Los CAs muestran un ligero decaimiento de la corriente medida en ambos electrodos tras la oxidación de agua durante 2000 s, siendo este más pronunciado en el caso de **CNT-1-Ir-EC**. La evolución de oxígeno durante los experimentos electrocatalíticos determinada por cromatografía de gases sigue una tendencia similar (Figura 2.26.b, recuadro). Estos resultados confirman que la introducción de ligandos hidrosolubles en la esfera de coordinación del centro de iridio en los catalizadores híbridos no solo aumenta la eficiencia catalítica sino también su estabilidad electroquímica.

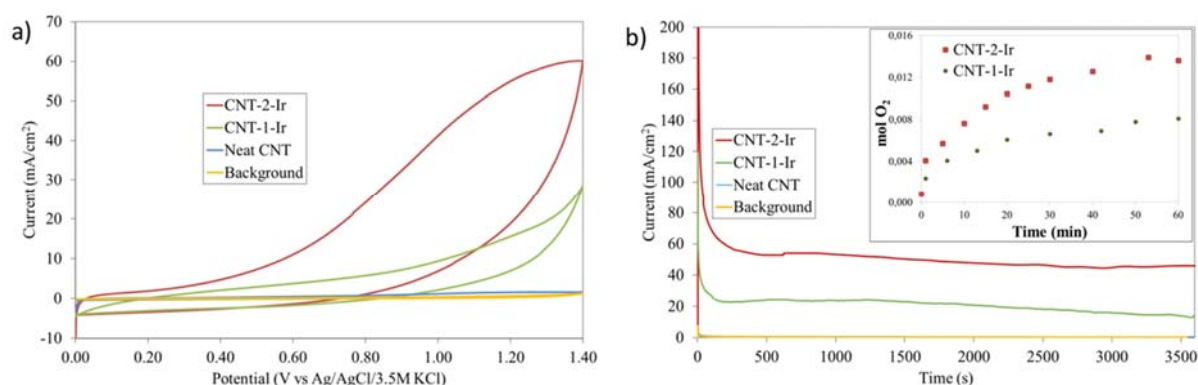


Figura 2.26. a) CVs y b) CAs registrados en los electrodos **CNT-1-Ir-EC** y **CNT-2-Ir-EC**, y en el material **CNT** de partida. El CV registrado en el disco de grafito sin procesar se ha incluido con fines comparativos como densidad de corriente de fondo. El recuadro en b muestra la evolución de oxígeno en función del tiempo durante las medidas cronoamperimétricas, CA, para los catalizadores **CNT-1-Ir-EC** y **CNT-2-Ir-EC**, medidas por cromatografía de gases. Los CV se registraron a una velocidad de 20 mV/s a pH 7. Los CA se registraron a un potencial aplicado de 1.40 V (frente al electrodo de referencia) durante 1 hora.

La carga de catalizador que permanece en los electrodos tras la aplicación del potencial durante 1 h determinada por ICP/MS es de 0.0015 ± 0.0005 y 0.0022 ± 0.0007 mmol/cm² para **CNT-1-Ir-PEC** y **CNT-2-Ir-PEC**, respectivamente. Los TOFs medidos a ese tiempo de reacción son de 14800 h⁻¹ y 3600 h⁻¹ para **CNT-2-Ir-PEC** y **CNT-1-Ir-PEC**, respectivamente. Estos valores, aunque superiores a los obtenidos en la oxidación química de agua por CAN, están en línea con una pérdida de actividad catalítica con el tiempo (33 % para **CNT-2-Ir-EC** y 67 % para **CNT-1-Ir-EC**) lo que podría estar relacionado con una pérdida de catalizador de iridio de los electrodos. De todos modos, se detectó una pequeña porción de material carbonoso en suspensión tras 1 hora de electrocatalisis en ambos experimentos, aunque este efecto fue más pronunciado en el caso del electrodo **CNT-1-Ir-EC**. Por lo tanto, planteamos la hipótesis de que la pérdida de corriente con el tiempo podría estar asociada con la inestabilidad del electrodo en sí en lugar de, ó en combinación con, la hidrólisis del grupo éster por el que los compuestos Ir-NHC se unen covalentemente a la pared de los nanotubos de carbono. En este contexto,

sería deseable el diseño de sistemas en los que el anclaje covalente de los catalizadores de iridio a la pared de los nanotubos de carbono tuviera una mayor estabilidad. Cabe mencionar que otros catalizadores de iridio soportados en materiales de carbono muestran un comportamiento similar como consecuencia de la inhibición de las vías de descomposición intermolecular.¹²⁴

3A.2.3. Análisis de los materiales post-catálisis.

Con objeto de dilucidar las diferencias estructurales en los materiales tras la oxidación catalítica de agua, los catalizadores híbridos utilizados en la oxidación química de agua por CAN después de tres ciclos consecutivos (**CNT-1-Ir-PC** y **CNT-2-Ir-PC**) y después de 1 h de cronoamperometría (**CNT-1-Ir-PEC** y **CNT-2-Ir-PEC**) se examinaron por XPS y se compararon con los análisis de los materiales soportados originales (**CNT-1-Ir** y **CNT-2-Ir**). Los perfiles Ir4f XPS y los valores del ajuste múltiple de los picos muestran los dos picos esperados con una separación del doblete $4f_{7/2}$ - $4f_{5/2}$ de ca. 3 eV (Figura 2.27.a para **CNT-1-Ir**, Figura 2.27.b para **CNT-2-Ir**). A pesar de la baja resolución de la señal XPS en los materiales utilizados en la catálisis de oxidación de agua por CAN, especialmente en **CNT-1-Ir-PC** lo que probablemente se deba a que posee un contenido de iridio mucho menor, es evidente un desplazamiento de los máximos de los picos Ir4f XPS de ambos catalizadores híbridos hacia mayores energías tras la oxidación tanto química como electroquímica de agua (Tabla 2.6).

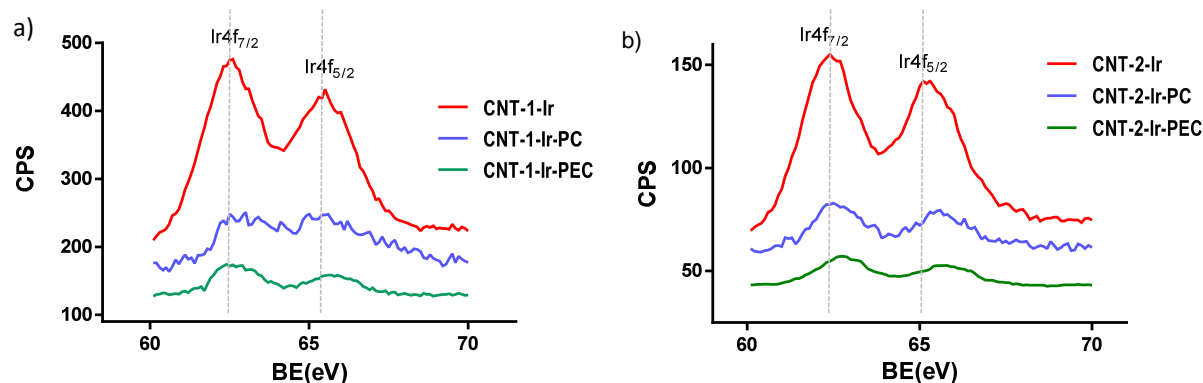


Figura 2.27. Región Ir4f de los espectros XPS de los catalizadores híbridos Ir-NHC basados en nanotubos de carbono nuevos y post-catálisis tras oxidación química utilizando CAN (PC) y electrocatálisis (PEC): a) **CNT-1-Ir** y b) **CNT-2-Ir**.

Cuando se comparan los espectros XPS de los materiales de electrodos nuevos (frescos) y post-catálisis (PC y PEC) se observan desplazamientos pequeños de aproximadamente 0.2-0.4 eV. Generalmente, los valores más altos de energía se observan para los materiales post-catálisis, excepto en el caso de **CNT-1-Ir-PC** donde el pico $4f_{5/2}$ se observó al mismo valor de energía. Sin embargo, este

dato no es fiable ya que la medida tiene demasiado ruido de fondo. El desplazamiento de los dobletes Ir4f en los espectros XPS podría ser indicativo de la presencia de especies de iridio de mayor número de oxidación en los materiales post-catálisis recuperados tras la oxidación de agua. De hecho, este tipo de correlaciones se han utilizado como evidencia para apoyar la formación de las especies oxo-hidroperoxo y peroxo de alto número de oxidación en procesos catalíticos de oxidación de agua.¹⁷⁶

Tabla 2.6. Máximo, área y anchura de los dos picos 4f_{7/2} y 4f_{5/2} de la región Ir4f de los espectros XPS.

Entrada	Material	Pico 4f _{7/2}			Pico 4f _{5/2}		
		Centro	Área	Anchura	Centro	Área	Anchura
1.	CNT-1-Ir	62.4(1)	508(5)	1.66(2)	65.3(1)	486(6)	2.00(3)
2	CNT-1-Ir-PC	62.6(1)	78(11)	1.2(1)	65.4(1)	288(27)	3.50(3)
3	CNT-1-Ir-PEC	62.6(1)	81(2)	1.45(3)	65.7 (1)	59(2)	1.70(1)
4	CNT-2-Ir	62.4(1)	153(2)	1.53(2)	65.3(1)	150(2)	1.86(3)
5	CNT-2-Ir-PC	62.6(1)	35(1)	1.37(4)	65.6(1)	33(1)	1.70(1)
6	CNT-2-Ir-PEC	62.8(1)	25.4(3)	1.51(2)	65.7(1)	19.2(3)	1.64(1)

El material **CNT-2-Ir-PC** se ha estudiado mediante un análisis EXAFS. La señal EXAFS pesada en k^2 para este material muestra oscilaciones comparables a las que exhibe el catalizador **CNT-2-Ir** fresco a bajo k , pero la señal EXAFS decae más rápido a k alto y tiene una baja calidad por encima de $\sim 11 \text{ \AA}^{-1}$, lo que sugiere un aumento del desorden estructural local con respecto al material **CNT-2-Ir** (ver Figura 2.28.b). Por esta razón, el análisis de estas muestras se limitó hasta $k = 11.5 \text{ \AA}^{-1}$. La Figura 2.28 muestra la transformada de Fourier (FT) de los espectros EXAFS para ambos materiales.

En ambos casos se observa un pico prominente debido a la contribución de la primera capa de coordinación, pero deben tenerse en cuenta dos aspectos. En primer lugar, el pico principal de **CNT-2-Ir-PC** es menos intenso y más ancho que el de **CNT-2-Ir**. La disminución de la intensidad del primer pico de la FT del material post-catálisis puede deberse a una disminución en el número de coordinación del iridio o a un aumento del desorden local a su alrededor. El hecho de que los materiales **CNT-2-Ir** y **CNT-2-Ir-PC** tengan oscilaciones similares en sus espectros EXAFS y que en la segunda muestra se observe una mayor atenuación apunta a un mayor desorden estructural en la primera capa de coordinación de **CNT-2-Ir-PC**. En segundo lugar, en el material **CNT-2-Ir-PC** el pico se desplaza a valores R más bajos, lo que indica longitudes de enlace más cortas en este compuesto. El ajuste para la primera capa de ambas muestras utilizando el mismo modelo se muestra en la Figura 2.28.a y en la Tabla A2.1 del Anexo 2A. El análisis completo, incluidas las rutas hasta 3.75 \AA , se puede consultar en el Anexo 2A, Figuras A2A.28 y A2A.29. Por lo tanto, los ajustes confirman un mayor desorden estructural en **CNT-2-Ir-PC** que se refleja en factores de Debye-Waller más altos para las distancias interatómicas y longitudes de enlace

Ir-O e Ir-C más cortas. Este resultado sugiere un aumento en el estado de oxidación de los átomos de iridio en **CNT-2-Ir-PC** lo que está de acuerdo con la tendencia observada en las medidas de XPS (desplazamiento a mayores energías de los picos del espectro Ir4f de **CNT-2-Ir-PC** con respecto a los del material fresco). Sin embargo, la comparación del espectro EXAFS de **CNT-2-Ir-PC** con el de IrO₂ presenta diferencias más acusadas, lo que indica que el material **CNT-2-Ir-PC** no contiene nanopartículas de IrO₂ (ver Figura A2A.30, Anexo 2A).

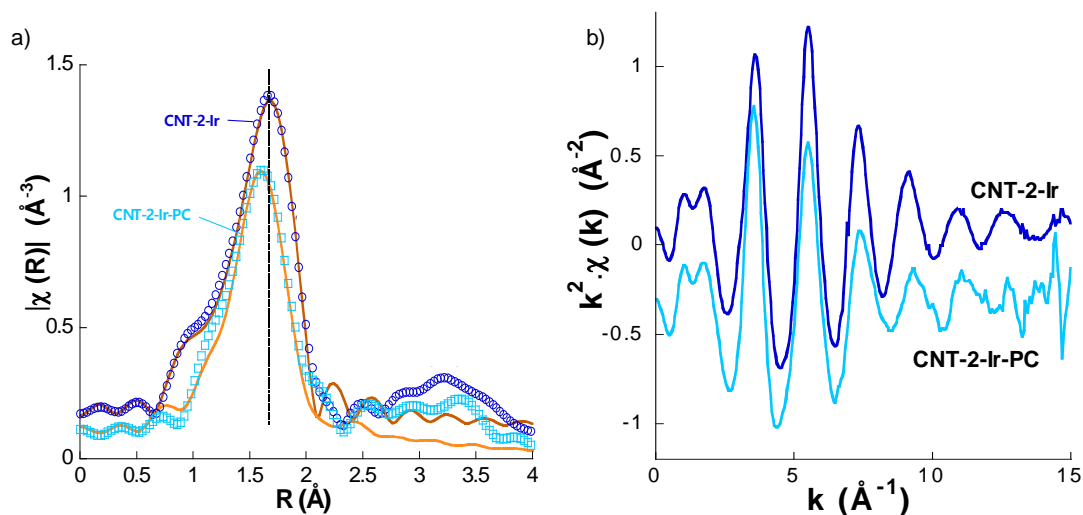
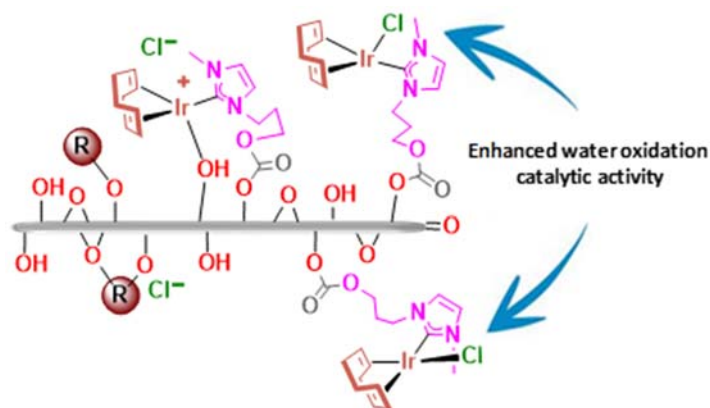


Figura 2.28. a) Comparación entre los datos experimentales (puntos) y el mejor ajuste (líneas) para el módulo de la transformada de Fourier (FT) de las señales EXAFS para **CNT-2-Ir** (círculos) y **CNT-2-Ir-PC** (cuadrados) en los rangos comprendidos en R entre 1.0 y 2.1 Å, y k entre 2.0 y 11.5 Å⁻¹. La línea punteada vertical es una guía visual. b) señales EXAFS para ambos catalizadores.

De acuerdo con la similitud de los perfiles de evolución de oxígeno en la oxidación química de agua utilizando CAN con los catalizadores homogéneos y heterogéneos, y la información recopilada de la caracterización XPS y EXAFS para los materiales heterogéneos, es previsible un mecanismo en el que participan especies intermedias Ir^{III}/Ir^{IV}/Ir^V estabilizadas por el ligando NHC funcionalizado con sulfonato similar al propuesto por Crabtree¹⁷⁷ y Hetterscheid¹⁷⁸ para catalizadores de tipo Cp*Ir(III). Suponiendo una especie Ir^{III}-H₂O como la especie catalíticamente activa, dos procesos consecutivos de transferencia de electrones acoplados a protones (PCET, proton-coupled electron transfer) deberían dar lugar a un intermedio oxo [Ir^V=O] que podría reaccionar con el agua, a través de un mecanismo de ataque nucleofílico, conduciendo a una especie hidroperoxo [Ir^{III}-OOH]. Otros dos procesos consecutivos PCET deberían conducir a la especie peroxo [Ir^V(η²-O₂)] a partir del cual se libera una molécula de O₂ (g) con la regeneración de la especie catalítica activa.

3.B. Influencia de las propiedades de las láminas de grafeno como soporte de compuestos Ir-NHC en materiales híbridos para la oxidación electrocatalítica de agua.



3B.1. Síntesis y caracterización de catalizadores híbridos Iridio-NHC soportados en TRGO-1-500 y TRGO-2-500.

Con objeto de estudiar la influencia de la estructura del grafeno en la actividad catalítica de catalizadores híbridos basados en compuestos Ir-NHC soportados covalentemente, se seleccionaron dos óxidos de grafeno térmicamente reducidos (**TRGO-X-500**, X = 1 y 2) como soporte. Estos materiales exhiben diferentes propiedades laminares debido a que proceden de grafitos diferentes. El anclaje del ligando N-metilimidazolio se ha realizado a través de los grupos funcionales -OH de los grafenos y la posterior formación de los complejos Ir(I)-NHC soportados ha permitido la obtención de los materiales híbridos basados en grafeno.

3B.1.1. Propiedades de los óxidos de grafeno reducidos térmicamente (**TRGO-1-500** y **TRGO-2-500**).

Los materiales grafénicos se prepararon a partir de dos grafitos (**Gr-1** y **Gr-2**) con diferente estructura cristalina. **Gr-1** exhibe una estructura gráfrica más compacta que **Gr-2**, como se observa por el valor más alto de L_c (51 vs 15) y la distancia ligeramente más corta entre capas (d_{002} , 0.336 vs 0.337) medida por análisis XRD (Tabla 2.7). Ambas muestras de grafito se trataron por el método de Hummer modificado con objeto de obtener los correspondientes óxidos de grafito. **GrO-1**, el óxido de grafito resultante de **Gr-1**, presenta mayor cantidad de oxígeno en su estructura que **GrO-2**, el óxido de grafito resultante de **Gr-2** (55.8 % en peso frente al 52.8 %, respectivamente, determinado por análisis elemental). La mayor distancia entre capas en esta muestra (0.949 frente a 0.915 nm en **GrO-1** y **GrO-2**, respectivamente) sugiere que los grupos funcionales están ubicados principalmente en los planos basales de las láminas de grafeno. Es interesante mencionar que la longitud de las láminas de óxido de grafeno preparadas a partir de **GO-1** mediante sonicación (~ 450 nm) es ligeramente mayor

que las de **GO-2** obtenido en las mismas condiciones experimentales (~ 300 nm) (ver Anexo 2B, Figura A2B.1).

Estas diferencias estructurales se conservan, en cierta medida, tras el tratamiento térmico a 500 °C para producir los óxidos de grafeno reducidos térmicamente, **TRGO-X-500**, mediante exfoliación y reducción simultánea (ver Anexo 2, Figura A2B.2). Los resultados de los análisis elementales sugieren que, a pesar de que el proceso de reducción disminuye significativamente el contenido de oxígeno en ambos materiales de grafeno parcialmente reducidos (de ~ 52-55 % en peso en **GOs** a ~ 15-20 % en peso en **TRGOs**), las láminas de grafeno en **TRGO-1-500** están más oxidadas que en **TRGO-2-500** puesto que la proporción C/O es inferior (5.5 vs 7.0 para **TRGO-1-500** y **TRGO-2-500**, respectivamente, Tabla 2.7).

Tabla 2.7. Principales características de los grafitos precursores (**G-X**), óxidos de grafito (**GO-X**) y óxidos de grafeno reducidos térmicamente (**TRGO-X-500**) (X = 1,2)

Muestra	Análisis Elemental (%)				Raman	XRD	
	C	H	O	C/O ^a	I _d /I _g ^b	d ₀₀₂ ^c	L _c ^d
G-1	99.9	0.1	0.0	-	-	0.336	51
G-2	99.9	0.1	0.0	-	-	0.337	15
GO-1	40.7	3.3	55.8	1.0	-	0.949	-
GO-2	43.7	2.4	52.8	1.1	-	0.915	-
TRGO-1-500	79.9	0.7	19.2	5.5	0.95	-	-
TRGO-2-500	83.5	0.7	15.8	7.0	0.93	-	-

^a Relación atómica carbono/oxígeno. ^b Relación de intensidades de las bandas D y G. ^c Distancia entre capas (nm). ^d Tamaño del cristal en la dirección c (nm).

El análisis del pico C1s en el espectro XPS de alta resolución para ambos materiales (ver Anexo 2B, Figura A2B.2) sugiere que este hecho puede ser consecuencia de la presencia de un mayor número de enlaces C-O a lo largo del plano basal en las láminas de **TRGO-1-500**, mientras que **TRGO-2-500** exhibe más grupos funcionales en los bordes o defectos de las láminas (enlaces C=O ó COO) lo que también podría estar relacionado con el menor tamaño de las láminas en este último (Tabla 2.7). Este análisis también revela que los átomos de carbono restantes son menos aromáticos en **TRGO-1-500** (72.3 % Csp² y 13.7 % Csp³) que en **TRGO-2-500** (77.4 % Csp² y 10.0 % Csp³). Además, la anchura de la banda a media altura (FWHM, Full Width at Half Maximum) de la banda Csp² es mayor en **TRGO-1-500** (1.4 eV vs 1.2 eV en **TRGO-2-500**), lo que sugiere que la diferencia entre ambas muestras no se debe solo al número de grupos funcionales en las láminas, sino también a un entorno más heterogéneo de los átomos de carbono dentro del plano basal del grafeno. Este hecho se corroboró por espectroscopia

Raman en la que las bandas están asociadas únicamente a regiones de grafeno defectuosas, es decir, a defectos que participan en la dispersión Raman de doble resonancia próxima al punto K de la zona de Brillouin.¹⁷⁹ Por lo tanto, ambos materiales **TRGO-X-500s** exhiben el perfil de Raman típico de materiales de grafeno parcialmente reducidos con dos picos prominentes asignados a la banda G ($\sim 1590\text{ cm}^{-1}$) y la banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) (Figura 2.29). Sin embargo, la mayor relación I_D/I_G de **TRGO-1-500** (0.95 vs 0.93 en **TRGO-2-500**, Tabla 2.7) está de acuerdo con un mayor tamaño para los dominios C_{sp^2} en los planos basales de las láminas en **TRGO-2-500**. En el caso de **TRGO-1-500** los dominios grafíticos se alteran como consecuencia de vibraciones C=C/CH de segmentos en los límites de los defectos, es decir, la estructura grafénica posee un mayor número de defectos que se asocian a la presencia de huecos o vacantes dentro de los planos basales.

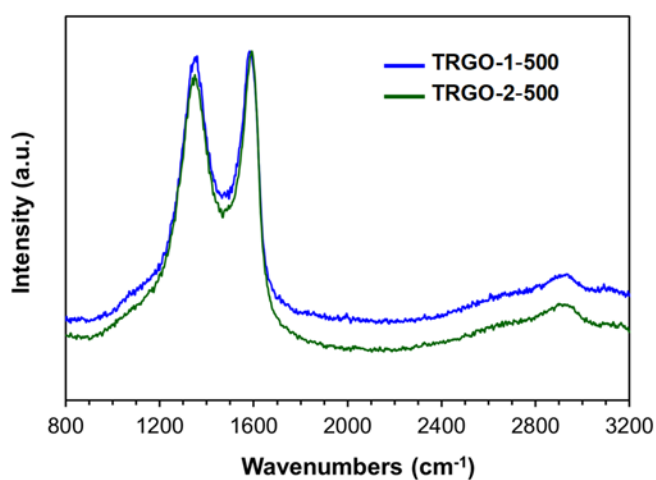


Figura 2.29. Espectros Raman de **TRGO-1-500** y **TRGO-2-500**.

Analizando toda la información disponible, la estructura general de ambas muestras podría explicarse de la siguiente manera: **TRGO-1-500** (procedente del grafito con mayor tamaño de cristal) parece estar compuesto por láminas de grafeno de mayor tamaño con grupos funcionales, principalmente grupos epoxi, que se distribuyen homogéneamente a lo largo de los planos basales interrumpiendo en gran medida la estructura grafénica. Por otro lado, las láminas en **TRGO-2-500** (procedente del grafito con menor tamaño de cristal) son más pequeñas y contienen los grupos funcionales más oxigenados, ceto, ubicados en los bordes o agujeros mientras que los grupos funcionales oxigenados, epoxi e hidroxilo, estarían más próximos entre ellos y en los planos basales, dejando dominios C_{sp^2} de mayor tamaño dentro de los planos basales (Figura 2.30). Estos resultados son totalmente coherentes con los descritos anteriormente sobre la preparación y caracterización de óxidos de grafeno (GO) a partir de grafitos de diferente cristalinidad.¹⁸⁰

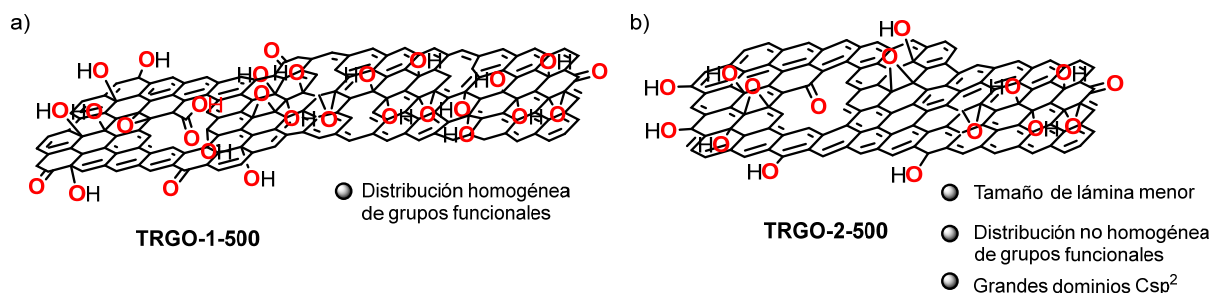
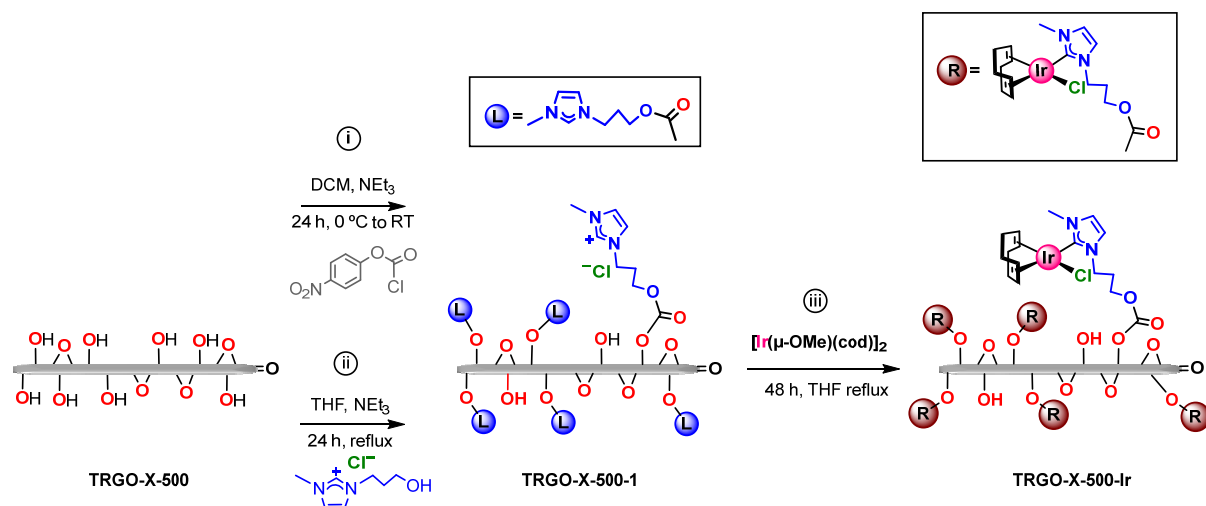


Figura 2.30. Estructura propuesta para los óxidos de grafeno reducidos térmicamente precursores de catalizadores híbridos.

3B.1.2. Preparación y caracterización de catalizadores híbridos Iridio-NHC basados en grafeno.

Los catalizadores híbridos Ir-NHC basados en grafeno se prepararon a partir de los dos materiales **TRGO-X-500** siguiendo el procedimiento descrito recientemente por nuestro grupo de investigación (Esquema 2.7).¹⁴⁵ Se trata de un procedimiento multi-etapa en el que, en primer lugar, el material se hace reaccionar con *p*-nitrofenilclorocarbonato produciendo la funcionalización selectiva de los grupos -OH en grupos *p*-nitrofenil carbonato.^{181,182} En una segunda etapa, el tratamiento de los materiales con la sal de imidazolio [MeImH(CH₂)₃OH]Cl resulta en óxidos de grafeno funcionalizados con la sal de imidazolio, a través de enlaces carbonato formados tras la eliminación de *p*-nitrofenol. Por último, la reacción con el compuesto dinuclear de iridio(I) con puentes metoxo, [Ir(μ-OMe)(cod)]₂ (cod = 1,5-ciclooctadieno), da lugar a los materiales híbridos, **TRGO-1-500-Ir** y **TRGO-2-500-Ir**, que poseen complejos de Ir-NHC soportados en las láminas de grafeno unidos covalentemente a través de grupos carbonato (Esquema 2.7).



Esquema 2.7. Procedimiento para la preparación de materiales híbridos Ir(I)-NHC basados en grafeno **TRGO-X-500-Ir** (X = 1 o 2, para los materiales precursores **TRGO-1-500** y **TRGO-2-500**, respectivamente).

El análisis de los espectros XPS generales de los materiales híbridos **TRGO-X-500-Ir** indica que ambas muestras tienen una cantidad de Ir similar (0.8-1.1 %). Los espectros Ir4f XPS de alta resolución (Figura 2.31.a) muestran, para ambas muestras, los dos picos esperados (correspondientes a Ir4f_{5/2} y Ir4f_{7/2}) centrados a 65.5 eV y 62.4-62.5 eV, característicos de compuestos de iridio(I).¹⁸³ La ligera variación en el valor máximo de la banda Ir4f_{7/2} en ambos materiales podría estar relacionada con alguna diferencia en la primera capa de coordinación de los átomos de iridio.

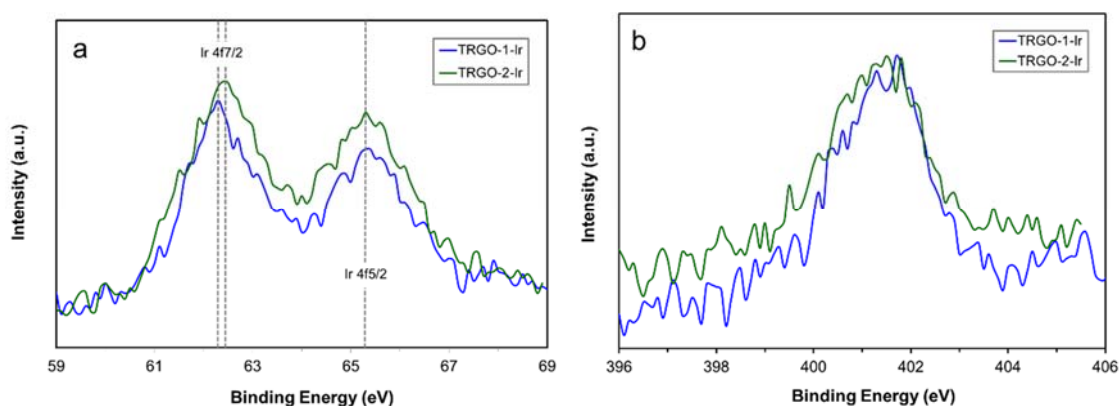


Figura 2.31. Espectros XPS de alta resolución de los materiales híbridos **TRGO-X-500-Ir**: a) Ir4f, y b) N1s.

Las imágenes HRTEM de **TRGO-1-500-Ir** y **TRGO-2-500-Ir** (Figura 2.32, a y b, respectivamente) muestran una distribución homogénea de las regiones de gran densidad electrónica correspondientes al iridio (diámetros en el rango 0.2-0.7 nm) así como de clusters o nanopartículas posiblemente formadas durante la irradiación del haz de electrones.¹⁴³ Curiosamente, la mayor aromaticidad de **TRGO-2-500-Ir** observada en el análisis Raman también se detecta en la imagen de esta muestra en la que son visibles regiones altamente cristalinas en los planos basales (Figura 32.b y recuadro expandido). El mapa de alta resolución obtenido por análisis EDX de las regiones HRTEM de **TRGO-1-500-Ir** (Figura 2.32. c, d, e) y **TRGO-2-500-Ir** (Figura A2B.3, ver Anexo 2B) confirma la distribución homogénea de nitrógeno (Figura 2.32.e) e iridio (Figura 2.32.d) en las láminas de grafeno.

El contenido atómico en nitrógeno de **TRGO-2-500-Ir** determinado por XPS es del 1.6 % con una relación Ir/N de 0.8/1.6, es decir, la esperada para la formación cuantitativa de los complejos Ir-NHC soportados. Esta relación es de 1.1/2.4 en **TRGO-1-500-Ir** lo que indica un grado de metalación ligeramente menor en el último paso del procedimiento sintético. Los espectros XPS N1s de ambos materiales son muy similares y muestran el patrón esperado para el fragmento imidazol-2-ilideno (NHC) como una señal ancha a 401.4 eV (Figura 2.31.b). La deconvolución de los espectros XPS C1s de ambos materiales híbridos muestran, como era de esperar, una mayor intensidad de los picos C-O/C-N (Tabla 2.8) con respecto a las muestras de grafeno precursoras debido a la presencia del ligando NHC. Además, esta banda es de mayor intensidad en **TRGO-1-500-Ir** lo que está de acuerdo con la

mayor funcionalización de este material. Por otra parte, **TRGO-2-500-Ir** presenta un mayor número de enlaces COO. Estos resultados evidencian no solo la mayor N-funcionalización de las láminas de grafeno en **TRGO-1-500-Ir**, sino también la presencia de grupos imidazolio no desprotonados tras la reacción con el precursor dinuclear iridio, $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$. Sin embargo, en el caso del material **TRGO-2-500-Ir** esta reacción es prácticamente cuantitativa.

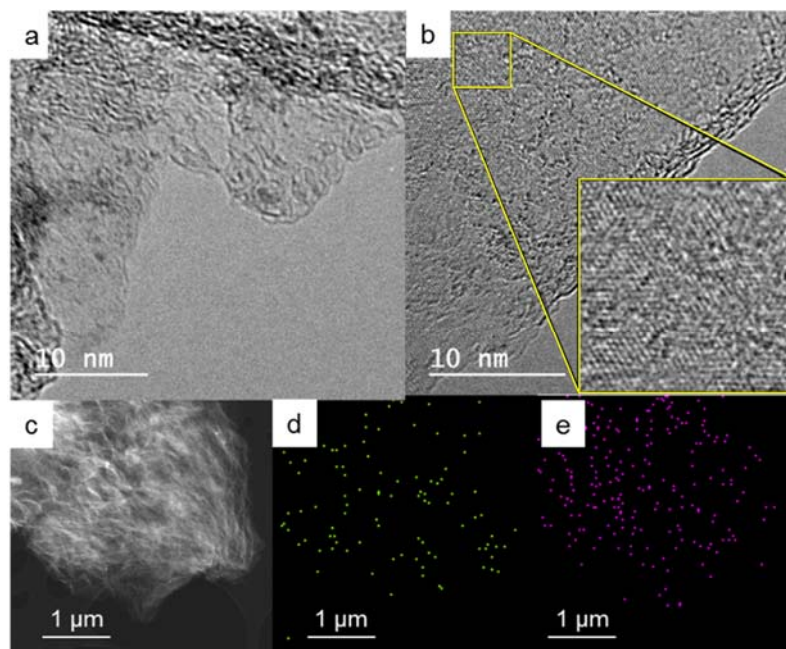


Figura 2.32. Imágenes HRTEM de: a) **TRGO-1-500-Ir** y b) **TRGO-500-2-Ir**. c) Imagen EDX de **TRGO-1-500-Ir**. Mapas de alta resolución de: d) nitrógeno, y e) iridio, obtenidos del análisis del espectro EDX.

Tabla 2.8. Datos de XPS de óxidos de grafeno reducidos térmicamente (**TRGO-X-500**) y de los materiales híbridos Ir(I)-NHC soportados en grafeno (**TRGO-X-500-Ir**).

Muestra	Csp ² % (FWHM ^a)	Csp ³ % (FWHM ^a)	C-O, C-N % (FWHM ^a)	C=O % (FWHM ^a)	COO % (FWHM ^a)	Ir %	N %
TRGO-1-500	72.3 (1.4)	13.7 (1.1)	9.5 (1.2)	2.7 (1.1)	1.8 (1.1)	-	-
TRGO-2-500	77.4 (1.2)	10.0 (1.1)	7.0 (1.1)	3.6 (1.1)	2.0 (1.1)	-	-
TRGO-1-500-Ir	61.9 (1.4)	12.3 (1.1)	17.0 (1.1)	5.8 (1.1)	3.0 (1.2)	1.1	2.4
TRGO-2-500-Ir	64.3 (1.3)	12.5 (1.1)	12.8 (1.2)	5.3 (1.1)	5.0 (1.3)	0.8	1.6

^a Anchura de la banda a media altura (FWHM, Full Width at Half Maximum) en eV.

La estructura local de los complejos de Ir se estudió mediante análisis de los espectros EXAFS. La transformada de Fourier (FT) de la señal EXAFS pesada en k^2 de los materiales **TRGO-1-500-Ir** y **TRGO-2-500-Ir** se muestra en la Figura 2.33.a. La principal diferencia se observa en el pico más intenso

de las curvas que corresponde a la primera capa de coordinación. **TRGO-2-500-Ir** exhibe un pico intenso a $R \approx 1.65 \text{ \AA}$ (sin corrección de desplazamiento de fase) que es característico de la distancia de enlace entre un átomo de Ir y un elemento ligero como por ejemplo C ó O.^{143,144} Este pico es menos intenso en la muestra de **TRGO-1-500-Ir** y está acompañado por un hombro a valores de R más altos lo que recuerda la contribución de caminos de dispersión Ir-Cl en compuestos relacionados.^{143,144} Más allá de este pico, las curvas FT de ambos materiales híbridos muestran las mismas características. La parte real de los espectros de Fourier extraídos entre 1.15 y 3.95 \AA se muestra en la Figura 2.33.b. La diferencia entre ambos materiales se manifiesta claramente en la interferencia observada a $k \approx 8-9 \text{ \AA}^{-1}$ en **TRGO-1-500-Ir** que no se observa en el espectro de **TRGO-2-500-Ir**. Esta interferencia también ha sido observada en compuestos relacionados y se atribuye a la contribución del enlace Ir-Cl.¹⁴⁴

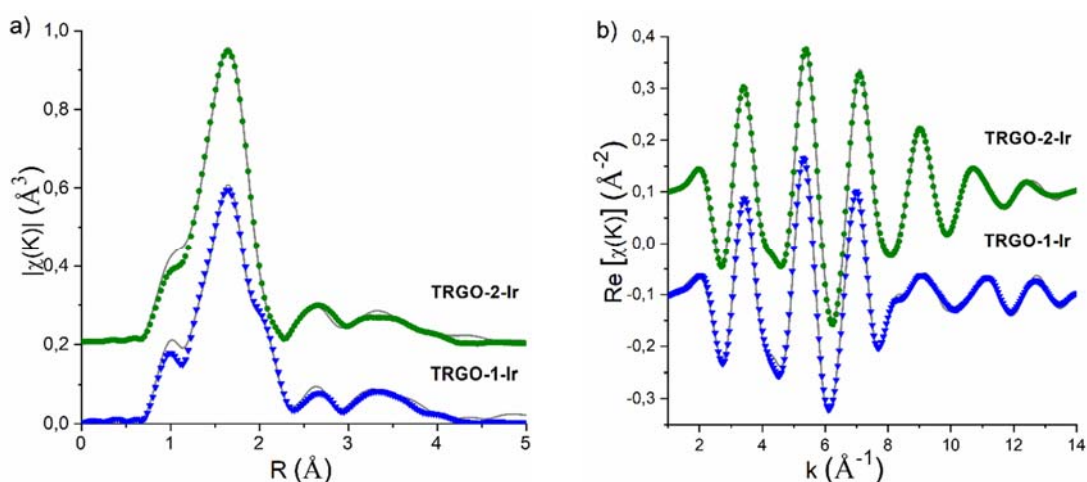


Figura 2.33. a) Ajustes (líneas) de la transformada de Fourier de la señal EXAFS pesada en k^2 de **TRGO-1-500-Ir** y **TRGO-2-500-Ir** (triángulos y círculos) hasta $R = 3.95 \text{ \AA}$. b) Ajustes (líneas) de la parte real de la transformada de Fourier extraída en el rango $R = 1.15 - 3.95 \text{ \AA}$

Con objeto de modelar la estructura local del Ir en estos materiales híbridos, se han utilizado los datos cristalográficos¹⁴³ modificados del compuesto $[\text{Ir}(\text{NCCH}_3)(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}][\text{BF}_4]$ ^{143,144} ya que el Ir tiene un entorno similar pues está coordinado a un anillo de imidazol-2-ilideno, un ligando 1,5-ciclooctadieno (cod) y un átomo de nitrógeno. La modificación consistió en reemplazar el nitrógeno coordinado al iridio por un oxígeno y así, poder obtener fases y amplitudes teóricas para los caminos de dispersión que incluyen a los enlaces Ir-O, Ir-C e Ir-N, incluyendo múltiples caminos de dispersión. Los valores de la ruta Ir-Cl se obtuvieron del complejo de referencia $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}][\text{BF}_4]$.¹⁴⁴ Los espectros EXAFS de **TRGO-2-500-Ir** se pueden ajustar con los datos de $[\text{Ir}(\text{NCCH}_3)(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}][\text{BF}_4]$ modificado, lo que indica que la primera capa de coordinación del Ir en este material está compuesta por seis elementos ligeros: un oxígeno del óxido de grafeno,

cuatro carbonos del ligando cod y un quinto carbono del ligando imidazol-2-ilideno. Por lo tanto, el ligando Cl⁻ presente en la sal de imidazolio (ver Esquema 2.7) permanece descoordinado tras el proceso de anclaje de éste a **TRGO-2-500** y posterior metalación del material (Tabla 2.9). Las capas de coordinación adicionales hasta $R \approx 4 \text{ \AA}$ pueden explicarse por las contribuciones de dispersión simple y múltiple debidas a los ligandos cod e imidazol-2-ilideno. Los ajustes en los espacios R y k se muestran también en la Figura 2.33 y los parámetros refinados para la primera capa de coordinación se resumen en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9. Potencial interno refinado, distancias interatómicas y factores de Debye-Waller (σ^2) obtenidos de los mejores ajustes.^{a,b,c}

Muestra	Ir-C(NHC) (Å)	Ir-O (Å) ^b	Ir-C(cod) (Å)	σ^2 (Å ²) ^c	Ir-Cl (Å)	σ^2 (Å ²) ^c	R _F
TRGO-1-500-Ir	2.029(7)	2.029(7)	4x2.164(15)	0.0065(6)	2.389(13)	0.0037(10)	0.009
TRGO-2-500-Ir	2.025(23)	2.025(23)	2x2.103(13) 2x2.164(13)	0.0046(14)	-	-	0.005

^a El factor residual (R_F) explica el desajuste entre los datos reales y los cálculos teóricos. Los números entre paréntesis son los errores estimados en las últimas cifras significativas. Se refinó un único potencial interno E_0 para todos los caminos, siendo $E_0 = 1.9$ (9) eV para **TRGO-1-500-Ir** y $E_0 = 2.3$ (6) eV para **TRGO-2-500-Ir**. ^b La longitud del enlace Ir-O se estableció en el valor de Ir-Cl (NHC). ^c Se refinó un solo factor de Debye-Waller para los enlaces Ir-C (NHC), Ir-O e Ir-C_{cod}. Los números de coordinación de las rutas Ir-O e Ir-Cl para la muestra **TRGO-1-500-Ir** se refinaron a partir de los factores de atenuación (S_0^2) como $N = S_0^2 = 0.48(3)$ y $N' = 1 - S_0^2 = 0.52(3)$, respectivamente. S_0^2 se fijó en 1 para el resto de los caminos de dispersión.

En lo que respecta al material **TRGO-1-500-Ir**, los intentos de ajustar el espectro utilizando un entorno sin eliminar el Cl de la primera capa de coordinación del Ir, es decir, similar al del complejo [IrCl(cod){MeIm(CH₂)₃OH}] con una ruta Ir-Cl y cinco rutas Ir-C no tuvieron éxito ya que la intensidad del mencionado hombro resultó ser demasiado grande. Por lo tanto, se consideró un reemplazo parcial de Cl por O. Los refinamientos convergieron rápidamente, lo que indica que aproximadamente la mitad del Cl⁻ presente en la sal de imidazolio está coordinado al iridio mientras que la otra mitad permanece descoordinada debido a la interacción con O del grafeno oxidado en el material híbrido **TRGO-1-500-Ir**. El ajuste y los resultados refinados se muestran en la Tabla 2.9. Los resultados obtenidos para otras capas son similares a los observados en la muestra anterior, lo que indica una distribución similar de los ligandos cod e imidazol-2-ilideno alrededor de los átomos de Ir en ambos materiales híbridos. Una posible explicación de las diferencias estructurales en el entorno local del Ir implica considerar las diferencias estructurales entre las láminas de grafeno de los materiales precursores **TRGO-1-500** y **TRGO-2-500**. A pesar de que **TRGO-1-500** parece tener más grupos funcionales oxigenados (principalmente C-O) en las láminas de grafeno, éstos están distribuidos de manera más homogénea a

lo largo de los planos basales. Además, es posible que estos grupos estén más espaciados debido a la mayor superficie de las láminas de grafeno. Por el contrario, los grupos funcionales oxigenados en **TRGO-2-500**, aunque ligeramente menos abundantes, están mucho más próximos entre sí. Los átomos de iridio ocupan posiciones que proceden de la funcionalización de los grupos $-OH$, y por lo tanto, en **TRGO-2-500-Ir** estarán más cerca entre sí y de otros grupos funcionales oxigenados posiblemente favoreciendo la interacción Ir-O-grafeno y desplazando los ligandos cloruro de la esfera de coordinación de los centros de iridio (Figura 2.34).

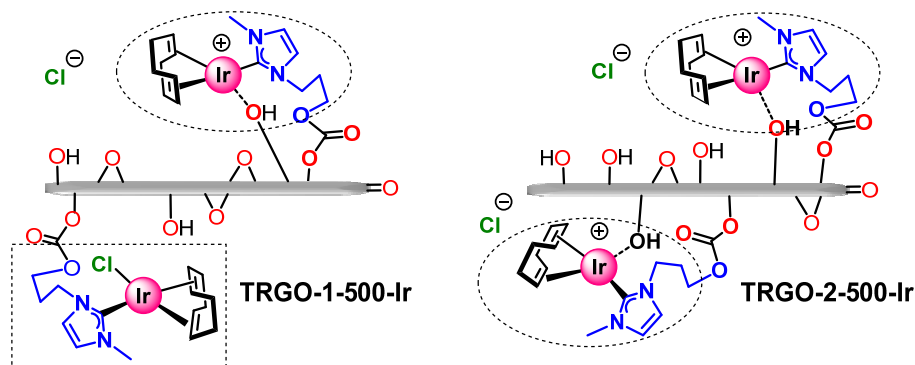


Figura 2.34. Estructura propuesta para: a) **TRGO-1-500-Ir** y b) **TRGO-2-500-Ir** (de acuerdo con el análisis EXAFS).

3B.2. Aplicación de los materiales híbridos en la oxidación electrocatalítica de agua.

Con objeto de estudiar la actividad catalítica de los materiales híbridos Iridio-NHC basados en grafeno, **TRGO-1-500-Ir** y **TRGO-2-500-Ir**, en la oxidación electroquímica de agua se utilizaron discos de grafito de 1 cm de diámetro modificados con los materiales híbridos como electrodos para realizar las mediciones electroquímicas. El análisis SEM de la superficie del electrodo **TRGO-1-500-Ir** (Figura 2.35.a) muestra la morfología heterogénea resultante de la superposición de láminas de grafeno arrugadas (Figura 2.35.a). El electrodo **TRGO-2-500-Ir** muestra una apariencia similar (ver Figura A2B.4, Anexo 2B). Los electrodos se montaron en una celda estándar de tres electrodos utilizando $Ag/AgCl/KCl-3.5\text{ M}$ como electrodo de referencia y una varilla de grafito como electrodo auxiliar. Los experimentos se realizaron utilizando una solución salina tampón de fosfato (PBS) a pH 7.0 como electrolito base. La evolución de oxígeno durante los experimentos de electrocatálisis se registró por cromatografía de gases, en ningún caso se detectó la formación de CO o CO_2 .

El comportamiento electrocatalítico de los electrodos **TRGO-1-500-Ir** y **TRGO-2-500-Ir** se evaluó mediante medidas de voltametría cíclica (Figura 2.35.b). Los voltamogramas cíclicos (CV) se registraron entre 0.00 y 1.40 V (frente a $Ag/AgCl/KCl-3.5\text{ M}$, es decir, a 0.20 V frente al electrodo normal de hidrógeno NHE) a pH ≈ 7.0 . La corriente generada se midió a 1.40 V, que corresponde a un sobrepotencial de 0.79 V sobre el potencial termodinámico de oxidación de agua (0.61 V frente a

Ag/AgCl/KCl-3.5 M a pH = 7). La densidad de corriente más alta se midió en el electrodo **TRGO-1-Ir**, $\sim 22 \text{ mA cm}^{-2}$, y es mayor que la medida en **TRGO-2-500-Ir**, $\sim 16 \text{ mA cm}^{-2}$ (datos correspondientes al segundo CV registrado). Se han medido, a efectos comparativos, las densidades de corriente de los electrodos derivados de los materiales **TRGO-1-500** y **TRGO-2-500** que son del orden de $3\text{-}4 \text{ mA cm}^{-2}$ en el primer CV registrado, siendo estos valores incluso más bajos en el segundo CV (ver Figura A2B.6, Anexo 2B).

Por otra parte, **TRGO-1-500-Ir** alcanza una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 a 1.15 V mientras que este valor se alcanza a 1.30 V con **TRGO-2-500-Ir**.^{124,175,184} Además, la pendiente de Tafel obtenida para **TRGO-1-500-Ir** (Figura 2.35.c) es mucho menor que la de **TRGO-2-500-Ir** ($185.5 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ vs $336.8 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$) lo que está de acuerdo con el mejor comportamiento cinético del primero. La cantidad de iridio en cada electrodo, calculada por ICP-MS, resultó ser ligeramente diferente (0.00188 y $0.00201 \text{ mmol/cm}^2$ en **TRGO-1-500-Ir** y **TRGO-2-500-Ir**, respectivamente). Las densidades de corriente medidas por mmol de Ir en cada electrodo destacan todavía más la eficiencia catalítica de **TRGO-1-500-Ir** con respecto a la de **TRGO-2-500-Ir** (Figura 2.35.d).

Con objeto de evaluar la estabilidad de los electrodos se llevaron a cabo experimentos de cronoamperometría (CA) en ambos electrodos (Figura 2.36) midiendo simultáneamente la evolución de oxígeno mediante cromatografía de gases (Figura 2.36, recuadro). En ambos casos se observó una tendencia similar. La corriente medida se estabilizó tras 150 s , tiempo a partir del cual sólo se observa una pequeña disminución de dicha corriente. Sin embargo, el valor de la corriente estabilizada medida en **TRGO-1-500-Ir** fue significativamente mayor. Ambas muestras muestran una tendencia similar pero la eficiencia catalítica de **TRGO-1-500-Ir**, aun siendo modesta, es ligeramente mayor que la de **TRGO-2-500-Ir**.

Una vez finalizados los experimentos, las disoluciones se investigaron por ICP-MS detectándose una pequeña cantidad de Ir, 0.05% en **TRGO-1-500-Ir** y 0.3% en **TRGO-2-500-Ir**, aunque solo se detectaron pequeñas diferencias en la superficie del electrodo después del lavado (ver Figura, A2B.5, Anexo 2B).

Los resultados obtenidos sugieren que pequeñas diferencias estructurales en el soporte grafénico pueden promover modificaciones en la esfera de coordinación del centro metálico del catalizador. Además, estos cambios pueden influenciar la actividad catalítica del compuesto organometálico soportado. Profundizando en este razonamiento, las capas de grafeno en las que los grupos funcionales oxigenados están más próximos entre sí (**TRGO-2-500**) facilitan, tras la unión covalente del compuesto organometálico de iridio a la superficie del óxido de grafeno, la ionización del ligando cloruro, de otro modo unido directamente al centro de iridio como sucede en algunos

centros de iridio en el material **TRGO-1-500-Ir** (Figura 2.34). Como consecuencia, la actividad electrocatalítica en oxidación de agua disminuye en **TRGO-2-500-Ir**. Por tanto, parece ser que la presencia del ligando cloruro en la esfera de coordinación del centro de iridio en los materiales híbridos resulta en una mayor eficiencia en la oxidación electrocatalítica de agua.

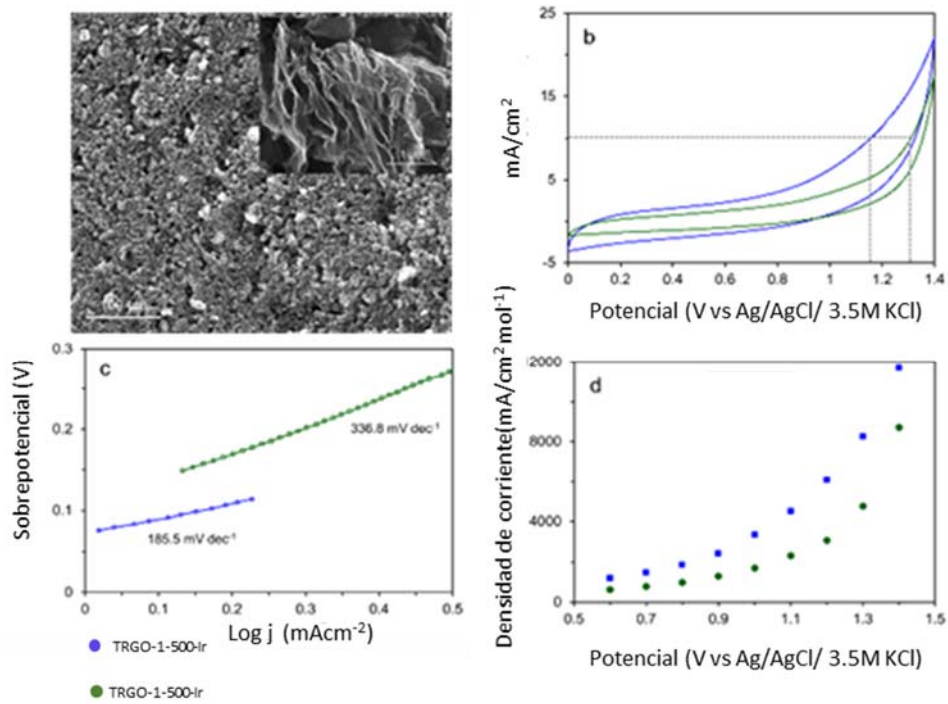


Figura 2.35. a) Imagen SEM del electrodo **TRGO-1-500-Ir**, b) CVs registrados en los electrodos **TRGO-1-500-Ir** y **TRGO-2-500-Ir** entre 0.00 y 1.40 V, c) Rectas de Tafel, y d) densidad de corriente calculada por mmol de Ir.

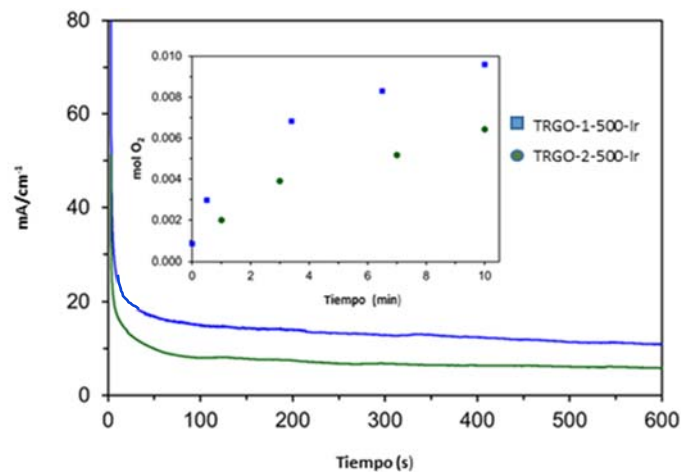


Figura 2.36. CAs registrados con los electrodos **TRGO-1-500-Ir** y **TRGO-2-500-Ir** a un potencial aplicado de 1.4 V. El recuadro muestra la evolución de oxígeno en función del tiempo determinada por cromatografía de gases durante las mediciones cronoamperométricas.

4.- Conclusiones

Este capítulo describe el estudio de la actividad catalítica de catalizadores híbridos de iridio, **Ir(I)-NHC@CNT**, basados en nanotubos de carbono con ligandos NHC funcionalizados con un grupo hidrosoluble (sulfonato) en la oxidación química y electroquímica de agua. Por otro lado, se ha estudiado la influencia de las propiedades estructurales de las láminas de grafeno utilizadas como soporte de compuestos Ir-NHC en materiales híbridos, **Ir(I)-NHC@TRGO**, en la oxidación electrocatalítica de agua.

Los materiales híbridos basados en complejos Ir(I)-NHC anclados a los nanotubos de carbono a través de grupos éster, **Ir(I)-NHC@CNT**, son catalizadores eficientes en la oxidación química y electroquímica de agua. El estudio ha revelado que tanto los catalizadores moleculares homogéneos como los heterogéneos que poseen un ligando NHC funcionalizado con un grupo sulfonato soluble en agua son mucho más activos que los catalizadores relacionados que tienen ligandos NHC con grupos no hidrosolubles, tanto en la oxidación electroquímica de agua como en la oxidación química utilizando CAN como oxidante de sacrificio.

A pesar de la menor actividad catalítica de los catalizadores híbridos con respecto a los sistemas homogéneos relacionados, la productividad de los catalizadores heterogéneos se ha mejorado por adición sucesiva de CAN o el reciclado del catalizador al menos tres veces. La disminución gradual de la actividad catalítica en los experimentos de reciclado podría atribuirse tanto a la degradación de los complejos moleculares de iridio anclados al material como a la reacción de hidrólisis del grupo éster que ancla el complejo Ir-NHC a la pared de los nanotubos de carbono. Por otra parte, cabe destacar que los materiales híbridos basados en nanotubos de carbono son mucho más eficientes que los homogéneos en la oxidación electroquímica de agua, con valores de TOF de hasta 22000 h^{-1} a 1.4 V para el catalizador híbrido funcionalizado con sulfonato.

La estructura local de los centros de iridio en los catalizadores híbridos **Ir(I)-NHC@CNT** ha sido determinada por espectroscopia EXAFS, antes y después de las reacciones de oxidación química y electroquímica de agua. La primera capa de coordinación alrededor del átomo de iridio es similar en ambos materiales antes de la catálisis, y se corresponde con cinco átomos de C y un átomo de O de la pared de los nanotubos de carbono como consecuencia de la ionización del ligando cloruro y la descoordinación del fragmento sulfonato, respectivamente. Las principales diferencias entre los materiales antes y después de la catálisis son dos. Por una parte, un aumento del desorden local en el material post-catálisis que revela un entorno más desordenado alrededor de los átomos de iridio y por otra, longitudes de enlace ligeramente más cortas. Este hecho podría deberse a un incremento en el estado de oxidación de los átomos de iridio que puede correlacionarse con los cambios observados en

los picos de los espectros XPS. Sin embargo, la espectroscopia EXAFS descarta la presencia significativa de nanopartículas IrO₂ en el material post-catálisis.

La actividad catalítica de los catalizadores híbridos **Ir(I)-NHC@CNT** basados en nanotubos de carbono con ligandos NHC funcionalizados con sulfonato en la oxidación química y electroquímica de agua es notable. Estos materiales, que poseen compuestos Ir-NHC unidos covalentemente a la pared de los nanotubos, no solo duplican los valores de TOF de los materiales homólogos menos polares que carecen de un resto sulfonato, sino que muestran una superior estabilidad electrocatalítica. Este hecho es muy relevante ya que puede proporcionar una guía para el desarrollo de nuevos catalizadores eficientes de oxidación de agua con actividad mejorada.

Los materiales híbridos basados en complejos Ir(I)NHC anclados a óxidos de grafeno producidos por *vía* química y reducidos térmicamente, **Ir(I)-NHC@TRGO**, a través de enlaces covalentes con grupos carbonato son electrocatalizadores activos en la oxidación de agua. La principal diferencia en la estructura local de los centros de iridio en ambos catalizadores híbridos, determinada por espectroscopia EXAFS antes de las reacciones de oxidación electroquímica de agua, se relaciona con la contribución de los caminos de dispersión Ir-Cl. En este sentido, los modelos estructurales que se ajustan a los espectros EXAFS indican que el catalizador híbrido basado en el grafeno producido a partir de un grafito con dominios pequeños de estructura gráfenica como material precursor no presenta enlaces Ir-Cl, mientras que el electrocatalizador basado en un grafeno que presenta mayores dominios Csp² y una distribución más homogénea de los grupos oxigenados, todavía conserva *ca.* el 50% de los enlaces Ir-Cl.

La correlación establecida entre la estructura local de los centros de iridio y las propiedades de las láminas de grafeno implica que los grupos funcionales oxigenados residuales de las láminas de grafeno parcialmente reducidas con menores dominios Csp² están más próximos entre sí y podrían inducir la ionización total del ligando cloruro coordinado al centro metálico. Por el contrario, cuando la distribución de los grupos funcionales oxigenados dentro de los planos basales de la lámina gráfenica es más homogénea y distanciada, el desplazamiento de los ligandos cloruro de la esfera de coordinación del iridio es sólo parcial.

Las propiedades estructurales de las láminas de grafeno desempeñan un papel crucial no solo en la estructura general de los compuestos de iridio soportados, sino también en su comportamiento electrocatalítico en la oxidación de agua. Así, se ha encontrado que el material híbrido que todavía posee ligandos cloruro coordinados a los centros de iridio es más activo por lo que el desplazamiento de los ligandos cloruro parece tener un impacto negativo en el comportamiento electrocatalítico en oxidación de agua.

4.- Bibliografía.

- (1) Owusu, P. A.; Asumadu-Sarkodie, S. A Review of Renewable Energy Sources, Sustainability Issues and Climate Change Mitigation. *Cogent Eng.* **2016**, *3*, 1167990–1168004.
- (2) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. *PNAS* **2006**, *103*, 15729–15735.
- (3) Fourcroy A. F. *Philosophie Chimique, Ou, Verites Fondamentales de La Chimie Moderne Disposees Dans Un Nouvel Ordre*. Chez Du Pont Imprimer-Libraire: Paris, **1792**.
- (4) Cook, T. R.; Dogutan, D. K.; Reece, S. Y.; Surendranath, Y.; Teets, T. S.; Nocera, D. G. Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6474–6502.
- (5) Barber, J. Photosynthetic Energy Conversion: Natural and Artificial. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 185–196.
- (6) Nocera, D. G. The Artificial Leaf. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 467–776.
- (7) Barber, J. Mn₄Ca Cluster of Photosynthetic Oxygen-Evolving Center: Structure, Function and Evolution. *Biochemistry* **2016**, *55*, 5901–590.
- (8) Evert, R. F.; Eichhorn, S. E. *Raven Biology of Plants*. 8th (ed.), Freeman W.H. (Ed), Palgrave MacMillan: New York, 2013.
- (9) Crabtree, G. W.; Dresselhaus, M. S. The Hydrogen Fuel Alternative. *MRS Bull.* **2008**, *33*, 421–428.
- (10) Zhang, B.; Sun, L. Artificial Photosynthesis: Opportunities and Challenges of Molecular Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2216–2264.
- (11) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd (ed.). John Wiley & Sons: New York, 2001.
- (12) Collings, T.; Critchley, C. *Artificial Photosynthesis: From Basic Biology to Industrial Application*. Wiley-VHC: New York, 2007.
- (13) Frischmann, P. D.; Mahata, K.; Würthner, F. Powering the Future of Molecular Artificial Photosynthesis with Light-Harvesting Metallosupramolecular Dye Assemblies. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1847–1870.
- (14) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. Solar Fuels via Artificial Photosynthesis. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1890–1898.
- (15) Romain, S.; Vigara, L.; Llobet, A. Oxygen–Oxygen Bond Formation Pathways Promoted by Ruthenium Complexes. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1944–1953.
- (16) Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Brennaman, M. K.; Hoertz, P. G.; Patrocinio, A. O. T.; Murakami Iha, N. Y; Templeton, J. L.; Meyer, T. Making Oxygen with Ruthenium Complexes. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1954–1965.
- (17) Bofill, R.; García-Antón, J.; Escriche, L.; Sala, X. Chemical, Electrochemical and Photochemical Molecular Water Oxidation Catalysts. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2014**, *152*, 71–81.
- (18) Parent, A. R.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. Comparison of Primary Oxidants for Water-Oxidation Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2247–2252.
- (19) Wadsworth, E.; Duke, F. R.; Goetz, C. A. Present Status of Cerium(IV)-Cerium(III) Potentials. *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 1824–1825.

- (20) a) Hetterscheid, D. G. H.; Reek, J. N. H. Periodate as an Oxidant for Catalytic Water Oxidation: Oxidation via Electron Transfer or O-Atom Transfer? *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 742–749. b) Parent, A. R.; Brewster, T. P.; De Wolf, W.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. Sodium Periodate as a Primary Oxidant for Water-Oxidation Catalysts. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6147–6152. c) Jansen, L. J. J.; Bljilevens, M. H. A. Electrochemical Oxidation of Iodate to Periodate. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3959–3964.
- (21) Robert, A.; Meunier, B. Magnesium Monoperoxophtalate: An Efficient Single Oxygen Atom Donor in DNA Cleavage Catalyzed by Metalloporphyrin. *New J. Chem.* **1988**, *12*, 885–896.
- (22) Fay, N.; Dempsey, E.; Kennedy, A.; McCormac, T. Synthesis and Electrochemical Characterisation of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_3[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *556*, 63–74.
- (23) Ikeda-Ohno, A.; Tsushima, S.; Hennig, C.; Yaita, T.; Bernhard, G. Dinuclear Complexes of Tetravalent Cerium in an Aqueous Perchloric Acid Solution. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7190–7192.
- (24) Bucci, A.; Menéndez Rodríguez, G.; Bellachioma, G.; Zuccaccia, C.; Poater, A.; Cavallo, L.; Macchioni, A. An Alternative Reaction Pathway for Iridium-Catalyzed Water Oxidation Driven by Cerium Ammonium Nitrate (CAN). *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4559–4563.
- (25) Gau, B. C.; Chen, H.; Zhang, Y.; Gross, M. L. Sulfate Radical Anion as a New Reagent for Fast Photochemical Oxidation of Proteins. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 7821–7827.
- (26) Bolletta, F.; Juris, A.; Maestri, M.; Sandrini, D. Efficiency of the Intersystem Crossing from the Lowest Spin-Allowed to the Lowest Spin-forbidden Excited State of Some Chromium(III) and Ruthenium(II) Complexes. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2499–2503.
- (27) Abe, R. Recent Progress on Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting Under Visible Light Irradiation. *J. Photochem. Photobiol.* **2010**, *11*, 179–209.
- (28) Francàs, L.; Matheu, R.; Pastor, E.; Reynal, A.; Berardi, S.; Sala, X.; Llobet, A.; Durrant, R. J. Kinetic Analysis of an Efficient Molecular Light-Driven Water Oxidation System. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5142–5150.
- (29) Sherman, B. D.; Xie, Y.; Sheridan, M. V.; Wang, D.; Shaffer, D. W.; Meyer, T. J.; Concepcion, J. J. Light-Driven Water Splitting by a Covalently Linked Ruthenium-Based Chromophore–Catalyst Assembly. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 124–128.
- (30) Sherman, B. D.; Ashford, D. L.; Lapedes, A. M.; Sheridan, M. V.; Wee, K.-R.; Meyer, T. J. Light-Driven Water Splitting with a Molecular Electroassembly-Based Core/Shell Photoanode. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3213–3217.
- (31) Volpe, A.; Natali, M.; Graiff, C.; Sartorel, A.; Tubaro, C.; Bonchio, M. Novel Iridium Complexes with N-heterocyclic dicarbene Ligands in Light-Driven Water Oxidation Catalysis: Photon Management, Ligand Effect and Catalyst Evolution. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 2696–2705.
- (32) Petronilho, A.; Rahman, M.; Woods, J. A.; Al-Sayyed, H.; Muller-Bunz, H.; Don MacElroy, J. M.; Bernhard, S.; Albrecht, M. Photolytic Water Oxidation Catalyzed by a Molecular Carbene Iridium complex. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13074–13080.
- (33) Kudo, A.; Miseki, Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–278.
- (34) Ager, J. W.; Shaner, M. R.; Walczak, K. A.; Sharp, I. D.; Ardo, S. Experimental Demonstrations of Spontaneous, Solar-driven Photoelectrochemical Water Splitting. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2811–2824.
- (35) Ding, X.; Zhang, L.; Wang, Y.; Liu, A.; Gao, Y. Design of Photoanode-based Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells Assembling with Transition Metal Complexes for Visible Light-Induced Water Splitting. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *357*, 130–143.

- (36) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- (37) Ashford, D. L.; Gish, M. K.; Vannucci, A. K.; Brennaman, M. K.; Templeton, J. L.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J. Molecular Chromophore–Catalyst Assemblies for Solar Fuel Applications. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 13006–13049.
- (38) Seo, J.; Nishiyama, H.; Yamada T.; Domen, K. Visible-Light-Responsive Photoanodes for Highly Active, Stable Water Oxidation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8396–8415.
- (39) Sivula, K.; Formal, F. Le; Gratzel, M. Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes. *ChemSusChem*, **2011**, *4*, 432–449.
- (40) Kalanur, S. S.; Duy, L. T.; Seo, H. Recent Progress in Photoelectrochemical Water Splitting Activity of WO₃ Photoanodes. *Top. Catal.* **2018**, *61*, 1043–1076.
- (41) Park, Y.; McDonald, K. J.; Choi, K. S. Progress in Bismuth Vanadate Photoanodes for Use in Solar Water Oxidation. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2321–2337.
- (42) Gibson, E. A. Dye-Sensitized Photocathodes for H₂ Evolution. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 6194–6209.
- (43) Wang, M.; Yang, Y.; Shen, J.; Jiang J.; Sun, L. Visible-Light-Absorbing Semiconductor/molecular Catalyst Hybrid Photoelectrodes for H₂ or O₂ Evolution: Recent Advances and Challenges. *Sustain. Energy Fuels* **2017**, *1*, 1641–1663.
- (44) Nann, T.; Ibrahim, S. K.; Woi, P. M.; Xu, S.; Ziegler, J.; Pickett, C. J. Water Splitting by Visible Light: A Nanophotocathode for Hydrogen Production. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1574–1577.
- (45) Wick, R.; Tilley, S. D. Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion with Cu₂O. *J. Phys. Chem. C.* **2015**, *119*, 26243–26257.
- (46) Modestino, M. A.; Walczak, K. A.; Berger, A.; Evans, C. M.; Haussener, S.; Koval, C.; Newman, J. S.; Ager Ab, J. W.; Segalman, R. A. Robust Production of Purified H₂ in a Stable, Self-Regulating, and Continuously Operating Solar Fuel Generator. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 279.
- (47) Zhang, B.; Sun, L. Artificial Photosynthesis: Opportunities and Challenges of Molecular Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2216–2264.
- (48) Zhang, B.; Daniel, Q.; Cheng, M.; Fan, L.; Sun, L. Temperature Dependence of Electrocatalytic Water Oxidation: a Triple Device Model with a Photothermal Collector and Photovoltaic Cell Coupled to an Electrolyzer. *Faraday Discuss.* **2017**, *198*, 169–179.
- (49) Yamamoto, M.; Tanaka, K. Artificial Molecular Photosynthetic Systems: Towards Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation. *ChemPlusChem.* **2016**, *81*, 1028–1044.
- (50) Evans, R. C.; Douglas, P.; Burrows, H. D. *Applied Photochemistry*. Springer: Netherlands, 2014.
- (51) Faulkner, L. L.; Bard, A. J. *Electrochemical Methods and Applications*. Wiley: New York, 2001.
- (52) Sherman, B. D.; Ashford, D. L.; Lapidus, A. M.; Sheridan, M. V.; Wee, K.-R.; Meyer, T. J. Light-Driven Water Splitting with a Molecular Electroassembly-Based Core/Shell Photoanode. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3213–3217.
- (53) Yamamoto, M.; Wang, L.; Li, F.; Fukushima, T.; Tanaka, K.; Sun, L. H. Imahori, Visible Light-Driven Water Oxidation Using a Covalently-linked Molecular Catalyst–sensitizer Dyad Assembled on A TiO₂ Electrode. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1430–1439.
- (54) Coehn, A.; Gläser, M. Studien über die Bildung von Metalloxyden I. Über das anodische Verhalten von Kobalt- und Nickel-Lösungen. *Anorg. Chem.* **1902**, *33*, 9–24.

- (55) Matsumoto, Y.; Sato, E. Electrocatalytic Properties of Transition Metal Oxides for Oxygen Evolution Reaction. *Mater. Chem. Phys.* **1986**, *14*, 397–426.
- (56) McCrory, C. C.; Jung, S.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F. Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16977–16987.
- (57) Song, F.; Bai, L.; Moysiadou, A.; Lee, S.; Hu, C.; Liardet, L.; Hu, X. Transition Metal Oxides as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solutions: An Application-Inspired Renaissance. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7748–7759.
- (58) McCrory, C. C.; Jung, S.; Ferrer, I. M.; Chatman, S. M.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F. Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4347–4357.
- (59) Feng, X.; Jiang, K.; Fan, S.; Kanan, M. W. Grain-Boundary-Dependent CO₂ Electroreduction Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4606–4609.
- (60) McCleverty, J. A.; Meyer, T. J. *Comprehensive Coordination Chemistry II*. 2nd (ed.). Vol. 1, Elsevier: Amsterdam, 2003.
- (61) Meyer, T. J.; Huynh, M. H. V. The Remarkable Reactivity of High Oxidation State Ruthenium and Osmium Polypyridyl Complexes. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8140–8160.
- (62) Jurss, J. W.; Concepcion, J. C.; Norris, M. R.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. Surface Catalysis of Water Oxidation by the Blue Ruthenium Dimer. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3980–3982.
- (63) Sens, C.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. A New Ru Complex Capable of Catalytically Oxidizing Water to Molecular Dioxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *25*, 7798–7799.
- (64) Zong, R.; Thummel, R. P. A New Family of Ru Complexes for Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12802–12803.
- (65) Tseng, H. W.; Zong, R.; Muckerman, J. T.; Thummel, R. Mononuclear Ruthenium(II) Complexes That Catalyze Water Oxidation. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11763–11773.
- (66) a) Tong, L.; Wang, Y.; Duan, L.; Xu, Y.; Cheng, X.; Fischer, A.; Ahlquist, M. r. S.; Sun, L. Water Oxidation Catalysis: Influence of Anionic Ligands upon the Redox Properties and Catalytic Performance of Mononuclear Ruthenium Complexes. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3388–3398. b) Duan, L.; Fischer, A.; Xu, Y.; Sun, L. Isolated Seven-Coordinate Ru(IV) Dimer Complex with [HOHOH]⁻ Bridging Ligand as an Intermediate for Catalytic Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10397–10406. c) Matheu, R.; Ertem, M. Z.; Benet-Buchholz, J.; Coronado, E.; Batista, V. S.; Sala, X.; Llobet, A. Intramolecular Proton Transfer Boosts Water Oxidation Catalyzed by a Ru Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10786–10881.
- (67) a) Matheu, R.; Neudeck, S.; Meyer, F.; Sala, X.; Llobet, A. Foot of the Wave Analysis for Mechanistic Elucidation and Benchmarking Applications in Molecular Water Oxidation Catalysis. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 3361–3369. b) La metodología FOWA se basa en el análisis de los primeros puntos de la catálisis en donde la respuesta catalítica no se ve perturbada por fenómenos paralelos que suelen impedir la extracción de la información cinética y se utiliza como herramienta para esclarecer los mecanismos de reacción de catalizadores de oxidación de agua moleculares (WOC), en particular con respecto a la etapa limitante de la velocidad de la reacción, la formación del enlace O-O.
- (68) McDaniel, N. D.; Coughlin, F. J.; Tinker, L. L.; Bernhard, S. Cyclometalated Iridium(III) Aquo Complexes: Efficient and Tunable Catalysts for the Homogeneous Oxidation of Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 210–217.

- (69) Blakemore, J. D.; Schley, N. D.; Balcells, D.; Hull, J. F.; Olack, G. W.; Incarvito, C. D.; Eisenstein, O.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H. Half-sandwich Iridium Complexes for Homogeneous Water-Oxidation Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16017–16029.
- (70) a) Volpe, A.; Sartorel, A.; Tubaro, C.; Meneghini, L.; Di Valentin, M.; Graiff, C.; Bonchio, M. N-Heterocyclic Dicarbene Iridium(III) Catalysts Enabling Water Oxidation under Visible Light Irradiation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 665–675. b) Brewster, T. P.; Blakemore, J. D.; Schley, N. D.; Incarvito, C. D.; Hazari, N.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H. An Iridium(IV) Species, $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{NHC})\text{Cl}]^+$, Related to a Water-Oxidation Catalyst. *Organometallics* **2011**, *30*, 965–973.
- (71) Puerta-Oteo, R.; Jiménez-Rupérez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J. Molecular Water Oxidation Catalysis by Zwitterionic Carboxylate Bridge-Functionalized bis-NHC Iridium Complexes. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 1437–1450.
- (72) Lalrempuia, R.; McDaniel, N. D.; Müller-Bunz, H.; Bernhard, S.; Albrecht, M. Water Oxidation Catalyzed by Strong Carbene-Type Donor-Ligand Complexes of Iridium. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *47*, 9765–9768.
- (73) Grotjahn, D. B.; Brown, D. B.; Martin, J. K.; Marelius, D. C.; Abadjian, M. C.; Tran, H. N.; Kalyuzhny, G.; Vecchio, K. S.; Specht, Z. G.; Cortes-Llamas, S. A.; Miranda-Soto, V.; Van Niekerk, C.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L. Evolution of Iridium-Based Molecular Catalysts during Water Oxidation with Ceric Ammonium Nitrate. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19024–19027.
- (74) Dau, H.; Limberg, C.; Reier, T.; Risch, M.; Roggan, S.; Strasser, P. The Mechanism of Water Oxidation: From Electrolysis via Homogeneous to Biological Catalysis. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724–761.
- (75) Menendez-Rodriguez, G.; Gatto, G.; Zuccaccia, C.; Macchioni, A. Benchmarking Water Oxidation Catalysts Based on Iridium Complexes: Clues and Doubts on the Nature of Active Species. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4503–4509.
- (76) Hintermair, U.; Hashmi, S. M.; Elimelech, M.; Crabtree, R. H. Particle Formation during Oxidation Catalysis with Cp^* Iridium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 23, 9785–9795.
- (77) a) Zhang, L.; Mathew, S.; Hessels, J.; Joost, N.; Reek, H.; Fengshou, Yu. Homogeneous Catalysts Based on First-Row Transition Metals for Electrochemical Water Oxidation. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 1–18. b) Wang, N.; Haoquan, Z.; Zhang, Wei; Cao, R. Mononuclear First-Row Transition-Metal Complexes as Molecular Catalysts for Water Oxidation. *Chinese J. Catal.* **2018**, *39*, 228–244.
- (78) a) Najafpour, M. M.; Renger, G.; Holynska, M.; Moghaddam, A. N.; Aro, E.-M.; Carpentier, R.; Nishihara, H.; Eaton-Rye, J. J.; Shen, J. -R.; Allakhverdiev, S. I. Manganese Compounds as Water-Oxidizing Catalysts: From the Natural Water-Oxidizing Complex to Nanosized Manganese Oxide Structures. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2886–2936.; b) Raucci, U.; Ciofini, I.; Adamo, C.; Rega, N. Unveiling the Reactivity of a Synthetic Mimic of the Oxygen Evolving Complex. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 5015–5021.
- (79) Seidler-Egdal, R. K.; Nielsen, A.; Bond, A. D.; Bjerrum, M. J.; McKenzie, C. J. High Turnover Catalysis of Water Oxidation by Mn(II) Complexes of Monoanionic Pentadentate Ligands. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3849–3858.
- (80) Fillol, J. L.; Codolà, Z.; Garcia-Bosch, I.; Gómez, L.; Pla, J. J.; Costas, M. Efficient Water Oxidation Catalysts Based on Readily Available Iron Coordination Complexes. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 807–813.
- (81) Wickramasinghe, L. D.; Zhou, R.; Zong, R.; Vo, P.; Gagnon, K. J.; Thummel, R. P. Iron Complexes of Square Planar Tetradentate Polypyridyl-type Ligands as Catalysts for Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13260–13263.

- (82) Liu, T.; Zhang, B.; Sun, L. Iron-Based Molecular Water Oxidation Catalysts: Abundant, Cheap, and Promising. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 31–43.
- (83) Liu, C.; Colón, B. C.; Ziesack, M.; Silver, P. A.; Nocera, D. G. Water Splitting-Biosynthetic System with CO₂ Reduction Efficiencies Exceeding Photosynthesis. *Science* **2016**, *352*, 1210–1213.
- (84) Du, Hao-Yi; Chen, Si; Su, X.; Lei, J.; Zhang, M. Redox-Active Ligand Assisted Multielectron Catalysis: A Case of Co^{III} Complex as Water Oxidation Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1557–1565.
- (85) Wang, L.; Duan, L.; Ambre, R. B.; Daniel, Q.; Chen, H.; Sun, J.; Das, B.; Thapper, A.; Uhlig, J.; Dinér, P.; Sun, L. A nickel (II) PY5 Complex as an Electrocatalyst for Water Oxidation. *J. Catal.* **2016**, *335*, 72–78.
- (86) a) Barnett, S. M.; Goldberg, K. I.; Mayer, J. M. A Soluble Copper–Bipyridine Water-Oxidation Electrocatalyst. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 498–502. b) Lee, H.; Wu, X.; Sun, L. Copper-based Homogeneous and Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Oxidation. *Nanoscale* **2020**, *12*, 4187–4218.
- (87) Zahran, Z. N.; Tsubonouchi, Y.; Mohamed, E. A.; Masayuki, Y. Recent Progress in Development of Molecular Catalyst-Based Anodes for Water Oxidation Toward Artificial Photosynthesis. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 1775–1793.
- (88) Sala, X.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Escriche, L.; Llobet, A. Molecular Catalysts That Oxidize Water to Dioxygen. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2842–2852.
- (89) a) Tse, C.; Liu, Y.; Chow, T. W.; Ma, C.; Wing-Ping Yip, W.; Chang, X.; Low, K.; J.; Chi-Ming Che, C. cis-Oxoruthenium Complexes Supported by Chiral Tetradentate Amine (N₄) Ligands for Hydrocarbon Oxidations. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2803–2816. b) Wasylenko, D. J.; Ganesamoorthy, C.; Henderson, M. A.; Koivisto, B. D.; Osthoff, H. D.; Berlinguette, C. P. Electronic Modification of the [Ru^(III)(tpy)(bpy)(OH₂)]²⁺ Scaffold: Effects on Catalytic Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16094–16500. c) Ono, T.; Qu, S.; Gimbert-Suriñach, C.; Johnson, M. A.; Marell, D. J.; Benet-Buchholz, J.; Cramer, C. J.; Llobet, A. Hydrogenative Carbon Dioxide Reduction Catalyzed by Mononuclear Ruthenium Polypyridyl Complexes: Discerning between Electronic and Steric Effects. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5932–5940.
- (90) Liu, F.; Cardolaccia, T.; Hornstein, B. J.; Schoonover, J. R.; Meyer, T. J. Electrochemical Oxidation of Water by an Adsorbed μ -Oxo-Bridged Ru Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2446–2447.
- (91) Vigara, L.; Ertem, M. Z.; Planas, N.; Bozoglian, F.; Leidel, N.; Dau, H.; Haumann, M.; Gagliardi, L.; Cramer, C. J.; Llobet, A. Experimental and Quantum Chemical Characterization of the Water Oxidation Cycle Catalysed by [Ru^{II}(damp)(bpy)(H₂O)]²⁺. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2576–2586.
- (92) Sala, X.; Maji, S.; Bofill, R.; García-Antón, J.; Escriche, L.; Llobet, A. Molecular Water Oxidation Mechanisms Followed by Transition Metals: State of the Art. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 504–516.
- (93) Shaffer, D. W.; Xie, Y.; Concepcion, J. J. O–O Bond Formation in Ruthenium-Catalyzed Water Oxidation: Single-Site Nucleophilic Attack vs. O–O Radical Coupling. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 6170–6193.
- (94) Gao, Y.; Akermark, T.; Liu, J.; Sun, L.; Akermark, B. Nucleophilic Attack of Hydroxide on a Mn^V Oxo Complex: A Model of the O–O Bond Formation in the Oxygen Evolving Complex of Photosystem II. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8726–8727.

- (95) Cao, R.; Lai, W.; Du, P. Catalytic Water Oxidation at Single Metal Sites. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8134–8157.
- (96) Savini, A.; Belanzoni, P.; Bellachioma, G.; Zuccaccia, C.; Zuccaccia, D.; Macchioni, A. Activity and Degradation Pathways of Pentamethyl-Cyclopentadienyl-Iridium Catalysts for Water Oxidation. *Green Chem.* **2011**, *13*, 3360–3374.
- (97) Romain, S.; Bozoglian, F.; Sala, X.; Llobet, A. Oxygen–Oxygen Bond Formation by the Ru-Hbpp Water Oxidation Catalyst Occurs Solely via an Intramolecular Reaction Pathway. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2768–2769.
- (98) Maji, S.; Vigara, L.; Cottone, F.; Bozoglian, F.; Benet-Buchholz, J.; Llobet, A. Ligand Geometry Directs O=O Bond-Formation Pathway in Ruthenium-Based Water Oxidation Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5967–5970.
- (99) Hettler, D. G. H.; Reek, J. N. H. Me₂-NHC Based Robust Ir Catalyst for Efficient Water Oxidation. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2712–2714.
- (100) Hintermair, U.; Sheehan, S. W.; Parent, A. R.; Ess, D. H.; Richens, D. T.; Vaccaro, P. H.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H. Precursor Transformation during Molecular Oxidation Catalysis with Organometallic Iridium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10837–10851.
- (101) a) Muckerman, J. T.; Kowalczyk, M.; Badiei, Y. M.; Polyansky, D. E.; Concepcion, J. J.; Zong, R.; Thummel, R. P.; Fujita, E. New Water Oxidation Chemistry of a Seven-Coordinate Ruthenium Complex with a Tetradentate Polypyridyl Ligand. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6904–6913. b) Matheu, R.; Ertem, M. Z.; Gimbert-Surinach, C.; Benet-Buchholz, J.; Sala, X.; Llobet, A. Hydrogen Bonding Rescues Overpotential in Seven-Coordinated Ru Water Oxidation Catalysts. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6525–6532.
- (102) Long, D. L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736–1758.
- (103) Sartorel, A.; Carraro, M.; Scorrano, G.; De Zorzi, R.; Geremia, S.; McDaniel, N. D.; Bernhard, S.; Bonchio, M. Polyoxometalate Embedding of a Tetraruthenium(IV)-Oxo-Core by Template-Directed Metalation of [γ-SiW₁₀O₃₆]⁸⁻: A Totally Inorganic Oxygen-Evolving Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5006–5007.
- (104) Lv, H.; Geletii, Y. V.; Zhao, C.; Vickers, J. W.; Zhu, G.; Luo, Z.; Song, J.; Lian, T.; Musaev, D. G.; Hill, C. L. Polyoxometalate Water Oxidation Catalysts and the Production of Green Fuel. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7572–7589.
- (105) Llobet, A. *Molecular Water Oxidation Catalysis: A Key Topic for New Sustainable Energy Conversion Schemes*. Wiley: Chichester, UK, 2014.
- (106) Francàs, L.; Bofill, R.; García-Antón, J.; Escriche, L.; Sala, X.; Llobet, A. *Ru-Based Water Oxidation Catalysts*. In *Molecular Water Oxidation Catalysis: A Key Topic for New Sustainable Energy Conversion Schemes*. Llobet A. (Eds.). Wiley: Chichester, UK, 2014.
- (107) Yin, Q.; Tan, J. M.; Besson, C.; Geletii, Y. V.; Musaev, D. G.; Kuznetsov, A. E.; Luo, Z.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. A Fast Soluble Carbon-Free Molecular Water Oxidation Catalyst Based on Abundant Metals. *Science* **2010**, *328*, 342–345.
- (108) Huang, Z.; Luo, Z.; Geletii, Y. V.; Vickers, J. W.; Yin, Q.; Wu, D.; Hou, Y.; Ding, Y.; Song, J.; Musaev, D. G.; Hill, C. L.; Lian, T. Efficient Light-Driven Carbon-Free Cobalt-Based Molecular Catalyst for Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2068–2071.

- (109) Natali, M.; Berardi, S.; Sartorel, A.; Bonchio, M.; Campagna, S.; Scandola, F. Is $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ a Genuine Molecular Catalyst in Photochemical Water Oxidation? Answers from Time-Resolved Hole Scavenging Experiments. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8808–8810.
- (110) Dogutan, D. K.; McGuire, R. Jr.; Nocera D. G., Electrocatalytic Water Oxidation by Cobalt(III) Hangman β -Octafluoro Corroles. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9178–9180.
- (111) Zhang, B.; Li, F.; Yu, F.; Wang, X.; Zhou, X.; Li, H.; Jiang Y.; Sun, L. Electrochemical and Photoelectrochemical Water Oxidation by Supported Cobalt–Oxo Cubanes. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 804–809.
- (112) Wang, Y.; Li, F.; Zhou, X.; Yu, F.; Du, J.; Bai, L.; Sun, L. Highly Efficient Photoelectrochemical Water Splitting with an Immobilized Molecular Co_4O_4 Cubane Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6911–6915.
- (113) Ashford, D. L.; Gish, M. K.; Vannucci, A. K.; Brennaman, M. K.; Templeton, J. L.; Papanikolas, J. M. Meyer, T. J. Molecular Chromophore–Catalyst Assemblies for Solar Fuel Applications. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 13006–13049.
- (114) Meyer, T. J.; Sheridan, M. V.; Sherman, B. D. Mechanisms of Molecular Water Oxidation in Solution and on Oxide Surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 6148–6169.
- (115) Szpakolski, K.; Latham, K.; Rix, C.; Rani, R. A.; Kalantar-zadeh, K. Silane: A New Linker for Chromophores in Dye-sensitised Solar Cells. *Polyhedron* **2013**, *52*, 719–732.
- (116) Sheehan, S. W.; Thomsen, J. M.; Hintermair, U.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; Schmuttenmaer, C. A. A Molecular Catalyst for Water Oxidation That Binds to Metal Oxide Surfaces. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6469–6479.
- (117) Domestici, C.; Tensi, L.; Zaccaria, F.; Kissimina, N.; Valentini, M.; D'Amato, R.; Costantino, F.; Zuccaccia, C.; Macchioni, A. Science Bulletin Molecular and Heterogenized Dinuclear Ir-Cp* Water Oxidation Catalysts Bearing EDTA or EDTMP as Bridging and Anchoring Ligands. *Sci. Bull.* **2020**, *65*, 1614–1625.
- (118) Lydon, B. R.; Germann, A.; Yang, J. Y. Chemical Modification of Gold Electrodes via Non-Covalent Interactions. *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 836–841.
- (119) Mukherjee, S.; Mukherjee, A.; Bhagi-Damodaran, A.; Mukherjee, M.; Lu, Y.; Dey, A. A Biosynthetic Model of Cytochrome C Oxidase as an Electrocatalyst for Oxygen Reduction. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8467–8476.
- (120) Meldal, M.; Tornøe, C. W. Cu-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952–3015.
- (121) Das, A. K.; Engelhard, M. H.; Lense, S.; Roberts, J. A.; Bullock, R. M. Covalent Attachment of Diphosphine Ligands to Glassy Carbon Electrodes via Cu-Catalyzed Alkyne-Azide Cycloaddition. Metallation with Ni(II). *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12225–12233.
- (122) Alonso-Lomillo, M. A.; Rüdiger, O.; Maroto-Valiente, A.; Velez, M.; Rodríguez-Ramos, I.; Muñoz, F. J.; Fernández, V. M.; De Lacey, A. L. Hydrogenase-Coated Carbon Nanotubes for Efficient H_2 Oxidation. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1603–1608.
- (123) Andreiadis, E. S.; Jacques, P. A.; Tran, P. D.; Leyris, A.; Chavarot-Kerlidou, M.; Jusselme, B.; Matheron, M.; Pecaut, J.; Palacin, S.; Fontecave, M.; Artero, V. Molecular Engineering of a Cobalt-based Electrocatalytic Nanomaterial for H_2 Evolution under Fully Aqueous Conditions. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 48–53.
- (124) deKrafft, K. E.; Wang, C.; Xie, Z.; Su, X.; Hinds, B. J.; Lin, W. Electrochemical Water Oxidation with Carbon-Grafted Iridium Complexes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 608–613.

- (125) Tavakkoli, M.; Nosek, M.; Sainio, J.; Davodi, F.; Kallio, T.; Joensuu, P. M.; Laasonen, K. Functionalized Carbon Nanotubes with Ni(II) Bipyridine Complexes as Efficient Catalysts for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8033–8041.
- (126) Zhou, X.; Zhang, T.; Abney, C. W.; Li, Z.; Lin, W. Graphene-Immobilized Monomeric Bipyridine- M^{x+} ($M^{x+} = Fe^{3+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , or Cu^{2+}) Complexes for Electrocatalytic Water Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 18475–18479.
- (127) Li, F.; Zhang, B.; Li, X.; Jiang, Y.; Chen, L.; Li, Y.; Sun, L. Noncovalent Immobilization of Molecular Electrocatalysts for Chemical Synthesis: Efficient Electrochemical Alcohol Oxidation with a Pyrene–TEMPO Conjugate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12276–12279.
- (128) Neel, A. J.; Hilton, M. J.; Sigman, M. S.; Toste, F. D. Exploiting Non-covalent π Interactions for Catalyst Design. *Nature* **2017**, *543*, 637–646.
- (129) Hoque, M. A.; Gil-Sepulcre, M.; de Aguirre, A.; Elemans, J. A. A. W.; Moonshiram, D.; Matheu, Roc.; Shi, Y.; Benet-Buchholz, J.; Sala, X.; Malfois, M.; Solano, E.; Lim, J.; Garzón-Manjón, A.; Scheu, C.; Lanza, M.; Maseras, F.; Gimbert-Suriñach, C.; Llobet, A. Water Oxidation Electrocatalysis using Ruthenium Coordination Oligomers Adsorbed on Multiwalled Carbon Nanotubes. *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 1060–1066.
- (130) Li, F.; Fan, K.; Wang, L.; Daniel, Q.; Duan, L.; Sun, L. Immobilizing Ru(bda) Catalyst on a Photoanode via Electrochemical Polymerization for Light-Driven Water Splitting. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3786–3790.
- (131) Pati, P. B.; Zhang, L.; Philippe, B.; Fernández-Terán, R.; Ahmadi, S.; Tian, L.; Rensmo, H.; Hammarström, L.; H. Tian, Insights into the Mechanism of a Covalently Linked Organic Dye–Cobaloxime Catalyst System for Dye-Sensitized Solar Fuel Devices. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 2480–2495.
- (132) Wang, L.; Fan, K.; Chen, H.; Daniel, Q.; Philippe, B.; Rensmo, H.; Sun, L. Towards Efficient and Robust Anodes for Water Splitting: Immobilization of Ru Catalysts on Carbon Electrode and Hematite by in Situ Polymerization. *Catal. Today* **2017**, *290*, 73–77.
- (133) Yuan, S.; Feng, L.; Wang, K.; Pang, J.; Bosch, M.; Lollar, C.; Sun, Y.; Qin, J.; Yang, X.; Zhang, P.; Wang, Q.; Zou, L.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Fang, Y.; Zhou, H. Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704303.
- (134) Zhu, B.; Zou, R.; Xu, Q. Metal–Organic Framework Based Catalysts for Hydrogen Evolution. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1801193–1801226.
- (135) Lin, C. Y.; Zhang, D.; Zhao, Z.; Xia, Z. Covalent Organic Framework Electrocatalysts for Clean Energy Conversion. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1703646–1703662.
- (136) Lohse, M. S.; Bein, T. Covalent Organic Frameworks: Structures, Synthesis, and Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705553–1705324.
- (137) Lin, S.; Diercks, C. S.; Zhang, Y. B.; Kornienko, N.; Nichols, E. M.; Zhao, Y.; Paris, A. R.; Kim, D.; Yang, P.; Yaghi, O. M.; Chang, C. J. Covalent Organic Frameworks Comprising Cobalt Porphyrins For Catalytic CO_2 Reduction in Water. *Science* **2015**, *349*, 1208–1213.
- (138) Wang, M.; Liu, J.; Guo, C.; Gao, X.; Gong, C.; Wang, Y.; Liu, B.; Li, X.; Gurzadyan, G. G.; Sun, L. Metal–Organic Frameworks (ZIF-67) as Efficient Cocatalysts for Photocatalytic Reduction of CO_2 : the Role of the Morphology Effect. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 4768–4775.
- (139) Johnson, B. A.; Bhunia, A.; Ott, S. Electrocatalytic Water Oxidation by a Molecular Catalyst Incorporated Into a Metal–organic Framework thin Film. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1382–1388.

- (140) Lin, S.; Pineda-Galvan, Y.; Maza, W. A.; Epley, C. C.; Zhu, J.; Kessinger, M. C.; Pushkar, Y.; Morris, A. J. Electrochemical Water Oxidation by a Catalyst-Modified Metal-Organic Framework Thin Film. *ChemSusChem*. **2017**, *10*, 514–522.
- (141) Li, N.; Xu, J.; Feng, R.; Hu T. L.; Bu, X. H. Governing Metal–Organic Frameworks Towards High Stability. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8501–8513.
- (142) Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Blasco, J.; Cuartero, V.; Menendez, R. Enhancing the Hydrogen Transfer Catalytic Activity of Hybrid Carbon Nanotube-Based NHC-Iridium Catalysts by Increasing the Oxidation Degree of the Nanosupport. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5504–5514.
- (143) Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Jimenez, M. V.; Fernández-Tornos, J.; Perez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Menéndez, R. Enhanced Hydrogen-Transfer Catalytic Activity of Iridium N-Heterocyclic Carbenes by Covalent Attachment on Carbon Nanotubes. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1307–1317.
- (144) Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Jiménez, M.V.; Fernández-Tornos, J.; Pérez-Torrente, J.J.; Blasco, J.; Subías, G.; Cuartero, V.; Oro, L.A.; Menéndez, R. Effect of Structural Differences of Carbon Nanotubes and Graphene based Iridium-NHC Materials on the Hydrogen Transfer Catalytic Activity. *Carbon* **2016**, *96*, 66–74.
- (145) Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Jiménez, M. V.; Fernández-Tornos, J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Menéndez, R. Graphene–NHC–iridium Hybrid Catalysts Built through–OH Covalent Linkage. *Carbon* **2015**, *83*, 21–31.
- (146) Aviles, F.; Cauich-Rodríguez, J. V.; Moo-Tah, L.; May-Pat, A.; Vargas-Coronado, R. Evaluation of Mild Acid Oxidation Treatments for MWCNT Functionalization. *Carbon* **2009**, *47*, 2970–2975.
- (147) Solvent Suppression using TopSpin 3.x. <https://www.bruker.com/products/mr/nmr/nmr-software/nmr-software/topspin>.
- (148) Chiang, Y. C.; Lin, W. H.; Chang, Y. C. The Influence of Treatment Duration on Multi-Walled Carbon Nanotubes Functionalized by H₂SO₄/HNO₃ Oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2401–2410.
- (149) Kannan, A. G.; Zhao, J.; Jo, S. G.; Kang, Y. S.; Kim, D. Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene Counter Electrodes with Synergistically Enhanced Performance for Dyesensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A*. **2014**, *2*, 12232–12239.
- (150) Park, M. J.; Lee, J. K.; Lee, B. S.; Lee, Y. W.; Choi, I. S.; Lee, S. Covalent Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes with Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effect of Anions on Solubility. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1546–1551.
- (151) Baskaran, D.; Mays, J. W.; Bratcher, M. S. Polymer-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes through Surface-Initiated Polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2138–2142.
- (152) Abou-Hamad, E.; Babaa, M.-R.; Bouhrara, M.; Kim, Y.; Saih, Y.; Dennler, S.; Mauri, F.; Basset, J.-M.; Goze-Bac, C.; Wagberg, T. Structural Properties of Carbon Nanotubes Derived from ¹³C NMR. *Phys. Rev. B*. **2011**, *84*, 165417–165423.
- (153) Blasco, J.; Cuartero, V.; Subías, G.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Menendez, R. Local Structure of Iridium Organometallic Catalysts Covalently Bonded to Carbon Nanotubes. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2016**, *712*, 012052–012056.
- (154) Fritsch, A.; Légare, P. XPS Study of Small Iridium Clusters; Comparison with the Ir₄(CO)₁₂ Molecule. *Surf. Sci.* **1984**, *145*, L517–L523.

- (155) Zahmakiran, M. Iridium Nanoparticles Stabilized by Metal Organic Frameworks (IrNPs@ZIF-8): Synthesis, Structural Properties and Catalytic Performance. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12690–12696.
- (156) Uzun, A.; Ortalan, V.; Browning, N. D.; Gates, B. C. A Site-isolated Mononuclear Iridium Complex Catalyst Supported on MgO: Characterization by Spectroscopy and Aberration-Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy. *J. Catal.* **2010**, *269*, 318–328.
- (157) Lu, J.; Serna, P.; Aydin, C.; Browning, N. D.; Gates, B. C. Supported Molecular Iridium Catalysts: Resolving Effects of Metal Nuclearity and Supports as Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16186–16195.
- (158) Louw, W. J.; De Waal, D. J. A.; Gerber, T. I. A.; Demanet, C. M.; Copperthwaite, R. G. Reaction of Small Molecules with LowValent Metal Complexes: Addition or Oxidative Addition? *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1667–1668.
- (159) En el análisis de los espectros EXAFS se habla de distancias interatómicas más que de enlaces y el término camino, en inglés “path”, también es correcto. En realidad, el experimento excita al átomo de Ir ionizando un electrón que recorre varios tipos de caminos. Los caminos de retrodispersión simples son un camino de ida y vuelta con un átomo vecino y por lo tanto podría asemejarse a una distancia de enlace para los átomos del entorno más próximo (primera capa de coordinación). Pero puede haber caminos simples con átomos más alejados donde no hay enlace. Por eso se habla de distancias interatómicas que es un término más general. Adicionalmente, existen los caminos de dispersión múltiple que se pueden visualizar como un electrón que sale del átomo y choca con varios vecinos antes de acabar en el átomo fotoabsorbente. Estos también dan contribución a la señal o espectro EXAFS.
- (160) Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.
- (161) Wang, C.-Q.; Lewis, A. R.; Batchelor, R. J.; Einstein, F. W. B.; Willner, H.; Aubke, F. Synthesis, Molecular Structure, and Vibrational Spectra of mer-Tris(carbonyl)iridium(III) Fluorosulfate, mer-Ir-(CO)₃(SO₃F)₃. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1279–1285.
- (162) Bekhouche, M.; Blum, L. J.; Doumeche, B. Ionic Liquid-Inspired Cations Covalently Bound to Formate Dehydrogenase Improve its Stability and Activity in Ionic Liquids. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 875–882.
- (163) Azúa, A.; Sanz, S.; Peris, E. Sulfonate-Functionalized NHC- Based Ruthenium Catalysts for the Isomerization of Allylic Alcohols in Water. Recyclability Studies. *Organometallics* **2010**, *29*, 3661–3664.
- (164) Puerta-Oteo, R.; Jiménez, M. V.; Lahoz, F. J.; Modrego, F. J.; Passarelli, V.; Pérez-Torrente, J. J. Zwitterionic Rhodium and Iridium Complexes Based on a Carboxylate Bridge-Functionalized Bis-N-heterocyclic Carbene Ligand: Synthesis, Structure, Dynamic Behavior, and Reactivity. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5526–5543.
- (165) Sipos, G.; Dorta, R. Iridium Complexes with Monodentate N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *375*, 13–68.
- (166) Enders, D.; Gielen, H. Synthesis of Chiral Triazolinylidene and Imidazolinylidene Transition Metal Complexes and First Application in Asymmetric Catalysis. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 70–80.
- (167) White, N. G.; Feltham, H. L. C.; Gandolfi, C.; Albrecht, M.; Brooker, S. Towards Langmuir–Blodgett Films of Magnetically Interesting Materials: Solution Equilibria in Amphiphilic Iron(II) Complexes of a Triazole-Containing Ligand. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3751–3758.

- (168) Li, M.; Takada, K.; Goldsmith, J. I.; Bernhard, S. Iridium(III) Bis-Pyridine-2-Sulfonamide Complexes as Efficient and Durable Catalysts for Homogeneous Water Oxidation. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 518–526.
- (169) Codola, Z.; Gómez, L.; Kleespies, S. T.; Que, L.; Costas, M.; Lloret-Fillol, J. Evidence for an Oxygen Evolving Iron–Oxo–Cerium Intermediate in Iron-Catalysed Water Oxidation. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5865.
- (170) Bucci, A.; Savini, A.; Rocchigiani, L.; Zuccaccia, C.; Rizzato, S.; Albinati, A.; Llobet, A.; Macchioni, A. Organometallic Iridium Catalysts Based on Pyridinecarboxylate Ligands for the Oxidative Splitting of Water. *Organometallics* **2012**, *31*, 8071–8074.
- (171) Corbucci, I.; Petronilho, A.; Müller-Bunz, H.; Rocchigiani, L.; Albrecht, M.; Macchioni, A. Substantial Improvement of PyridineCarbene Iridium Water Oxidation Catalysts by a Simple Methyl-to-Octyl Substitution. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2714–2718.
- (172) Savini, A.; Bucci, A.; Bellachioma, G.; Rocchigiani, L.; Zuccaccia, C.; Llobet, A.; Macchioni, A. Mechanistic Aspects of Water Oxidation Catalyzed by Organometallic Iridium Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 690–697.
- (173) Dzik, W. I.; Calvo, S. E.; Reek, J. N. H.; Lutz, M.; Ciriano, M. A.; Tejel, C.; Hetterscheid, D. G. H.; De Bruin, B. Binuclear [(cod)(Cl)Ir(bpi)Ir(cod)]⁺ for Catalytic Water Oxidation. *Organometallics* **2011**, *30*, 372–374.
- (174) Savini, A.; Bucci, A.; Nocchetti, M.; Vivani, R.; Idriss, H.; Macchioni, A. Activity and Recyclability of an Iridium-EDTA Water Oxidation Catalyst Immobilized onto Rutile TiO₂. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 264–271.
- (175) Wang, C.; Wang, J.-L.; Lin, W. Elucidating Molecular Iridium Water Oxidation Catalysts Using Metal-Organic Frameworks: A Comprehensive Structural, Catalytic, Spectroscopic, and Kinetic Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19895–19908.
- (176) a) Sinha, S. B.; Shopov, D. Y.; Sharninghausen, L. S.; Stein, C. J.; Mercado, B. Q.; Balcells, D.; Pedersen, T. B.; Reiher, M.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H. Redox Activity of Oxo-Bridged Iridium Dimers in an N,O-Donor Environment: Characterization of Remarkably Stable Ir(IV,V) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9672–9683. b) Yang, K. R.; Matula, A. J.; Kwon, G.; Hong, J.; Sheehan, S. W.; Thomsen, J. M.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H.; Tiede, D. M.; Chen, L. X.; Batista, V. S. Solution Structures of Highly Active Molecular Ir Water-Oxidation Catalysts from Density Functional Theory Combined with High-Energy X-ray Scattering and EXAFS Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5511–5514. c) Sanchez-Casalongue, H. G.; Ng, M. L.; Kaya, S.; Friebel, D.; Ogasawara, H.; Nilsson, A. In Situ Observation of Surface Species on Iridium Oxide Nanoparticles During the Oxygen Evolution Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7169–7172.
- (177) Blakemore, J. D.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. Molecular Catalysts for Water Oxidation. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12974–13005.
- (178) Venturini, A.; Barbieri, A.; Reek, J. N. H.; Hetterscheid, D. G. H. Catalytic Water Splitting with an Iridium Carbene Complex: A Theoretical Study. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5358–5368.
- (179) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Physical Review B.* **2000**, *61*, 14095–14107.
- (180) Botas, C.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Granda, M.; Ares, P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Menéndez, R. The Effect of the Parent Graphite on the Structure of Graphene Oxide. *Carbon* **2012**, *50*, 275–282.
- (181) Letsinger, R. L.; Ogilvie, K. K. Use of p-nitrophenyl Chloroformate in Blocking Hydroxyl Groups in Nucleosides. *J. Organomet Chem.* **1967**, *32*, 296–300.

- (182) Oh, J. K.; Drumright, R.; Siegwart, D. J.; Matyjaszewski, K. The Development of Microgels/Nanogels for Drug Delivery Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 448–477.
- (183) Crotti, C.; Farnetti, E.; Filipuzzi, S.; Stener, M.; Zangrando, E.; Moras, P. Evaluation of the Donor Ability of Phenanthrolines in Iridium Complexes by Means of Synchrotron Radiation Photoemission Spectroscopy and DFT Calculations. *Dalton Tran.* **2007**, *1*, 133–142.
- (184) Nieto, J.; Jiménez, M. V.; Álvarez, P.; Pérez-Mas, A. M.; González, Z.; Pereira, R.; Sánchez-Page, B.; Pérez-Torrente, J. J.; Blasco, J.; Subias, G.; Blanco, M.; Menéndez, R. Enhanced Chemical and Electrochemical Water Oxidation Catalytic Activity by Hybrid Carbon Nanotube-Based Iridium Catalysts Having Sulfonate-Functionalized NHC ligands. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 3283–3296.

4. Metodología

4.1. Metodología de trabajo.

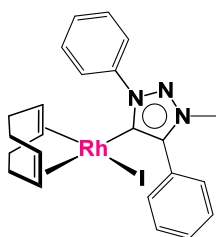
Todos los experimentos se realizaron en atmósfera inerte de argón, en caja seca y/o utilizando técnicas habituales de trabajo en schlenk. Los disolventes se secaron con los agentes desecantes apropiados,¹ se destilaron bajo atmósfera de argón y fueron desoxigenados antes de su uso, o alternativamente, se obtuvieron directamente secos y bajo atmósfera de argón de un sistema de purificación de disolventes (SPS) modelo PS-400-6 de Innovative Technologies, Inc. Los disolventes deuterados CDCl_3 , acetona- d_6 , CD_2Cl_2 y THF- d_8 se secaron con tamiz molecular, C_6D_6 y tolueno- d_8 con sodio metálico, y CD_3CN con NaH. DMSO y D_2O se utilizaron directamente. Los compuestos dinucleares $\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$),^{2,3} $[\text{M}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$),⁴ y $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}$) ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$)⁵ se prepararon siguiendo los procedimientos descritos en la literatura.

Los compuestos yoduro de 1-fenil-3-metil-1,3-imidazolio,⁶ yoduro de 1,4-difenil-3-metil-1,2,3-triazolio,⁷ cloruro de 1-(3-hidroxipropil)-3-metil-imidazolio, $[\text{MeImH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}]\text{Cl}^8$ (**L1**), 3-metil-imidazol-3-propanil-1-sulfonato, $[\text{MeImH}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3]$ (**L3**)⁸ y 3-(1-(2-hidroxietil)-imidazol-3-propanil-1-sulfonato, $[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{ImH}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3]$ (**L2**), se prepararon utilizando los métodos descritos en la bibliografía. El resto de reactivos de síntesis utilizados en esta Memoria se obtuvieron de fuentes comerciales y se purificaron antes de su uso en función de su pureza.

Los materiales nanoestructurados de carbono referenciados como: **TRGO-1-500**, **TRGO-2-500**, **TRGO-400** y **CNT** fueron preparados en el Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC, Oviedo) por el grupo de la Dra. Patricia Álvarez de acuerdo con los métodos descritos en bibliografía.^{9,10}

4.2. Síntesis de compuestos organometálicos de rodio e iridio con ligandos NHC.

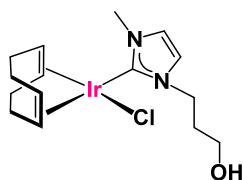
Síntesis de $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{Triaz})]$. Una mezcla de yoduro de 1,4-difenil-3-metil-1,2,3-triazolio, (100 mg, 0.27 mmol) y $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})_2]$ (65.40 mg, 0.135 mmol) en THF (10 mL) se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas bajo atmósfera de argón. La disolución naranja resultante se concentró a vacío hasta casi sequedad y el aceite obtenido se disgregó por fuerte agitación con Et_2O . El sólido microcristalino amarillo se filtró, se lavó con Et_2O (2 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 54.9 mg, 0.096 mmol, 71 %.



^1H NMR (300 MHz, 298K, C_6D_6): δ 9.24 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8.2$, H_o NPh), 8.20 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, H_o Ph), 7.40–7.15 (m, 6H, H_m y H_p , Ph y NPh), 5.77 (m, 2H, CH cod), 3.40–3.20 (m, 2H, CH cod), 2.80 (s, 3H, NCH_3), 2.30–1.70 (m, 8H, CH_2 cod).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (300 MHz, 298K, C_6D_6): δ 174.7 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 44.5$, CRh-Triaz), 143.8 (C^q NPh), 140.4 (C^q Ph), 130.7 (C_o Ph), 129.0 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 5.2$, CTriaz), 124.1 (C_o NPh), 128.7 (C_m Ph y NPh) 128.3 (C_p Ph y NPh), 94.2 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 7.2$, CH cod),

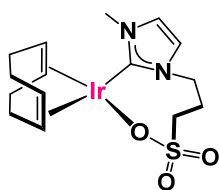
93.9 (d, $J_{C-Rh} = 7.3$, CH cod), 72.8 (d, $J_{C-Rh} = 14.4$, CH cod), 70.4 (d, $J_{C-Rh} = 14.6$, CH cod), 36.2 (NCH₃), 32.4, (CH₂ cod), 32.2, (CH₂ cod), 30.3, (CH₂ cod), 30.3 (CH₂ cod). Análisis elemental calculado para C₂₃H₂₅IN₃Rh: C, 48.19; H, 4.00; N, 7.33. Encontrado: C, 48.07; H, 3.89; N, 7.53. HRMS (ESI+, CH₃CN, m/z): calculado para C₂₃H₂₅IN₃Rh, 573.0148 [M]⁺. Encontrado para C₂₃H₂₅N₃Rh, 446.1098 [M-I]⁺.

Síntesis de [IrCl(cod){Melm(CH₂)₃OH}]. Una suspensión de [MelmH(CH₂)₃OH]Cl (100 mg, 0.567 mmol) y [Ir(μ-OMe)(cod)]₂ (189 mg, 0.283 mmol) en THF (15 mL) se agitó a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte durante 12 horas. La disolución naranja obtenida se llevó a sequedad a vacío y el residuo aceitoso se disgregó con pentano obteniéndose un sólido amarillo que se lavó con pentano (3 x 2 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 115.7 mg, 0.243 mmol, 86 %.



¹H NMR (298 K, CDCl₃): δ 6.85, (q, $J_{H-H} = 1.9$, 2H, CH Im), 5.22 (dd, $J_{H-H} = 11.5$, $J_{H-H} = 4.1$, 1H, NCH₂), 4.61, 4.54 (m, 1H, CH cod), 4.01 (dt, $J = 13.8$, 4.1, 1H, NCH₂), 3.94 (s, 3H, Melm), 3.56, 3.47 (m, 2H, 1H, OCH₂), 3.14 (m, 1H, OH), 2.98, 2.90 (m, 2H, 1H, CH cod), 2.22 (m, 4H, CH₂ cod), 2.11–1.88 (m, 2H, CH₂), 1.80–1.54 (m, 4H, CH₂ cod). ¹³C{¹H} NMR (298 K, CDCl₃): δ 180.2 (NCN), 122.5, 119.3 (CH Im), 85.1, 84.4 (CH cod), 56.7 (CH₂O), 52.5, 52.2 (CH cod), 46.1 (NCH₂), 37.6 (NCH₃), 34.0, 33.3 (CH₂ cod), 32.7 (CH₂ cod), 30.0, 29.4 (CH₂ cod). Análisis elemental calculado para C₁₅H₂₄ClIrN₂O: C, 37.85; H, 5.08; N, 5.88. Encontrado: C, 37.68; H, 5.03; N, 5.86. MS (MALDI-TOF, DCTB matrix, CH₂Cl₂, m/z): calculado para C₁₅H₂₄ClIrN₂O, [M]⁺ 476.1206. Encontrado para C₁₅H₂₄IrN₂O, 441.2 [M-Cl]⁺.

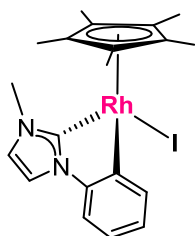
Síntesis de [Ir(cod){Melm(CH₂)₃SO₃}]. Una disolución de NaH (7.25 mg, 0.300 mmol) en MeOH (10 mL) se añadió lentamente sobre una suspensión de [Ir(μ-OMe)(cod)]₂ (100 mg, 0.150 mmol) y la sal de imidazolio [MelmH(CH₂)₃SO₃] (60.74 mg, 0.300 mmol) en THF (10 mL) bajo atmósfera inerte. La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas y posteriormente se concentró hasta un volumen de 10 mL. El sólido formado se eliminó por filtración y la disolución amarilla resultante se evaporó a sequedad a vacío. El aceite formado se disgregó por fuerte agitación en Et₂O obteniéndose un sólido amarillo que se lavó con Et₂O (3 x 2 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 43.5 mg, 0.099 mmol, 66 %.



¹H NMR (298 K, CD₃OD): δ 7.20, 7.17 (d, $J_{H-H} = 1.9$, 1H, CH Im), 4.75, 4.57 (m, 2H, 1:1, NCH₂), 4.39, 4.29 (m, 1H, CH cod), 4.05 (s, 3H, NCH₃), 2.98 (t, $J_{H-H} = 7.4$, 2H, CH₂SO₃), 2.72, 2.61 (m, 1H, CH cod), 2.45 (m, 2H, CH₂), 2.36–2.17 (m, 4H, CH₂ cod), 1.82–1.54 (m, 4H, CH₂ cod). ¹³C{¹H} NMR (298 K, CD₃OD): δ 182.5 (NCN), 123.3, 121.7 (CH Im), 84.5, 83.7 (CH, cod), 49.3 (NCH₂), 49.0

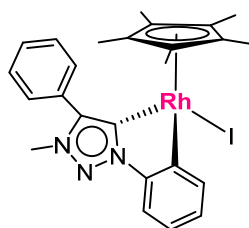
(CH₂SO₃), 49.6, 48.4 (CH cod), 37.4 (NCH₃), 34.8, 34.0, 30.6, 29.7 (CH₂, cod), 27.6 (CH₂SO₃). MS (ESI+, MeOH, m/z): calculado para C₁₅H₂₃IrSN₂O₃S, 472.1338 [M]⁺. Encontrado para C₁₅H₂₃IrN₂O₃SNa, 527.4 [M+Na]⁺.

Síntesis de [Cp*Rh(C,C')-Im]. A una suspensión de 1-fenil-3-metil-1,3-imidazolio, (100 mg, 0.350 mmol) y [Cp*RhCl₂]₂ (108.0 mg, 0.175 mmol) en una mezcla de THF/MeOH (1:1, 25 mL) se añadió Na^tBuO (67.3 mg, 0.7 mmol) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. A continuación, el disolvente se evaporó a vacío y el residuo sólido obtenido se extrajo con CH₂Cl₂ (2 x 15 mL). La disolución marrón resultante se filtró y se concentró hasta aproximadamente 2 mL. La adición lenta de pentano (8 mL) dio lugar a un sólido monocristalino de color naranja. El sólido se lavó con pentano (2 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 84.3 mg, 0.148 mmol, 85 %.



¹H NMR (300 MHz, 298K, CDCl₃): δ 7.69 (dd, 1H, J_{H-H} = 7.3, 1.3, H⁶ Ph), 7.34 (d, 1H, J_{H-H} = 2.1, CH Im), 7.13 (dd, J_{H-H} = 7.3, 1.3, H³ Ph), 6.97 (d, 1H, J_{H-H} = 2.1, CH Im), 6.96–6.87(m, 2H, H⁵, H⁴ Ph), 3.87 (s, 3H, NCH₃), 1.91 (s, 15H, CH₃ Cp*). HRMS (ESI+, CH₃CN, m/z): calculado para C₂₀H₂₄IN₂Rh, 522.0039 [M]⁺. Encontrado para C₂₀H₂₄N₂Rh, 395.1018 [M-I]⁺.

Síntesis de [Cp*Rh(C,C')-Triaz]. Una suspensión de yoduro de 1,4-difenil-3-metil-1,2,3-triazolio, (100 mg, 0.27 mmol), [Cp*RhCl₂]₂ (83.4 mg, 0.135 mmol) y Na^tBuO (51,9 mg, 0.54 mmol) en THF (25 mL) se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. Transcurrido este tiempo, la disolución se filtró y se llevó a sequedad a vacío. Posteriormente, el compuesto se extrajo en 15 mL de CH₂Cl₂ y la disolución naranja resultante se concentró aproximadamente hasta 2 mL. La adición lenta de pentano (12 mL) dio lugar a un sólido naranja que se separó por decantación, se lavó con pentano (2 x 3 mL) y se secó a vacío. El compuesto se obtuvo como un sólido microcristalino de color naranja por recristalización de diclorometano/pentano. Rendimiento: 60.5 mg, 0.101 mmol, 73 %.



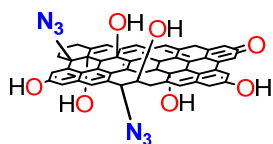
¹H NMR (300 MHz, 298K, CDCl₃): δ 7.92 (d, 2H, J_{H-H} = 8.1, H_o Ph), 7.82 (d, 1H, J_{H-H} = 7.4, H⁶ NPh), 7.64–7.52 (m, 5H, H³ NPh, y H_m, H_p Ph), 7.15 (t, 1H, J_{H-H} = 7.3, H⁵ NPh), 7.05 (t, 1H, J_{H-H} = 7.3, H⁴ NPh), 4.12 (s, 3H, NCH₃), 1.55 (s, 15H, CH₃ Cp*). ¹³C{¹H} NMR (300 MHz, 298K, CDCl₃): δ 165.9 (d, J_{C-Rh} = 55.5, C_{Triaz}), 159.7 (d, J_{C-Rh} = 35.8, C¹ NPh), 145.1 (d, J_{C-Rh} = 3.4, C² NPh), 144.9 (C_{TriazPh}), 140.2 (C⁶ NPh), 131.0 (C_o Ph), 129.8 (C_p Ph), 129.0 (C_m Ph), 128.2 (C_{ipso} Ph), 127.9 (C⁵ NPh), 122.5 (C⁴ NPh), 113.9 (C³, NPh), 97.5 (d, J_{C-Rh} = 4.9, C Cp*), 37.3 (NCH₃), 10.2, (CH₃ Cp*). Análisis elemental calculado: C₂₅H₂₇IN₃Rh: C, 50.10; H, 4.54; N, 7.01. Encontrado: C, 50.20;

H, 4.73; N, 7.20. HRMS (ESI+, CH₃CN, m/z): calculado para C₂₅H₂₇IN₃Rh, 599.0305 [M]⁺. Encontrado para C₂₅H₂₇N₃Rh, 472.1247 [M-I]⁺; C₁₅H₁₄N₃, 236.1172 [M-I-Rh]⁺.

4.3. Síntesis de materiales nanoestructurados de carbono funcionalizados con ligandos NHC.

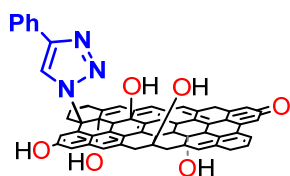
➤ **Síntesis de materiales TRGO-400 funcionalizados con sales de triazolío por enlace covalente carbono-nitrógeno.**

El material basado en óxido de grafeno reducido térmicamente a 400 °C, **TRGO-400**, funcionalizado con la sal 3-metil-4-fenil-1,2,3-triazolio, **TRGO-400-Triazolío-TMS**, se preparó siguiendo un procedimiento en tres etapas seguido de la protección de los grupos –OH por reacción con trimetilsilimidazol.



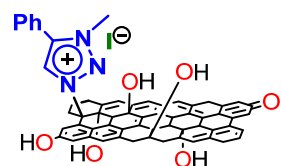
Síntesis de TRGO-400-N₃. En un schlenk sumergido en un baño de ultrasonidos durante media hora se dispersaron 100 mg de óxido de grafeno (**TRGO-400**) en una mezcla de H₂O/AcCN (1:1, 30 mL). A continuación, se adicionó NaN₃ (125 mg, 1.92 mmol) bajo atmósfera de argón y la mezcla se reflujoó con agitación vigorosa durante una semana.

El material se lavó, utilizando un baño de ultrasonidos y una centrífuga, en ciclos sucesivos con H₂O/CH₃CN (1:1) (4 x 10 mL), H₂O/CH₃CN (1:5) (2 x 10 mL), CH₃CN (2 x 10 mL) y Et₂O (1 x 4 mL), y por último se secó a vacío.



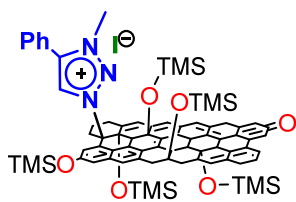
Síntesis de TRGO-400-(4-fenil-1,2,3-triazol): TRGO-400-Triazol. En un schlenk sumergido en un baño de ultrasonidos durante media hora se dispersó **TRGO-400-N₃** (112 mg) en una mezcla ⁱPrOH/H₂O (1:1, 20 mL). A continuación, bajo atmósfera inerte, se añadieron sucesivamente fenilacetileno (0.25 mL, 2.3 mmol), ascorbato de sodio (120 mg, 0.61 mmol) y CuSO₄·5H₂O (56 mg, 0.22 mmol). La suspensión se agitó vigorosamente durante dos días a temperatura ambiente. Transcurrido ese periodo, el material se lavó, utilizando una centrífuga y un baño de ultrasonidos, en ciclos sucesivos con H₂O (4 x 7 mL), acetona (2 x 5 mL) y Et₂O (1 x 5 mL), y por último se secó a vacío.

La suspensión se agitó vigorosamente durante dos días a temperatura ambiente. Transcurrido ese periodo, el material se lavó, utilizando una centrífuga y un baño de ultrasonidos, en ciclos sucesivos con H₂O (4 x 7 mL), acetona (2 x 5 mL) y Et₂O (1 x 5 mL), y por último se secó a vacío.



Síntesis de TRGO-400-(3-metil-4-fenil-1,2,3-triazolio): TRGO-400-Triazolío. En un schlenk de vidrio reforzado equipado con una llave de teflón de tipo punzón sumergido en un baño de ultrasonidos durante media hora se dispersó **TRGO-400-Triazol** (150 mg) en CH₃CN (25 mL) bajo atmósfera de argón. Seguidamente, se añadió yoduro de metilo (1

mL, 3.1 mmol) y la mezcla se calentó a 85 °C durante 12 horas. El material carbonado resultante se lavó con CH₃CN (4 x 7 mL), utilizando centrifuga y baño de ultrasonidos, y se secó a vacío.



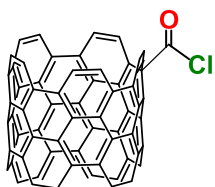
12 horas a 60 °C. Finalmente, el material se lavó utilizando centrifuga y baño de ultrasonidos con CH₂Cl₂ (3 x 6 mL) y se secó a vacío.

Síntesis de TRGO-400-(SiOMe₃)-(3-metil-4-fenil-1,2,3-triazolio):

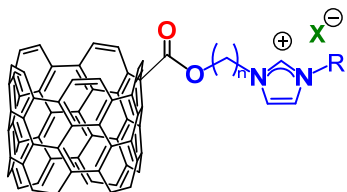
TRGO-400-Triazolio-TMS. En un schlenk sumergido en un baño de ultrasonidos durante media hora se dispersó **TRGO-400-Triazolio** (100 mg) en CHCl₃ (previamente tratado con CaH₂ y destilado). Transcurrido este tiempo se añadió trimetilsililimidazol (0.15 mL, 0.1 mmol) bajo atmósfera de argón y la suspensión se agitó durante

➤ **Síntesis de nanotubos de carbono (CNT) funcionalizados con sales de imidazolio por enlace covalente éster.**

Los nanotubos de carbono funcionalizados se han preparado siguiendo un procedimiento en dos etapas.



Síntesis de CNT-COCl. Una suspensión de 100 mg de nanotubos de carbono oxidados (**CNT**) en cloruro de tionilo (40 mL) se agitó a reflujo durante 24 horas bajo atmósfera inerte. Transcurrido este tiempo, el material de carbono se lavó con THF (3 x 20 mL) y se secó a vacío.

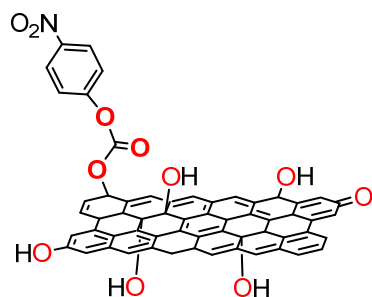
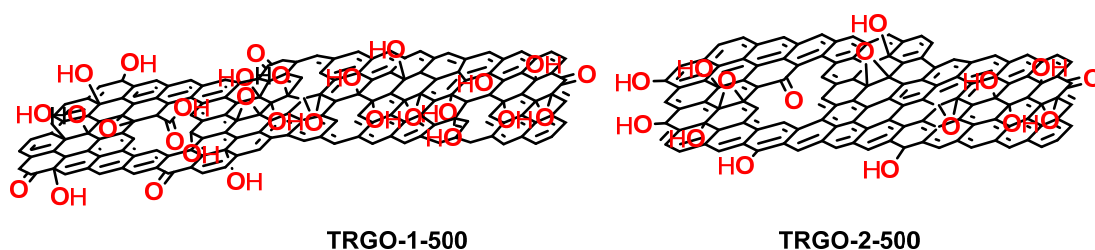


CNT-1: n = 3, R = CH₃, X = Cl
CNT-2: n = 2, R = (CH₂)₃SO₃⁻, X = O

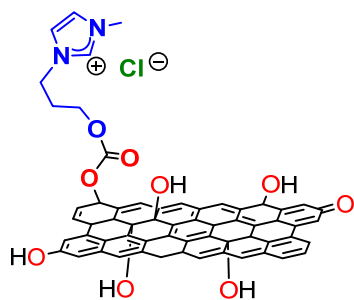
Síntesis de CNT-1 y CNT-2. El material **CNT-COCl** obtenido en el paso anterior se dispersó en THF (15 mL) bajo atmósfera inerte y se le añadió la correspondiente sal de imidazolio, [MeImH(CH₂)₃OH]Cl (**L1**) o [HO(CH₂)₂ImH(CH₂)₃SO₃] (**L2**) (70 mg) y la mezcla se mantuvo a reflujo durante 24 horas. Los materiales **CNT** funcionalizados obtenidos se lavaron con THF (3 x 20 mL), diclorometano (3 x 20 mL) y etanol (3 x 20 mL), y se secaron a vacío.

➤ **Síntesis de materiales TRGO-500 funcionalizados con sales de imidazolio ancladas por enlace covalente carbonato.**

La síntesis de óxidos de grafeno reducidos térmicamente a 500 °C funcionalizados con la sal de imidazolio [MeImH(CH₂)₃OH]Cl (**L1**), **TRGO-X-500**, (X = 1, 2), se realizó en dos etapas.



Síntesis de TRGO-X-500-pNPh. A 100 mg del material **TRGO-X-500** (X = 1, 2) dispersados en CH₂Cl₂ (20 mL) se añadió *p*-nitrofenilclorocarbonato (3.02 g, 10 mmol) y trietilamina (1.52 g, 15 mmol) a 0 °C (baño de hielo) bajo atmósfera inerte. La mezcla se dejó alcanzar lentamente temperatura ambiente y se agitó durante 24 horas. El sólido negro obtenido se filtró, se lavó con CH₂Cl₂ (3 x 20 mL) y se secó a vacío.

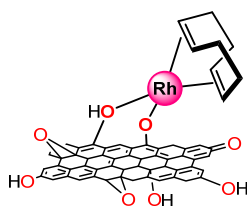


Síntesis de TRGO-X-500-1. El material obtenido en la etapa anterior, **TRGO-X-500-pNPh** (X = 1, 2), se dispersó en THF (15 mL) y se añadió la sal de imidazolio [MeImH(CH₂)₃OH]Cl (**L1**) (70 mg, 0.397 mmol) y NEt₃ (0.27 g, 2.7 mmol) en exceso y la suspensión se agitó a la temperatura de reflujo durante 24 horas. Los sólidos obtenidos se lavaron, utilizando centrifuga y baño de ultrasonidos, con THF (3 x 20 mL), CH₂Cl₂ (3 x 20 mL) y etanol (3 x 20 mL), y se secaron en un horno a 100 °C.

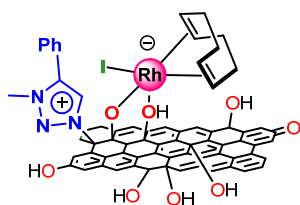
4.4. Síntesis de catalizadores híbridos de rodio e iridio basados en superficies nanoestructuradas de carbono funcionalizadas.

➤ Síntesis de catalizadores híbridos de rodio basados en TRGO-400.

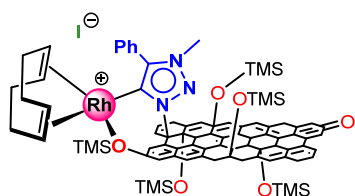
Los catalizadores híbridos de rodio se han preparado a partir de óxidos de grafeno reducidos térmicamente a 400 °C: i) sin funcionalizar, **TRGO-400**; ii) funcionalizados con la sal de triazolío, **TRGO-400-Triazolío**; y iii) funcionalizados y protegidos con TMS, **TRGO-400-Triazolío-TMS**.



Síntesis de TRGO-400-O-Rh(I). En un schlenk bajo atmósfera inerte y sumergido en un baño de ultrasonidos durante media hora se dispersó el material **TRGO-400** (40 mg) en THF (10 mL). A continuación, se añadió $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$ (28.0 mg, 0.058 mmol) y la mezcla se agitó a la temperatura de reflujo durante 24 horas. El sólido negro resultante se lavó, usando consecutivamente centrifuga y baño de ultrasonidos, con THF (5 x 10 mL) y dietileter (2 x 5 mL), y por último, se secó a vacío.



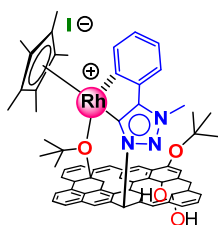
TRGO-400-Triazol-O-Rh(I)



TRGO-400-Triazol-TMS-Rh(I)

Síntesis de TRGO-400-Triazol-O-Rh(I) y TRGO-400-Triazol-TMS-Rh(I).

100 mg de óxido de grafeno funcionalizado con la sal 3-metil-4-fenil-1,2,3-triazolío, **TRGO-400-Triazolío**, o del material funcionalizado y protegido con trimetilsililo, **TRGO-400-Triazolío-TMS**, se dispersaron en THF anhidro (20 mL) por agitación en atmósfera inerte en un baño de ultrasonidos durante una hora. A continuación, se añadió $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$ (54.0 mg, 0.105 mmol) y la mezcla se agitó a la temperatura de reflujo durante 24 horas. Los materiales híbridos se lavaron consecutivamente con THF (5 x 10 mL) y Et_2O (2 x 5 mL) utilizando el baño de ultrasonidos/centrifuga. Por último, el sólido resultante se secó a vacío.



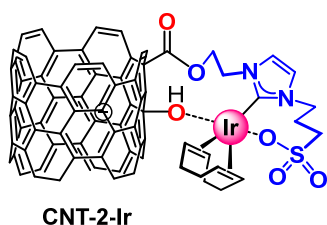
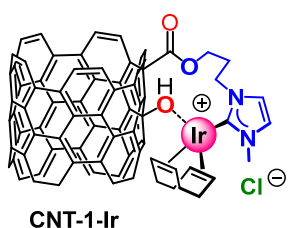
Síntesis de TRGO-400-Triazol-Rh(III).

En un schlenk se dispersaron 60 mg del material funcionalizado con la sal 3-metil-4-fenil-1,2,3-triazolío y protegido con trimetilsililo, **TRGO-400-Triazolío-TMS**, en THF (20 mL) por agitación en atmósfera inerte en un baño de ultrasonidos durante media hora. A continuación, se añadió $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (28 mg, 0.040 mmol) y Na^tBuO (20.34 mg, 0.218 mmol) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. El

material híbrido resultante se lavó (centrífuga/baño de ultrasonidos) con MeOH (2 x 15 mL), THF (2 x 10 mL), Et₂O (1 x 5 mL) y se secó a vacío.

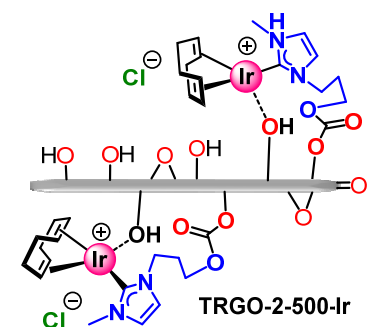
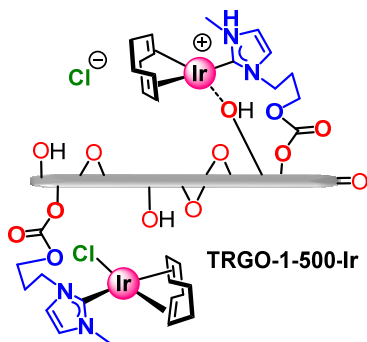
➤ **Síntesis de catalizadores híbridos de iridio basados en nanotubos de carbono funcionalizados.**

Los catalizadores híbridos de iridio se han preparado a partir de nanotubos de carbono funcionalizados con sales de imidazolio **CNT-1-Ir** y **CNT-2-Ir**.



Los nanotubos de carbono funcionalizados con las sales de imidazolio [MeImH(CH₂)₃OH]Cl (**L1**) y [HO(CH₂)₂ImH(CH₂)₃SO₃] (**L2**), **CNT-1** (100 mg) y **CNT-2** (100 mg), se dispersaron en THF (10 mL) por agitación en atmósfera inerte en un baño de ultrasonidos durante 30 min. A continuación, se añadió [Ir(μ-OMe)(cod)]₂ (69.9 mg, 0.105 mmol) y la mezcla se agitó a reflujo durante dos días. Los sólidos negros obtenidos se lavaron (centrífuga/baño de ultrasonidos) con THF (5 x 10 mL), Et₂O (2 x 5 mL) y se secaron a vacío.

➤ **Síntesis de catalizadores híbridos de iridio basados en el material TRGO-500 funcionalizado.**



Los catalizadores híbridos de iridio, **TRGO-1-500-Ir** y **TRGO-2-500-Ir**, se han preparado a partir de los materiales **TRGO-X-500-1** funcionalizados con la sal de imidazolio [MeImH(CH₂)₃OH]Cl (**L1**).

Los óxidos de grafeno reducidos térmicamente a 500 °C funcionalizados con **L1**, **TRGO-1-500-1** (100 mg) y **TRGO-2-500-1** (100 mg), se dispersaron en THF (10 mL) por agitación en atmósfera inerte en un baño de ultrasonidos durante 30 min. A continuación, se añadió [Ir(μ-OMe)(cod)]₂ (69.9 mg, 0.105 mmol) y la mezcla se agitó a la temperatura de reflujo durante dos días. Los sólidos negros obtenidos se lavaron (centrífuga/baño de ultrasonidos) con THF (5 x 10 mL) y Et₂O (2 x 5 mL) y posteriormente, se secaron a vacío.

4.5. Técnicas utilizadas en la caracterización de compuestos moleculares.

En la caracterización de los compuestos organometálicos se ha utilizado la infraestructura científica de los Servicios Científico-Técnicos del Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH) y del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA).

Análisis elemental (AE): Los análisis elementales de hidrógeno, carbono y nitrógeno se llevaron a cabo con un microanalizador CHNS/O Perkin-Elmer 2400 Serie-II. Los análisis elementales de hidrógeno, carbono, oxígeno y nitrógeno se llevaron a cabo en un equipo *LECO-CHNS-932*.

Cromatografía de gases (GC): El análisis de los productos orgánicos de las reacciones catalíticas se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent 6890N con detector de ionización a la llama (FID) y una columna HP INNOWax (30.0 m x 0.25 mm *d.i.* x 0.25 μ m). La calibración de la respuesta del detector a los sustratos y productos se llevó a cabo utilizando mesitileno como estándar interno.

Espectrometría de masas (MS): Los espectros de masas fueron registrados en distintos espectrómetros con diferentes técnicas: a) espectrómetro Bruker MicroTof-Q que utiliza la técnica de ionización por electrospray, ESI-MS (electrospray ionization mass spectra), usando formiato de sodio como referencia; b) espectrómetro Bruker Microflex que utiliza la técnica MALDI-TOF (matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight) y la matriz DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-2-propenilideno]malonitrilo). Como disolventes se han utilizado acetonitrilo y metanol. Los valores se expresan según la relación masa/carga (*m/z*).

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN): Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, se registraron en los espectrómetros: Bruker AV-500 (500.13 MHz), Bruker AV-400 (400.16 MHz), Bruker AV-300 (300.13 MHz) y Varian Gemini 2000 (300.08 MHz). Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm) usando como referencia externa la señal del SiMe_4 o la señal residual del disolvente deuterado como referencia interna en los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Las constantes de acoplamiento (*J*) se expresan en Hz. Las señales se asignaron mediante los espectros bidimensionales convencionales $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC, $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt que se han realizado utilizando los programas estándar de Bruker. Las abreviaturas usadas en la descripción de los espectros son: br, señal ancha; s, singlete; d, doblete; t, triplete; q, cuartete; m, multiplete.

Difracción de rayos X: Los monocristales apropiados para difracción de rayos X se obtuvieron de disoluciones concentradas de los compuestos por diferentes métodos. Los datos de difracción de rayos X se han obtenido a baja temperatura, normalmente 100(2) K, en un difractómetro Bruker SMART APEX CCD de tres círculos (ϑ , ω y φ) equipado con un monocromador de grafito y radiación de

Mo, $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) utilizando rotaciones de 0.3° en ω . La estabilidad tanto del instrumento como de los cristales fue evaluada midiendo reflexiones equivalentes a diferentes tiempos sin observar un decaimiento significativo. La absorción se corrigió por métodos semiempíricos¹¹ y la estructura se resolvió por Patterson y métodos de Fourier.^{12,13}

Cálculos teóricos: Los cálculos de DFT se realizaron con el programa Gaussian09 (revisión D.01)¹⁴ utilizando el parámetro funcional de densidad B3LYP-D3BJ.¹⁵ Las optimizaciones geométricas y correcciones termoquímicas¹⁶ se realizaron con el conjunto de bases def2-SVP con refinamientos de energía adicionales mediante cálculos de un solo punto con def2-TZVP, y un modelo implícito PCM para el disolvente (acetona).^{17,18,19} La contribución de la entropía traslacional a la Energía de Gibbs no se tuvo en cuenta. Las energías absolutas están en a.u. y las energías relativas en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Las estructuras gráficas se realizaron con el software CylView.²⁰

4.6. Técnicas utilizadas en la caracterización de materiales nanoestructurados de carbono.

En la caracterización de los materiales se ha utilizado la infraestructura científica del Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR, CSIC) y el sincrotrón ALBA de la red de Infraestructura Científico y Técnica Singular española (Cerdanyola del Vallés, Barcelona).

Espectroscopia infrarroja (IR): Los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrómetro FT-IR Perkin-Elmer *Spectrum 100* equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada (Universal Attenuated Total Reflectance, ATR) en el rango $4000\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$.

Espectroscopia Raman: Los espectros Raman se registraron en un microscopio confocal *Raman Renishaw 2000 microprobe*. Como fuente de excitación se usó un láser de argón, trabajando en la longitud de onda de 514.5 nm . Como detector se utilizó una cámara CCD4 y un objetivo de $100\times$, lo que proporciona un área de observación de $1\text{-}2 \mu\text{m}^2$.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM, HRTEM, HAADF-STEM): Las medidas se realizaron en un equipo *JEOL 2000 EX – II*, con un voltaje de aceleración de electrones de 160 kV . Para el análisis de alta resolución se utilizó un equipo que trabaja a un voltaje de aceleración de 200 kV . La preparación de la muestra se realizó por depósito de varias gotas de suspensiones de los materiales en etanol de concentración $0.1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ sobre una rejilla de carbono. Las muestras se secaron al aire.

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS): La determinación de los grupos funcionales de los materiales gráficos se realizó mediante espectroscopia de fotoemisión de rayos-X (XPS). Los espectros se registraron en un equipo *SPECS* que opera por debajo de 10^{-7} Pa . Como fuente de rayos X se usó la línea $K\alpha$ del magnesio a una potencia de 100 W y los fotoelectrones emitidos se detectaron mediante un analizador semiesférico de electrones. Las muestras se prepararon por deposición de

sucesivas gotas de una dispersión de CNT u óxidos de grafeno en etanol con una concentración de 0.1 mg·mL⁻¹ sobre una placa metálica (1 x 1 cm), el disolvente se evaporó mediante un secado suave (\approx 50 °C).

El espectro general se utilizó para la determinación de la relación C/O. Las intensidades de los picos correspondientes al carbono C1s y al oxígeno O1s se integraron teniendo en cuenta el factor de sensibilidad para el oxígeno. El espectro de alta resolución se utilizó para el análisis de los grupos funcionales superficiales. El análisis se llevó a cabo mediante la deconvolución en 7 picos de la región del espectro correspondiente al pico del carbono C1s utilizando una mezcla de funciones Gaussianas y Lorentzianas. En la Tabla 1, se muestra la identificación de los grupos funcionales, la función matemática en la deconvolución y las energías de los fotoelectrones emitidos.

Tabla 1. Identificación de los grupos funcionales oxigenados mediante XPS.

<i>Enlace</i>	<i>Función</i>	<i>Energía (eV)</i>
<i>C-C sp²</i>	Asimétrica	284.3
<i>C-C sp³</i>		284.8
<i>C-OH</i>		285.8
<i>-C=O</i>	Gaussiana	287.2
<i>-COOH</i>		288.6
<i>Carbonatos</i>		289.9
<i>Transición π-π^*</i>		291.2

Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS): El porcentaje en peso de iridio o de rodio en las muestras de los catalizadores heterogéneos se determinó por ICP-MS utilizando un equipo *Agilent 7700x*. La digestión de las muestras se realizó siguiendo el procedimiento descrito previamente en la literatura para nanotubos de carbono y grafeno: 30 mg de nanomaterial se trataron con 5 mL de una mezcla de HCl y HNO₃ concentrados en proporción 3:1 a 180 °C durante 3 horas en un horno microondas.

*Espectroscopia de absorción de rayos X:*²¹ Los espectros EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) de las muestras de iridio se midieron en la línea BL22-Claess del sincrotrón ALBA (Cerdanyola del Vallés, Barcelona). Las medidas se realizaron a temperatura ambiente en el umbral L₃ del Ir, utilizando como monocromador un cristal doble de Si (311). Las muestras se conformaron en pastillas y el salto en el umbral de absorción se optimizó variando el espesor de la pastilla o diluyendo las muestras con celulosa en caso necesario. La medida se realizó en modo transmisión con una resolución de energía, $\Delta E/E$, calculada en el umbral L₃ del Ir de aprox. 8×10^{-5} . Los espectros EXAFS se normalizaron a un valor de unos 150 eV más allá del umbral de absorción usando el programa ATHENA.²¹ Por otro lado, las medidas en las muestras de rodio se realizaron en el umbral K del Rh en

la misma línea del sincrotrón ALBA. En este caso se utilizó un monocromador doble de Si (111) para hacer el barrido de energía y la resolución estimada para este umbral es como mínimo de 10^{-4} . Al igual que en el caso anterior, las medidas se hicieron por el método de transmisión a temperatura ambiente en pastillas con el espesor optimizado, diluidas con celulosa cuando fue necesario. La normalización de los espectros se realizó del mismo modo usando el programa ATHENA.

Las señales EXAFS, $k^2\chi(k)$, se extrajeron pesadas en k^2 entre los rangos $2.85 \leq k \leq 14.5$ y $2.9 \leq k \leq 15 \text{ \AA}^{-1}$ para el iridio y rodio, respectivamente, usando el programa ATHENA. Se utilizaron funciones seno y Hanning como ventanas para extraer la señal EXAFS obteniendo resultados equivalentes. El mismo programa ATHENA se empleó para realizar las transformadas de Fourier (FT) de las señales $k^2\chi(k)$ y obtener la distribución radial alrededor de los átomos fotoabsorbentes. Finalmente, los espectros EXAFS se analizaron en el espacio R para determinar la primera y segunda capa del átomo fotoabsorbente (los rangos concretos se especificarán para cada compuesto). Los ajustes se realizaron por el método de mínimos cuadrados usando el programa ARTEMIS²¹ que utiliza fases teóricas y amplitudes calculadas por el código FEFF-6.²²

4.7. Reacciones Catalíticas.

Las magnitudes *turnover number* (TON) y *turnover frequency* (TOF) expresan la estabilidad y actividad de un sistema catalítico y permiten comparar las actividades de diferentes sistemas. El TON se define como los moles de sustrato convertido por mol de catalizador, y el TOF se define como los moles de sustrato convertido por mol de catalizador y por unidad de tiempo. Estas magnitudes se calculan de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$TON = \frac{[sustrato] \cdot \text{conversión}(\%)}{[catalizador] \cdot 100}; \quad TOF = \frac{TON}{\text{tiempo}} \quad (\text{ecuación 1})$$

El *turnover frequency* (TOF) se utiliza como una medida de la actividad de un sistema catalítico aunque su valor varía durante el desarrollo del proceso.²³ En realidad, el valor de TOF debe entenderse como la pendiente de la representación gráfica de los diferentes valores de *turnover number* (TON) frente al tiempo de reacción. El valor de TOF no se mantiene constante a lo largo del tiempo con excepción de los procesos catalíticos de orden cero.²⁴ En general, el cálculo del TOF cuando el proceso catalítico alcanza una conversión de sustrato por encima del 90 % da una vaga idea de la velocidad de reacción en el proceso catalítico. La variación de la concentración del sustrato frente al tiempo en un proceso cinético de orden 1 sigue un perfil logarítmico, de modo que si la conversión ha alcanzado un valor por encima del 90 % nos encontramos en la región asintótica de la curva y la velocidad de conversión de sustrato en producto es muy baja. Sin embargo, el cálculo del TOF en los instantes

iniciales, TOF_0 , en la zona donde la pendiente de la curva de variación de concentración de sustrato frente al tiempo es mayor, proporciona una idea de la velocidad inicial del proceso catalítico que es, en general, la mayor velocidad alcanzada. Otra medida posible de la actividad catalítica de un sistema es el cálculo del valor de TOF cuando se alcanza una conversión del 50 % del sustrato en productos (TOF_{50}).²⁵ Además, a la hora de comparar la actividad catalítica de diferentes sistemas se ha de tener en cuenta que el TOF depende en gran medida de la concentración tanto de sustrato como de catalizador, y por supuesto, de la temperatura.^{26,27}

4.7.1 Hidrosililación de alquinos.

➤ Reacciones catalíticas de hidrosililación de alquinos en fase homogénea.

Todos los experimentos con los catalizadores homogéneos se realizaron en atmósfera de argón. En un tubo de RMN de 5 mm se introdujeron en este orden: catalizador (0.001 mmol), disolvente deuterado anhidro (0.5 mL), anisol como estándar interno (0.009 mmol), silano (0.10 mmol) y alquino (0.10 mmol). La disolución se mantuvo a temperatura ambiente o se introdujo en un baño termostatzado a 60 °C y el progreso de la reacción se monitorizó por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón. La conversión y la selectividad se calcularon por integración en los espectros 1H -RMN utilizando la referencia del estándar interno. Los productos de reacción se identificaron por comparación de las constantes de acoplamiento $^3J_{H-H}$ de los protones vinílicos con los valores descritos en la bibliografía. Los valores de las constantes de acoplamiento para los diferentes isómeros de los vinilsilanos están en el rango: 17-19 Hz, isómero β -(*E*); 13-16 Hz, isómero β -(*Z*), y 1-3 Hz, isómero α .^{28,29,30,31,32}

➤ Reacciones catalíticas de hidrosililación de alquinos en fase heterogénea.

El protocolo para la preparación de los ensayos catalíticos con los catalizadores heterogéneos fue idéntico al llevado a cabo con los catalizadores homogéneos, excepto para el último ensayo en los experimentos de reciclado que se realizó al aire y con disolvente deuterado comercial. La carga de catalizador fue 0.001 mmol (1 mol %) teniendo en cuenta el porcentaje analizado por ICP de rodio en los diferentes catalizadores heterogéneos. Una vez finalizada la reacción catalítica se procede a reciclar el catalizador heterogéneo. Para ello, se evapora el disolvente deuterado, se lava con hexano (1 mL) y el sólido se centrifuga. Este proceso se repite 3 veces y después el catalizador heterogéneo se seca a vacío para reutilizarlo en ciclos catalíticos sucesivos con la metodología anteriormente descrita. Las aguas de lavado se guardan para su posterior análisis de rodio en disolución por ICP-MS. Los sólidos post-catálisis se analizaron por XPS, HRTEM y EDX.

4.7.2. Oxidación catalítica de agua (WOC).

➤ Reacciones catalíticas de oxidación de agua (WOC) en fase homogénea.

Los experimentos de oxidación catalítica de agua se realizaron en el kit “Man on the Moon” Series X102. El kit consiste en un micro-reactor de 14.2 mL de volumen y permite medir las variaciones de presión dentro del mismo mediante un transductor de presión. La presión está relacionada con los moles producidos de O₂(g) según la ecuación de los gases ideales ($PV = nRT$).

Las reacciones se realizaron en atmósfera inerte a 298 K utilizando la sal doble de cerio(IV), (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (CAN), en una disolución de ácido nítrico en agua (0.1 M HNO₃, pH = 1). El reactor se cargó con la disolución de CAN (2 mL, 0.40 M), y una vez que se estabilizó la presión, se inyectó una disolución del catalizador disuelto en agua (0.5 mL) y se registró la variación de presión con el tiempo hasta presión constante. Los ensayos catalíticos se realizaron utilizando siempre el mismo volumen de la disolución CAN (máximo 0.200 mmol of O₂) pero variando la cantidad de catalizador para encontrar la relación CAN/catalizador idónea.

➤ Reacciones catalíticas de oxidación de agua (WOC) en fase heterogénea.

El protocolo para la preparación de los ensayos catalíticos con los catalizadores heterogéneos fue similar al llevado a cabo con los catalizadores homogéneos. La carga de catalizador en las distintas relaciones CAN/catalizador se calculó teniendo en cuenta el porcentaje de iridio (analizado por ICP). En este caso, el microreactor se cargó con el catalizador heterogéneo bajo atmósfera de argón, y una vez que se estabilizó la presión y la temperatura a 298 K, se inyectaron 2 mL de la disolución de CAN y se midió el desprendimiento de oxígeno hasta presión constante. Una vez finalizada la reacción se estudió la reciclabilidad del catalizador heterogéneo. Para ello, se decantó el disolvente, y se lavó el material con agua (3 x 3 mL). Después, el catalizador heterogéneo se secó a vacío para reutilizarlo en ciclos catalíticos sucesivos utilizando la misma metodología anteriormente descrita.

➤ Oxidación electroquímica del agua.

Los electrodos se prepararon de la siguiente manera: a) se mezclaron 22.5 mg de **CNT-X-Ir** (como material activo) con 7.5 mg de PVFD (aglutinante) en un mortero de ágata. La mezcla se suspendió en EtOH (5 mg/mL) y se adicionó gota a gota sobre un disco de grafito (2 cm²). Los electrodos se secaron a 80 ° C (1 h) para eliminar el disolvente. La cantidad final de **CNT-X-Ir** depositada en los electrodos fue de 5 mg aproximadamente. b) 5 mg de **TRGO-X-500-Ir** (como material activo) se suspendieron en EtOH (5 mL) y se adicionó gota a gota sobre un disco de grafito (2 cm²). Los electrodos se secaron a 80 ° C (1 h) para eliminar el disolvente.

Los experimentos de oxidación electroquímica de agua se llevaron a cabo en una celda de teflón estándar de tres electrodos a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte. La celda consta del electrodo de trabajo con el catalizador **TRGO-X-500-Ir** o **CNT-X-Ir** preparado previamente (1 cm² de área expuesta), Ag/AgCl/3.5 M KCl como electrodo de referencia y una varilla de grafito como electrodo auxiliar. Los experimentos se realizaron utilizando como electrolito base una disolución salina amortiguadora de fosfato (PBS, phosphate buffered saline) a pH de 7. La actividad de los catalizadores híbridos en oxidación electrocatalítica de agua se estudió por medidas de voltamperometría cíclica (CV) y cronoamperometría (CA). Las mediciones electroquímicas se realizaron en un potenciostato multicanal (BioLogic VMP) y la evolución del oxígeno se midió usando un cromatógrafo de gases HP 5890. Los potenciales están referenciados a Ag/AgCl/3.5 M KCl, es decir, 0.205 V vs. NHE.

El valor de *turnover frequency* (TOF) se calculó de acuerdo con la ecuación 2 donde I_a es la densidad de corriente medida, η es la eficiencia de Faraday (se supone que es 100 %), F es la constante de Faraday, γ es la concentración de catalizador en la superficie del electrodo y n es el número de electrones transferidos para la producción de una molécula de oxígeno (n = 4).³³

$$\text{TOF} = -(I_a \cdot \eta) / (n \cdot F \cdot \gamma) \quad (\text{ecuación 2})$$

4.8. Bibliografía.

- (1) Armarego, W. L. F.; Chai, C. *Purification of Laboratory Chemicals*; 6th (ed). Butterworth-Heinemann, Elsevier Inc: Oxford., 2009.
- (2) Giordano, G.; Crabtree, R. H.; Heintz, R. M.; Forster, D.; Morris, D. E. Di- μ -Chloro-Bis(η^4 -1,5-Cyclooctadiene)-Dirhodium(I). *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 218–220.
- (3) Herde, J. L.; Lambert, J. C.; Senoff, C. V. Cyclooctene and 1,5-Cyclooctadiene Complexes of Iridium(I). *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 18–20.
- (4) Usón, R.; Oro, L. A.; Cabeza, J. A. Dinuclear Methoxy, Cyclooctadiene, and Barrelene Complexes of Rhodium(I) and Iridium(I). *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 126–130.
- (5) White, C.; Yates, A.; Maitlis, P. M. (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)Rhodium and -Iridium Compounds. *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 228–234.
- (6) Liu, J.; Chen, J.; Zhao, J.; Zhao, J.; Li, L.; Zang, H. A Modified Procedure for the Synthesis of 1-

- Arylimidazoles. *Synthesis* **2003**, *17*, 2661–2666.
- (7) Poulain, A.; Canseco-Gonzalez, D.; Hynes-Roche, R.; Müller-Bunz, H.; Schuster, O.; Stoeckli-Evans, H.; Neels, A.; Albrecht, M. Synthesis and Tunability of Abnormal 1,2,3-Triazolylidene Palladium and Rhodium Complexes. *Organometallics* **2011**, *30*, 1021–1029.
- (8) Bekhouche, M.; Blum, L. J.; Doumèche, B. Ionic Liquid-Inspired Cations Covalently Bound to Formate Dehydrogenase Improve Its Stability and Activity in Ionic Liquids. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 875–882.
- (9) Botas, C.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Granda, M.; Ares, P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Menéndez, R. The Effect of the Parent Graphite on the Structure of Graphene Oxide. *Carbon* **2012**, *50*, 275–282.
- (10) Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Blasco, J.; Cuartero, V.; Menéndez, R. Enhancing the Hydrogen Transfer Catalytic Activity of Hybrid Carbon Nanotube-Based NHC-Iridium Catalysts by Increasing the Oxidation Degree of the Nanosupport. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5504–5514.
- (11) *SAINT+ Software for CCD Diffractometers*; Bruker AXS, Madison, WI, 2000.
- (12) Sheldrick, G. M. in *SADABS Program for Correction of Area Detector Data V. 2.03*; University of Göttingen, Göttingen. Germany. 2001.
- (13) SHELXTL Package V. 65.110; Bruker AXS: Madison, WI, 2000. Sheldrick G.M. SHELXA-86 and SHELXL-97; University of Göttingen, Germany. 1997.
- (14) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr. J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, revision D.01; Gaussian, Inc.; Wallingford CT, 2009.
- (15) Becke, A. D. A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density-Functional Theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- (16) a) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104. b) Johnson, E. R. E.; Becke, A. D. A. A post-Hartree–Fock Model of Intermolecular Interactions. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 024101.
- (17) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- (18) Tanaka, R.; Yamashita, M.; Chung, L. W.; Morokuma, K.; Nozaki, K. Mechanistic Studies on the Reversible Hydrogenation of Carbon Dioxide Catalyzed by an Ir-PNP Complex. *Organometallics* **2011**, *30*, 6742–6750.
- (19) Lázaro, G.; Fernández-Álvarez, F. J.; Munárriz, J.; Polo, V.; Iglesias, M.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. Orthometallation of N-substituents at the NHC ligand of [Rh(Cl)(COD)(NHC)] complexes: its role in the catalytic hydrosilylation of ketones. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1878–1887.

- (20) CYLview, 1.0b; Legault, C. Y., Université de Sherbrooke, 2009. <http://www.cylview.org>
- (21) Ravel, B.; Newville, M. J. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-Ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.
- (22) Rehr, J. J.; Albers, R. C. Theoretical Approaches to X-Ray Absorption Fine Structure. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 621–654.
- (23) Atkins, P.; De Paula, J. *Physical Chemistry for the Life Sciences*. Ed: W. H. Freeman, Publishers: Oxford University Press, Oxford, 2005.
- (24) Kozuch, S. A Refinement of Everyday Thinking: The Energetic Span Model for Kinetic Assessment of Catalytic Cycles. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 795–815.
- (25) Kozuch, S.; Martin, J. M. L. “Turning Over” Definitions in Catalytic Cycles. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2787–2794.
- (26) Segel, I. *Enzyme Kinetics: Behavior and Analysis of Rapid Equilibrium and Steady State Enzyme Systems*. John Wiley & Sons: Nueva York, 1993.
- (27) Kozuch, S.; Shaik, S. J. A Combined Kinetic–Quantum Mechanical Model for Assessment of Catalytic Cycles: Application to Cross-Coupling and Heck Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3355–3365.
- (28) Derivatives from *n*-HexC≡CH: Nakamura, S.; Uchiyama, M.; Ohwada, T. Chemoselective Silylzincation of Functionalized Terminal Alkynes Using Dianion-Type Zincate (SiBNOL-Zn-ate): Regiocontrolled Synthesis of Vinylsilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11146–11147.
- (29) Derivatives from *n*-BuC≡CH: Jun, C. H.; Crabtree, R. H. Dehydrogenative Silation, Isomerization and the Control of *syn* vs *anti*-addition in the Hydrosilation of Alkynes. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 177–187.
- (30) Derivatives from *t*-BuC≡CH: Andavan, G. T. S.; Bauer, E. B.; Letko, C. S.; Hollis, T. K.; Tham, F. S. Synthesis and Characterization of a Free Phenylene bis(N-heterocyclic Carbene) and its di-Rh Complex: Catalytic Activity of the di-Rh and CCC-NHC Rh Pincer Complexes in Intermolecular Hydrosilylation of Alkynes. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5938–5947.
- (31) Derivatives from PhC≡CPh: Zak, P.; Bołt, M.; Kubicki, M.; Pietraszuk, C. Highly Selective Hydrosilylation of Olefins and Acetylenes by Platinum(0) Complexes Bearing Bulky N-heterocyclic Carbene Ligands. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1903–1910.
- (32) Derivatives from PhC≡CMe: Gee, J. C.; Fuller, B. A.; Lockett, H.-M.; Sedghi, G.; Robertson, C. M.; Luzyanin, K. V. Visible Light Accelerated Hydrosilylation of Alkynes Using Platinum-[Acyclic Diaminocarbene] Photocatalysts. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9450–9453.
- (33) Zhou, X.; Zhang, T.; Abney, C. W.; Li, Z.; Lin, W. Grapheneimmobilized Monomeric Bipyridine-M^{x+} (M^{x+} = Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, or Cu²⁺) Complexes for Electrocatalytic Water Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 18475–18479.

5. Conclusiones Generales

La presente Memoria describe diferentes aproximaciones a la síntesis y caracterización de catalizadores híbridos basados en compuestos de rodio e iridio con ligandos carbeneo N-heterocíclico soportados en nanotubos de carbono (CNT) y materiales grafénicos reducidos a diferentes temperaturas (400 °C y 500 °C). Los nuevos catalizadores híbridos se han evaluado en dos tipos de reacciones: i) la hidrosililación de alquinos, y ii) la oxidación química y electroquímica del agua. Adicionalmente, la estabilidad de los catalizadores heterogéneos se ha contrastado con experimentos de reciclabilidad, y se ha comparado su actividad con la de catalizadores homogéneos relacionados. La Memoria se ha estructurado en dos capítulos, en base al tipo de reacción objeto de estudio, y al final de cada uno de ellos se detallan las conclusiones. A continuación, a modo de resumen, se enumeran las conclusiones más destacables.

1. Se han preparado catalizadores híbridos robustos rodio-triazolilideno, **Rh-NHC@CNT**, haciendo uso de los grupos epoxi en la superficie de un óxido de grafeno parcialmente reducido a 400 °C a través de una síntesis por etapas en fase sólida de fragmentos de triazolío covalentemente enlazados a la pared del nanomaterial de carbono. Los materiales funcionalizados han sido caracterizados con las técnicas habituales de caracterización de sólidos, y en particular, por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) que permite seguir la construcción escalonada de los fragmentos 3-metil-4-fenil-1,2,3-triazolío unidos a la pared del óxido de grafeno mediante un enlace covalente C-N.
2. La espectroscopía de estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS), que es sensible a la esfera de coordinación del átomo fotoabsorbente, ha revelado que el éxito en la preparación de materiales híbridos basados en complejos de triazolilideno de rodio(I) soportados al nanomaterial de carbono requiere la protección previa de los grupos hidroxilo, aún presentes en el material, con trimetilsilimidazol. Por el contrario, la utilización de los materiales funcionalizados sin protección de los grupos hidroxilo permite preparar materiales híbridos rodio(I)-alcoxo que contienen los grupos triazolío inactos.
3. El catalizador híbrido triazolilideno-rodio(III) basado en el óxido de grafeno parcialmente reducido a 400 °C se ha preparado por metalación del nanomaterial de carbono funcionalizado con grupos triazolío y grupos hidroxilo protegidos. La esfera de coordinación de los complejos Cp*-Rh(III) soportados en el material carbonado se completa con un ligando triazolilideno ciclometalado y un grupo éter de la superficie tal como se ha demostrado por espectroscopia XPS y EXAFS.
4. Los catalizadores híbridos de rodio(I)-triazolilideno soportados en el óxido de grafeno parcialmente reducido a 400 °C exhiben una actividad excelente en la hidrosililación de

alquinos terminales e internos, comparable a la del catalizador homogéneo relacionado de rodio(I), [RhI(cod)(Triaz)]. Además, estos catalizadores han mostrado buena selectividad a los isómeros β -(Z)-vinilsilano en la hidrosililación de alquinos terminales con sustituyentes poco voluminosos y son selectivos a los productos de adición *syn* en el caso de alquinos internos.

5. El compuesto de rodio(III) con un ligando triazolilideno ciclometalado, [Cp*^{*}RhI(C,C')-Triaz], es un catalizador eficiente en la hidrosililación de alquinos terminales con completa regio- y estereoselectividad al isómero termodinámicamente menos estable β -(Z)-vinilsilano. La hidrosililación de una serie de alquinos terminales alifáticos y aromáticos con diversos hidrosilanos, incluidos HSiMePh₂, HSiMe₂Ph, HSiEt₃ y heptametiltrisiloxano (HMTS), mucho más voluminoso, da lugar a los correspondientes β -(Z)-vinilsilanos con rendimientos cuantitativos. Por el contrario, el catalizador híbrido heterogéneo de rodio(III)-triazolilideno no es activo a temperatura ambiente, aunque muestra una actividad comparable a la del catalizador homogéneo en acetona a 60 °C y es también completamente selectivo al isómero β -(Z)-vinilsilano
6. Los catalizadores híbridos basados en complejos triazolilideno de rodio(I) y rodio(III), **Rh-NHC@CNT**, se pueden reutilizar en ciclos consecutivos sin pérdida de actividad y manteniendo la selectividad, lo que contrasta con el comportamiento del material híbrido basado en complejos rodio(I)-alcoxo. La ausencia de lixiviación de especies de rodio activas demuestra la robustez del enlace covalente C-N del fragmento triazolilideno con la pared gráfica.
7. Los estudios DFT del mecanismo de reacción con el catalizador molecular [Cp*^{*}RhI(C,C')-Triaz] sugieren un mecanismo bifuncional metal-ligando, que implica una ciclometalación reversible, que es competitivo con una vía clásica no cooperativa. El mecanismo propuesto implica la activación del hidrosilano asistida por el enlace Rh-C_{Ar} para producir un intermedio de Rh-sililo. La inserción regioselectiva del alquino conduce a un intermedio (Z)-sililvinileno que isomeriza al intermedio (E)-sililvinileno a través de un intermedio metalaciclopropeno. La liberación del producto β -(Z)-vinilsilano puede ocurrir por un proceso σ -CAM que involucra al enlace C_{Ar}-H o, alternativamente, al enlace Si-H de un hidrosilano externo. La barrera de energía para la vía σ -CAM no-cooperativa es tan sólo 1.2 kcal mol⁻¹ menor que la del enlace C_{Ar}-H por lo que ambas vías son competitivas en las condiciones de reacción.
8. La reacción de esterificación de los ácidos carboxílicos del borde de la pared de nanotubos de carbono con sales de imidazolio funcionalizadas con grupos hidroxi-alquilo ha permitido la preparación de materiales híbridos decorados con sales de imidazolio a través de enlaces éster que son precursores de catalizadores híbridos Ir(I)-NHC.

9. Los catalizadores híbridos de iridio(I), **Ir(I)-NHC@CNT**, basados en complejos Ir^I-NHC anclados a nanotubos de carbono a través de grupos éster, son catalizadores eficientes en la oxidación química y electroquímica de agua.
10. La actividad de los catalizadores **Ir(I)-NHC@CNT** en la oxidación química de agua utilizando CAN como oxidante de sacrificio esta influenciada por la naturaleza del sustituyente en el ligando NHC. El catalizador híbrido con un sustituyente propil-sulfonato muestra TOF_{S50} de hasta 1140 h⁻¹ utilizando una relación [CAN]/[Ir] superior a 2000. El efecto positivo del grupo polar sulfonato en la oxidación de agua también se ha observado con los catalizadores moleculares relacionados [Ir(cod){Melm(CH₂)₃SO₃}] y [IrCl(cod){Melm(CH₂)₃OH}]. Aunque los catalizadores homogéneos son más activos que los catalizadores híbridos, los catalizadores heterogéneos son reciclables al menos tres veces. Por otro lado, los materiales híbridos basados en nanotubos de carbono son mucho más eficientes en la oxidación electroquímica de agua que los homogéneos. El catalizador híbrido funcionalizado con el grupo propil-sulfonato permite alcanzar valores de TOF de hasta 22000 h⁻¹ a 1.4 V.
11. La disminución gradual de la actividad catalítica de los catalizadores **Ir(I)-NHC@CNT** en los experimentos de reciclado podría atribuirse tanto a la degradación de los complejos moleculares de iridio anclados, como a la degradación por hidrólisis de los grupos éster que mantienen soportados a los complejos Ir-NHC.
12. Los espectros XPS de los catalizadores heterogéneos **Ir(I)-NHC@CNT** antes y después de las reacciones de oxidación de agua muestran un ligero desplazamiento de los máximos de los picos Ir4f que apunta a la presencia de especies de iridio de mayor número de oxidación. Aunque los espectros EXAFS indican un entorno más desordenado alrededor de los átomos de iridio y longitudes de enlace ligeramente más cortas en los materiales post-catálisis, se descarta la presencia de partículas IrO₂.
13. Se han preparados dos óxidos de grafeno parcialmente reducidos a 500 °C que proceden de grafitos con diferente estructura cristalina. La derivatización de los grupos hidroxilo en grupos carbonato ha permitido preparar óxidos de grafeno funcionalizados con sales de imidazolio que son precursores de catalizadores híbridos basados en complejos Ir(I)-NHC soportados a través de grupos carbonato.
14. Los catalizadores híbridos basados en complejos Ir(I)-NHC soportados a través de grupos carbonato en óxidos de grafeno parcialmente reducidos a 500 °C, **Ir(I)-NHC@TRGO**, son activos en la oxidación electrocatalítica de agua. Las propiedades estructurales del material gráfénico de soporte, derivadas del material gráfítico precursor, determinan el rendimiento electrocatalítico de los catalizadores híbridos.

15. Los espectros XPS de los materiales grafénicos muestran que el material grafénico con una lámina más pequeña presenta los grupos funcionales oxigenados más próximos entre sí dejando dominios Csp^2 más grandes lo que se favorece la coordinación de los grupos oxigenados a los átomos de iridio desplazando el ligando cloruro de la primera capa de coordinación, como se infiere en los espectros EXAFS de ambos catalizadores heterogéneos. Por el contrario, el material híbrido en el que la distribución de los grupos funcionales oxigenados de los planos basales del material grafénico es más homogénea muestra un desplazamiento sólo parcial del ligando cloruro lo que se traduce en una mayor actividad electrocatalítica en oxidación de agua. En consecuencia, la presencia del ligando cloruro en la esfera de coordinación del centro de iridio tiene un impacto positivo en la actividad electrocatalítica.

Hybrid Catalysts Comprised of Graphene Modified with Rhodium-Based N-Heterocyclic Carbenes for Alkyne Hydrosilylation

Beatriz Sánchez-Page, M. Victoria Jiménez,* Jesús J. Pérez-Torrente, Vincenzo Passarelli, Javier Blasco, Gloria Subias, Marcos Granda, and Patricia Alvarez*

Cite This: *ACS Appl. Nano Mater.* 2020, 3, 1640–1655

Read Online

ACCESS |

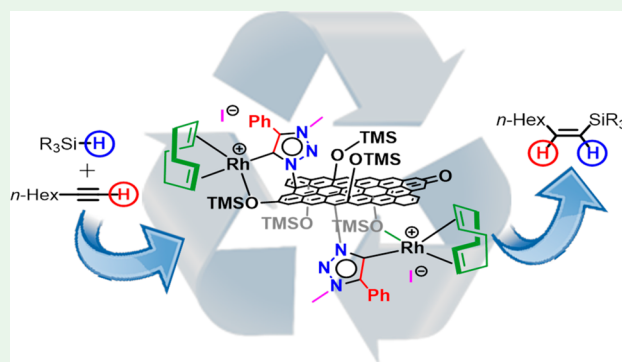
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Thermally partially reduced graphene oxide has been covalently modified with 3-methyl-4-phenyl-1,2,3-triazolium salts making use of the epoxy functionalities on the carbon nanomaterial. Characterization of the functionalized materials through adequate solid characterization techniques, particularly X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), allows one to follow the stepwise building up of the triazolium fragments on the graphene oxide attached to the wall via covalent C–N linkage. The hydroxyl-triazolium-functionalized materials have been used to prepare rhodium hybrid materials containing either alkoxo or triazolylidene molecular rhodium(I) complexes depending on the protection of the hydroxyl groups present in the material. Characterization of the heterogeneous systems, especially by means of XPS and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy, has evidenced the coordination sphere of the supported rhodium(I) complexes in both rhodium hybrid materials. The graphene-oxide-supported rhodium–triazolylidene hybrid catalysts show excellent activity, comparable to that of the homogeneous $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{Triaz})]$ ($\text{Triaz} = 1,4\text{-diphenyl-3-methyl-1,2,3-triazol-5-ylidene}$) catalyst, for the hydrosilylation of terminal and internal alkynes. In addition, these catalysts have shown good selectivity to the β -(*Z*) vinylsilane isomers (for the not hindered terminal substrates) or *syn*-additions (for the internal substrates). In contrast to the rhodium(I)–alkoxo-based hybrid material, the silyl-protected rhodium(I)–triazolylidene-based hybrid catalyst can be reused in consecutive cycles without loss of activity maintaining the selectivity. The lack of leaching of active rhodium species demonstrates the strength of the C–N covalent bond of the triazolylidene linker to the graphitic wall.

KEYWORDS: graphene, covalent functionalization, hydrosilylation, N-heterocyclic carbenes, rhodium



INTRODUCTION

Graphene materials have shown promise for heterogeneous catalysis due to their unique electronic behavior, highly aromatic lattice, high surface area, or outstanding chemical stabilities, under both alkaline and acid conditions.^{1,2} These properties make them attractive for designing improved hybrid catalytic systems, including covalent grafting, and noncovalent immobilized molecular catalysts.³ In addition, atomically dispersed metal catalysts on graphene materials are also well documented.^{4,5}

To find a simple method to covalently attach the metal complex to the graphene material is the key success factor for designing highly efficient hybrid catalysts. Most of these methods make use of specific oxygen functional groups present on the graphene layer. In this regard, the preparation of graphene by chemical methods produces initially graphene oxide (GO).⁶ The structure of this material exhibits variable amounts of carboxylic acids at the edges/holes and alcohol and epoxy groups (among 10–30%) at the basal planes of the sheet, disrupting the Csp^2 structure of each sheet and

conferring them hydrophilicity and limiting the mass transfer resistance.⁷ Acid groups have been widely used to support organometallic catalysts, thus creating ester or amide bonds.^{8,9} Hydroxyl groups, as on silica surfaces, have also been used to immobilize catalysts mainly via silylation.^{10,11} In contrast, epoxy groups situated at basal planes, although highly abundant in graphene oxide layers, have been much less exploited to support the catalysts.^{12,13} The epoxy groups in thermally reduced GO (TRGO) materials, in which the Csp^2 structure is partially reconstructed¹⁴ and the acid groups are selectively eliminated,¹⁵ should allow the development of alternative synthetic routes to effectively immobilize organometallic catalysts minimizing the negative effect of undesired lateral reactions due to acid groups.¹⁶

Received: December 5, 2019

Accepted: January 7, 2020

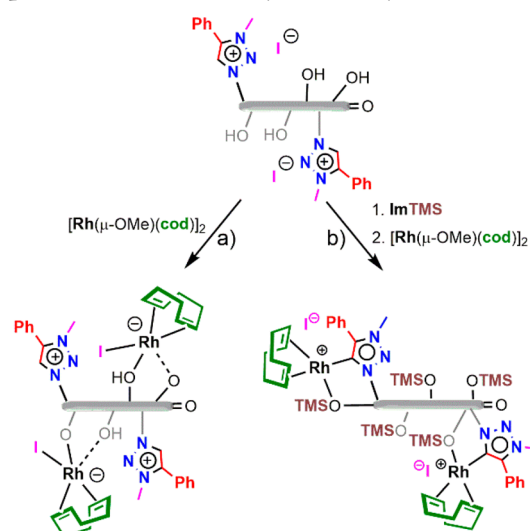
Published: January 7, 2020

Hydrofunctionalization of unsaturated compounds, the addition of a covalent H–Z bond across a carbon–carbon or carbon–heteroatom multiple bond, is an essential and sustainable process for the preparation of many useful synthetic intermediates.¹⁷ In this context, transition-metal-catalyzed hydrosilylation of terminal alkynes is a straightforward and atom-economical methodology for the preparation of vinylsilanes.¹⁸ The hydrosilylation of terminal alkynes may yield three vinylsilane isomers, α , β -(*Z*), and β -(*E*), although the formation of silylalkyne derivatives, resulting from the competitive dehydrogenative silylation process, is occasionally observed for some catalytic systems. Thus, the control of the chemo-, regio-, and stereoselectivity of the reaction is a key issue in transition metal hydrosilylation catalysis.¹⁹ Interestingly, Rh(I) complexes having functionalized N-heterocyclic carbene (NHC) ligands have shown to be efficient catalysts for the hydrosilylation of terminal alkynes, showing a marked selectivity toward the formation of the less thermodynamically stable β -(*Z*) vinylsilane isomer.²⁰ We foresee that the development of recyclable hybrid catalysts with well-defined Rh(I)–NHC active sites attached to the carbon surface has the potential to enhance catalytic performance and catalyst stability not only in the hydrosilylation of alkynes but also in related hydrofunctionalization reactions. In this context, it is worth mentioning that a rather limited number of heterogenized rhodium hydrosilylation catalysts have been described so far in the literature.^{21,22} To the best of our knowledge, there are only two examples of Rh(I)–NHC catalysts covalently supported on carbonaceous materials recently reported by Messerle and co-workers,²³ one of which was applied exclusively to the hydrosilylation of the internal alkyne diphenylacetylene.²⁴ In addition, pyrene-tagged rhodium NHC complexes noncovalently immobilized onto reduced graphene oxide have been found to be moderately active catalysts for the hydrosilylation of terminal alkynes also with a very limited recyclability.²⁵

We have recently reported the covalent linkage of Ir(I)–NHC complexes to functionalized CNTs and graphene oxide materials via ester or acetyl and carbonate linkers, respectively, to prepare robust active and recyclable catalysts in hydrogen transfer and water oxidation reactions.^{26–28} Unfortunately, these types of covalent linkages are unsuitable for the design of GO-based Rh(I)–NHC hybrid catalysts, as they are reactive sites under hydrosilylation conditions which could yield leaching of the catalysts.¹⁶ Thus, our approach for the design of robust hybrid hydrosilylation catalysts is to make use of the epoxy groups on the solid surface of a thermally reduced graphene oxide (TRGO) obtained at 400 °C. This new synthetic strategy has allowed the direct construction of triazolylidene covalent linkers on the graphene oxide material following a stepwise solid phase synthesis of the corresponding triazolium fragments. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy, which is sensitive to the short-range order around the photoabsorbing atom,^{26,29} has revealed that the successful preparation of hybrid materials comprising triazolylidene rhodium complexes anchored to the carbon nanomaterial requires protection of the hydroxyl groups still present in the material (Scheme 1).

We report herein on the synthesis and full characterization of these new GO-based Rh(I)–NHC hybrid materials and their application as hydrosilylation catalysts for a range of terminal and internal alkynes with diverse hydrosilanes. In

Scheme 1. Schematic Synthesis, Structure, and Chemical Composition for the New Hybrid Catalysts



addition, recyclability studies including XPS and HRTEM analysis of the hybrid materials after catalysis are also reported.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Characterization of Triazole-Based Graphene–NHC Materials. A partially reduced graphene oxide, **TRGO-400**, was used in this work to support the Rh–NHC catalysts through triazolylidene covalent linkers. This graphene material was obtained from a graphene oxide by thermal treatment at 400 °C. **TRGO-400** is almost free of acid groups but still exhibits a certain amount of keto, hydroxyl, and epoxy groups at the basal planes, as observed in the XPS C 1s analysis (Table S1, Supporting Information) and FTIR⁷ spectra (Figure S6, Supporting Information).

The supporting of the rhodium complex to **TRGO-400** requires the initial generation of the triazolium-functionalized graphene sheet. The procedure developed to achieve this covalent linkage follows the three-step route outlined in Scheme 2. The first step comprises the 1,2 epoxide ring opening reaction with sodium azide to yield **TRGO-1**.³⁰ As a result, the nitrogen content in this azide-functionalized graphene material increases up to 2.9 wt %, as determined by elemental analysis (Table S1, Supporting Information). Additionally, the FTIR spectra of **TRGO-1** exhibit, when compared to that of **TRGO-400**, the appearance of the typical azide band at 2121 cm⁻¹ together with an enhancement of the C–OH band at 3200–3600 cm⁻¹ and a decrease of the C–O–C band at 1254 cm⁻¹ (Figure S6, Supporting Information). All of these results are consistent with the introduction of the N₃ moiety in the graphene sheets.^{31,32} The atomic nitrogen content in this sample, calculated by XPS analysis, is however lower than expected (0.9%, Table S1, Supporting Information). Moreover, the broad XPS N 1s curve (Figure 1a, yellow curve), despite accounting for a low amount of nitrogen which increases uncertainty, could be consistent with a partial decomposition of the labile azide moiety by action of the XPS irradiation beam.³³ The outcome is an increase of the C–N bonds at <399 eV (corresponding to decomposition products) with respect to that of the characteristic azide =N⁺= component at ~402.8 eV that can still be distinguished.³⁴ In any case, the XPS C 1s spectrum (Table S1, Supporting

Scheme 2. Synthesis and Proposed Structure of Triazole-Based Graphene–NHC Rhodium Hybrid Catalysts: (a) Unprotected –OH Groups, (b) Silyl-Protected –OH Groups, and (c) Hybrid Rh(I) Material Lacking the Triazolium Pendant Groups

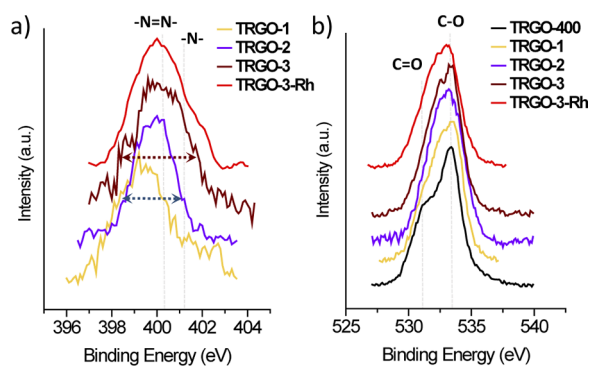
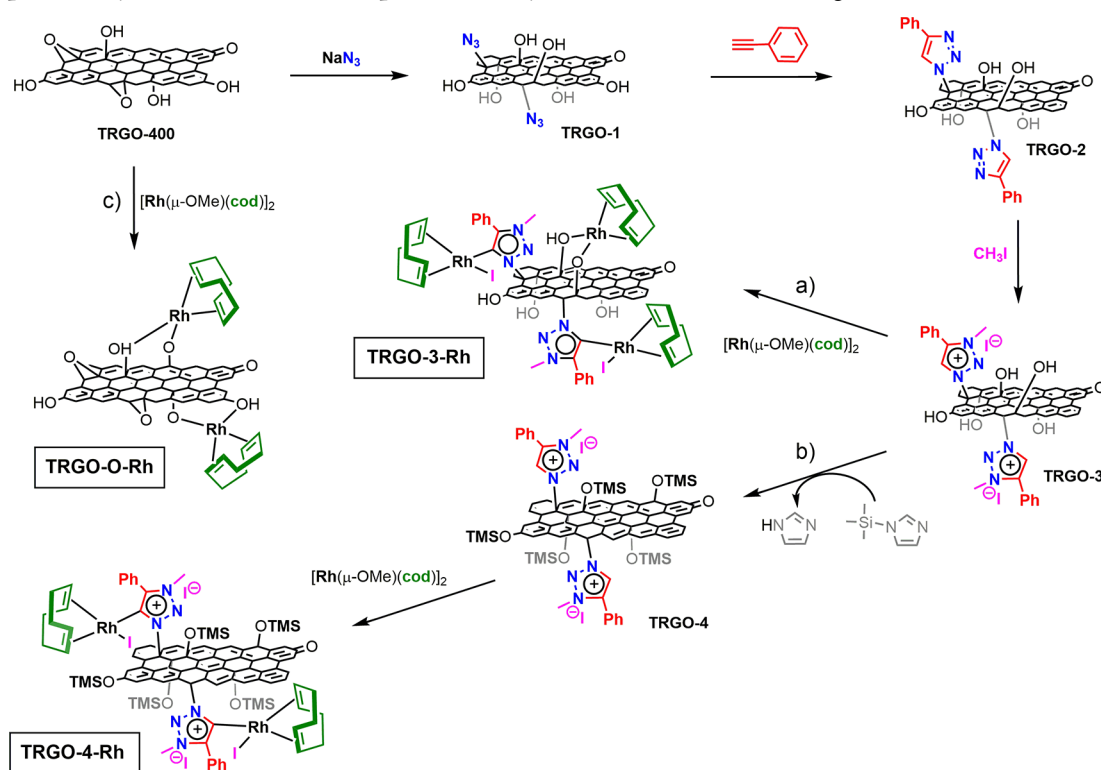


Figure 1. XPS spectra of parent and/or functionalized partially reduced graphene oxides (TRGO-*x*): (a) N 1s and (b) O 1s regions.

Information) reveals a slight increment in intensity and broadening of the C–X band, now accounting for C–O and C–N bonds. Additionally, although the C/O ratio is maintained after functionalization, there is a slight change in the distribution of the oxygen functional groups at the graphene basal planes after reaction with azide (Figure 1b, yellow curve) which is ascribed to their different environment before and after functionalization.

By treating TRGO-1 with phenylacetylene in a mixture of water and 2-propanol (1:1) in the presence of sodium ascorbate (NaAsc) and CuSO₄ as catalyst, the 1,2,3-triazole-decorated material TRGO-2 was obtained through a Huisgen cycloaddition reaction (click reaction). As a confirmation, a clear change in the high-resolution XPS N 1s spectra of both materials is observed. Thus, the profile of TRGO-2 (Figure 1a, purple curve) is narrower than that of TRGO-1 (Figure 1a, yellow curve) and can be adjusted to the two expected components of the 1,2,3-triazole moiety, that is, –N=N– at

~400.0 eV and –N– at ~401.1 eV. The average area ratio of both components is 1:2, which corresponds to the expected azide cycloaddition structure (see the Supporting Information).³⁴ On the other hand, the formation of the N-heterocyclic structure seems to exert little effect on the carbonaceous graphene skeleton, since (i) alike deconvolution values of the XPS C 1s spectra before and after reaction (Table S1, Supporting Information), (ii) similar Raman spectra (see the Supporting Information), and (iii) similar XPS O 1s spectra profiles (Figure 1b, yellow and purple curves) are observed.

Treatment of TRGO-2 with methyl iodide provokes the quaternization of the nitrogen-3 in the heterocycles, providing the required 3-methyl-4-phenyl-1,2,3-triazolium iodide-functionalized material, TRGO-3. Interestingly, this step broadens the N 1s spectra profiles, thus increasing the full width at half-maximum (FWHM) of the whole TRGO-2 (Figure 1a, purple curve) curve from ~1.8 to ~2.4 eV in TRGO-3 (Figure 1a, garnet curve). By means of TGA, the amount of ligand introduced in the graphene sheet, corresponding to the weight loss between 144 and 310 °C, was quantified as 5.8 wt % (see the Supporting Information). Remarkably, the graphene basal planes in TRGO-3 sheets still exhibit a certain amount of free –OH groups, as indicated by the strong and broad absorption peak at ~3400 cm⁻¹ in the FTIR spectrum (Figure S6, Supporting Information).

Synthesis and Characterization of Triazole-Based Graphene–NHC Rhodium Hybrid Catalysts. *Direct Metalation of TRGO-3.* Following the general procedure to prepare NHC–metal complexes from the corresponding azolium salts,³⁵ the triazolium-functionalized material TRGO-3 was reacted with [Rh(μ-Ome)(cod)]₂ (cod = 1,5-cyclooctadiene) to give the material TRGO-3-Rh. In principle,

deprotonation of the weak acid protons of the anchored triazolium groups by the basic methoxo ligands in the dinuclear complex $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$ (cod = 1,5-cyclooctadiene) to give 1,2,3-triazol-5-ylidene linkers should be expected. However, it should be noted that due to its acidity the hydroxyl groups on the graphene sheets could compete with the triazolium groups for the coordination of the rhodium center (Scheme 2, a).

The amount of Rh in the supported material TRGO-3-Rh, determined by means of ICP-MS measurements, is 2.6 wt %. Taking into account the nitrogen content in this sample (1.3 wt % by means of elemental analysis, Table S1, Supporting Information), a theoretical functionalization degree of ca. 82% can be estimated by considering only the maximum amount of rhodium that can be loaded on the basis of the nitrogen content (3/1 for a N/Rh atomic ratio). The high-resolution Rh 3d XPS spectrum (Figure S18, Supporting Information) of TRGO-3-Rh shows, in the region between 306 and 318 eV, the typical doublet with an average separation between maxima of 4.6 eV as well as a maximum of the $3d_{5/2}$ peak (range of $\sim 306\text{--}311$ eV) centered at ~ 308.7 eV. All of this is in agreement with the formation of Rh(I) organometallic complexes.^{36,37} The HR-TEM images of TRGO-3-Rh (Figure 2a,b) and the quantitative energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) mapping (see the Supporting Information) confirm the homogeneous distribution of these supported Rh(I)–NHC

complexes with small size electrodense regions (black spots of 0.2–0.6 nm, Figure 2b, white circles) all throughout the graphenic basal planes. Medium size rhodium particles are also detected (up to 2 nm, Figure 2b, green circle) in a relatively high amount in the HR-TEM images. These might be clusters³⁸ or nanoparticles³⁹ possibly formed during beam irradiation,^{28,29} though they could also be related to the wider structural heterogeneity of the supported complexes in TRGO-3-Rh due to competitive metalation along the supporting process, as stated before. In this regard, an analysis of the XPS N 1s and O 1s spectra of TRGO-3-Rh evidences some peculiarities in this sample. On one hand, the XPS N 1s spectra of TRGO-3-Rh (Figure 1a, red curve) exhibit a profile quite similar to that of TRGO-3. This likeness suggests the presence of non-deprotonated triazolium groups in the graphene material, since not significant changes in binding energies were observed after Rh support. Moreover, the support of the Rh(I) fragment strongly modifies the profile of the XPS O 1s spectra (Figure 1b). Thus, an increase of the intensity in the signal at lower binding energies is observed in TRGO-3-Rh (~ 531 eV, Figure 1c, red curve), with respect to that of TRGO-3 (Figure 1b, garnet curve). This effect accompanies also an increment of the C–X bond in the C 1s spectra (Table S1, Supporting Information) for the TRGO-3-Rh material. These facts could be in line with the implication of hydroxyl functional groups in the supporting reaction. Therefore, the expected Rh(I)–triazolylidene supported complexes might also be accompanied by other Rh(I) complexes linked to deprotonated hydroxyl groups on the wall of TRGO-3 (Scheme 2, a). Thus, there could be two very different molecular rhodium(I) complexes anchored in TRGO-3, one with a coordination sphere formed by a diene, an iodido, and a 1,2,3-triazol-5-ylidene and the second one formed by a diene, an alkoxy, and a hydroxyl both on the carbon material wall.

In order to gain more insights into the local structure of Rh(I) atoms, EXAFS spectra at the Rh K edge were measured for both the hybrid material, TRGO-3-Rh, and the related molecular complex, $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$ (Triaz = 1,4-diphenyl-3-methyl-1,2,3-triazol-5-ylidene) (Scheme S1). Rh foil and Rh_2O_3 were also measured as references. As expected, the energy edge positions of Rh(I) catalysts (~ 23.224 keV) are at intermediate values of the two references (see Figure S27, Supporting Information). The Fourier transform (FT) of the weighted EXAFS signal, $k^2\chi(k)$, of TRGO-3-Rh is shown in Figure 3a. The first peak of the FT modulus at $R \sim 1.67$ Å (without phase shift correction) agrees with Rh–C bond lengths, while the second strong peak at $R \sim 2.35$ Å corresponds to the longer Rh–I distance. The occurrence of an iodine atom in the first coordination shell of the Rh atom seems to point to the direct bond of Rh to the triazolylidene group together with iodido and cod ligands. As the resulting local structure around Rh atoms is very similar to that of complex $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$ (see below), we tried to fit the EXAFS spectrum of TRGO-3-Rh using the structural data of $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$. Although the fit seemed to be reasonable, some refined distances were at odds. In particular, an interatomic Rh–N distance between Rh and the triazolylidene group was extremely short (below the Rh–I distance), whereas other Rh–C from the same ring were exceedingly high and located beyond the fit range. These facts strongly disagree with a Rh–triazolylidene structure for TRGO-3-Rh as initially thought (Scheme 2, a), and consequently, the anchoring of the Rh(cod) fragment to the graphene surface through triazolyl-

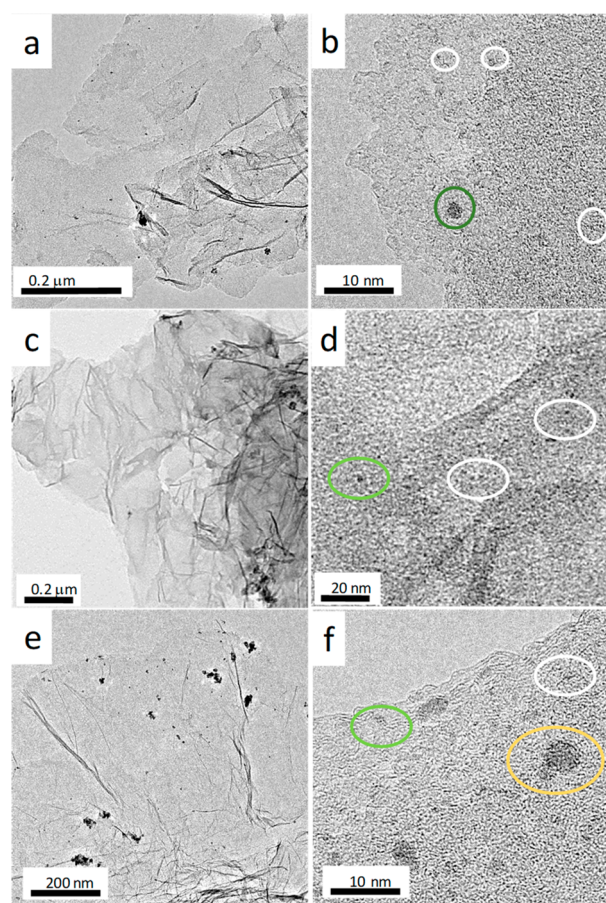


Figure 2. HRTEM images of supported Rh(I) complexes: (a and b) TRGO-3-Rh, (c and d) TRGO-4-Rh, (e and f) TRGO-O-Rh. Particle size of 0.2–0.6 nm (white circles), up to 2 nm (green circles), and up to 6 nm (yellow circles).

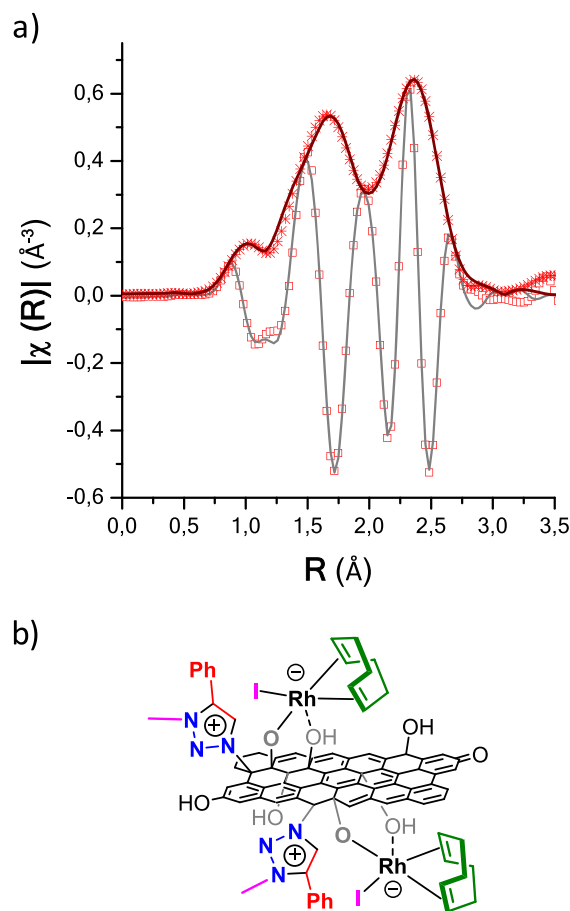


Figure 3. (a) Best fits (lines) and experimental (points) FT curves (asterisks for the modulus and squares for the real part) of the k^2 -weighted EXAFS signal, extracted between 2.9 and 15 \AA^{-1} using a sinus window, for TRGO-3-Rh. (b) Structure of TRGO-3-Rh in accordance with the EXAFS analysis. Refined distances (\AA): Rh–O = 2.037(14), Rh–C ($\times 4$) = 2.164(14), Rh–I = 2.649(9), and Rh–O = 2.514 (27). The rest of refined parameters can be found in the Supporting Information.

dene linkers is discarded. In addition, the comparison of both EXAFS spectra of TRGO-3-Rh and [RhI(cod)(Triaz)] showed additional significant differences (see the Supporting Information and later EXAFS results on this manuscript).

The next step was considering the anchoring of the Rh(cod) fragment through the hydroxyl groups followed by the replacing of one oxygen by an iodine atom. The fit was also reasonable, but a visual inspection of the plot clearly showed the lack of another contribution to a smaller distance from the Rh–I path, as can be inferred from the partial overlap of the two peaks in the FT modulus (Figure 3a and Supporting Information). In the first model, this partial overlap was solved by the above-mentioned short Rh–N path. As Rh–N and Rh–O paths have similar scattering amplitudes (similar Z), we hypothesized that an iodido ligand has been added to the coordination sphere of the metal in addition to the proposed structure for the rhodium complex in red trace. Accordingly, the new Rh–O path, slightly shorter than the Rh–I path, solved partial overlapping between the two peaks in the FT curves, yielding a good fit to the experimental data, as can be seen in Figure 3a.

Based on this analysis, a new structure for TRGO-3-Rh is proposed (Figure 3b). The triazolium salt has not been

deprotonated and remains anchored to TRGO as in the precursor material TRGO-3, whereas the RhI(cod) fragment binds to a deprotonated hydroxyl group coming from the graphitic support, thereby resulting in an anionic metal complex. In addition, another surface-hydroxyl group remains coordinated at longer distances via an attractive van der Waals force. In general lines, this result also agrees with the lack of significant changes in the XPS N 1s spectrum (Figure 1a, red curve).

Silyl Protection of the –OH Groups in TRGO-3 and Metalation. With the TRGO-3-Rh structure deduced from the EXAFS analysis in hand and in order to avoid the interference of hydroxyl groups, the protection of all –OH groups in TRGO-3 (those coming from the reaction of the epoxide with the azide and those originally existing in the starting material TRGO-400) was performed prior to the reaction with the dinuclear rhodium–methoxo precursor by reaction of TRGO-3 with trimethylsilylimidazole⁴⁰ (Scheme 2, b). The successful silyl protection of the hydroxyl groups is observed in the XPS spectra of the TRGO-4, giving a Si atomic content of 5.3% (Table S1, Supporting Information). Moreover, the C–O bonds of the C–O–Si(CH₃)₃ moiety are clearly identified in the XPS O 1s as a signal of appreciable intensity at high binding energies (533.7 eV, Figure 4a, dark-green curve). In addition, the FTIR spectra also show the typical C–O–Si functional groups at $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ (Figure S6, Supporting Information).

Treatment of the silyl-protected material TRGO-4 with the dinuclear complex [Rh(μ -OMe)(cod)]₂ produces the deprotonation of the weak acid H5 proton of the triazolium groups yielding TRGO-4-Rh where all of the rhodium environments are supposed to be formed by the cyclooctadiene, the 1,2,3-triazol-5-ylidene, and an iodido as ligands (Scheme 2, b). A 5.2 wt % Rh was determined for TRGO-4-Rh by means of ICP-MS measurements, while the nitrogen content is 2.7 wt % (elemental analysis, Table S1, Supporting Information). These data allow a 79% functionalization to be estimated for this sample assuming a N/Rh atomic ratio of 3/1 in the supported triazolium complex.

For comparative purposes, we have also prepared a hybrid Rh(I) material lacking the triazolium pendant groups, TRGO-O-Rh (blank material), by reacting TRGO-400 directly with the Rh(I) precursor [Rh(μ -OMe)(cod)]₂. In this later case, the coordination sphere of all of the metal centers should be composed by the alkoxo group, the diene, and likely another nearby hydroxyl group of the wall (Scheme 2, c). The amount of Rh in TRGO-O-Rh, determined by means of ICP-MS analysis, increases up to 7.7 wt %. This comparatively high value makes sense based on the large number of linking sites in the graphene sheet, hydroxyl functional groups in this case, higher than the amount of triazolium pendant groups in TRGO-4 or even in TRGO-3.

The high-resolution XPS Rh 3d spectrum of TRGO-4-Rh exhibits the typical doublet with an average separation between maxima of 4.6 eV⁴¹ with the maximum of the 3d_{5/2} peak at ca. 308.7 eV (Figure 4b, green curve). In contrast, the blank material TRGO-O-Rh (Figure 4b, blue dashed curve) exhibits a shoulder at lower eV (307.5 eV) which could correspond to a partial portion of Rh(0) species. These rhodium nanoparticles could probably be formed in the absence of the triazolium pendant group after the addition of the precursor [Rh(μ -OMe)(cod)]₂ due to the reducing character of the graphene material.

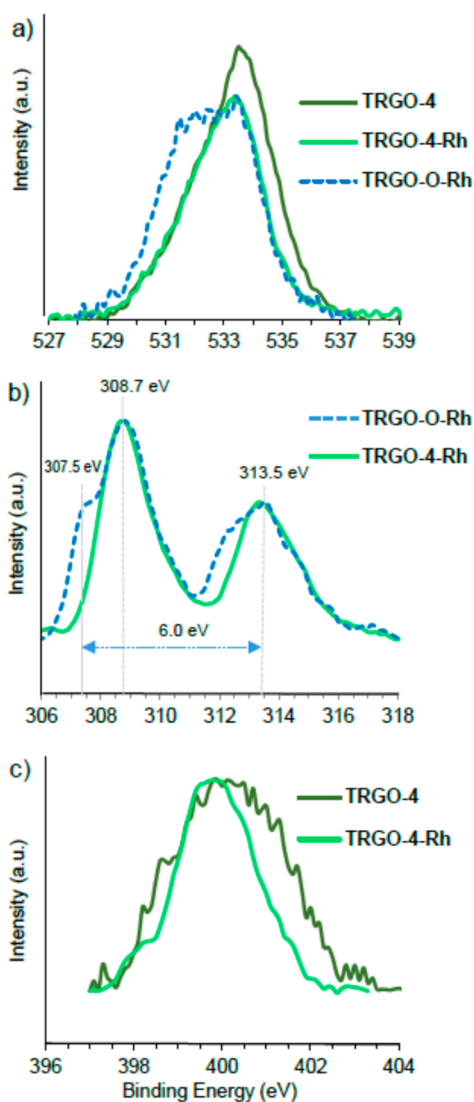


Figure 4. XPS spectra of TRGO-4 and Rh-supported hybrid materials TRGO-4-Rh and TRGO-O-Rh: (a) O 1s, (b) Rh 3d, and (c) N 1s regions.

The XPS N 1s band of TRGO-4-Rh (Figure 4c, green curve) confirms the presence of the triazolium moiety (similar profile as TRGO-4, dark-green curve). Additionally, this signal becomes narrower after supporting the metal center (FWHM varying from ~ 2.5 eV in TRGO-4 to ~ 1.9 eV in TRGO-4-Rh), which suggests the coordination of the triazolylidene fragment to rhodium. It is important to note that this feature was not observed in the XPS N 1s profile of TRGO-3-Rh. Moreover, in contrast to what was also observed for TRGO-3-Rh (Figure 1b, red curve), the anchoring process marginally modified the O 1s XPS curve profile (Figure 4a, dark-green and green curves). In addition, a slight shift of the C–O–Si band toward lower binding energies was observed for TRGO-4-Rh compared to the parent material that could be ascribed to some kind of interaction with the rhodium center in the former (see the EXAFS analysis below).

HRTEM images (Figure 2c,d) and STEM-EDX mapping (see the Supporting Information) of TRGO-4-Rh show a homogeneous distribution of supported rhodium complexes with electron-dense regions of small size (black spots of 0.2–0.6 nm, Figure 2c, white circles) throughout the graphenic basal

planes. Interestingly, medium size particles (up to 2 nm, Figure 2c, green circles), which were relatively abundant in TRGO-3-Rh, decrease in number in TRGO-4-Rh probably as a result of a greater structural homogeneity of this later sample. As expected, silicon also appears uniformly distributed all over the graphenic plane (see STEM-EDX mapping, Supporting Information). On the other hand, HRTEM images of TRGO-O-Rh show the presence of much larger electron-dense regions (up to 6 nm, Figure 2e,f, yellow circles) together with small/medium size electron-dense regions (white-green circles), making the distribution of rhodium in this sample less homogeneous. This heterogeneous distribution in this sample could also be in agreement with the formation of clusters of rhodium nanoparticles or clusters and rhodium single organometallic compounds as a result of the absence of the triazolium pendant group in the parent material.

The EXAFS spectrum of TRGO-4-Rh was collected under the same conditions used to measure that of TRGO-3-Rh. The absorption edge position also agrees with a Rh(I) complex (Figure S27, Supporting Information). Figure 5a shows the FT (real part and modulus) of the $k^2\chi(k)$ signal extracted between 2.9 and 15 \AA^{-1} using a sinus window. The first peak of the FT modulus at $R \sim 1.62$ \AA (without phase shift correction) agrees with Rh–C bond lengths, and it is more intense than the one

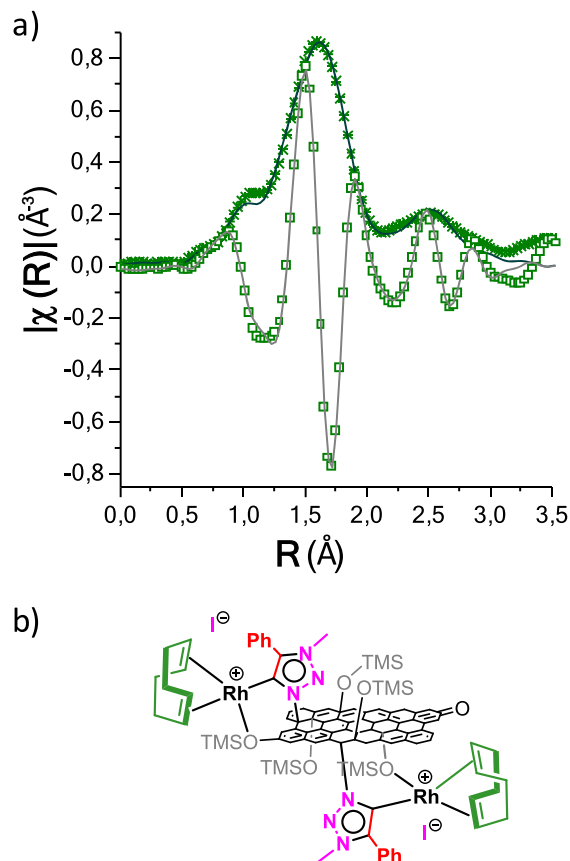


Figure 5. (a) Best fits (lines) and experimental (points) FT curves (asterisks for modulus and squares for the real part) of the k^2 -weighted EXAFS signal for TRGO-4-Rh. (b) Structure of TRGO-4-Rh in accordance with its EXAFS analysis. Refined distances (\AA): Rh–O = 2.032(3), Rh–C = 2.032(3), and Rh–C ($\times 4$) = 2.151(14). The rest of the refined parameters can be found in the Supporting Information.

observed previously for TRGO-3-Rh (compare Figure 3a and Figure 5a). However, the second peak located at $R \sim 2.54 \text{ \AA}$ is significantly smaller for TRGO-4-Rh and hard to reconcile with the presence of iodide in the first coordination shell of rhodium atoms. These facts resemble the properties of related iridium-hybrid catalysts where a halogen atom is replaced by an oxygen from an $-\text{OH}$ functional group of the TRGO surface.²⁶ Therefore, the model to analyze the EXAFS spectra was based on the structure of $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$ but replacing the Rh–I path with a Rh–O one. The fit is also plotted in Figure 5a, and the reliability factor is $R_F = 0.005$. Accordingly, the structure of TRGO-4-Rh is in agreement with the plot of Figure 5b and details of the refined parameters can be found in the Supporting Information.

Synthesis and Characterization of the Molecular Catalyst $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$ Related to the Hybrid Catalysts TRGO-4-Rh. With the aim to compare the activity/structure of related hybrid and homogeneous catalysts, we have prepared the molecular complex $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$ (Triaz = 1,4-diphenyl-3-methyl-1,2,3-triazol-5-ylidene) following the general procedure entailing the reaction of the corresponding triazolium salt with 0.5 equiv of $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$ in THF at room temperature. The triazolium salt, 1,4-diphenyl-3-methyl-1,2,3-triazolium iodide, the precursor of the triazolylidene ligand, was prepared via the well-known “click reaction” involving a copper-catalyzed [3 + 2] cycloaddition of phenylazide and phenylacetylene (Scheme S1, Supporting Information).⁴² The related chlorido compound $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{Triaz})]$ was previously prepared by Albrecht et al. using a classical transmetalation procedure involving the triazolium iodide salt, Ag_2O , and $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$.⁴³

Complex $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$ was isolated as a yellow solid in good yield and characterized by elemental analysis, mass spectroscopy, and standard spectroscopic techniques. The neutral character of the compound was evidenced by conductivity measurements in acetone. In addition, the high-resolution electrospray mass spectrum showed a peak at a m/z ratio of 446.118, which corresponds to the molecular ion without the iodido ligand. The ^1H NMR spectrum confirms the deprotonation of the triazolium fragment and, in consequence, the expected coordination of the NHC ligand to the rhodium center which becomes evident in the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum with the characteristic upfield doublet resonance for the carbenic carbon atom of the 1,2,3-triazolylidene ring at δ 174.7 ppm ($J_{\text{Rh-C}} = 44.5 \text{ Hz}$). These chemical shifts lie in the usual range for related $\text{Rh}^{\text{I}}\text{-NHC}$ complexes.^{44,45} In accordance with the proposed structure, the ^1H NMR spectra showed two resonances for the $=\text{CH}$ olefinic protons of the cod ligand, but four doublet resonances ($J_{\text{Rh-C}} = 7\text{--}14 \text{ Hz}$) were seen in the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra, which is in agreement with the lack of an effective symmetry plane in the molecule, probably as a result of the hindered rotation around the carbene–rhodium bond in the unsymmetrical NHC ligand (see the Supporting Information).⁴⁶

All of this gathered information was in accordance with the crystal structure of $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$. The complex exhibits a square planar geometry at the metal center with a *cis* disposition of the iodido ligand and of the triazole moiety (Figure 6a). The bidentate cod ligand occupies the remaining coordination sites, thus rendering an overall geometry similar to that already observed in the chlorido derivative $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{Triaz})]$.⁴⁷ As for the triazole ligand, the C(1)–C(2)–N(3)–N(4)–N(5) ring lays almost perpendicular to the

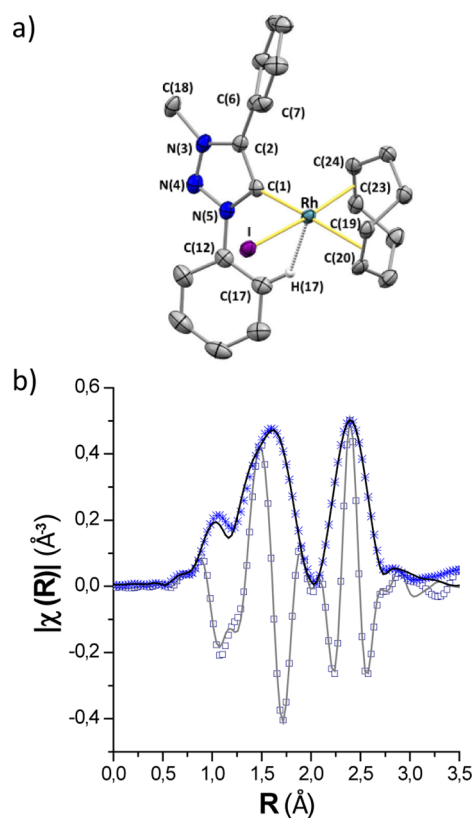



Figure 6. (a) ORTEP view of $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$ with thermal ellipsoids at 50%. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) are Rh–I 2.6771(3), Rh–C(1) 2.036(3), Rh–Ct1 2.1090(3), Rh–Ct2 2.0032(2), C(1)–Rh–I 89.21(8), Ct1–Rh–Ct2 87.151(9), I–Rh–C(1)–C(2) 101.2(3), C(17)–C(12)–N(5)–C(1) $-24.7(5)$, C(1)–C(2)–C(6)–C(7) $-46.0(4)$. Ct1, centroid of C(19) and C(20); Ct2, centroid of C(23) and C(24). (b) Best fits (lines) and experimental (points) FT curves (asterisks for modulus and squares for the real part) of the k^2 -weighted EXAFS signal for $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$. Refined distances (Å): Rh–C(1) = 2.092(7), Rh–C(23) = 2.098(7), Rh–C(24) = 2.098(7), Rh–C(19) = 2.19(7), Rh–C(20) = 2.19(7), and Rh–I = 2.706(6). The rest of the refined parameters can be found in the Supporting Information.

coordination plane $[\text{I}-\text{Rh}-\text{C}(1)-\text{C}(2) 101.2(3)^\circ]$ and adopts an almost ideal arrangement with respect to the Rh–C(1) bond $[\theta 1.0, \psi 2.3^\circ]$;⁴⁸ cf. Figure 6a]. Remarkably different dihedral angles are observed between the two phenyl rings and the triazole core $[\text{C}(17)-\text{C}(12)-\text{N}(5)-\text{C}(1) -24.7(5)^\circ, \text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(6)-\text{C}(7) -46.0(4)^\circ]$. In this connection, two factors should be decisive, namely, the steric hindrance of the C(18)-methyl group and the $\text{C}(17)-\text{H}(17)\cdots\text{Rh}$ anagostic interaction, $\text{H}(17)\cdots\text{Rh} 2.4760(3) \text{ \AA}$, $\text{C}(17)-\text{H}(17)-\text{Rh} 132.30^\circ$.^{49,50} Relevant intermolecular contacts in the crystal structure of $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]\cdot\text{CHCl}_3$ are described in the Supporting Information.

The EXAFS spectrum of $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$ was also recorded, and Figure 6b shows the FT (real part and modulus) of the $k^2\chi(k)$ signal extracted between 2.9 and 15 \AA^{-1} using a sinus window. The FT modulus displays two strong peaks without overlapping in contrast to what was observed in the TRGO-3-Rh material (compare Figures 3a and 6b). With the structural data of $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$ in hand, the fit was very good with a reliability factor of $R_F = 0.09$ and the refined distances are in agreement with the data obtained from X-ray diffraction measurements.

Table 1. Hydrosilylation of Alkynes by Homogeneous and Hybrid Triazolylidene Rhodium(I) Catalysts^{a,b}

entry	alkyne/ silane	solvent	T (°C)	Catalyst	t (h)	conv (%)	Selectivity (%) ^c		
									
1	<i>n</i> -HexC≡CH	CDCl ₃	25	[RhI(cod)(Triaz)]	2	5	99	<0.1	<0.1
2	/HSiMe ₂ Ph		60	[RhI(cod)(Triaz)]	0.6	98	99	0.6	0.4
3			60	TRGO-3-Rh	0.8	99	94	5	1
4			60	TRGO-4-Rh	1	95	92	5	3
5		acetone- <i>d</i> ₆	25	[RhI(cod)(Triaz)]	1	98	94	6	-
6			25	TRGO-3-Rh	5	60	56	34	10
7			60	TRGO-3-Rh	1.3	98	76	21	3
8			60	TRGO-4-Rh	0.7	96	82	13	5
9	<i>n</i> -HexC≡CH	CDCl ₃	60	[RhI(cod)(Triaz)]	1	98	99	<0.1	<0.1
10	/HSiMePh ₂		60	TRGO-3-Rh	0.8	99	93	6	1
11			60	TRGO-4-Rh	1.4	99	82	12	6
12		acetone- <i>d</i> ₆	25	[RhI(cod)(Triaz)]	2	98	90	8	2
13			60	TRGO-4-Rh	1	97	86	14	-
14	<i>n</i> -HexC≡CH	CDCl ₃	60	[RhI(cod)(Triaz)]	2.4	98	98	<1	<1
15	/HSiEt ₃		60	TRGO-3-Rh	1.5	97	70	14	16
16			60	TRGO-4-Rh	1.6	98	53	27	20
17		acetone- <i>d</i> ₆	25	[RhI(cod)(Triaz)]	2	95	99	<0.1	<0.1
18			60	TRGO-3-Rh	1	95	60	30	10
19			60	TRGO-4-Rh	3	97	89	5	6
20 ^d	<i>t</i> -BuC≡CH/	acetone- <i>d</i> ₆	25	[RhI(cod)(Triaz)]	3.5	97	25	40	20
21 ^d	HSiMe ₂ Ph		60	TRGO-4-Rh	5	99	24	38	10
22	PhC≡CH/	CDCl ₃	60	[RhI(cod)(Triaz)]	7.5	97	60	26	14
23 ^e	HSiMe ₂ Ph		60	TRGO-4-Rh	0.5	96	16	-	-
24	PhC≡CPh/	CDCl ₃	60	[RhI(cod)(Triaz)]	1	99	96	4	
25	HSiMe ₂ Ph		60	TRGO-4-Rh	3	99	99	<0.1	
26		acetone- <i>d</i> ₆	25	[RhI(cod)(Triaz)]	0.6	98	99	<0.1	
27			60	TRGO-4-Rh	1.5	98	99	<0.1	
28	PhC≡CMe/	CDCl ₃	60	[RhI(cod)(Triaz)]	1.8	96	46	54	
29	HSiMe ₂ Ph		60	TRGO-4-Rh	1	98	50	50	
30		acetone- <i>d</i> ₆	25	[RhI(cod)(Triaz)]	1.5	98	80	20	
31			60	TRGO-4-Rh	1	99	55	45	

^aConversions and selectivities (%) were calculated by ¹H NMR using anisole as an internal standard. ^bExperiments were carried out in CDCl₃ or acetone-*d*₆ (0.5 mL) using a HSiR₃/RC≡CR'/catalyst ratio of 100/100/1, [catalyst]₀ = 2 × 10⁻³ M in homogeneous systems, and 1 mol % of Rh in heterogeneous systems calculated according to the ICP measurements. ^cSi = SiR₃. ^d15 and 28% of *t*-BuCH=CH₂ were produced, respectively. ^ePPA, poly(phenylacetylene), was produced in 84%.

Catalytic Activity in Hydrosilylation of Alkynes and Recycling of Heterogeneous Catalysts.

The rhodium hybrid catalysts TRGO-3-Rh and TRGO-4-Rh and the related homogeneous catalyst [RhI(cod)(Triaz)] were tested as catalyst precursors for the hydrosilylation of alkynes under the reaction conditions previously optimized for Rh(I)-catalyzed hydrosilylation of terminal alkynes.²⁰ The catalytic reactions were performed in CDCl₃ or acetone-*d*₆, at 25 or 60 °C, with standard catalyst loads of 1 mol % and routinely monitored by ¹H NMR spectroscopy using anisole as an internal standard. A range of aliphatic and aromatic terminal alkynes, including oct-1-yne, phenylacetylene, and 3,3-dimethyl-but-1-yne, were efficiently reduced to the corresponding vinylsilane derivatives using HSiMePh₂, HSiMe₂Ph, and HSiEt₃ as hydrosilanes (Table 1). Hydrosilylation of terminal alkynes can result in a complicated mixture of products: (*Z*)- or (*E*)-1-silyl-1-alkenes, products from the anti-Markovnikov addition, and 2-silyl-1-alkene from the Markovnikov addition and dehydrogenative silylation products, alkynylsilane and the corresponding alkene (Scheme S2, Supporting Information).

The hydrosilylation of oct-1-yne with HSiMe₂Ph catalyzed by [RhI(cod)(Triaz)] in CDCl₃ does not proceed at room temperature. However, the reaction was almost completed at

60 °C in a little more than half an hour, giving 98% selectivity to *β*-(*Z*)-vinylsilane (entries 1 and 2). The reaction with HSiMePh₂ is slower but gives full conversion to the *β*-(*Z*)-isomer in 1 h (entry 9). The hybrid catalysts TRGO-3-Rh and TRGO-4-Rh are also efficient catalysts for the hydrosilylation of alkynes, giving full conversion in 1–1.5 h. However, a slight decrease in the selectivity for the *β*-(*Z*)-vinylsilane isomer was observed (entries 3 and 4 and 10 and 11), particularly with the silyl-protected hybrid catalyst TRGO-4-Rh and the less reactive hydrosilane HSiMePh₂.

In general, the catalytic systems are slightly more active in acetone-*d*₆ as solvent. In fact, [RhI(cod)(Triaz)] and TRGO-3-Rh are active at room temperature. The homogeneous catalyst exhibited an excellent catalyst performance, both in terms of activity and selectivity, in the hydrosilylation of oct-1-yne with both hydrosilanes (entries 5 and 12). However, in the case of TRGO-3-Rh, a significant drop in the selectivity was observed at room temperature (entry 6). In contrast, TRGO-4-Rh, which is inactive at room temperature, showed an excellent performance at 60 °C, giving almost full conversion in 1 h with selectivity for the *β*-(*Z*)-vinylsilane isomer of around 85% (entries 8 and 13). Interestingly, catalyst [RhI(cod)(Triaz)] gave full conversion to the corresponding *β*-(*Z*)-vinylsilane isomer in the hydrosilylation of oct-1-yne

with the aliphatic hydrosilane, HSiEt₃, both in CDCl₃ at 60 °C and in acetone-*d*₆ at room temperature (entries 14 and 17). Under these conditions, both hybrid catalysts showed good activities although poor selectivity (entries 15–18 and 16–19). It is worth mentioning that the catalyzed isomerization of β -(*Z*)-vinylsilane to the more thermodynamically stable β -(*E*)-vinylsilane isomer or to the corresponding allyl-silyl derivatives, frequently observed in the case of linear alkyl chain alkynes once the alkyne substrate has been completely consumed, here is not observed.^{20,51,52}

A reverse selectivity toward the β -(*E*)-vinylsilane isomer of 48 and 38% for [RhI(cod)(Triaz)] and TRGO-4-Rh, respectively, together with significant amounts of alkene (ca. 30%), resulting from the competitive dehydrogenative silylation, were observed in the hydrosilylation of a bulky aliphatic alkyne such as *t*-Bu-C \equiv CH with HSiMe₂Ph (entries 20 and 21) which is in agreement with the observed trend for rhodium(I) catalysts containing alkylamino-functionalized NHC ligands.²⁰ Finally, the hydrosilylation of phenylacetylene with HSiMe₂Ph by the hybrid catalysts TRGO-3-Rh and TRGO-4-Rh resulted in the massive formation of polyphenylacetylene even at room temperature; in fact, a 84% selectivity for polyphenylacetylene was attained with TRGO-4-Rh after 30 min of reaction in CDCl₃ at 60 °C (entry 23).⁵³ Although the polymerization was inhibited in the case of [RhI(cod)(Triaz)] in CDCl₃, the catalyst exhibited a moderated catalytic activity and poor selectivity (entry 22).

The reaction profiles of conversion and selectivity versus time for the hydrosilylation of oct-1-yne with HSiMe₂Ph catalyzed by [RhI(cod)(Triaz)] and TRGO-4-Rh were obtained by monitoring the reactions by ¹H NMR. [RhI(cod)(Triaz)] is somewhat more active than TRGO-4-Rh, providing a 95% conversion in 30 min with a 95% selectivity for the β -(*Z*)-vinylsilane isomer (Figure 7a). TRGO-4-Rh gave

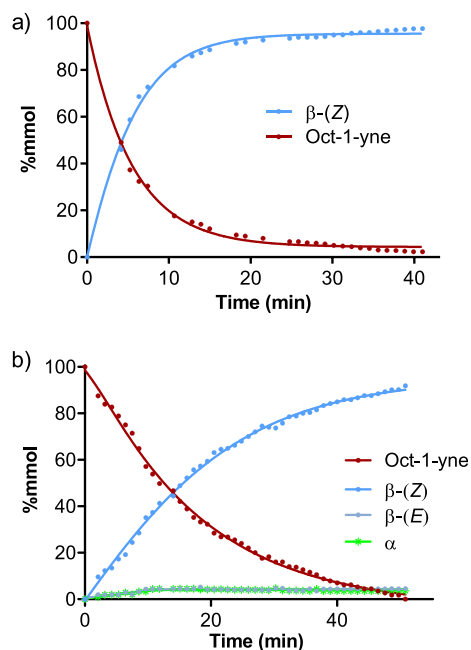


Figure 7. Reaction profile of conversion and selectivity obtained from ¹H NMR data for the hydrosilylation of oct-1-yne with HSiMe₂Ph (1:1) in CDCl₃ (0.5 mL) at 60 °C catalyzed by (a) [RhI(cod)(Triaz)], [catalyst]₀ = 2 × 10⁻³ M, 1 mol %, and (b) TRGO-4-Rh, 1 mol % of Rh calculated according to the Rh-ICP measurement.

an 84% conversion in 30 min under the same conditions and a 75% selectivity for the β -(*Z*)-vinylsilane isomer (Figure 7b). In general terms, both types of catalysts present very similar reaction profiles that suggest a similar operating mechanism (see the Supporting Information).




The homogeneous and hybrid catalysts were also applied for the hydrosilylation of internal alkynes (Table 1). The hydrosilylation of diphenylacetylene with HSiMe₂Ph catalyzed by [RhI(cod)(Triaz)] in CDCl₃ does not proceed at room temperature, but it was completed in 1 h at 60 °C to afford a 96% selectivity to the *E*-vinylsilane isomer, the *syn*-addition reaction product (entry 24). The reaction is faster in acetone-*d*₆ at room temperature, showing a slight improvement of selectivity (entry 26). The hybrid catalyst TRGO-4-Rh showed an excellent catalytic performance affording practically full conversion to the *E*-vinylsilane isomer both in CDCl₃ and in acetone-*d*₆ at 60 °C (entries 25 and 27). The hydrosilylation of 1-phenyl-1-propyne proceeds efficiently in both solvents to afford roughly an equimolar mixture of the two possible *syn*-addition reaction products (entries 28–31).

Catalyst recycling experiments have been carried out with the heterogeneous catalysts TRGO-3-Rh and TRGO-4-Rh using the hydrosilylation of oct-1-yne with HSiMePh₂ in CDCl₃ at 60 °C as a model reaction. For comparative purposes, the catalytic activity of TRGO-O-Rh, which is considered as a reaction blank, has also been studied (Table 2). The recycling studies (run *n*) of the heterogeneous catalysts were carried out by evaporating the solvent under a vacuum and washing the residue with fresh *n*-hexane (3 × 1 mL) and then subjecting them to another catalytic cycle by addition of further HSiMePh₂/oct-1-yne/CDCl₃. In addition, in order to control possible rhodium leaching along the catalytic runs, the catalytic activity of the CDCl₃ solutions obtained after removing the heterogeneous catalyst has also been studied in some cases by addition of successive loads of reactants.

As was expected, the catalytic activity of the material TRGO-O-Rh decreased in the first recycling run (run 2), reaching less than half the conversion in a reaction time 3 times longer (entries 1 and 2). The catalytic activity of TRGO-3-Rh gradually decreased after successive catalytic runs, as evidenced by the longer reaction times required to reach conversions higher than 90% (entries 3–5). Thus, in accordance with the proposed structure for TRGO-3-Rh, the linker of the molecular rhodium catalyst to the carbon graphene oxide is easily broken under catalytic conditions, leading to leaching. As a confirmation, the solutions obtained after removing the heterogeneous catalyst exhibited catalytic activity (entries 6–8, loads 2–4). Further, the catalytic activity of the solutions also dropped after successive loads of reactants, which points to progressive catalyst deactivation in solution.

Interestingly, the recycled supported catalyst TRGO-4-Rh exhibited the same catalytic performance as the fresh catalyst after four consecutive cycles. The recycling runs were performed under an argon atmosphere except the last run was carried out under air. The catalytic reactions were monitored by NMR showing kinetic profiles in the successive experiments very similar to that plotted in Figure 7b, even for the last cycle. As can be seen in Table 2, comparable activities and selectivities were observed in similar recycling experiments in the hydrosilylation of oct-1-yne with HSiMe₂Ph (entries 15–19). The hybrid catalyst TRGO-4-Rh also showed an excellent recycling performance in the hydrosilylation of oct-1-

Table 2. Catalyst Recycling Experiments for the Hydrosilylation of Alkynes Catalyzed by Heterogeneous Catalysts TRGO-X-Rh^{a,b}

entry	alkyne/ silane	Catalyst	t (h)	conv (%)	Selectivity (%)			
								
1	<i>n</i> -HexC≡CH	TRGO-O-Rh	Run 1	0.5	98	99	-	-
2	/HSiMePh ₂		Run 2	1.5	43	99	-	-
3		TRGO-3-Rh	Run 1	0.8	99	93	6	1
4			Run 2	4	97	92	7	1
5			Run 3	18	90	90	8	2
6			Load 2 ^c	1.3	99	96	4	-
7			Load 3 ^c	2	99	97	3	-
8			Load 4 ^c	2.8	95	95	5	-
9		TRGO-4-Rh	Run 1	1.4	99	82	12	6
10			Run 2	1.4	99	83	11	6
11			Run 3	1.4	98	85	10	5
12			Run 4	1.4	99	85	11	4
13			Run 5 ^d	1.4	98	85	10	5
14			Load 2 ^c	1.4	0	-	-	-
15	<i>n</i> -HexC≡CH		Run 1	1	95	93	4	3
16	/HSiMe ₂ Ph		Run 2	1	97	96	3	1
17			Run 3	1	94	95	4	1
18			Run 4	1	96	93	4	3
19			Run 5 ^d	1	94	94	4	2
20	<i>n</i> -HexC≡CH		Run 1	1.6	98	53	27	20
21	/HSiEt ₃		Run 2	1.6	97	51	29	20
22			Run 3	1.6	96	54	27	19
23			Run 4 ^d	1.6	95	53	27	20
24	Ph-C≡C-Me	TRGO-4-Rh	Run 1	1	98	50	50	
25	/HSiMe ₂ Ph		Run 2	1	99	52	48	
26			Run 3	1	96	50	50	

^aConversions and selectivities (%) were calculated by ¹H NMR using anisole as an internal standard. ^bExperiments were carried out in CDCl₃ (0.5 mL) using a silane/alkyne/catalyst ratio of 100/100/1 with 1 mol % of Rh calculated according to the ICP measurements. ^cConsecutive loads of reactants over the resulting solution after removing the heterogeneous catalyst. ^dRecycling experiment carried out on air.

yne using HSiMePh₂ (entries 9–13) or HSiEt₃ (entries 20–23) as hydrosilanes and in the hydrosilylation of the internal alkyne 1-phenyl-1-propyne (entries 24–26).

The stability of the immobilized rhodium complex on the surface of **TRGO-4-Rh** was checked by analyzing by ICP/MS spectra of the filtrate and washings after each run in the hydrosilylation of oct-1-yne with HSiMePh₂ (Table 2, entries 9–13) to determine their Rh content. An initial 3% loss of Rh from the material surface was observed after the first cycle (Figure S41, Supporting Information) which is consistent with the initial removal of the physisorbed rhodium species, not eliminated by the standard washing of the material but likely removed under the reaction conditions of the catalysis.

Structural Properties of Recycled Catalysts. The recycled **TRGO-4-Rh** catalyst, hereafter named **Recycled a**, recovered after three additional catalytic cycles of hydrosilylation of oct-1-yne with HSiEt₃ (Table 2, entry 23), was analyzed by means of XPS (Table S1, Supporting Information). The analysis confirms the ratio nitrogen/rhodium is close to 3/1, which suggests that the triazole fragment is maintained after the catalysis. The XPS N 1s spectrum exhibits the expected triazole profile (Figure 8a, brown dashed curve) but slightly shifted at higher binding energies with respect to that of **TRGO-4-Rh** (above 401.5 eV). The widening of the signal might be indicative of some structural changes of the supported catalysts during the catalytic cycles. In this regard, although the C/O atomic ratio is maintained after the catalytic cycles, the carbonaceous structure becomes more disordered as

the sp³ hybridization of the carbonaceous structure increases from 14.5 to 16.2%, and the C–X band decreases from 10.1% in **TRGO-4-Rh** to 8.9% (Table S1, Supporting Information, **Recycled a**). Moreover, in the XPS O 1s spectrum of **Recycled a**, a reduction of the intensity of the O–Si signal at higher binding energies is observed (Figure 8b, brown dashed curve) with respect to that of **TRGO-4-Rh** (Figure 8b, green curve). Additionally, the silicon content decreases after catalysis (from 5.8% in **TRGO-4-Rh** to 2.5% in **Recycled a**). Both results point to the elimination of part of the TMS protective groups along the catalytic reaction probably due to the partial lability of these groups. On the other hand, the Rh 3d XPS spectrum of **Recycled a** (Figure 8c, brown dashed curve) exhibits the typical bimodal shape but with two maxima in the 3d_{5/2} peak. Together with the ~308.7 eV, coincident with that of **TRGO-4-Rh** catalyst, another prominent maximum at higher binding energies (~310.0 eV) is observed which might be associated with partial oxidation of the metal center during the catalysis, likely during the last catalytic cycle performed under air, or to the stabilization of rhodium(III) catalytic intermediate species due to a surface effect of triazolyldiene functional groups on the nanocarbon walls.

The recycled **TRGO-4-Rh** catalyst recovered after four additional catalytic cycles of the hydrosilylation of oct-1-yne with HSiMePh₂ (Table 2, entry 13), hereafter named **Recycled b**, was also analyzed by means of XPS (Table S1, Supporting Information). In contrast with the silicon content decrease observed for the **Recycled a** sample, a notable increase until

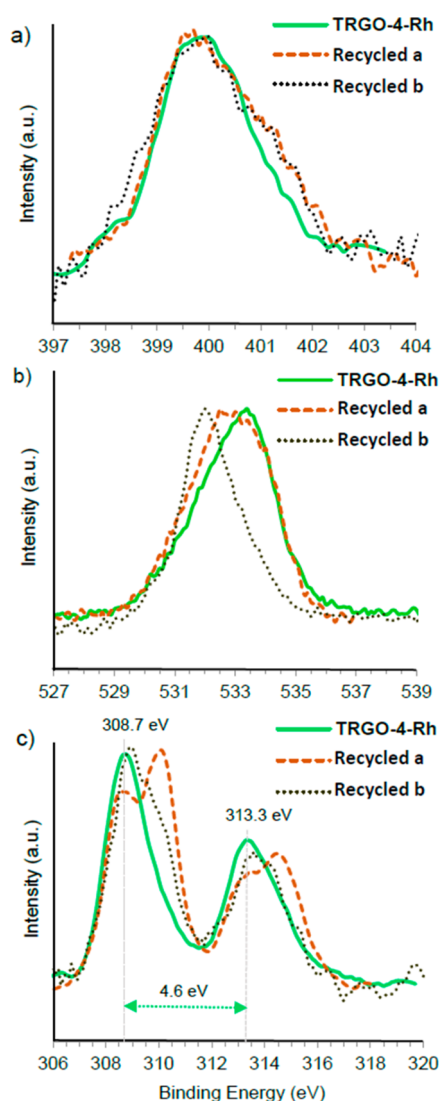


Figure 8. (a) XPS N 1s spectra, (b) XPS O 1s spectra, and (c) XPS Rh 3d spectra of TRGO-4-Rh. Recycled a = recycled TRGO-4-Rh after hydrosilylation of oct-1-yne with HSiEt_3 . Recycled b = recycled TRGO-4-Rh after hydrosilylation of oct-1-yne with HSiMePh_2 .

6.9% was measured for the Recycled b material (Table S1, Supporting Information) but with a drastic decrease of the C–O–Si bonding at higher binding energies in the XPS O 1s spectra (Figure 8b, dark-green dotted curve). Thus, it seems that the hydroxyl groups in the material have been deprotected but there is another source of Si apart from that of the original TMS protective group. Furthermore, the amount of sp^2 -hybridized carbon atoms in Recycled b increases substantially until 83.6% from the initial 69.3% found in TRGO-4-Rh together with a decrease of sp^3 -hybridized carbon atoms (from 14.5% in TRGO-4-Rh to 7.7% in Recycled b). We envisaged that the π – π stacking of the aromatic vinylsilane products on the graphene sheets could modify the XPS in such a way. The significant carbon and silicon increase observed in the XPS analysis leads to an important decrease of the nitrogen content (from 2.2% in TRGO-4-Rh to 0.9% in Recycled b, Table S1, Supporting Information), although the rhodium content remains constant. Remarkably, the high-resolution XPS Rh 3d spectra of Recycled b (Figure 8c, dark-green dotted curve) exhibit a shape in the $3d_{5/2}$ region similar to that for Recycled

a (Figure 8c, brown dashed curve) with one maximum at 308.7 eV as in the parent catalysts, and a much less intense shoulder at 310.0 eV than that of Recycled a.

In both cases, according to the analysis of the HRTEM images (Figure S26, Supporting Information) and EDX mapping (see the Supporting Information), the homogeneous dispersion of the rhodium complexes all over the basal planes of the graphene sheets is mostly maintained after the catalytic runs, which evidences the stability of the supported complex during the recycling experiments.

CONCLUSIONS

New alkyne hydrosilylation graphene–NHC–rhodium hybrid catalysts have been synthesized and characterized using a bottom-up approach from thermally reduced graphene oxides (TRGOs). First, the carbon materials have been functionalized with triazolium salts covalently attached through C–N bonds to the wall making use of the epoxy functionalities on the solid surface. Then, deprotonation of the acid groups in the materials by $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$ results in the formation of rhodium hybrid catalysts. The EXAFS spectra of the resulting molecular anchored materials have allowed us to ascertain the rhodium coordination sphere in the different hybrid materials. It has been found that the deprotonation of the hydroxyl groups on the graphitic support competes with that of the triazolium groups. In this way, the EXAFS analysis has determined that Rh(cod) moieties in the hybrid TRGO-3-Rh catalyst are bound to alkoxo ligands from deprotonated hydroxyl groups in the TRGO surface with non-deprotonated triazolium pendant groups. The interference exerted by the hydroxyl groups on the wall of the graphene oxide in the synthesis of a triazolylidene rhodium complex anchored to the carbon nanomaterial is overcome by protection of all –OH groups in the triazolium-functionalized material itself with a trimethylsilyl group. Thus, the EXAFS spectrum of the silyl-protected TRGO-4-Rh material evidenced the presence of rhodium(I)–triazolylidene supported complexes resulting from the selective deprotonation of the triazolium groups by the dinuclear rhodium–methoxo complex.

The graphene-oxide-supported rhodium–triazolylidene, TRGO-4-Rh, and rhodium–alkoxo, TRGO-3-Rh, hybrid materials, together with the related molecular rhodium–triazolylidene, $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$, compound are efficient catalyst precursors for the hydrosilylation of alkynes. Interestingly, the hybrid rhodium(I) complexes catalyze the hydrosilylation of a range of alkynes, both terminal and internal, with diverse silanes exhibiting high activity and good selectivity to the $\beta(Z)$ vinylsilane, without isomerization to the more thermodynamically stable $\beta(E)$ vinylsilane isomer, both in acetone and in chloroform. Unlike TRGO-4-Rh, $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$ and TRGO-3-Rh are active in acetone at room temperature, although the latter with poor selectivity. Nevertheless, both types of catalysts present very similar reaction profiles that suggest a similar operating mechanism. Moreover, the TRGO-3-Rh hybrid catalyst has labile coordination linkages to the nanocarbon materials, and in consequence, these materials lost their activity along successive catalytic cycles. In contrast, the heterogeneous catalyst TRGO-4-Rh maintains the activity through successive catalytic runs which probes the strength of the C–N covalent bond of the triazolylidene linker to the graphitic wall. Therefore, the supported catalyst can be reused in consecutive cycles without

any loss of activity, using different hydrosilanes and alkynes, and even under an air atmosphere.

EXPERIMENTAL SECTION

General Considerations. All reactions were carried out under strict exclusion of air using standard Schlenk techniques. Solvents were distilled immediately prior to use from the appropriate drying agents or obtained from a Solvent Purification System (Innovative Technologies). 1,4-Diphenyl-3-methyl-1,2,3-triazolium iodide⁵⁴ and the rhodium starting material $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$ ⁵⁵ were prepared according to the literature methods. All other reagents were commercially available and used as received.

Specific Equipment. Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on a TA SDT 2960 analyzer. The procedure was as follows: 3 mg of sample was heated in the thermobalance to 1000 °C at 10 °C min⁻¹ using a nitrogen:air flow (1:1) of 200 mL min⁻¹. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images were obtained using a JEOL JEM-2100F transmission electron microscope, equipped with a field-emission gun (FEG) and operating at 200 kV. Elemental analyses were carried out on a PerkinElmer 2400 Series-II CHNS/O microanalyzer or a LECO-CHNS-932 microanalyzer equipped with a LECO-VTF-900 furnace coupled to the microanalyzer.

X-ray photoemission spectroscopy (XPS) was performed on a SPECS system operating under a pressure of 10⁻⁷ Pa with a Mg K α X-ray source. The functional groups in the graphene-based materials were quantified by deconvolution of the corresponding high-resolution XPS peaks using a peak analysis procedure that employs a combination of Gaussian and Lorentzian functions and a Shirley baseline.⁵⁶ The spectra did not require charge neutralization and were subsequently calibrated to the C 1s line at 284.5 eV. The binding energy profiles for the C 1s spectra were deconvoluted as follows: undamaged structures of Csp²-hybridized carbons (284.5 eV), damaged structures of Csp³-hybridized carbons (285.5 eV), C—OH groups (286.5 eV), O—C—O functional groups (287.7 eV), and C(O)OH groups at 288.7 eV. The O 1s spectra were deconvoluted using the components C=O/COO (531.7 eV), C—O (533.5 eV), and C—O—Si (533.6 eV). For the N 1s spectra, different components were used depending on the nature of the material analyzed and include —N=N— (400.0 eV), —N— (401.1 eV), and =N⁺ (402.8 eV). The amount of rhodium in the hybrid catalysts was determined by means of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in an Agilent 7700x instrument.⁵⁷ FTIR spectra were recorded in a Nicolet 8700 spectrometer (Thermo Scientific) using KBr pellets with a sample concentration of ~0.05 wt %. The recorded spectra were the result of coadding 64 interferograms obtained at a resolution of 4 cm⁻¹.

X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements at the Rh K edge were recorded at room temperature on the CLAES beamline⁵⁸ at the ALBA synchrotron (Cerdanyola del Vallès, Spain). The storage ring was operating at 3 GeV with a current of 120 mA. The EXAFS spectra were measured with a Si(311) double crystal monochromator, and harmonic rejection was carried out with a Pt strip in the vertical collimator. The estimated energy resolution, $\Delta E/E$, at the Rh K edge was better than 10⁻⁴. The XAS spectra were measured in the transmission mode using pellets diluted with cellulose, if necessary, in order to optimize the absorption jump. The XAS spectra were normalized to unity edge jump, and the weighted EXAFS signals, $k^2\chi(k)$, were obtained using the Athena software from the Demeter package.⁵⁹ The FT curves of the $k^2\chi(k)$ signals were obtained for the 2.9 Å⁻¹ ≤ k ≤ 15 Å⁻¹ range, using a sinus window. The EXAFS structural analysis was performed using theoretical phases and amplitudes calculated by the FEFF-6 code,⁶⁰ and fits to the experimental data were carried out in R-space (between 1.1 and 3.0 Å) with the Artemis program of the Demeter package.⁵⁹

NMR spectra were recorded on a Bruker Advance 300 spectrometer (300.13 MHz) in D₂O or acetone-*d*₆. Chemical shifts are reported in ppm relative to tetramethylsilane and referenced to partially deuterated solvent resonances. Coupling constants (J) are

given in Hertz. Electrospray mass spectra (ESI-MS) were recorded on a Bruker Esquire 3000+ spectrometer using sodium formate as a reference. Single crystals of $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$ for X-ray diffraction studies were grown by slow diffusion of pentane into a concentrated solution of the compound in dichloromethane. X-ray diffraction data were collected at 100(2) K on a Bruker APEX DUO CCD diffractometer with graphite-monochromated Mo K α radiation (λ = 0.71073 Å) using ω rotations. Intensities were integrated and corrected for absorption effects with SAINT-PLUS⁶¹ and SADABS⁶² programs, both included in the APEX2 package. The structures were solved by the Patterson method with SHELXS-97⁶³ and refined by full matrix least-squares on F^2 with SHELXL-2014,⁶⁴ under WinGX.⁶⁵

Synthesis of 1,4-Diphenyl-1,2,3-triazole.⁵⁴ Phenylazide (490 mg, 4.11 mmol), CuSO₄·5H₂O (10.0 mg, 0.041 mmol), and sodium ascorbate (83.1 mg, 0.411 mmol) were dissolved in a deoxygenated *t*-BuOH/H₂O mixture (1:1, 2 mL). Then, phenylacetylene (0.9 mL, 8.30 mmol) was added and the resulting mixture vigorously stirred for 16 h at room temperature. The organic layer was washed with water and brine. Removal of the solvent under a vacuum afforded the compound as a yellow solid. Yield: 808 mg, 3.65 mmol, 89%. ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 7.30 (m, 1H), 7.39 (m, 3H), 7.48 (t, J = 7.6, 2H), 7.73 (d, J = 8.2, 2H), 7.85 (d, J = 7.9, 2H), 8.12 (s, 1H, H_{triaz}).

Synthesis of 1,4-Diphenyl-3-methyl-1,2,3-triazolium iodide.⁵⁴ 1,4-Diphenyl-1,2,3-triazole (370 mg, 1.66 mmol) was dissolved in CH₃CN (30 mL) in a Teflon-sealed glass Schlenk tube. Then, CH₃I (0.11 mL, 1.83 mmol) was added and the mixture stirred at 372 K overnight. After cooling to room temperature, the yellow precipitate was decanted, washed with CH₃CN (3 × 10 mL), and dried under a vacuum. Yield: 427 mg, 1.18 mmol, 71%. ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 9.74 (s, 1H, H_{triaz}), 8.16–8.14 (m, 2H, H_o, NPh), 8.96–8.94 (m, 2H, H_o, Ph), 7.59–7.56 (m, 3H, H_m and H_p, NPh), 7.51–7.48 (m, 3H, H_m and H_p, Ph), 4.44 (s, 3H, NCH₃).

Synthesis of $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$. 1,4-Diphenyl-3-methyl-1,2,3-triazolium iodide (100 mg, 0.27 mmol) and $[\text{Rh}(\mu\text{OMe})(\text{cod})]_2$ (65.40 mg, 0.135 mmol) were reacted in THF (10 mL) at room temperature for 5 h. The resulting orange solution was concentrated to ca. 2 mL under reduced pressure. The slow addition of diethyl ether (10 mL) gave a microcrystalline yellow solid which was separated by decantation, washed with diethyl ether (2 × 3 mL), and dried in vacuo. Yield: 137 mg, 0.24 mmol, 89%. ¹H NMR (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 9.24 (d, 2H, $J_{\text{H-H}}$ = 8.2, H_o, NPh), 8.20 (d, 2H, $J_{\text{H-H}}$ = 7.5, H_o, Ph), 7.40–7.15 (m, 6H, H_m and H_p, Ph and NPh), 5.77 (m, 2H, CH, cod), 3.40–3.20 (m, 2H, CH, cod), 2.80 (s, 3H, NCH₃), 2.30–1.70 (m, 8H, CH₂, cod). ¹³C{¹H} NMR (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 174.7 (d, $J_{\text{C-Rh}}$ = 44.5, C_{Rh-triaz}), 143.8 (C_q, NPh), 140.4 (C_q, Ph), 130.7 (C_o, Ph), 129.0 (d, $J_{\text{C-Rh}}$ = 5.2, C_{triaz}), 124.1 (C_o, NPh), 128.7 (C_m, Ph and NPh), 128.3 (C_p, Ph and NPh), 94.2 (d, $J_{\text{C-Rh}}$ = 7.2, CH, cod), 93.9 (d, $J_{\text{C-Rh}}$ = 7.3, CH, cod), 72.8 (d, $J_{\text{C-Rh}}$ = 14.4, CH, cod), 70.4 (d, $J_{\text{C-Rh}}$ = 14.6, CH, cod), 36.2 (NCH₃), 32.4 (CH₂, cod), 32.2 (CH₂, cod), 30.3 (CH₂, cod), 30.3 (CH₂, cod). Anal. Calcd for C₂₃H₂₅N₃RhI: C, 48.19; H, 4.00; N, 7.33. Found: C, 48.07; H, 3.89; N, 7.53. HRMS (ESI+, CH₃CN, m/z): Calcd for C₂₃H₂₅N₃Rh: 446.1101. Found for C₂₃H₂₅N₃Rh: 446.1098, $[M - I]^+$.

Preparation of Partially Reduced Graphene Oxide TRGO-400. Partially reduced graphene oxide TRGO-400 was prepared by applying a modified Hummers method to commercial graphite as described previously.⁷ The obtained graphite oxide was thermally treated at 300 °C in a preheated horizontal furnace, to allow exfoliation and partial reduction, under a nitrogen flow of 50 mL min⁻¹. The obtained graphene material was then thermally treated in a horizontal furnace to 400 °C with a residence time at a final temperature of 60 min.

Synthesis of Functionalized Partially Reduced Graphene Oxides. Synthesis of TRGO-N₃, TRGO-1. Graphene oxide TRGO-400 (100 mg) was dispersed in a H₂O/CH₃CN mixture (1:1, 10 mL) in an ultrasonic bath for half an hour. Then, NaN₃ (125 mg, 1.92 mmol) was added under an argon atmosphere and the black suspension stirred at reflux temperature for 1 week. After that time, the resulting graphene was washed using the centrifuge with H₂O/

CH₃CN (1:1) (4 × 10 mL), H₂O/CH₃CN (1:5) (2 × 10 mL), CH₃CN (2 × 10 mL), and finally Et₂O (1 × 4 mL) and dried in a vacuum.

Synthesis of TRGO-4-Phenyl-1,2,3-triazole, TRGO-2. TRGO-1 (112 mg) was dispersed in a ⁱPrOH/H₂O mixture (1:1, 20 mL) in an ultrasonic bath for half an hour. After that, under an argon atmosphere, phenylacetylene (0.25 mL, 2.3 mmol), sodium ascorbate (120 mg, 0.61 mmol), and CuSO₄·5H₂O (56 mg, 0.22 mmol) were sequentially added. The suspension was stirred at room temperature for 2 days. Then, the material was washed using the centrifuge with H₂O (4 × 7 mL), acetone (2 × 5 mL), and finally Et₂O (1 × 5 mL) and dried in a vacuum.

Synthesis of TRGO-3-Methyl-4-phenyl-1,2,3-triazolium iodide, TRGO-3. A Teflon-sealed glass Schlenk tube was charged with a suspension of TRGO-2 (150 mg) in CH₃CN (25 mL) under an argon atmosphere and introduced in an ultrasonic bath for half an hour. Subsequently, methyl iodide (1 mL, 3.1 mmol) was added and the suspension was stirred at reflux temperature for 12 h. Then, the graphene was washed using the centrifuge with CH₃CN (4 × 7 mL) and vacuum-dried.

Synthesis of TRGO-(SiOMe)₃-3-Methyl-4-phenyl-1,2,3-triazolium iodide, TRGO-4. TRGO-3 (100 mg) was dispersed in freshly distilled anhydrous CHCl₃ (10 mL) in an ultrasonic bath for half an hour and treated with trimethylsilylimidazole (0.15 mL, 0.1 mmol) under an argon atmosphere. The suspension was stirred at 60 °C for 12 h. The material was washed with CH₂Cl₂ (3 × 6 mL) and dried under a vacuum.

Synthesis of Supported Rhodium Catalysts. Synthesis of TRGO-O-Rh. TRGO-400 (40 mg) was dispersed in THF (10 mL) in an ultrasonic bath for half an hour and treated with [Rh(μ-OMe)(cod)]₂ (28.0 mg, 0.058 mmol) at reflux temperature for 24 h under an argon atmosphere. After that time, the black solid was washed with THF (5 × 10 mL) and diethyl ether (2 × 5 mL) with the help of an ultrasonic bath/centrifuge and dried under a vacuum.

Synthesis of TRGO-3-Rh and TRGO-4-Rh. Suspensions of graphene materials functionalized with 3-methyl-4-phenyl-1,2,3-triazolium iodide, TRGO-3 or TRGO-4 (100 mg), were dispersed in anhydrous THF (10 mL) in an ultrasonic bath for half an hour and treated, under an argon atmosphere, with [Rh(μ-OMe)(cod)]₂ (54.0 mg, 0.105 mmol). The suspension was stirred at 80 °C for 24 h. The solids obtained were washed with THF (5 × 10 mL) and diethyl ether (2 × 5 mL) with the help of an ultrasonic bath/centrifuge and dried under a vacuum.

Crystal Data and Structure Refinement for [Rh](cod)(Triaz). C₂₃H₂₅IN₃Rh·CHCl₃, 692.64, 100(2) K, 0.71073 Å, monoclinic, P2₁/c, *a* = 15.6121(12) Å, *b* = 8.4405(6) Å, *c* = 20.6177(15) Å, β = 109.5300(10)°, *V* = 2560.6(3) Å³, *Z* = 4, *D*_{calc} = 1.797 g/cm³, μ = 2.203 mm⁻¹, *F*(000) = 1360, yellow prism, 0.260 × 0.140 × 0.050 mm³, θ_{min}/θ_{max} 1.384/27.102°, index ranges -20 ≤ *h* ≤ 20, -10 ≤ *k* ≤ 10, -26 ≤ *l* ≤ 26, reflections collected/independent 27718/5638 [*R*(int) = 0.0343], data/restraints/parameters 5638/0/290, GOF = 1.063, *R*₁ = 0.0262 [*I* > 2σ(*I*)], *wR*₂ = 0.0596 (all data), largest diff. peak/hole 0.772/-0.786 e·Å⁻³. CCDC deposit number: 1937428.

General Procedure for Catalytic Alkyne Hydrosilylation Reactions. Hydrosilylation catalytic tests were carried out in NMR tubes, under an argon atmosphere, in CDCl₃ or acetone-*d*₆. In a typical procedure, a NMR tube was charged under argon with the catalyst (1 × 10⁻³ mmol, 1 mol %), deuterated solvent (0.5 mL), the corresponding alkyne (0.1 mmol), hydrosilane (0.1 mmol), and anisole (0.01 mmol) as the internal standard. The solution was kept at room temperature or in a thermostated bath at 60 °C and monitored by ¹H NMR spectroscopy. The weight of the supported catalysts used in each experiment was calculated according to ICP measurements, assuming that all of the rhodium in the hybrid materials corresponds to active catalyst sites.

The vinylsilane reaction products derived from 1-alkynes were unambiguously characterized on the basis of the coupling patterns and constants of vinylic protons in the ¹H NMR spectra and subsequent comparison to literature values.^{66–69} Values for *J* ranged from 17 to 19 Hz for β(*E*), 13 to 16 Hz for β(*Z*), and 1 to 3 Hz for α-

vinylsilanes. The vinylsilane reaction products derived from internal alkynes were identified by comparison of NMR data with those previously reported in the literature.^{70,71}

The recycling of the heterogeneous catalyst was carried out by evaporating the deuterated solvent under a vacuum. The residue was washed with hexane (3 × 1 mL) using the centrifuge to remove the organic products and the residue dried in vacuo. Then, another load of reactants and deuterated solvent was added in order to perform a new catalytic cycle under the same experimental conditions.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnm.9b02398>.

Intermolecular contacts in the rhodium molecular complex, additional XPS, TG, Raman, HRTEM, STEM, and EDX characterization of TRGO-based materials, and detailed XAS analysis of rhodium complexes (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

M. Victoria Jiménez – Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homógena-ISQCH, CSIC-Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-0545-9107; Phone: +34 876553794; Email: vjimenez@unizar.es

Patricia Álvarez – Instituto Nacional del Carbón, CSIC, 33080 Oviedo, Spain; orcid.org/0000-0001-9676-0546; Phone: +34 985118990; Email: par@incar.csic.es

Authors

Beatriz Sánchez-Page – Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homógena-ISQCH, CSIC-Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-2449-7459

Jesús J. Pérez-Torrente – Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homógena-ISQCH, CSIC-Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-3327-0918

Vincenzo Passarelli – Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homógena-ISQCH, CSIC-Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain; Centro Universitario de la Defensa, ES-50090 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-1735-6439

Javier Blasco – Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón-ICMA, Departamento de Física de la Materia Condensada, CSIC-Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-9706-3272

Gloria Subias – Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón-ICMA, Departamento de Física de la Materia Condensada, CSIC-Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-9029-1977

Marcos Granda – Instituto Nacional del Carbón, CSIC, 33080 Oviedo, Spain; orcid.org/0000-0001-7479-0445

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnm.9b02398>

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors express their appreciation for the financial support from MICINN/FEDER projects CTQ2016-75884-P and RTI2018-098537-B-C22, and the Regional Governments of Aragón/FEDER 2014-2020 "Building Europe from Aragón" (groups E42_17R and E12_17R) and Principado de Asturias (FEDER: IDI/2018/000121) are gratefully acknowledged. The authors also acknowledge ALBA synchrotron for granting beamtime and the collaboration of the CLAESS beamline staff.

REFERENCES

- (1) Hu, M.; Yao, Z.; Wang, X. Graphene-Based Nanomaterials for Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 3477–3502.
- (2) Fan, X.; Zhang, G.; Zhang, F. Multiple Roles of Graphene in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3023–3035.
- (3) Axet, M. R.; Dechy-Cabaret, O.; Durand, J.; Gouygou, M.; Serp, P. Coordination Chemistry on Carbon Surfaces. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 236–345.
- (4) Bai, L.; Duan, Z.; Wen, X.; Si, R.; Guan, J. Atomically Dispersed Manganese-based Catalyst for Efficient Catalysis for Oxygen Reduction Reaction. *Appl. Catal., B* **2019**, *257*, 117930–117937.
- (5) Fei, H.; Dong, J.; Chen, C.; Hu, T.; Duan, X.; Shakir, I.; Huang, Y.; Duan, X. Single Atom Electrocatalysts Supported on Graphene or Graphene-like Carbons. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 5207–5241.
- (6) Park, S.; Ruoff, R. S. Chemical Methods for the Production of Graphenes. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 217–224 and references therein.
- (7) Botas, C.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Granda, M.; Ares, P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Menéndez, R. The Effect of the Parent Graphite on the Structure of Graphene Oxide. *Carbon* **2012**, *50*, 275–282.
- (8) Hassanpour, A.; Rodríguez-San, D.; Fierro, J. L. G. M.; Horrocks, B. R.; Mas-Ballesté, R.; Zamora, F. Supramolecular Attachment of Metalloporphyrins to Graphene Oxide and its Pyridine-Containing Derivative. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 10463–10467.
- (9) Avinash, M. B.; Subrahmanyam, K. S.; Sundarayya, Y.; Govindaraju, T. Fundamental Properties of Oligo Double-Stranded DNA/Single-Walled Carbon Nanotube Nanobiohybrids. *Nanoscale* **2010**, *2*, 1762–1766.
- (10) Verma, S.; Aila, M.; Kaul, S.; Jain, S. L. Immobilized Oxovanadium Schiff Base on Graphene Oxide as an Efficient and Recyclable Catalyst for the Epoxidation of Fatty Acids and Esters. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 30598–30604.
- (11) Bai, C.; Zhao, Q.; Li, Y.; Zhang, G.; Zhang, F.; Fan, X. Palladium Complex Immobilized on Graphene Oxide as an Efficient and Recyclable Catalyst for Suzuki Coupling Reaction. *Catal. Lett.* **2014**, *144*, 1617–1623.
- (12) Shang, N.; Gao, S.; Feng, C.; Zhang, H.; Wang, C.; Wang, Z. Graphene Oxide Supported N-Heterocyclic Carbene-Palladium as a Novel Catalyst for the Suzuki-Miyaura Reaction. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 21863–21868.
- (13) Salvio, R.; Krabbenborg, S.; Naber, W. J. M.; Velders, A. H.; Reinhoudt, D. N.; van der Wiel, W. G. The Formation of Large-Area Conducting Graphene-Like Platelets. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 8235–8240.
- (14) Chen, D.; Feng, H.; Li, J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6027–6053.
- (15) Figueiredo, J. L.; Pereira, M. E. R.; Freitas, M. M. A.; Mórão, J. J. Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons. *Carbon* **1999**, *37*, 1379–1389.
- (16) Cheng, C.; Brookhart, M. Efficient Reduction of Esters to Aldehydes through Iridium Catalyzed Hydrosilylation. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9422–9424.
- (17) Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P. Alkyne and Alkene Insertion into Metal-heteroatom and Metal-hydrogen bonds - the Key Stages of Hydrofunctionalization Process. In *Hydrofunctionalization, Top. Organomet. Chem.* **43**; Ananikov, V. P., Tanaka, M., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2012; Chapter 1, pp 1–20.
- (18) Marcenic, B.; Maciejewski, H.; Pietraszuk, C.; Pauluc, P. Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances. In *Advances in Silicon Science*; Marcenic, B., Ed.; Springer Science: 2009.
- (19) Pérez-Torrente, J. J.; Nguyen, D. H.; Jiménez, M. V.; Modrego, F. J.; Puerta-Oteo, R.; Gómez-Bautista, D.; Iglesias, M.; Oro, L. A. Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by a ONO-Pincer Iridium(III) Hydride Compound: Mechanistic Insights into the Hydrosilylation and Dehydrogenative Silylation Catalysis. *Organometallics* **2016**, *35*, 2410–2422.
- (20) Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J.; Bartolomé, M. I.; Gierz, V.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Rhodium(I) Complexes with Hemilabile N-Heterocyclic Carbenes: Efficient Alkyne Hydrosilylation Catalysts. *Organometallics* **2008**, *27*, 224–234.
- (21) Wang, W.; Lifeng Cui, L.; Peng Sun, P.; Shi, L.; Yue, C.; Li, F. Reusable N-Heterocyclic Carbene Complex Catalysts and Beyond: A Perspective on Recycling Strategies. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9843–9929.
- (22) Lázaro, G.; Fernández-Alvarez, F. J.; Iglesias, M.; Horna, C.; Vispe, E.; Sancho, R.; Lahoz, F. J.; Iglesias, M.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. Heterogeneous Catalysts Based on Supported Rh-NHC Complexes: Synthesis of High Molecular Weight Poly(silylether)s by Catalytic Hydrosilylation. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 62–70.
- (23) Binding, S. C.; Pernik, I.; Gonçalves, V. R.; Wong, C. M.; Webster, R. F.; Cheong, S.; Tilley, R. D.; Garcia-Bennett, A. E.; Gooding, J. J.; Messerle, B. A. Simultaneous Functionalization of Carbon Surfaces with Rhodium and Iridium Organometallic Complexes: Hybrid Bimetallic Catalysts for Hydroamination. *Organometallics* **2019**, *38* (4), 780–787.
- (24) Wong, C. M.; Walker, D. B.; Soeriyadi, A. H.; Gooding, J. J.; Messerle, B. A. A Versatile Method for the Preparation of Carbon-Rhodium Hybrid Catalysts on Graphene and Carbon Black. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1996–2004.
- (25) Ruiz-Botella, S.; Peris, E. Immobilization of Pyrene-Adorned N-Heterocyclic Carbene Complexes of Rhodium(I) on Reduced Graphene Oxide and Study of their Catalytic Activity. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1874–1881.
- (26) Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Blasco, J.; Cuartero, V.; Menéndez, R. Enhancing the Hydrogen Transfer Catalytic Activity of Hybrid Carbon Nanotube-Based NHC-Iridium Catalysts by Increasing the Oxidation Degree of the Nanosupport. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5504–5514.
- (27) Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Jiménez, M. V.; Fernández-Tornos, J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Menéndez, R. Enhanced Hydrogen-Transfer Catalytic Activity of Iridium N-Heterocyclic Carbenes by Covalent Attachment on Carbon Nanotubes. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1307–1317.
- (28) Nieto, J.; Jiménez, M. V.; Álvarez, P.; Pérez-Mas, A. M.; González, Z.; Pereira, R.; Sánchez-Page, B.; Pérez-Torrente, J. J.; Blasco, J.; Subías, G.; Blanco, M.; Menéndez, R. Enhanced Chemical and Electrochemical Water Oxidation Catalytic Activity by Hybrid Carbon Nanotube-Based Iridium Catalysts Having Sulfonate-Functionalized NHC ligands. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 3283–3296.
- (29) EXAFS has been used to determine the local structure in a wide set of compounds including catalysts. See, for example: Uzun, A.; Ortalan, V.; Browning, N. D.; Gates, B. C. A Site-isolated Mononuclear Iridium Complex Catalyst Supported on MgO: Characterization by Spectroscopy and Aberration-corrected Scanning Transmission Electron Microscopy. *J. Catal.* **2010**, *269*, 318–328.

- (30) Mei, K.; Rubio, N.; Costa, P. M.; Kafa, H.; Abbate, V.; Festy, F.; Bansal, S. S.; Hidera, R. C.; Al-Jamal, T. K. Synthesis of Double-clickable Functionalised Graphene Oxide Biological Applications. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14981–14984.
- (31) Lieber, E.; Rao, C. N. R.; Chao, T. S.; Hoffman, C. W. W. Infrared Spectra of Organic Azides. *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 916–918.
- (32) Halbig, C. E.; Rietsch, P.; Eigler, S. Towards the Synthesis of Graphene Azide from Graphene Oxide. *Molecules* **2015**, *20*, 21050–21057.
- (33) Zorn, G.; Liu, L.-H.; Árnadóttir, L.; Wang, H.; Gamble, L. J.; Castner, D. G.; Yan, M. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of the Nitrogen Species in Photoactive Perfluorophenylazide-Modified Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 376–383.
- (34) Fortgang, P.; Tite, T.; Barnier, V.; Zehani, N.; Maddi, C.; Lagarde, F.; Loir, A.; Jaffrezic-Renault, N.; Donnet, C.; Garrelie, F.; Chaix, C. Robust Electrografting on Self-Organized 3D Graphene Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 1424–1433.
- (35) For general reviews about triazolylidene complexes, see, for example: Guisado-Barrios, G.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. 1H-1,2,3-Triazol-5-ylidenes: Readily Available Mesoionic Carbenes. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 3236–3244.
- (36) Michalska, Z.M.; Capka, M.; Stoch, J. Silica-supported Rhodium Complexes. Relation between Catalyst Structure and Activity. *J. Mol. Catal.* **1981**, *11*, 323–330.
- (37) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. 2012. <https://srdata.nist.gov/xps/>.
- (38) Fritsch, A.; Légaré, P. XPS Study of Small Iridium Clusters; Comparison with the Ir₄(CO)₁₂ Molecule. *Surf. Sci.* **1984**, *145*, L517–L523.
- (39) Zahmakiran, M. Iridium Nanoparticles Stabilized by Metal Organic Frameworks (IrNPs@ZIF-8): Synthesis, Structural Properties and Catalytic Performance. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12690–12696.
- (40) Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups In Organic Synthesis*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 2007.
- (41) Baeza, J. A.; Calvo, L.; Gilarranz, M. A.; Rodriguez, J. J. Effect of Size and Oxidation State of Size-controlled Rhodium Nanoparticles on the Aqueous-phase Hydrodechlorination of 4-Chlorophenol. *Chem. Eng. J.* **2014**, *240*, 271–280.
- (42) See, for example: Aucagne, V.; Leigh, D. A. Chemoselective Formation of Successive Triazole Linkages in One Pot: “Click-Click” Chemistry. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4505–4507.
- (43) Poulain, A.; Canseco-Gonzalez, D.; Hynes-Roche, R.; Müller-Bunz, H.; Schuster, O.; Stoeckli-Evans, H.; Neels, A.; Albrecht, M. Synthesis and Tunability of Abnormal 1,2,3-Triazolylidene Palladium and Rhodium Complexes. *Organometallics* **2011**, *30*, 1021–1029.
- (44) Puerta-Oteo, R.; Jiménez, M. V.; Lahoz, F. J.; Modrego, F. J.; Passarelli, V.; Pérez-Torrente, J. J. Zwitterionic Rhodium and Iridium Complexes Based on a Carboxylate Bridge-Functionalized Bis-N-heterocyclic Carbene Ligand: Synthesis, Structure, Dynamic Behavior, and Reactivity. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5526–5543.
- (45) See, for example: Palacios, L.; Miao, X.; Di Giuseppe, A.; Pascal, S.; Cunchillos, C.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Lahoz, F. J.; Dixneuf, P. H.; Oro, L. A. Synthesis of a Square-Planar Rhodium Alkylidene N-Heterocyclic Carbene Complex and Its Reactivity Toward Alkenes. *Organometallics* **2011**, *30*, 5208–5213.
- (46) Enders, D.; Gielen, H. Synthesis of Chiral Triazolylidene and Imidazolylidene Transition Metal Complexes and First Application in Asymmetric Catalysis. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 70–80.
- (47) Donnelly, K. F.; Lalrempuia, R.; Muller-Bunz, H.; Albrecht, M. Regioselective Electrophilic C-H Bond Activation in Triazolylidene Metal Complexes Containing a N-Bound Phenyl Substituent. *Organometallics* **2012**, *31*, 8414–8419.
- (48) Azpíroz, R.; Rubio-Pérez, L.; Di Giuseppe, A.; Passarelli, V.; Lahoz, F. J.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. Rhodium(I)-N-Heterocyclic Carbene Catalyst for Selective Coupling of N-Vinylpyrazoles with Alkynes via C-H Activation. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 4244–4253.
- (49) Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Parkin, G. Agostic Interactions in Transition Metal Compounds. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 6908–6914.
- (50) Harrison, J. A.; Nielson, A. J.; Sajjad, M. A.; Saunders, G. C.; Schwerdtfeger, P. Steric and Electronic Manipulation of the Anagostic Interaction in 1-Tetralone Oxime and Imine Complexes of Rhodium(I). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 64–77.
- (51) Iglesias, M.; Pérez-Nicolás, M.; Sanz Miguel, P. J.; Polo, V.; Fernández-Alvarez, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. A Synthon for a 14-electron Ir(III) Species: Catalyst for Highly Selective β -(Z) Hydrosilylation of Terminal Alkynes. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9480–9482.
- (52) Busetto, L.; Cassani, M. C.; Femoni, C.; Mancinelli, M.; Mazzanti, A.; Mazzoni, R.; Solinas, G. N-Heterocyclic Carbene-Amide Rhodium(I) Complexes: Structures, Dynamics, and Catalysis. *Organometallics* **2011**, *30*, 5258–5272.
- (53) Rhodium(I) complexes can promote undesirable polymerization of aryl-substituted alkynes such as phenylacetylene. See, for example: Mori, A.; Takahisa, E.; Yamamura, Y.; Kato, T.; Mudalige, A. P.; Kajiro, H.; Hirabayashi, K.; Nishihara, Y.; Hiyama, T. Stereodivergent Syntheses of (Z)- and (E)-Alkenylsilanes via Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by Rhodium(I) Iodide Complexes and Application to Silicon-Containing Polymer Syntheses. *Organometallics* **2004**, *23*, 1755–1765.
- (54) Poulain, A.; Canseco-Gonzalez, D.; Hynes-Roche, R.; Müller-Bunz, H.; Schuster, O.; Stoeckli-Evans, H.; Neels, A.; Albrecht, M. Synthesis and Tunability of Abnormal 1,2,3-Triazolylidene Palladium and Rhodium Complexes. *Organometallics* **2011**, *30*, 1021–1029.
- (55) Uson, R.; Oro, L. A.; Cabeza, J. A. Dinuclear Methoxy, Cyclooctadiene, and Barreleene Complexes of Rhodium(I) and Iridium(I). *Inorg. Synth.* **2007**, *23*, 126–130.
- (56) Sherwood, P. M. A. In *Practical Surface Analysis in Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed.; Briggs, D., Seah, M. P., Eds.; Wiley: New York, 1990; Vol. 1, p 657.
- (57) Elgrabli, D.; Floriani, M.; Abella-Gallar, S.; Meunier, L.; Gamez, C.; Delalain, P.; Rogerieux, F.; Boczkowski, J.; Lacroix, G. Biodistribution and Clearance of Instilled Carbon Nanotubes in Rat Lung. *Part. Fibre Toxicol.* **2008**, *5*, 20–33.
- (58) Simonelli, L.; Marini, C.; Olszewski, W.; Avila, M.; Ramanan, N.; Guiler, G.; Cuartero, V.; Klementiev, K. CLÆSS: The Hard X-ray Absorption Beamline of the ALBA CELLS Synchrotron. *Cogent Physics* **2016**, *3*, 1231987.
- (59) Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.
- (60) Rehr, J. J.; Albers, R. C. Theoretical Approaches to X-ray Absorption Fine Structure. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 621–654.
- (61) SAINT+: Area-Detector Integration Software, version 6.01; Bruker AXS: Madison, WI, 2001.
- (62) Sheldrick, G. M. *SADABS program*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1999.
- (63) Sheldrick, G. M. *SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structure*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- (64) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- (65) Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: an update. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849–854.
- (66) Derivatives from *n*-BuC \equiv CH: Jun, C. H.; Crabtree, R. H. Dehydrogenative Silylation, Isomerization and the Control of *syn*-vs-*anti*-addition in the Hydrosilylation of Alkynes. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 177–187.
- (67) Derivatives from *n*-HexC \equiv CH: Nakamura, S.; Uchiyama, M.; Ohwada, T. Chemoselective Silylation of Functionalized Terminal Alkynes Using Dianion-Type Zincate (SiBnOL-Zn-ate): Regiocontrolled Synthesis of Vinylsilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11146–11147.
- (68) Derivatives from *t*-BuC \equiv CH: Andavan, G. T. S.; Bauer, E. B.; Letko, C. S.; Hollis, T. K.; Tham, F. S. Synthesis and Characterization of a Free Phenylene bis(N-heterocyclic carbene) and its di-Rh

Complex: Catalytic Activity of the di-Rh and CCC-NHC Rh Pincer Complexes in Intermolecular Hydrosilylation of Alkynes. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5938–5947.

(69) Derivatives from $\text{PhC}\equiv\text{CH}$: Katayama, H.; Taniguchi, K.; Kobayashi, M.; Sagawa, T.; Minami, T.; Ozawa, F. Ruthenium-Catalyzed Hydrosilylation of Terminal Alkynes: Stereodivergent Synthesis of (*E*)- and (*Z*)-Alkenylsilanes. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 192–200.

(70) Derivatives from $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$: Zak, P.; Bolt, M.; Kubicki, M.; Pietraszuk, C. Highly Selective Hydrosilylation of Olefins and Acetylenes by Platinum(0) Complexes Bearing Bulky N-heterocyclic Carbene Ligands. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1903–1910.

(71) Derivatives from $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$: Gee, J. C.; Fuller, B. A.; Lockett, H.-M.; Sedghi, G.; Robertson, C. M.; Luzyanin, K. V. Visible Light Accelerated Hydrosilylation of Alkynes Using Platinum-[Acyclic Diaminocarbene] Photocatalysts. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9450–9453.

β -(Z) Selectivity Control by Cyclometalated Rhodium(III)–Triazolylidene Homogeneous and Heterogeneous Terminal Alkyne Hydrosilylation Catalysts

Beatriz Sánchez-Page, Julen Munarriz, M. Victoria Jiménez,* Jesús J. Pérez-Torrente,* Javier Blasco, Gloria Subias, Vincenzo Passarelli, and Patricia Alvarez



Cite This: *ACS Catal.* 2020, 10, 13334–13351



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

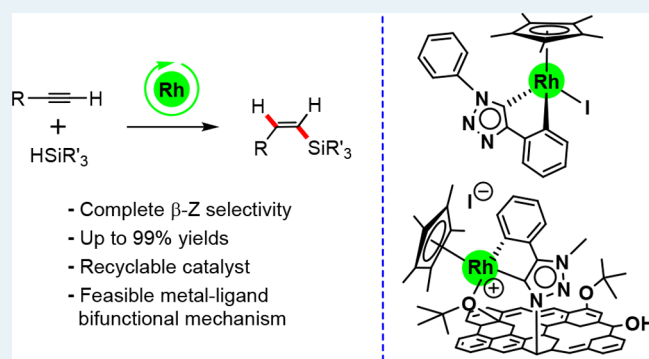


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: The cyclometalated Rh(III)–NHC compounds [Cp*RhI(C,C')-Triaz] (Triaz = 1,4-diphenyl-3-methyl-1,2,3-triazol-5-ylidene) and [Cp*RhI(C,C')-Im] (Im = 1-phenyl-3-methyl-imidazol-2-ylidene) are efficient catalysts for the hydrosilylation of terminal alkynes with complete regio- and stereoselectivity toward the thermodynamically less stable β -(Z)-vinylsilane isomer at room temperature in chloroform or acetone. Catalyst [Cp*RhI(C,C')-Triaz] shows a superior catalytic performance in terms of activity and has been applied to the hydrosilylation of a range of linear 1-alkynes and phenylacetylene derivatives with diverse hydrosilanes, including HSiMePh₂, HSiMe₂Ph, HSiEt₃, and the bulkier heptamethylhydrotrisiloxane (HMTS), to afford the corresponding β -(Z)-vinylsilanes in quantitative yields. The graphene-based hybrid material **TRGO-Triaz-Rh(III)**, featuring cyclometalated



[Cp*RhI(C,C')-Triaz] (Triaz = 1,4-diphenyl-3-methyl-1,2,3-triazol-5-ylidene) rhodium(III) complexes covalently immobilized through the triazolylidene linker, has been prepared by metalation of the trimethylsilyl-protected 3-methyl-4-phenyl-1,2,3-triazolium iodide functionalized graphene oxide material, **TRGO-Triaz**, with [Cp*RhCl₂]₂ using sodium *tert*-butoxide as base. The coordination sphere of the supported rhodium(III) complexes has been determined by means of XPS and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy, showing the replacement of the iodido ligand by O-functionalities on the carbon wall. In sharp contrast with the homogeneous catalyst, the heterogeneous hybrid catalyst **TRGO-Triaz-Rh(III)** is not active at room temperature although it shows an excellent catalytic performance at 60 °C. In addition, the hybrid catalyst **TRGO-Triaz-Rh(III)** has shown an excellent recyclability, allowing at least six catalytic runs in the hydrosilylation of oct-1-yne with HSiMePh₂ in acetone with complete selectivity to the β -(Z)-vinylsilane product. The reaction mechanism for the molecular catalyst [Cp*RhI(C,C')-Triaz] has been explored by means of DFT calculations, pointing to a metal–ligand bifunctional mechanism involving reversible cyclometalation that is competitive with a noncooperative pathway. The proposed mechanism entails the Rh–C_{Ar} assisted hydrosilane activation to afford a reactive Rh–silyl intermediate that leads to a (*E*)-silylvinylene intermediate after alkyne insertion and a metallacyclopropene-driven isomerization. The release of the β -(Z)-vinylsilane product can occur by a reversible cyclometalation mechanism involving σ -CAM with the C_{Ar}–H bond or, alternatively, the Si–H bond of an external hydrosilane. The energy barrier for the latter is 1.2 kcal·mol⁻¹ lower than that of the C_{Ar}–H bond, which results in a small energy span difference that makes both pathways competitive under catalytic conditions.

KEYWORDS: graphene, covalent functionalization, N-heterocyclic carbenes, rhodium, hydrosilylation, reaction mechanism

INTRODUCTION

Catalysis is a key enabling technology for developing feasible solutions toward a sustainable chemical production.¹ In this context, the hydrosilylation of carbon–carbon multiple bonds is one of the most remarkable methods for the construction of Si–C bonds. In particular, the hydrosilylation of alkynes provides a straightforward and atom-economical access to vinylsilanes, which are useful intermediates in organic synthesis,² such as coupling partners in Hiyama cross coupling reactions,³ or industrial reagents to synthesize cross-linked silicone polymers.⁴ Despite major advances over the last years, the developing of transition-metal hydrosilylation catalysts for the control of the

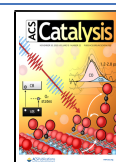
regio- and stereoselectivity along the H–Si addition process is still a major challenge.

The hydrosilylation of terminal alkynes can afford three possible vinylsilane isomers, namely, the linear β -(Z) and β -(E)

Received: July 28, 2020

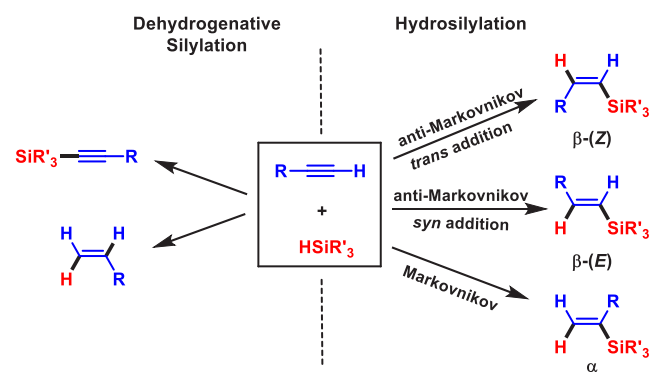
Revised: October 18, 2020

Published: November 3, 2020



isomers resulting from the *syn*- and *trans*-anti-Markovnikov addition, respectively, and the branched α -vinylsilanes from the Markovnikov addition. Besides, the formation of silylalkyne derivatives, resulting from the competitive dehydrogenative silylation process, is occasionally observed for some catalytic systems (Scheme 1).⁵ Although the β -(*E*)-vinylsilane formation generally occurs with high selectivity,⁶ the selective synthesis of α -⁷ and β -(*Z*)-isomers⁸ is more challenging. Furthermore, the isomerization of β -(*Z*)-vinylsilanes to thermodynamically more stable β -(*E*)-vinylsilanes under the typical conditions of

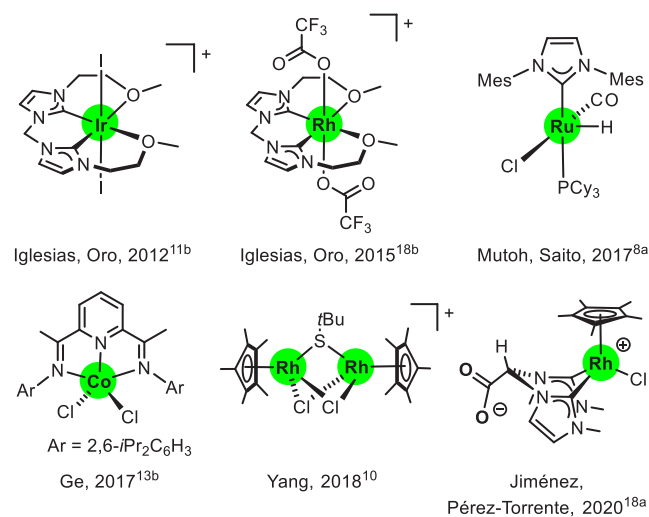
Scheme 1. Possible Products for the Hydrosilylation of Terminal Alkynes



transition-metal-catalyzed reactions constitutes an additional difficulty that hinders the development of β -(*Z*)-selective catalysts.^{5,9} So far, a number of β -(*Z*)-selective noble-metal-based catalysts bearing Rh,¹⁰ Ir,¹¹ and Ru,¹² have been developed. However, many of them show either low reactivity or substrate-dependent selectivity, and usually produce a mixture of vinylsilane isomers. In addition, a few earth-abundant transition-metal based catalytic systems, such as Co,¹³ Fe¹⁴ and Mn,¹⁵ have been recently reported to afford similar outcomes. A selection of β -(*Z*)-stereoselective catalysts for terminal alkyne hydrosilylation is shown in Chart 1. However, these examples are still scarce, and therefore, the development of much more efficient catalysts to access the less thermodynamic stable β -(*Z*)-vinylsilane derivatives with wider applicability remains necessary.

Ligand design and mechanistic understanding are pivotal for the rational development of more efficient hydrosilylation catalysts. N-heterocyclic carbenes (NHCs) have been consolidated as powerful ligands for boosting catalytic activity owing to their strong coordination ability and tunable character, which enables the control of the steric and electronic properties at the metal center.¹⁶ In this regard, considerable attention has been paid to the development of alkyne hydrosilylation rhodium catalysts based on functionalized NHC^{6a,c,17} and bis-NHC^{7d,11b,18} ligands exhibiting different degrees of selectivity and efficiency. In particular, 1,2,3-triazolylidene (Triaz) ligands have emerged as a versatile subclass of NHCs with increased σ -donor properties, compared to classical Arduengo-type imidazol-2-ylidene ligands, and an electronic flexibility because of their mesoionic character derived from 1,3-disubstitution of the heterocyclic ring.^{19,20} These properties make them powerful tools for catalyst design and have found application in a range of catalytic transformations including cross coupling, olefin metathesis, water oxidation, and the hydrosilylation of carbonyl compounds.²¹ We have recently reported the efficiency of [RhI(cod)(Triaz)] (Triaz = 1,4-diphenyl-3-methyl-1,2,3-tria-

Chart 1. Leading Catalysts for β -(*Z*) Stereoselective Hydrosilylation of Terminal Alkynes



zol-5-ylidene) as a catalyst for the hydrosilylation of a range of terminal and internal alkynes with good β -(*Z*) and *syn* selectivities, respectively, which constitutes the first example of a triazolylidene-based catalyst for this transformation.²² Furthermore, we have set up a strategy for the immobilization of Rh(I)–triazolylidene complexes by making use of a bottom-up approach involving a stepwise solid phase synthesis of the corresponding triazolium fragments through the epoxy functionalities on thermally reduced graphene oxides (TRGO). This hybrid catalyst efficiently catalyzed the hydrosilylation of alkynes, showing the same good selectivity as the related [RhI(cod)(Triaz)] homogeneous catalyst. Noticeably, the good recyclability of the hybrid catalyst demonstrates the strength of the C–N covalent bond of the triazolylidene linker to the graphitic wall under hydrosilylation conditions. In this context, it is worth mentioning that a rather limited number of heterogenized rhodium hydrosilylation catalysts have been previously described in the literature.^{23,24} To the best of our knowledge, there are only two examples of Rh(I)–NHC catalysts covalently supported on carbonaceous materials, one of which showed moderate catalytic activity in the hydrosilylation of internal alkynes.²⁵ However, pyrene-tagged rhodium NHC complexes anchored onto reduced graphene oxide were found to be only moderately active for the hydrosilylation of terminal alkynes, and exhibited very limited recyclability.²⁶

Keeping in mind the above results, we foresee the potential of cyclometalated rhodium(III) complexes, such as [Cp*^{*}RhI-(C,C')-Triaz] or [Cp*^{*}RhI(C,C')-Im] (Im = 1-phenyl-3-methyl-imidazolylidene), as alkyne hydrosilylation catalysts. The combination of a supporting Cp*^{*} ligand with a strong donor NHC moiety engaged in a five-membered metacycle, resulting from the ortho metalation of the phenyl substituent, provides a stable structural framework with possible application in hydrofunctionalization reactions. In particular, the Rh–C_{Ar} bond is a reactive site that could participate in the precatalyst activation by reaction with the hydrosilane²⁷ or the alkyne,^{11a} thus affording reactive hydrosilylation intermediates.²⁸ Interestingly, reversible cyclometalation has been proposed as a possible metal–ligand bifunctional mechanism in catalysis.²⁹ In fact, computational studies have shown that the cooperativity of a cyclometalated metal–ligand fragment could be operative in the

catalytic dehydrogenation of ammonia-borane and formic acid,³⁰ as well as in dehydrogenative silylation or transfer hydrogenation catalytic reactions.³¹

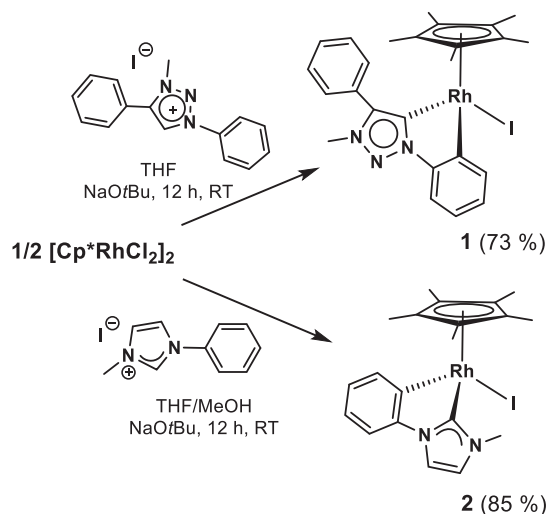
Herein, we report on the synthesis and characterization of a graphene-based hybrid catalyst featuring $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ complexes covalently immobilized through the triazolylidene linker as well as its application as heterogeneous catalyst for the hydrosilylation of a range of terminal alkynes with diverse hydrosilanes. In addition, we have carried out recyclability studies and a comparative study of its catalytic activity with that of related $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C},\text{C}')\text{-NHC}]$ homogeneous catalysts. Moreover, the reaction mechanism for the molecular catalyst has been investigated by theoretical calculations at the Density Functional Theory (DFT) level. On the basis of such calculations, a metal–ligand bifunctional mechanism involving reversible cyclometalation could be feasible.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Characterization of N-Heterocyclic Carbene Rhodium(III) Complexes $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ (1) and $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C},\text{C}')\text{-Im}]$ (2). Cyclometalated Rh(III)–NHC compounds 1 and 2 were prepared by reaction of the corresponding azolium salts, 1,4-diphenyl-3-methyl-1,2,3-triazolium iodide and 1-phenyl-3-methyl-imidazolium iodide, with half equivalent of the dimer compound $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ in the presence of sodium tert-butoxide (Scheme 2).

The formation of 1 proceeds through the mixed-halogen intermediate species $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\text{Triaz})]$, which was observed when the reaction was conducted in the presence of 1 equiv of NaOtBu (see Supporting Information, SI). It is worth noting

Scheme 2. Synthesis of Cyclometalated Complexes $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C},\text{C}')\text{-NHC}]$ (NHC = Triaz, 1; Im, 2)



that the related chlorido compound $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ had previously been prepared by transmetalation of the triazolylidene silver compound to $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ without any base.³² However, regarding the covalent immobilization of this type of complexes on solid supports, the use of NaOtBu is much more convenient as it avoids the use of a silver salt, as well as the problems associated with the removal of the insoluble AgCl byproduct. Compound 1 was obtained as an orange solid in 73% yield and fully characterized by elemental analysis, HRMS and NMR spectroscopy (see the SI).

The selective C–H activation of the N-bound phenyl group proposed for 1 was unambiguously confirmed by an X-ray diffraction analysis on a single crystal of the complex. The crystal structure of 1 shows a pseudotetrahedral environment at the metal center (Figure 1a) similar to that already reported for the iridium-chlorido analogues.³² The reduced bite angle of the cyclometalated triazolylidene ligand $[\text{C}(1)\text{-Rh-C}(7) 78.6(3)^\circ]$ distorts the coordination of both the $\text{C}(1)\text{-N}(2)\text{-N}(3)\text{-N}(4)\text{-C}(5)$ and $\text{C}(6)\text{-C}(7)\text{-C}(8)\text{-C}(9)\text{-C}(10)\text{-C}(11)$

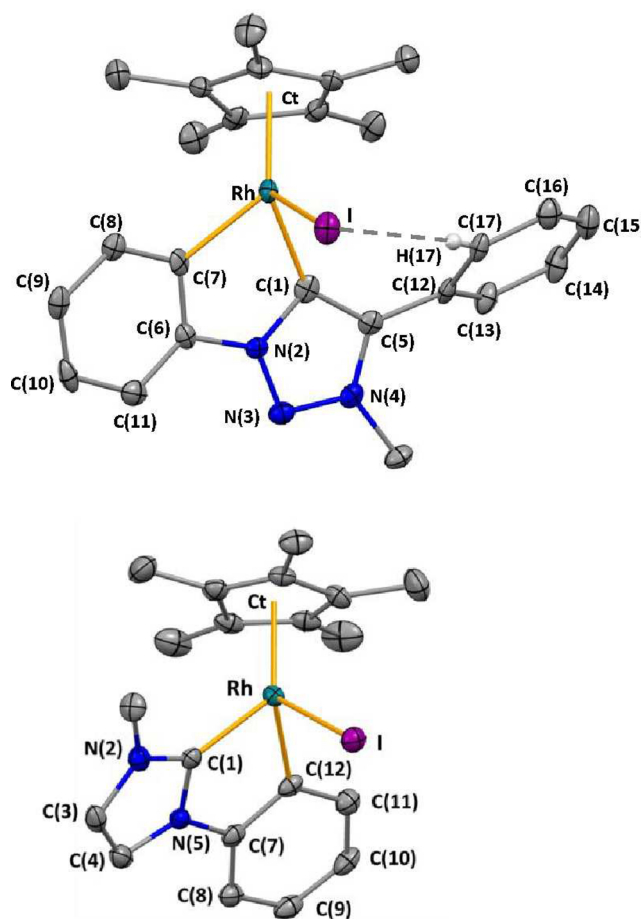


Figure 1. ORTEP views of $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C},\text{C}')\text{-NHC}]$ with the thermal ellipsoids at 50% probability. Most hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (deg): a) 1: $\text{C}(1)\text{-Rh}$ 2.005(6), $\text{C}(7)\text{-Rh}$ 2.048(7), Rh-I 2.6630(7), Rh-Ct 1.8577(5), $\text{C}(1)\text{-Rh-C}(7)$ 78.6(3), $\text{C}(1)\text{-Rh-I}$ 89.65(16), $\text{C}(7)\text{-Rh-I}$ 88.89(17), $\text{Ct-Rh-C}(7)$ 130.06(18), Ct-Rh-I 123.38(2), $\text{Ct-Rh-C}(1)$ 131.47(18). b) 2: $\text{C}(1)\text{-Rh}$ 2.000(3), $\text{C}(12)\text{-Rh}$ 2.049(3), Rh-I 2.6847(3), Rh-Ct 1.8702(2), $\text{C}(1)\text{-Rh-C}(12)$ 77.96(12), $\text{C}(1)\text{-Rh-I}$ 91.82(8), $\text{C}(12)\text{-Rh-I}$ 95.47(8), $\text{Ct-Rh-C}(1)$ 130.26(8), Ct-Rh-I 123.121(12), $\text{Ct-Rh-C}(12)$ 125.56(8), and $\text{C}(1)\text{-Rh-C}(12)$ 77.96(12). Ct, centroid of the C_5 ring of the Cp^* moiety.

$\text{C}(11)$ rings, bringing about notable yaw angles ψ ,³³ namely 13.7° and 5.5° , respectively. Alternatively, reduced pitch angles are observed $[\text{C}(6)\text{-C}(7)\text{-C}(8)\text{-C}(9)\text{-C}(10)\text{-C}(11)$, pitch, θ 1.8° ; $\text{C}(1)\text{-N}(2)\text{-N}(3)\text{-N}(4)\text{-C}(5)$, pitch, θ 0.1°]. Furthermore, the steric release as well as the $\text{C}(17)\text{-H}(17)\cdots\text{I}$ contact (Figure 1a, $\text{C}(17)\text{-H}(17)$ 0.95 Å, $\text{H}(17)\cdots\text{I}$ 3.04 Å, $\text{C}(17)\cdots\text{I}$ 3.954(6) Å, $\text{C}(17)\text{-H}(17)\text{-I}$ 162°) should be responsible for the dihedral angle $\text{C}(1)\text{-C}(5)\text{-C}(12)\text{-C}(17)$ of $41.6(1.1)^\circ$.

Table 1. Hydrosilylation of 1-Alkynes Catalyzed by $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C},\text{C}')\text{-NHC}]$ (NHC = Triaz, **1**; Im, **2**)^{a,b}

entry	1-alkyne/hydrosilane	solvent	T (°C)	catalyst	t (min)	conv (%)	β -(Z) (%)	β -(E) (%)	α (%)
1	<i>n</i> -HexC≡CH/HSiMe ₂ Ph	CDCl ₃	25	1	20	98	99		
2			25	2	360	99	99		
3		acetone- <i>d</i> ₆	25	1	15	98	99		
4			25	2	110	99	99		
5	<i>n</i> -HexC≡CH/HSiMePh ₂	CDCl ₃	25	1	300	99	99		
6			60	1	20	99	99		
7			60	2	120	99	99		
8		acetone- <i>d</i> ₆	25	1	54	99	99		
9			60	2	150	99	99		
10	<i>n</i> -HexC≡CH/HSiEt ₃	CDCl ₃	25	1	70	98	99		
11		acetone- <i>d</i> ₆	25	1	48	97	99		
12	PhC≡CH/HSiMe ₂ Ph	CDCl ₃	25	1	20	99	99		
13		acetone- <i>d</i> ₆	25	1	18	98	99		
14	PhC≡CH/HSiEt ₃	acetone- <i>d</i> ₆	25	1	22	99	99		
15	MeOC ₆ H ₄ -C≡CH/HSiMe ₂ Ph	acetone- <i>d</i> ₆	25	1	50	97	99		
16	CF ₃ C ₆ H ₄ -C≡CH/HSiMe ₂ Ph	acetone- <i>d</i> ₆	25	1	85	96	99		
17	CyC≡CH/HSiMe ₂ Ph	CDCl ₃	25	1	45	99	99		
18		acetone- <i>d</i> ₆	25	1	40	99	99		
19	CyC≡CH/HSiEt ₃	acetone- <i>d</i> ₆	25	1	20	99	99		
20	<i>t</i> -BuC≡CH/HSiMe ₂ Ph	acetone- <i>d</i> ₆	60	1	240	98	24	68	8
21	<i>n</i> -HexC≡CH/HMTS	acetone- <i>d</i> ₆	60	1	1000	98	99		

^aConversions and selectivities (%) were calculated by ¹H NMR using anisole as internal standard. ^bExperiments were carried out in CDCl₃ or acetone-*d*₆ (0.5 mL) using a HSiR₃/alkyne/catalyst ratio of 100/100/1, [catalyst]₀ = 1 × 10⁻³ M.

The cyclometalated iodido complex $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C},\text{C}')\text{-Im}]$ (**2**) had already been prepared by Choudhury et al.³⁴ using NaOAc as base instead of NaOtBu. Although the crystal structure of **2** was also reported, the poor quality of that determination, carried out at 293 K, e.g., $R_1 = 0.1211$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.4370$ (all data), prompted us to perform a significantly more accurate study at 100 K. Both at 100 and 293 K, the space group was $P2_1/c$, with slightly different unit cells. The ORTEP view of the crystal structure of **2** and a selection of bond lengths and angles are given in Figure 1b. It is worth mentioning that, due to the small bite angle of the phenyl-imidazolylidene metalated ligand [C(1)–Rh–C(12) 77.96(12)°], both the imidazolylidene moiety and the metalated phenyl ring deviate from the ideal arrangement at Rh–C(1) and Rh–C(12) bonds, respectively. In particular, they render the following pitch and yaw angles: C(7)–C(8)–C(9)–C(10)–C(11)–C(12), pitch, θ 7.4°, yaw, ψ 6.8°; C(1)–N(2)–C(3)–C(4)–N(5), pitch, ψ 0.7°, yaw, ψ 10.5°.³³

Hydrosilylation of 1-Alkynes Catalyzed by $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C},\text{C}')\text{-NHC}]$. Compounds $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ (**1**) and $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C},\text{C}')\text{-Im}]$ (**2**) were tested as catalyst precursors for the hydrosilylation of a range of aliphatic and aromatic terminal alkynes, including oct-1-yne, phenylacetylene derivatives, and 3,3-dimethyl-but-1-yne; using HSiMePh₂, HSiMe₂Ph, and HSiEt₃ as hydrosilanes (see Table 1). The reactions were performed in CDCl₃ or acetone-*d*₆, at 25 or 60 °C, with standard catalyst loads of 1 mol % and were routinely monitored by ¹H NMR spectroscopy using anisole as internal standard.

Noteworthy, both catalysts are effective for the hydrosilylation of oct-1-yne with HSiMe₂Ph, affording full conversion and complete selectivity for the less thermodynamically stable β -(Z)-vinylsilane isomer using either acetone-*d*₆ or CDCl₃ as

solvent. However, catalyst **1**, bearing the cyclometalated triazolylidene ligand, is more active than **2**. In fact, **1** catalyzes the hydrosilylation of oct-1-yne at room temperature either in chloroform or acetone, and significantly longer reaction times are needed for **2** (Table 1, entries 1–4). To our delight, the frequently observed isomerization of β -(Z)-vinylsilane to the more thermodynamically stable β -(E)-vinylsilane isomer once the alkyne substrate has been completely exhausted is not observed here.^{22,35} Further, the hydrosilylation reactions of oct-1-yne with less reactive hydrosilanes, such as HSiMePh₂ or even HSiEt₃, proceed efficiently with both catalysts, affording complete selectivity for the β -(Z)-vinylsilane isomer (Table 1, entries 5–11). In general, hydrosilylation reactions with catalyst **1** are faster in acetone-*d*₆ than in CDCl₃ at room temperature, although the reaction speeds up significantly in CDCl₃ at 60 °C (entries 5 and 6).

The excellent catalytic performance of **1** in acetone-*d*₆ prompted us to study the substrate scope with this catalyst. Full conversion to the β -(Z)-vinylsilane product was attained in the hydrosilylation of phenylacetylene with HSiMe₂Ph or HSiEt₃ in acetone-*d*₆ in about 20 min (entries 13 and 14). In contrast, the related Rh(I) catalyst $[\text{RhI}(\text{cod})\text{Triaz}]$ exhibited moderate catalytic activity and poor selectivity for the hydrosilylation of phenylacetylene.²² The hydrosilylation of phenylacetylene derivatives having either an electron-donating (–OMe) or an electron-withdrawing (–CF₃) substituent at the para position with HSiMe₂Ph is slightly slower, especially for the latter, although complete selectivity to the β -(Z)-vinylsilane products was achieved with both substrates (entries 15 and 16).

The hydrosilylation of cyclohexylacetylene, a secondary alkyl substituted alkyne, with HSiMe₂Ph and HSiEt₃ in CDCl₃ or acetone-*d*₆ also proceeds efficiently at 25 °C to give the

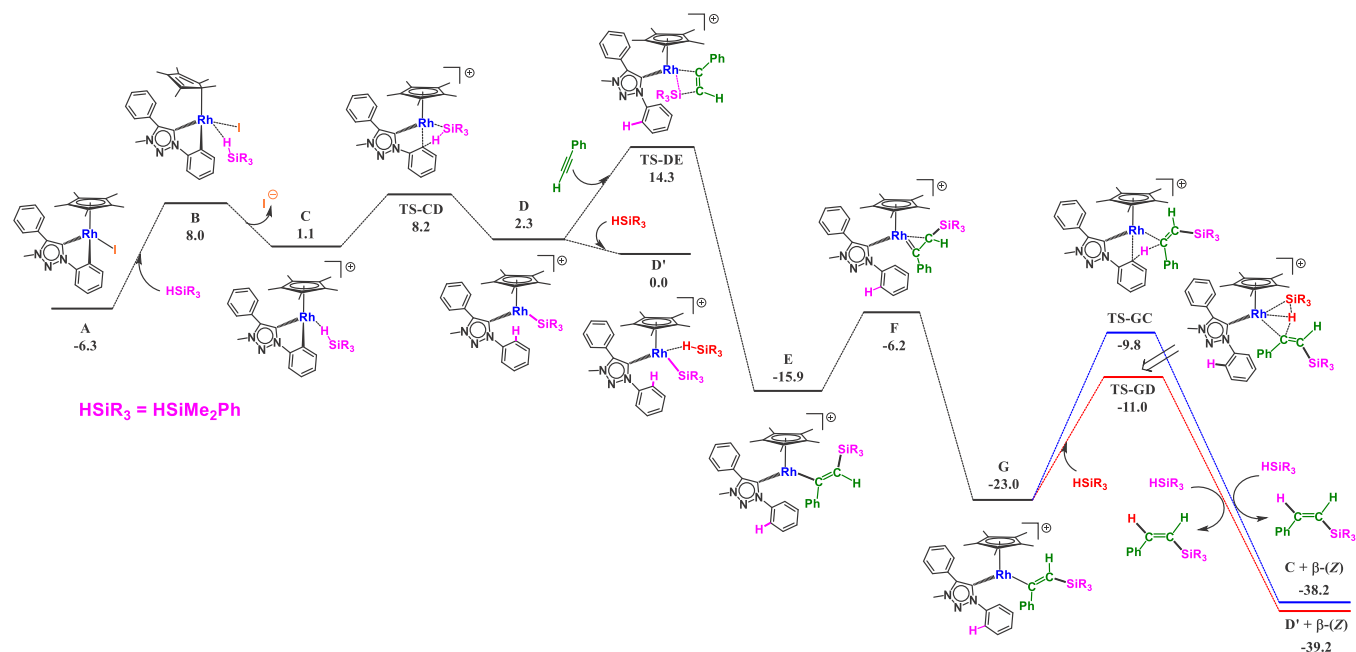


Figure 2. DFT calculated Gibbs energy reaction profile (in kcal·mol⁻¹ relative to D' and isolated molecules) for the hydrosilylation of phenylacetylene with HSiMe₂Ph catalyzed by [Cp*RhI(C,C')-Triaz] (1).

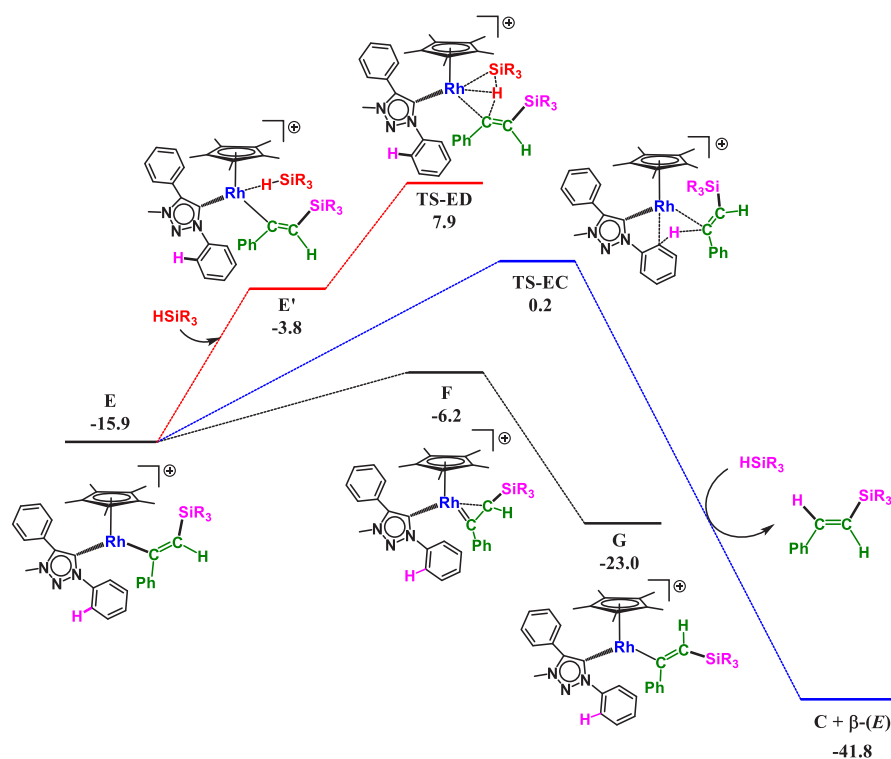


Figure 3. Possible reaction pathways to be undertaken for intermediate E (in kcal·mol⁻¹ relative to D' and isolated molecules).

corresponding β-(Z)-vinylsilane products (entries 17 and 19). Alternatively, the hydrosilylation of a bulky aliphatic alkyne such as *t*-Bu-C≡CH is much slower, even at 60 °C, and pretty unselective, affording 68% of the β-(E)-vinylsilane (Table 1, entry 20), which is in agreement with the observed trend for related Rh(I)–NHC catalysts.^{17c,18} Gratifyingly, the hydrosilylation of oct-1-yne with the least reactive and bulkier heptamethylhydrotrisiloxane (HMTS) takes place slowly at 60

°C with complete selectivity to the β-(Z)-vinylsilane product (Table 1, entry 21).

To our delight, the hydrosilylation reaction can be carried out on a preparative scale as has been demonstrated for the synthesis of (Z)-dimethyl(oct-1-en-1-yl)(phenyl)silane by three consecutive catalytic cycles using catalyst 1 (see Experimental Section).

We have studied the hydrosilylation of phenylacetylene with the hydrosilanes Ph₂SiH₂ and PhSiH₃ catalyzed by 1 at 60 °C in CDCl₃. Both reactions are unselective due to the formation of

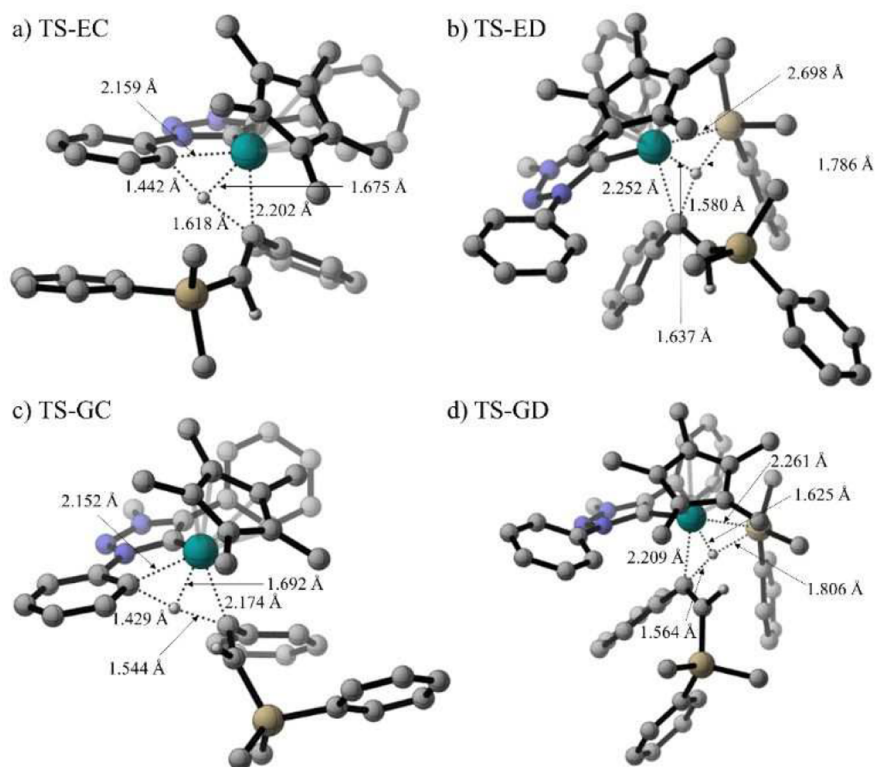


Figure 4. DFT-optimized structures and selected distances of (a) TS-EC, (b) TS-ED, (c) TS-GC, and (d) TS-GD. Notice that nonrelevant hydrogen atoms have been omitted for clarity.

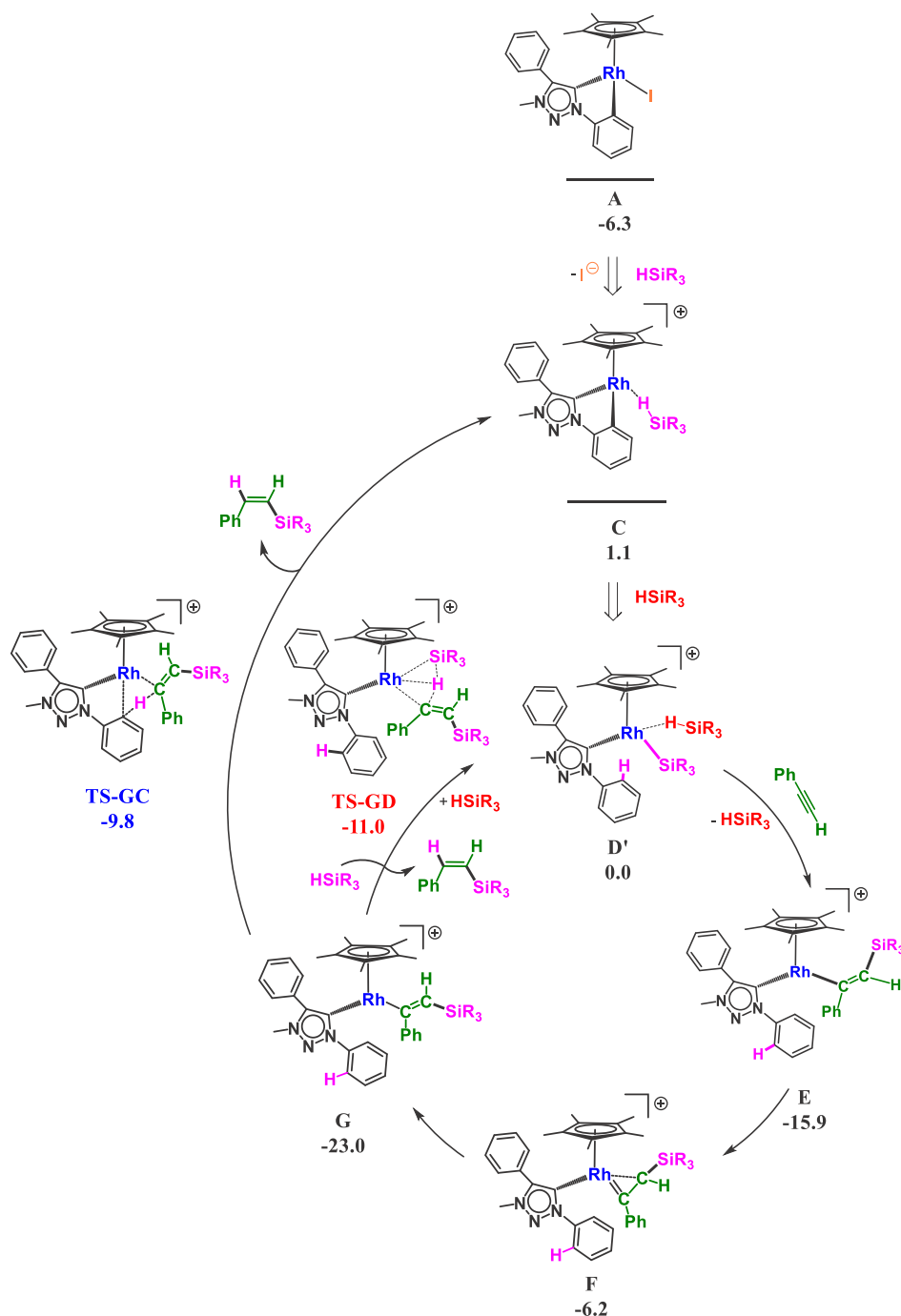
multiaddition products,³⁶ which is consistent with the high activity exhibited by catalyst **1**. Hydrosilylation of phenylacetylene with PhSiH_3 or Ph_2SiH_2 (1:1) afforded a mixture of mono- and dialkenylsilane products with complete regioselectivity for the β -styryl derivatives, although the *Z* stereoselectivity is lost. Phenylacetylene reacted with PhSiH_3 (3:1 molar ratio, 4 h) to give the tris-styrylsilane product (87%) as the *ZEE* (53%) and *EEE* (34%) stereoisomers. In contrast, the hydrosilylation of phenylacetylene with Ph_2SiH_2 (2:1) gave diphenyl(*Z*)-styrylsilane (47%) and diphenyl(*Z*)-styryl-(*E*)-styrylsilane (53%) in 40 min, thereby suggesting that under these experimental conditions the first hydrosilylation proceeds with β -(*Z*) stereoselectivity (see SI).

Mechanistic Insights on the Hydrosilylation of 1-Alkynes Catalyzed by 1. In order to shed light on the mechanism of the hydrosilylation of terminal alkynes catalyzed by **1**, and understand its outstanding activity and selectivity, we performed a complete theoretical study. In particular, we applied DFT at the B3LYP-D3BJ/def2-TZVP//def2-SVP (PCM, acetone) level of theory (see the Experimental Section for more details). We selected HSiMe_2Ph and phenylacetylene as hydrosilane and alkyne models, respectively. The active catalyst (complex **1**) was considered in its totality, without including geometrical simplifications, as it bears reactive and bulky ligands that are likely to have a relevant effect in the reaction pathways.^{37,38} For the sake of a clear understanding, the reaction intermediates and transition states are referred to by capital letters starting by **A** (which corresponds to the catalyst, **1**). Notice that we have set the energy reference at **D'**, as this species is the most likely starting point for successive catalytic cycles. The lowest-in-energy reaction pathway is shown in Figure 2, while other discarded alternatives are provided in Figure 3.

The first step consists of the ligand exchange between the iodido ligand and a hydrosilane molecule. This happens through intermediate **B**, which is $14.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ less stable than **A**, and yields intermediate **C**, which is $7.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ higher in energy than **A**. Notice that the aforementioned process is facilitated by the coordination flexibility of the Cp^* ligand, which changes its coordination mode from η^5 to η^1 ,^{39,40} as we previously reported for structurally related catalysts.³⁷ Then, the hydrosilane H–Si bond is activated by means of a σ -complex assisted metathesis (σ -CAM) mechanism involving the H–Si and Rh– C_{Ar} bond, thus forming new Rh–Si and C_{Ar} –H bonds.^{41,42} This step proceeds via TS-CD (see Figure S34 in the SI), and is required to surmount an energy barrier of $14.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (with respect to **A**, feasible under the working conditions), leading to the silyl intermediate **D**, whose relative energy is $1.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ higher than that of **C**. We note that we also explored the classical inner-sphere mechanisms that involve the hydrosilane oxidative addition to the metal center,⁴³ but we could not find any stable intermediate. In fact, the oxidative addition on Rh(III) species **A** (and **C**) would lead to an Rh(V) intermediate, which, with very few exceptions,⁴⁴ has been extensively reported to be unstable.

As **D** bears a coordination vacancy, both the hydrosilane and the alkyne could occupy it. The coordination of the hydrosilane would lead to **D'**, $2.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ more stable than **D**; however, this pathway could not further evolve as the oxidative addition of the hydrosilane into the Rh(III) center would lead to an Rh(V) intermediate. Also notice that the significant steric repulsions within the complex hinder the hydrosilane coordination, thereby resulting in a stabilization energy of only $2.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. The ligand exchange between the hydrosilane and the alkyne leads to **D''**, $2.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ less stable than **D'**, which has not been included in Figure 2 for simplicity. Nonetheless, this step is necessary for the alkyne insertion into the Rh–Si bond, which

Scheme 3. Mechanistic Proposal for the Hydrosilylation of Phenylacetylene with HSiMe_2Ph Catalyzed by $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ (1) on the Basis of DFT Calculations

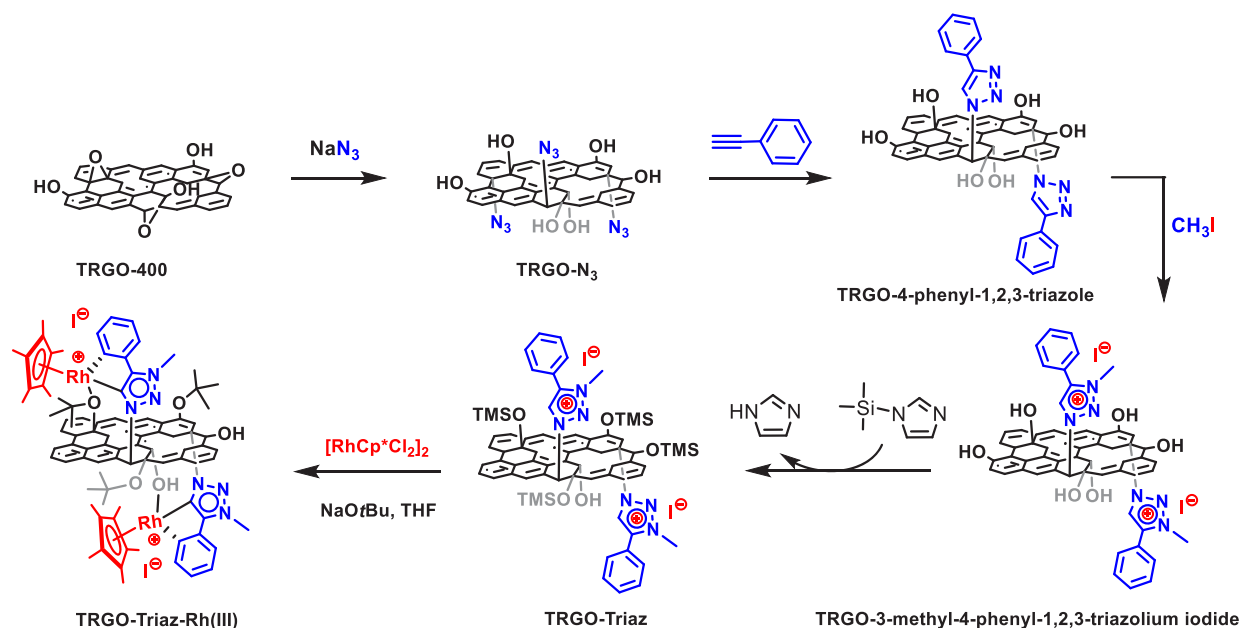


takes place via **TS-DE** (see Figure S34 in the SI) and yields the (*Z*)-silylvinylene intermediate **E**, with a relative energy of -15.9 kcal·mol $^{-1}$ with respect to **D'**. The process requires overcoming an energy barrier of 20.6 kcal·mol $^{-1}$ (with respect to **A**) for the first catalytic cycle, and 14.3 kcal·mol $^{-1}$ (with respect to **D'**) for successive cycles (see below).

Intermediate **E** may undertake three different processes, which are summarized in Figure 3. One possibility is a direct σ -CAM between the $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ and Rh-C bonds to directly yield the β -(*E*)-vinylsilane products (via **TS-EC** Figure 4a) and **C** (blue pathway). This process requires overcoming an energy barrier of 16.1 kcal·mol $^{-1}$, determined by the energy difference between **E**

and the transition structure **TS-EC**. The second possibility would be σ -CAM with a newly coordinated hydrosilane, i.e., between the H-Si and the Rh-C bonds, to yield the β -(*E*)-vinylsilane product and **D**, by means of **TS-ED** (Figure 4b), as shown in the red pathway. This pathway requires overcoming an energy barrier of 23.8 kcal·mol $^{-1}$ (the energy difference between **TS-ED** and **E**). Alternatively, **E** can isomerize to intermediate **G**, with a relative energy of -23.0 kcal·mol $^{-1}$, 7.1 kcal·mol $^{-1}$ more stable than **E** (black pathway). This process may take place via a metallacyclopene intermediate **F**, also named η^2 -vinylsilane metal species,⁴⁵ with a relative energy of -6.2 kcal·mol $^{-1}$ (9.7 kcal·mol $^{-1}$ higher than **E**). Notice that the energetic profile of

Scheme 4. Stepwise Synthesis and Structure of the Graphene-Based Rh(III)–Triazolylidene Hybrid Catalyst TRGO-Triaz-Rh(III) (See the SI for Details)



this process is significantly lower than that involving the direct β -(*E*)-vinylsilane formation ($9.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ vs $23.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $16.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), and thus the isomerization pathway will be the preferred one. On balance, intermediate **F** leads to the isomerization of the (*Z*)-silylvinylene into the more stable (*E*)-silylvinylene intermediate. We associate the feasibility of the formation of the three-membered metallacycle intermediate to the presence of a coordination vacancy in the $16e^-$ intermediate **E**, which facilitates the coordination of a second carbon atom to the metal center, thus forming intermediate **F**.

Finally, there would be two different possibilities for the generation of the β -(*Z*)-vinylsilane product from **G** by means of σ -CAM processes, which are analogous to those reported for the formation of the β -(*E*)-vinylsilane isomer (see Figure 2). The first one consists of the cyclometalation via σ -CAM between $\text{H}-\text{C}_{\text{Ar}}$ and $\text{Rh}-\text{C}$ bonds through **TS-GC** (Figure 4c), with an energy barrier of $13.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (dictated by the energy difference between **TS-GC** and **G**), which would regenerate intermediate **C** and yield the β -(*Z*)-vinylsilane (blue pathway in Figure 2). The second alternative (red pathway) involves the coordination of another hydrosilane molecule and the σ -CAM between the $\text{H}-\text{Si}$ and the $\text{Rh}-\text{C}$ bonds (via **TS-GD**, Figure 4d), with an energy barrier of $12.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (determined by the difference between **TS-GD** and **G**). This pathway leads to the β -(*Z*)-vinylsilane and intermediate **D'** (upon coordination of a hydrosilane in the coordination vacancy of **D**).

Remarkably, **TS-GD** is $1.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ more stable than **TS-GC**, pointing toward the σ -CAM between the $\text{H}-\text{Si}$ and the $\text{Rh}-\text{C}$ bonds is preferred to the reversible cyclometalation; however, the very small energy difference between both pathways indicates that both will contribute to the overall reaction ensemble. It is also noticeable that the transition state for cyclometalation was $7.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ more stable than the σ -CAM with the hydrosilane for the (*E*)-silylvinylene intermediate (**E**), while it is $1.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ less favorable for the (*Z*)-silylvinylene intermediate (**G**). We attribute this feature to the higher steric hindrance in **E**, which disfavors the hydrosilane coordination (see Figure 4).

Overall, the process is very favorable from a thermodynamic point of view, with a ΔG of $-39.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ with respect to **D'** (and $-32.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ with respect to **A**) for the β -(*Z*)-vinylsilane product. We calculated the effective energy span (ΔG^\ddagger) for the cycle by means of the method proposed by Kozuch et al.⁴⁶ According to this framework, the first catalytic cycle features ΔG^\ddagger of $20.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, which is determined by the energy difference between **TS-DE** (the alkyne insertion into the $\text{Rh}-\text{Si}$ bond) and **A**. However, since the lowest-in-energy pathway leads to **D'**, we set the zero of energies at this point as it is the starting point for subsequent cycles. Thus, the energy span for the subsequent reaction cycles would be $\Delta G^\ddagger = 12.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, which corresponds to the final σ -CAM between the $\text{H}-\text{Si}$ hydrosilane bond and the $\text{Rh}-\text{C}$ bond of the (*Z*)-silylvinylene (**G**).⁴⁷

The proposed mechanism for the hydrosilylation of phenylacetylene with HSiMe_2Ph catalyzed by $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ (**1**) on the basis of theoretical calculations is summarized in Scheme 3. The release of the β -(*Z*)-vinylsilane product from the (*E*)-silylvinylene intermediate can occur by a reversible cyclometalation mechanism involving σ -CAM with the $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ bond (outer catalytic cycle),^{30a} or the $\text{Si}-\text{H}$ bond of an external hydrosilane (inner catalytic cycle). Since the energy barrier for the σ -CAM pathway involving the $\text{Si}-\text{H}$ bond is $1.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ lower than that of the $\text{C}-\text{H}$ bond, both pathways could be operative under the experimental reaction conditions.

In order to analyze in depth, the role of steric effects in the reaction mechanism, we recomputed the aforementioned reaction pathways for an alkyl-substituted NHC–Rh complex in which we have replaced the phenyl moiety in the NHC scaffold by a methyl group. For analogy with catalyst **1**, we called this one **1-Me**, which corresponds to intermediate **A-Me** in the theoretically computed reaction pathways (see Figures S35 and S36 in the SI). The results showed that a similar reaction mechanism takes place when the bulkier phenyl group is substituted by a methyl one (Figures S35 and S36), with minor changes in the energy barriers, as a consequence of the lower steric hindrance of the Me group. Namely, the energy span for

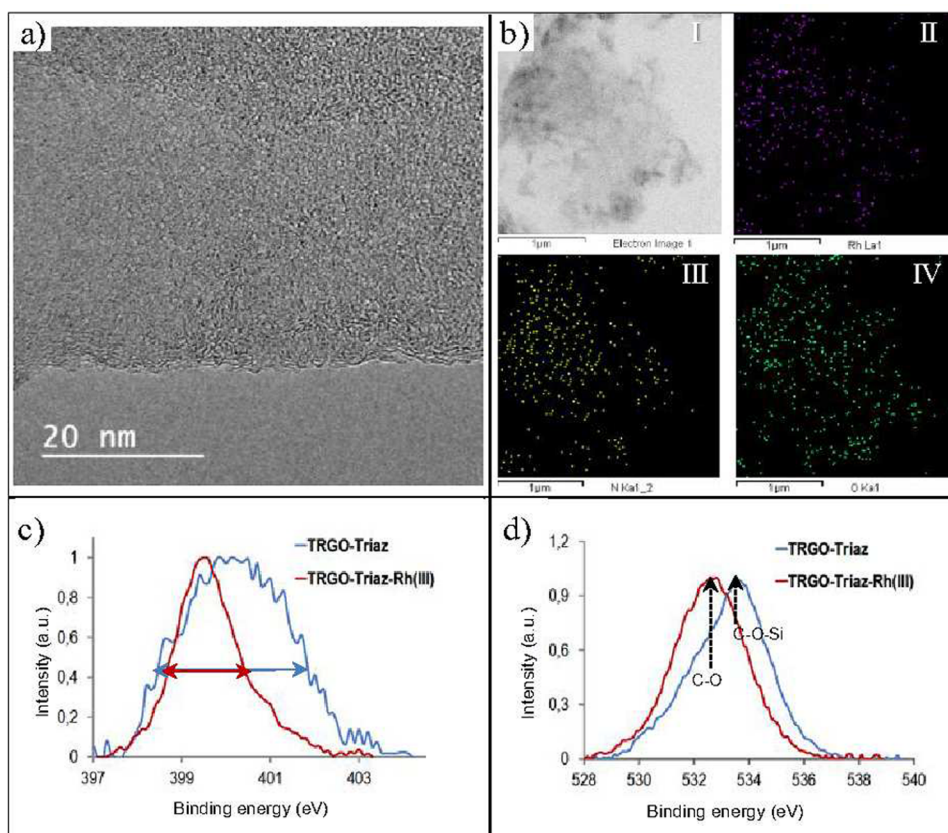


Figure 5. (a) HRTEM, (b) STEM (I), and EDX mapping images of Rh (II), N (III), and O (IV) for TRGO-Triaz-Rh(III), and high resolution XPS spectra of (c) N 1s and (d) O 1s for TRGO-Triaz (blue curves) and TRGO-Triaz-Rh(III) (red curves).

the alkyne insertion in the Rh–Si bond (determined by TS-DE-Me and D'-Me for the second catalytic cycle) is $9.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, i.e., $4.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ lower than that derived from the original catalyst (1). On the contrary, the energy difference between the η^2 -vinylsilane metal intermediate (F-Me) and the β (E)-vinylsilane formation by σ -CAM-driven orthometalation (TS-EC-Me) is $6.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, only $0.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ higher than that of 1 (Figures 3 and S36); thus indicating that both catalysts will undertake the same isomerization process to yield the β (Z)-vinylsilane isomer. Probably, the most remarkable difference is that the energy splitting between the two possibilities for the release of the final product (energy difference between TS-GD-Me and TS-GC-Me, Figure S35) is significantly higher for 1-Me, the σ -CAM between the H–Si hydrosilane bond and the Rh–C bond of G-Me being $5.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ more favorable than the orthometalation, while it is only $1.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ for 1. As a consequence, we only expect the former process to take place. We attribute this difference to the lower steric hindrance in 1-Me. As TS-GD(-Me) is more sterically impeded, the substitution of the phenyl moiety by a methyl one, relieves the steric repulsion, making this transition structure significantly lower in energy than that of TS-GC(-Me), in which the steric repulsion effect is less important as its coordination sphere is less crowded (it misses the extra silane present in TS-GD(-Me)).

Synthesis and Characterization of Graphene-Based Rhodium(III)–Triazolylidene Hybrid Catalyst. The remarkable alkyne hydrosilylation performance of the cyclometalated $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ (1) compound prompted us to prepare a related graphene-oxide-supported Rh(III)–triazolylidene hybrid material. A 3-methyl-4-phenyl-1,2,3-triazolium iodide functionalized graphene oxide material having trimethylsilyl-

protected hydroxy groups recently reported by us, TRGO-Triaz, has been used for this purpose (Scheme 4). According to our previous experience, the protection of all –OH groups in the triazolium functionalized material is required for the successful metalation that leads to triazolylidene rhodium complexes anchored to the carbon nanomaterial. In fact, the TMS-protected Rh(I)–triazolylidene (TMS = trimethylsilyl) hybrid material has shown excellent stability and good recyclability for alkyne hydrosilylation, thereby confirming the strength of the C–N covalent bond of the triazolylidene to the graphitic wall.²²

The graphene supported Rh(III)–triazolylidene hybrid material, TRGO-Triaz-Rh(III), was prepared by reaction of TRGO-Triaz with $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ in the presence of sodium *tert*-butoxide. The rhodium content of the new hybrid material, 5.7 wt %, was determined by means of ICP–MS. HRTEM images (Figure 5a) and STEM-EDX mapping (Figure 5b, I–IV) of TRGO-Triaz-Rh(III) establish the homogeneous distribution of the rhodium atoms (black spots of size between 0.7 and 1.2 nm, Figure 5a) all along the graphene basal planes (Figure 5b, II).^{22,48} Similarly, nitrogen and oxygen are also homogeneously distributed in the graphene material (Figure 5b, III–IV, respectively) although silicon was almost undetectable. A similar result was obtained by the analysis of this sample by XPS (see SI Table S1) confirming that the silicon content observed in the parent TRGO-Triaz material (5.3%) have disappeared after rhodium anchoring. The presence of Rh(III) in TRGO-Triaz-Rh(III) was evidenced by the doublet signal in the high-resolution XPS Rh 3d spectrum with an average separation between the maxima of $\sim 4.6 \text{ eV}$ and with the maximum of the 3d_{5/2} peak centered at $\sim 310.1 \text{ eV}$ (SI Figure S9).⁴⁹

Alternatively, the anchorage of rhodium to the triazolylidene moieties was evidenced by a change in the XPS N 1s spectra (Figure 5c). Not only is the maximum of the signal shifted to lower binding energies (from 400.2 to 399.5 eV), but also there is a narrowing of the signal observed with full widths at half-maximum, fwhm, of 1.6 and 3.3 eV for TRGO-Triaz-Rh(III) and TRGO-Triaz, respectively. These effects were also observed in the XPS N 1s spectra of the previously reported TRGO-Triaz-Rh(I) compared to that of TRGO-Triaz.²² Surprisingly, when analyzing the high resolution XPS O 1s spectra (Figure 5d), a shift in the maximum toward lower binding energies is also seen after rhodium anchoring. This significant fact is consistent with the elimination of the C–O–Si bonds involving the protective TMS groups, which is in accordance with the observed absence of Si in the hybrid material. Besides, the higher intensity at lower binding energies in that spectrum does not discard the formation of Rh–O bonds. Moreover, the deconvolution of the high resolution XPS C 1s spectra confirms a substantial increase in the Csp³ content after rhodium anchoring (from 15.5% to 34.5% for TRGO-Triaz and TRGO-Triaz-Rh(III), respectively; see Table S1). All in all, the significant increment in the Csp³ content after rhodium anchoring seems to be related to the release of the TMS protecting groups from TRGO-Triaz as Me₃SiOH due to the protonation with the *tert*-butanol generated in the formation of the triazolylidene rhodium complex. As a consequence, *tert*-butoxy moieties are linked to the graphitic wall of TRGO-Triaz-Rh(III) as ether groups. The elimination of the TMS protective groups was also indirectly confirmed by XPS analysis of the TRGO-Triaz' material. Such a system was obtained by treatment of TRGO-Triaz at the same experimental conditions as those used to prepare TRGO-Triaz-Rh(III) but in the absence of [Cp*⁺RhCl₂]₂, that is, with NaOtBu in THF and additional washing with methanol. The resulting material TRGO-Triaz', exhibits a negligible XPS Si content. Moreover, the same effect was observed when the material TRGO-Triaz was treated directly with *t*-BuOH. The XPS of this washed material TRGO-Triaz'' confirms the lability of the protective groups under the experimental conditions.

In order to shed more light on the local structure of the Rh(III) atoms in the hybrid material TRGO-Triaz-Rh(III), Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectra at the Rh K edge were measured. EXAFS analysis was also related with that of the molecular complex [Cp*⁺Rh(C,C')-Triaz] (1) and compared with those of the known [RhI(cod)Triaz] (cod = 1,5-cyclooctadiene) rhodium(I) molecular compound and the TMS-protected TRGO-Triaz-Rh(I) hybrid material.²² Focusing on the properties of TRGO-Triaz-Rh(III) and 1, their EXAFS spectra (EXAFS signals and the Fourier transforms (FT), see Figure S12) clearly indicate different environments for the Rh(III) atoms in both samples. The FT allows us to determine a strong peak at a distance of about 1.65 Å (without phase shift correction) for TRGO-Triaz-Rh(III) that agrees with Rh–C or Rh–O interatomic distances. Contributions beyond this first coordination shell are weak, suggesting the lack of heavier atoms close to the Rh centers. However, the FTs of 1 show two peaks of similar intensity at distances of 1.65 and 2.40 Å. The first peak is less intense with respect to the previous samples, indicating either a smaller coordination number or a greater disorder in the Rh–C (or O) coordination shell. The second distance is in agreement with an Rh–I interatomic distance, suggesting that the iodido ligand is in the first coordination shell for the molecular complexes, but not for the

hybrid material. This behavior is similar to that previously observed for [RhI(cod)Triaz] and the TMS-protected TRGO-Triaz-Rh(I) hybrid material.²²

The EXAFS fit was performed in the R-space between 1.1 and 3.1 Å for TRGO-Triaz-Rh(III) and between 1.1 and 3.9 Å for 1. In order to have an appropriate model to analyze the spectrum of 1, we have made use of the crystallographic data for this compound to calculate phases and amplitudes of the different paths, as indicated in the Experimental Section. Figure 6a shows the experimental spectrum and the best fit obtained for this sample. The analysis is in accordance with the crystallographic data and the Rh presents a piano stool geometry formed by the Cp* ligand, two shorter Rh–C distances which belong to the orthometalated *N*-phenyl group and to the carbene of the triazolylidene ligand, and a iodine atom for the last coordination

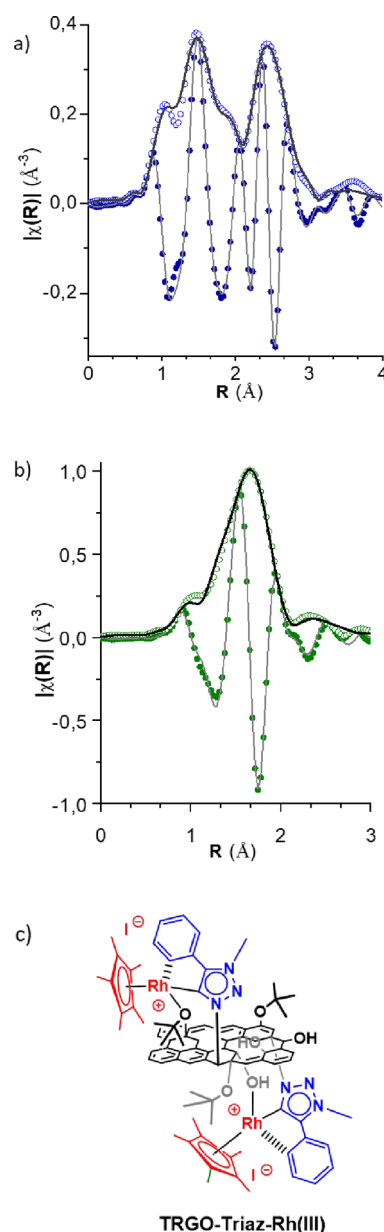


Figure 6. Best fits (lines) and experimental (circles) FTs curves (open for moduli and dark for the real parts) for (a) [Cp*RhI(C,C')-Triaz] (1) and (b) TRGO-Triaz-Rh(III); (c) structural model for the hybrid TRGO-Triaz-Rh(III) material.

Table 2. Hydrosilylation of 1-Alkynes Catalyzed by the Hybrid Catalyst TRGO-Triaz-Rh(III)^{a,b}

entry	1-alkyne/hydrosilane	solvent	T (°C)	t (min)	conv (%)	β -(Z) (%)	β -(E) (%)	α (%)
1	<i>n</i> -HexC≡CH/HSiMe ₂ Ph	CDCl ₃	25	30	0	0		
2			60	30	99	99		
3		acetone- <i>d</i> ₆	25	30	0	0		
4			60	30	99	99		
5	<i>n</i> -HexC≡CH/HSiMePh ₂	CDCl ₃	25	30	0	0		
6			60	40	98	99		
7		acetone- <i>d</i> ₆	25	30	0	0		
8			60	36	99	99		
9	<i>n</i> -HexC≡CH/HSiEt ₃	CDCl ₃	60	100	97	99		
10		acetone- <i>d</i> ₆	60	90	98	99		
11	PhC≡CH/HSiMe ₂ Ph	acetone- <i>d</i> ₆	60	30	98	99		
12	PhC≡CH/HSiEt ₃	acetone- <i>d</i> ₆	60	240	98	99		
13	MeOC ₆ H ₄ -C≡CH/HSiMe ₂ Ph	acetone- <i>d</i> ₆	60	30	99	99		
14	CF ₃ C ₆ H ₄ -C≡CH/HSiMe ₂ Ph	acetone- <i>d</i> ₆	60	76	98	99		
15	<i>t</i> -BuC≡CH/HSiMe ₂ Ph	acetone- <i>d</i> ₆	60	300	97	25	66	9
16	<i>n</i> -HexC≡CH/HMTS	acetone- <i>d</i> ₆	60	1100	99	99		

^aConversions and selectivities (%) were calculated by ¹H NMR spectroscopy using anisole as internal standard. ^bExperiments were carried out in CDCl₃ or acetone-*d*₆ (0.5 mL) using a HSiR₃/alkyne/catalyst ratio of 100/100/1, 1 mol % of Rh calculated according to ICP-MS measurements.

position. Regarding the analysis of TRGO-Triaz-Rh(III), it is clear that the previous model fails to account for the local environment of the Rh center, as no iodido is found in the first coordination shell. Following previous results on rhodium and iridium carbon supported materials,^{22,48} we have replaced the I atom by an O in the Rh neighborhood. To our delight, the fit quickly converges, reaching the outcome shown in the Figure 6b. This result reveals that the iodine has been replaced by an oxygen in the Rh coordination sphere. The most likely possibility is that the oxygen belongs to one of the -OH or -O-*t*Bu groups on the carbon wall to complete the rhodium coordination, instead of the iodido, which is clearly not present in the immediate vicinity of Rh atoms in this hybrid material (see Figure 6c). The refined parameters of both fits are summarized in Table S3.

Catalytic Activity in Hydrosilylation of 1-Alkynes and Recycling of the Hybrid Catalyst TRGO-Triaz-Rh(III). The catalytic activity of the heterogeneous graphene-based catalyst TRGO-Triaz-Rh(III) in the hydrosilylation of terminal alkynes has been studied and compared with that of the molecular homogeneous catalyst [Cp*⁺Rh(C,C')-Triaz] (1) (Table 2). The reactions were carried out in CDCl₃ or acetone-*d*₆ using a catalyst load of 1 mol % of Rh (calculated according to the rhodium content of 5.7 wt % from ICP-MS) and monitored by ¹H NMR spectroscopy.

In contrast to 1, TRGO-Triaz-Rh(III) showed no catalytic activity at room temperature, neither in acetone-*d*₆ nor in CDCl₃. However, at 60 °C, the hybrid catalyst is an effective catalyst for the hydrosilylation of oct-1-yne with hydrosilanes such as HSiMe₂Ph or HSiMePh₂ affording full conversion and complete selectivity for the β -(Z)-vinylsilane isomer in less than 40 min in both solvents (entries 1–8). Remarkably, although the hydrosilylation of oct-1-yne with HSiEt₃ requires around 100 min it proceeds with excellent selectivity in both solvents (entries 9 and 10).

TRGO-Triaz-Rh(III) efficiently catalyzed the hydrosilylation of aromatic alkynes. Phenylacetylene was selectively transformed into the corresponding β -(Z)-vinylsilane product in acetone-*d*₆ at 60 °C using HSiMe₂Ph or HSiEt₃ in 30 and 240 min, respectively (entries 11 and 12). Interestingly, complete β -(Z) selectivity was attained in the hydrosilylation of phenyl-

acetylene derivatives having electronically dissimilar substituents at the para position in acetone-*d*₆ at 60 °C (entries 13 and 14). These results contrast with the performance of the related Rh(I) hybrid catalyst TRGO-Triaz-Rh(I), for which extensive phenylacetylene polymerization was observed.⁵⁰ As can be observed in the reaction profiles for the hydrosilylation of 4-R-C₆H₄-C≡CH derivatives (R = H, MeO, and CF₃) with HSiMe₂Ph (Figure 7), the presence of an -OMe electron-donating group resulted in a slight increase in the catalytic activity compared to phenylacetylene. However, the hydrosilylation of the phenylacetylene derivative with an electron-withdrawing substituent such as CF₃ is much slower. According to the negative slope of the Hammett plot ($\rho = -0.63$ for TOF₅₀) a buildup of positive charge in the transition state of the reaction is occurring and consequently a rate increase by electron-donor groups is observed due to resonance stabilization (see Figure S29).^{21b}

As observed for the homogeneous catalyst 1, the hydrosilylation of the bulky *t*-BuC≡CH with HSiMe₂Ph by TRGO-

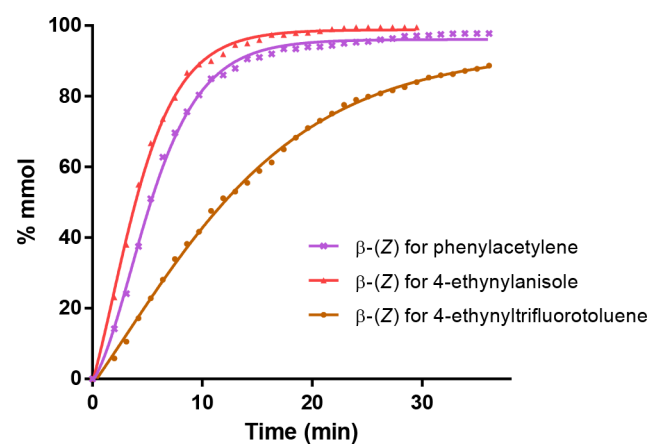


Figure 7. Reaction profile obtained from ¹H NMR data for the hydrosilylation of arylacetylenes derivatives 4-R-C₆H₄-C≡CH (R = H, purple; MeO, red; and CF₃, brown) with HSiMe₂Ph (1:1), catalyzed by TRGO-Triaz-Rh(III) in acetone-*d*₆ (0.5 mL) at 60 °C with 1 mol % of Rh calculated according to ICP-MS measurements.

Triaz-Rh(III) was unselective, affording a similar product distribution with β -(*E*)-vinylsilane as the major reaction outcome (entry 15). Notice that the hydrosilylation of oct-1-yne with heptamethylhydrotrisiloxane (HMTS) is β -(*Z*)-selective although, as for catalyst **1**, a much longer reaction time (18 h) is required (entry 16). Importantly, no β -(*Z*) to β -(*E*) vinylsilane isomerization was observed in the catalyzed hydrosilylation of oct-1-yne with HSiMe₂Ph neither with **TRGO-Triaz-Rh(III)** nor with **1**, even when heating during long reaction times.

Catalyst recycling experiments with **TRGO-Triaz-Rh(III)** for the hydrosilylation of oct-1-yne with both HSiMePh₂ and HSiMe₂Ph have been carried out in acetone-*d*₆ at 60 °C using a catalyst load of 1 mol % of Rh. The recycling experiments (run *n*) were carried out by evaporating the solvent under vacuum, washing the residue with fresh *n*-hexane (3 × 1 mL) and then, adding a new load of hydrosilane/oct-1-yne/acetone-*d*₆ (Table 3). Remarkably, the recovered heterogeneous catalyst after the catalysis runs exhibited identical performance as the fresh catalyst after 5 consecutive cycles for both hydrosilanes. The recycling runs were performed under an argon atmosphere, except for the last run that was carried out on air (entries 6 and 12). The catalytic reactions were monitored by ¹H NMR and showed very similar kinetic profiles in the successive recycling

Table 3. Catalyst Recycling Experiments for the Hydrosilylation of Oct-1-yne Catalyzed by the Hybrid Catalyst TRGO-Triaz-Rh(III)^{a,b}

entry	<i>n</i> -HexC≡CH/ hydrosilane	t (min)	conv (%)	β -(<i>Z</i>) (%)	
1	HSiMePh ₂	run 1	40	99	>99
2		run 2	40	99	>99
3		run 3	40	99	>99
4		run 4	40	98	>99
5		run 5	40	99	>99
6	HSiMe ₂ Ph	run 6 ^c	40	98	>99
7		run 1	30	99	>99
8		run 2	30	99	>99
9		run 3	30	98	>99
10		run 4	30	98	>99
11		run 5	30	98	>99
12		run 6 ^c	30	98	>99

^aConversions and selectivities (%) were calculated by ¹H NMR using anisole as internal standard. ^bExperiments were carried out in acetone-*d*₆(0.5 mL) at 60 °C, using a HSiR₃/oct-1-yne/catalyst ratio of 100/100/1, 1 mol % of Rh calculated according to the ICP measurements. ^cRecycling experiment carried out on air.

experiments, even for the last cycle. The recycled heterogeneous catalyst recovered after the successive catalysis runs, **TRGO-Triaz-Rh(III)-R**, was characterized by means of XPS. Interestingly, the N 1s and Rh 3d spectra, accounting only for the supported organometallic moiety, are similar to that of the parent **TRGO-Triaz-Rh(III)**. This analysis confirms structural similarities for the metal center before and after the catalytic cycles, which points toward similar oxidation states and the maintenance of the C–N moieties (see the SI). Finally, in order to control the stability of the immobilized rhodium(III) complex in the **TRGO-Triaz-Rh(III)** hybrid catalyst, the possible rhodium leaching along the catalytic runs was investigated. We did so by means of ICP–MS analysis of the filtrate and washings after each run in the hydrosilylation of oct-1-yne with HSiMePh₂ (Table 3, entries 1–6) to determine their Rh content. A 0.5%

loss of the initial Rh content was observed after the first run. This is consistent with the removal of physisorbed rhodium species, not eliminated by the standard material washing, but likely removed under the catalytic reaction conditions. Remarkably, no rhodium leaching was detected in the following runs (Figure 8) thereby confirming the stability of the graphene-based rhodium(III)-triazolydene hybrid catalyst.

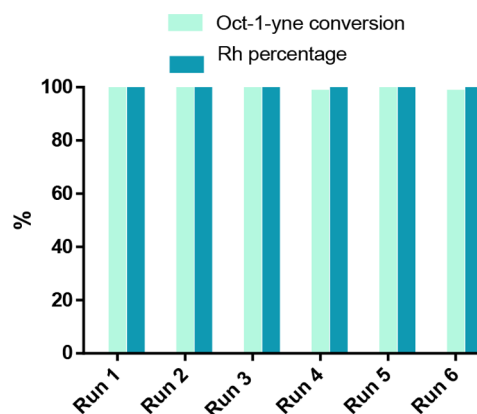


Figure 8. Recycling of **TRGO-Triaz-Rh(III)** in the hydrosilylation of oct-1-yne with HSiMePh₂ in acetone-*d*₆ for six catalytic runs (reaction time of 40 min). Oct-1-yne conversion and Rh percentage in the recycled material in base of the Rh content, analyzed by ICP–MS, of the filtrate and washings after each run.

CONCLUSIONS

The cyclometalated Rh(III)–NHC compound [Cp*⁺RhI(C,C')-Triaz] (Triaz = 1,4-diphenyl-3-methyl-1,2,3-triazol-5-ylidene) is an efficient catalyst for the hydrosilylation of terminal alkynes with complete regio- and stereoselectivity toward the thermodynamically less stable β -(*Z*)-vinylsilane isomer at room temperature both in chloroform and acetone. Linear 1-alkynes, such as oct-1-yne, *tert*-butylacetylene, and phenylacetylene derivatives undergo hydrosilylation with diverse hydrosilanes, including HSiMePh₂, HSiMe₂Ph, HSiEt₃, and the bulkier heptamethylhydrotrisiloxane (HMTS), to afford the corresponding β -(*Z*)-vinylsilanes in quantitative yields.

We have applied our strategy for the immobilization of Rh(I)-triazolydene compounds on carbonaceous materials, which has demonstrated the strength of the C–N covalent bond of the triazolydene linker to the graphitic wall under hydrosilylation conditions, to prepare a Rh(III)-triazolydene hybrid catalyst. The graphene-based hybrid material featuring covalently immobilized cyclometalated [Cp*⁺RhI(C,C')-Triaz] complexes through the triazolydene linker, **TRGO-Triaz-Rh(III)**, has been prepared by metalation of the trimethylsilyl-protected 3-methyl-4-phenyl-1,2,3-triazolium iodide functionalized graphene oxide material, **TRGO-Triaz**, with [Cp*⁺RhCl₂]₂ using sodium *tert*-butoxide as base. The coordination sphere of the supported rhodium(III) complexes has been determined by means of XPS and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy showing the replacement of the iodido ligand by O-functionalities on the carbon wall. Furthermore, experimental studies in combination with XPS measurements evidence the elimination of the trimethylsilyl protective groups which are replaced by *tert*-butoxy moieties linked to the graphitic wall as ether groups. The heterogeneous **TRGO-Triaz-Rh(III)** hybrid catalyst is not active at room temperature although it

shows an excellent catalytic performance in acetone at 60 °C, comparable to that of the homogeneous catalyst [Cp*RhI(C,C')-Triaz], and excellent recyclability, as it has been reused in six consecutive cycles without loss of activity while maintaining the selectivity.

DFT studies on the reaction mechanism in the process involving the molecular catalyst [Cp*RhI(C,C')-Triaz] have shown two feasible (and competitive) mechanistic scenarios: (i) a metal–ligand bifunctional mechanism involving reversible cyclometalation and (ii) a noncooperative pathway. The proposed cooperative pathway entails the Rh–C_{Ar} assisted hydrosilane activation to afford a reactive Rh–silyl intermediate. Regioselective 2,1-alkyne insertion into the Rh–Si bond affords a (*Z*)-silylvinylene intermediate which is isomerized to the (*E*)-silylvinylene through a metallacyclopropene intermediate with the relief of steric strain between the Cp*Rh metal fragment and the adjacent silyl as the driving force of the process. Finally, the H-transfer from the flanking phenyl ring to the (*E*)-silylvinylene by means of a σ -CAM with the C_{Ar}–H bond leads to the β -(*Z*)-vinylsilane product restoring the Rh–C bond. However, the release of the β -(*Z*)-vinylsilane product from the (*E*)-silylvinylene intermediate can also occur by a mechanism involving σ -CAM with the Si–H bond of an external hydrosilane. It has been found that the energy barrier for the σ -CAM pathway involving the Si–H bond is only 1.2 kcal·mol⁻¹ lower than that of the C–H bond. As the turnover-determining transition state is determined by the energy barrier of the σ -CAM processes, the energy span difference between both mechanisms is also small and thus, both pathways are likely to be competent under catalytic conditions. For comparison, we also computed the reaction pathways for the catalysis resulting of the substitution of the phenyl substituent in **1** by a methyl group (**1-Me**). The calculations point toward the same reaction mechanism taking place with **1-Me**. However, in this case, the energy barrier for the σ -CAM pathway involving the Si–H bond is 5.6 kcal·mol⁻¹ lower than that of the C–H bond, so we expect that only the former alternative would take place.

EXPERIMENTAL SECTION

General Considerations. All reactions were carried out under argon using Schlenk techniques. Solvents were distilled immediately prior to use from the appropriate drying agents or obtained from a Solvent Purification System (Innovative Technologies). The azolium salts, 1,4-diphenyl-3-methyl-1,2,3-triazolium iodide⁵¹ and 1-phenyl-3-methyl-1,3-imidazolium iodide,⁵² and the rhodium starting material [Cp*RhCl₂]₂⁵³ were prepared according to the literature methods. The trimethylsilyl-protected, 3-methyl-4-phenyl-1,2,3-triazolium iodide functionalized graphene oxide material, **TRGO-Triaz**, was prepared from a thermally partially reduced graphene oxide by a three step solid-phase procedure followed by the protection of the –OH groups by reaction with trimethylsilylimidazole (see the SI).²² All other reagents were commercially available and used as-received.

Specific Equipment. Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on a TA SDT 2960 analyzer. The procedure was as follows: 3 mg of sample was heated in the thermobalance to 1000 °C at 10 °C min⁻¹ using a nitrogen/air flow (1:1) of 200 mL min⁻¹. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images were obtained using a JEOL JEM-2100F transmission electron microscope, equipped with a field-emission-gun (FEG) that operated at 200 kV. Elemental analyses were carried out on a Perkin-Elmer 2400 Series-II

CHNS/O microanalyzer or a LECO–CHNS-932 microanalyzer equipped with a LECO-VTF-900 furnace coupled to the microanalyzer.

X-ray photoemission spectroscopy (XPS) spectra were performed on a SPECS system operating under a pressure of 10⁻⁷ Pa with a Mg K α X-ray source. The functional groups in the graphene-based materials were quantified by deconvolution of the corresponding high resolution XPS peaks using a peak analysis procedure that employs a combination of Gaussian and Lorentzian functions and a Shirley baseline.⁵⁴ The spectra did not require charge neutralization and were subsequently calibrated to the C 1s line at 284.5 eV. The binding energy profiles for the C 1s spectra were deconvoluted as follows: undamaged structures of Csp²-hybridized carbons (284.5 eV), damaged structures or Csp³-hybridized carbons (285.5 eV), C–OH groups (286.5 eV), O–C–O functional groups (287.7 eV), and C(O)OH groups at 288.7 eV. The O 1s spectra were deconvoluted using the components C=O/COO (531.7 eV), C–O (533.5 eV), and C–O–Si (533.6 eV). For the N 1s spectra, different components were used depending on the nature of the material analyzed and includes –N=N– (400.0 eV), –N– (401.1 eV) and =N⁺= (402.8 eV). The amount of rhodium in the hybrid catalysts was determined by means of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP–MS) in an Agilent 7700x instrument.⁵⁵ Raman spectroscopy was performed on a Renishaw 2000 Confocal Raman Microprobe using a 514.5 nm argon ion laser. Spectra were recorded from 750 to 3500 cm⁻¹.

X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements at the Rh K edge were recorded at room temperature on the CLAES beamline⁵⁶ at the ALBA synchrotron (Cerdanyola del Vallès, Spain). The storage ring was operating at 3 GeV with a current of 120 mA. The EXAFS spectra were measured with a Si (311) double crystal monochromator, and harmonic rejection was carried out with a Pt strip in the vertical collimator. Estimated energy resolution, $\Delta E/E$, at the Rh K edge was better than 10⁻⁴. The XAS spectra were measured in the transmission mode using pellets diluted with cellulose, if necessary, to optimize the absorption jump. The XAS spectra were normalized to unity edge jump and the *k* weighted EXAFS signals, *k*² $\chi(k)$, were obtained using the Athena software from the Demeter package.⁵⁷ The FT curves of the *k*² $\chi(k)$ signals were obtained for the 2.8 ≤ *k* ≤ 15 Å⁻¹ range, using a sinus window. The EXAFS structural analysis was performed using theoretical phases and amplitudes calculated by the FEFF-6 code,⁵⁸ and fits to the experimental data were carried out in R-space with the Artemis program of the Demeter package.⁵⁷

¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra were recorded on a Bruker Advance 300 (300.1276 and 75.4792 MHz) at room temperature in CDCl₃ or acetone-*d*₆. NMR chemical shifts are reported in ppm relative to tetramethylsilane and referenced to partially deuterated solvent resonances. Coupling constants (*J*) are given in Hertz. NMR assignments are based on homo- and heteronuclear shift correlation spectroscopy. The adopted atom numbering in the cyclometalated compounds starts at the metal-bound carbon (C1), circles toward the nitrogen-bound carbon (C2), and finishes at C6, the carbon ortho to the metal-bound carbon. Electrospray mass spectra (ESI–MS) were recorded on a Bruker Esquire 3000+ spectrometer using sodium formate as reference.

Single crystals of [Cp*RhI(C,C')-Triaz] (**1**) and [Cp*RhI(C,C')-Im] (**2**)⁵⁹ for the X-ray diffraction studies were grown by slow diffusion of *n*-hexane into a chloroform (**1**) or dichloro-

methane (2) solution of the complex. X-ray diffraction data were collected at 100(2) K on the diffractometers Bruker APEX DUO CCD (1) and SMART APEX CCD (2) with graphite-monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) using ω rotations. Intensities were integrated and corrected for absorption effects with SAINT-PLUS⁶⁰ and SADABS⁶¹ programs, both included in the APEX2 package. The structures were solved by the Patterson method with SHELXS-97⁶² and refined by full matrix least-squares on F² with SHELXL-2014,⁶³ under WinGX.⁶⁴

Crystal Data and Structure Refinement for 1. C₂₅H₂₇IN₃Rh·CHCl₃, $M = 718.67 \text{ g mol}^{-1}$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 17.6520(18) \text{ \AA}$, $b = 12.0217(12) \text{ \AA}$, $c = 14.0368(14) \text{ \AA}$, $\beta = 113.1940(10)^\circ$, $V = 2738.0(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.743 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.064 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1416$, prism, orange, $0.180 \times 0.120 \times 0.030 \text{ mm}^3$, $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} = 2.108/26.372^\circ$, index ranges: $-22 \leq h \leq 22$, $-15 \leq k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$, reflections collected/independent 27926/5598 [$R(\text{int}) = 0.0821$], data/restraints/parameters 5598/0/313, GOF = 1.065, $R_1 = 0.0554 [I > 2\sigma(I)]$, $wR_2 = 0.1110$ (all data), largest diff. peak/hole 1.256/−1.225 e·Å^{−3}. CCDC deposit number 1982114.

Crystal Data and Structure Refinement for 2. C₂₀H₂₄IN₂Rh, $M = 522.22 \text{ g mol}^{-1}$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 14.0181(11) \text{ \AA}$, $b = 8.4600(7) \text{ \AA}$, $c = 16.4369(13) \text{ \AA}$, $\beta = 102.7530(10)^\circ$, $V = 1901.2(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.824 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.526 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1024$, prism, orange, $0.170 \times 0.120 \times 0.020 \text{ mm}^3$, $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} = 1.489/27.097^\circ$, index ranges $-17 \leq h \leq 17$, $-10 \leq k \leq 10$, $-21 \leq l \leq 20$, reflections collected/independent 22270/4189 [$R(\text{int}) = 0.0457$], data/restraints/parameters 4189/0/223, GOF = 1.018, $R_1 = 0.0251 [I > 2\sigma(I)]$, $wR_2 = 0.0522$ (all data), largest diff. peak/hole 0.689/−0.514 e·Å^{−3}. CCDC deposit number 1982113.

Synthesis of [Cp*Rh(C,C')-Triaz] (1). 1,4-Diphenyl-3-methyl-1,2,3-triazolium iodide (100 mg, 0.270 mmol), [Cp*RhCl₂]₂ (83.4 mg, 0.135 mmol) and NaOtBu (51.9 mg, 0.540 mmol) were reacted in THF (25 mL) at room temperature for 12 h. After that time, the solution was filtered and then evaporated to dryness under vacuum. The organometallic compound was extracted with CH₂Cl₂ (15 mL), and the resulting dark orange solution was filtered and concentrated to ~2 mL under reduced pressure. Slow addition of pentane (12 mL) afforded an orange solid which was separated by decantation, washed with pentane (2 × 3 mL) and dried in vacuum. Recrystallization from dichloromethane/pentane gave the compound as a microcrystalline orange solid. Yield: 60.5 mg, 0.101 mmol, 73%. ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 7.92 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8.1$, H_o Ph), 7.82 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.4$, H⁶ NPh), 7.64–7.52 (m, 5H, H³ NPh, and H_m, H_p Ph), 7.15 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, H⁵ NPh), 7.05 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, H⁴ NPh), 4.12 (s, 3H, NCH₃), 1.55 (s, 15H, CH₃ Cp*). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, 298 K, CDCl₃): δ : 165.9 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 55.5$, C_{Triaz}), 159.7 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 35.8$, C¹ NPh), 145.1 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 3.4$, C² NPh), 144.9 (C_{TriazPh}), 140.2 (C⁶ NPh), 131.0 (C_o Ph), 129.8 (C_p Ph), 129.0 (C_m Ph), 128.2 (C_{ipso} Ph), 127.9 (C⁵ NPh), 122.5 (C⁴ NPh), 113.9 (C³ NPh), 97.5 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 4.9$, C Cp*), 37.3 (NCH₃), 10.2, (CH₃ Cp*). Anal. Calc. for C₂₅H₂₇N₃RhI: C, 50.10; H, 4.54; N, 7.01. Found C, 50.20; H, 4.73; N, 7.20. HRMS (ESI+, CH₃CN, m/z): Calcd. for C₂₅H₂₇N₃RhI: 599.3129, [M]⁺. Found for C₂₅H₂₇N₃Rh: 472.1247, [M-1]⁺. Found for C₁₅H₁₃N₃: 236.1172, [Triaz]⁺.

Synthesis of [Cp*Rh(C,C')-Im] (2). 1-Phenyl-3-methyl-1,3-imidazolium iodide (100 mg, 0.350 mmol), [Cp*RhCl₂]₂ (108 mg, 0.175 mmol) and NaOtBu (67.3 mg, 0.700 mmol)

were reacted in a mixture of THF/MeOH (1:1, 25 mL) at room temperature for 12 h. After that time, the solution was brought to dryness under vacuum and the resulting solid extracted with CH₂Cl₂ (2 × 15 mL). The resulting brown solution was filtered and concentrated to ~2 mL under reduced pressure. Slow addition of pentane (8 mL) gave a microcrystalline orange solid which was separated by decantation, washed with pentane (2 × 3 mL) and dried in vacuum. Yield: 84.3 mg, 0.148 mmol, 85%. ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 7.69 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, 1.3, H⁶ Ph), 7.34 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 2.1$, CH Im), 7.13 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, 1.3, H³ Ph), 6.97 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 2.1$, CH Im), 6.96–6.87 (m, 2H, H⁵, H⁴ Ph), 3.87 (s, 3H, NCH₃), 1.91 (s, 15H, CH₃, Cp*). HRMS (ESI+, CH₃CN, m/z): Calcd. for C₂₀H₂₄N₂RhI: 522.23, [M]⁺. Found for C₂₀H₂₄N₂Rh: 395.1018, [M-1]⁺.

Synthesis of TRGO-Triaz-Rh(III). TRGO-Triaz (60 mg) was dispersed in anhydrous THF (20 mL) in an ultrasonic bath for 30 min. Then, [Cp*RhCl₂]₂ (25 mg, 0.040 mmol) and NaOt-Bu (15.36 mg, 0.16 mmol) were sequentially added and the suspension was stirred at room temperature for 24 h. The black solid was washed with MeOH (2 × 15 mL), THF (2 × 10 mL), and Et₂O (1 × 5 mL), with the help of an ultrasonic bath/centrifuge, and dried under vacuum.

TRGO-Triaz Treatments. (a) TRGO-Triaz (51.5 mg) was dispersed in anhydrous THF (10 mL) in an ultrasonic bath for 30 min. Then, NaOt-Bu (20.34 mg, 0.218 mmol) was added, and the suspension stirred at room temperature for 12 h. The black solid was filtered, washed with MeOH (3 × 7 mL) and Et₂O (1 × 5 mL), with the help of an ultrasonic bath/centrifuge, and dried under vacuum to afford the material TRGO-Triaz'. (b) TRGO-Triaz (40 mg) was dispersed in a mixture of *t*-BuOH/H₂O (1:1, 10 mL) in an ultrasonic bath for 30 min. The suspension was stirred at room temperature for 12 h, washed with MeOH (3 × 7 mL) and Et₂O (1 × 5 mL), with the help of an ultrasonic bath/centrifuge, and dried under vacuum to afford the material TRGO-Triaz'.

General Procedure for Catalytic Alkyne Hydrosilylation Reactions. Hydrosilylation catalytic tests were carried out in NMR tubes, under an argon atmosphere, in CDCl₃ or acetone-*d*₆. In a typical procedure, an NMR tube was charged under argon with the catalyst (1 × 10^{−3} mmol, 1 mol %), deuterated solvent (0.5 mL), the corresponding alkyne (0.1 mmol), hydrosilane (0.1 mmol), and anisole (0.01 mmol) as an internal standard. The solution was kept at room temperature or in a thermostated bath at 60 °C and monitored by ¹H NMR spectroscopy. The weight of the supported catalysts used in each experiment was calculated according to ICP measurements assuming that all the rhodium in the hybrid materials corresponds to active catalyst sites.

The vinylsilane reaction products derived from 1-alkynes were unambiguously characterized on the basis of the coupling patterns and constants of vinylic protons in the ¹H NMR spectra and subsequent comparison to literature values.⁶⁵ Values for J ranged from 17 to 19 Hz for β -(*E*), 13 to 16 Hz for β -(*Z*), and 1 to 3 Hz for α -vinylsilanes.

The recycling of the heterogeneous catalyst was carried out by evaporating the deuterated solvent under vacuum. The residue was washed with hexane (3 × 1 mL) using a centrifuge to remove the organic products and dried in vacuum. Then, another load of reactants and deuterated solvent were added to perform a new catalytic cycle under the same experimental conditions.

Synthesis of (Z)-Dimethyl(oct-1-en-1-yl)(phenyl)silane. A Schlenk tube with a screw cap was charged with

catalyst **1** (9.5 mg, 0.0158 mmol), acetone (5 mL), oct-1-yne (1.58 mmol, 241 μ L), and HSiMe₂Ph (1.58 mmol, 248 μ L). The solution was stirred at room temperature for 30 min until complete consumption of the reactants (NMR) and then a new load of reactants was added. After three consecutive catalytic cycles, the yellow solution was passed through a silica gel column to give (*Z*)-dimethyl(oct-1-en-1-yl)(phenyl)silane as a colorless liquid (1.13 g, 97%) with only trace amounts of the β -(*E*) vinylisomer after elimination of the solvent.

Computational Details. DFT calculations were performed with the Gaussian09 suite, revision D.01.⁶⁶ We selected the B3LYP exchange-correlation functional,⁶⁷ with D3BJ dispersion corrections⁶⁸ and the “ultrafine” grid. Geometry optimizations were carried out using the df2-SVP basis set, with further energy refinements by means of single point calculations with def2-TZVP.⁶⁹ We also applied a PCM implicit model for the solvent (acetone), which we included in both gradients and energy calculations.⁷⁰ The nature of the stationary points has been confirmed by analytical frequency analysis. Moreover, we removed the translational entropy contribution to the Gibbs energy as by Morokuma and co-workers.⁷¹ The motivation for the method selection is based on our previous studies on hydrosilylation reactions catalyzed by Rh- and Ir-based complexes, in which the aforementioned methodology has been demonstrated to perform well and provide results in agreement with experimental observations.^{37,72} Structure graphical representations were made by means of CylView software.⁷³

■ ASSOCIATED CONTENT

SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.0c03295>.

Synthesis of TRGO-Triaz, TG, Raman, XPS, and STEM-EDX characterization of TRGO-based materials, detailed XAS analysis of rhodium complexes, NMR analysis and reaction profiles for selected hydrosilylation reactions, and DFT energetic data and optimized coordinates for catalytic intermediates and transition states (PDF)

Optimized geometries for the **1**-catalyzed cycle (XYZ)

Optimized geometries for the **1-Me**-catalyzed cycle (XYZ)

Crystallographic data (CIF)

Crystallographic data (CIF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

M. Victoria Jiménez – Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea-ISQCH, Universidad de Zaragoza-C.S.I.C., 50009 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-0545-9107; Email: vjimenez@unizar.es

Jesús J. Pérez-Torrente – Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea-ISQCH, Universidad de Zaragoza-C.S.I.C., 50009 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-3327-0918; Email: perez@unizar.es

Authors

Beatriz Sánchez-Page – Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea-ISQCH, Universidad de Zaragoza-C.S.I.C., 50009 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-2449-7459

Julen Munarriz – Department of Chemistry & Biochemistry, University of California—Los Angeles, Los Angeles, California 90095, United States; Departamento de Química Física and Instituto de Biocomputación y Física de Sistemas Complejos (BIFI), Universidad de Zaragoza, Facultad de Ciencias, 50009 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0001-6089-6126

Javier Blasco – Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC - Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain; Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Zaragoza, Zaragoza 50009, Spain; orcid.org/0000-0002-9706-3272

Gloria Subías – Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC - Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain; Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Zaragoza, Zaragoza 50009, Spain; orcid.org/0000-0002-9029-1977

Vincenzo Passarelli – Centro Universitario de la Defensa, ES-50090 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-1735-6439

Patricia Alvarez – Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR, CSIC, 33080 Oviedo, Spain; orcid.org/0000-0001-9676-0546

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acscatal.0c03295>

Author Contributions

The manuscript was written through the contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors express their appreciation for the financial support from MICINN/FEDER, projects PID2019-103965GB-I00, CTQ2016-75884-P and RTI2018-098537-B-C22, DGA/FEDER 2014-2020 “Building Europe from Aragón” (groups E42_20R and E12_20R), and Principado de Asturias/FEDER (IDI/2018/000121). The authors also acknowledge ALBA Synchrotron for granting beamtime and the collaboration of the CLAES beamline staff.

■ REFERENCES

- (1) Lanzafame, P.; Perathoner, S.; Centi, G.; Gross, S.; Hensen, E. J. M. Grand challenges for catalysis in the Science and Technology Roadmap on Catalysis for Europe: moving ahead for a sustainable future. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 5182–5194.
- (2) Somfai, P.; Seashore-Ludlow, B. Organosilicon reagent: vinyl-, alkynyl-, and arylsilanes. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Springer: Amsterdam, The Netherlands, 2014.
- (3) Komiyama, T.; Minami, Y.; Hiyama, T. Recent Advances in Transition-Metal-Catalyzed Synthetic Transformations of Organosilicon Reagents. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 631–651.
- (4) Pouget, E.; Tonnar, J.; Lucas, P.; Lacroix-Desmazes, P.; Ganachaud, F.; Boutevin, B. Well-Architected Poly-(dimethylsiloxane)-Containing Copolymers Obtained by Radical Chemistry. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1233–1277.
- (5) Pérez-Torrente, J. J.; Nguyen, D. H.; Jiménez, M. V.; Modrego, F. J.; Puerta-Oteo, R.; Gómez-Bautista, D.; Iglesias, M.; Oro, L. A. Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by a ONO-Pincer Iridium(III) Hydride Compound: Mechanistic Insights into the Hydrosilylation and Dehydrogenative Silylation Catalysis. *Organometallics* **2016**, *35*, 2410–2422.
- (6) For examples of selective β -(*E*)-alkenylsilane formation, see:
- (a) Dierick, S.; Vercruyse, E.; Berthon-Gelloz, G.; Markó, I. E. User-

Friendly Platinum Catalysts for the Highly Stereoselective Hydro-silylation of Alkynes and Alkenes. *Chem.—Eur. J.* **2015**, *21*, 17073–17078. (b) Cano, R.; Yus, M.; Ramón, D. J. Impregnated platinum on magnetite as an efficient, fast, and recyclable catalyst for the hydrosilylation of alkynes. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1070–1078. (c) Berthon-Gelloz, G.; Schumers, J.-M.; de Bo, G.; Markó, I. E. Highly β -(E)-Selective Hydrosilylation of Terminal and Internal Alkynes Catalyzed by a (IPr)Pt(diene) Complex. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4190–4197. (d) Takeuchi, R.; Nitta, S.; Watanabe, D. A Selective Synthesis of (E)-Vinylsilanes by Cationic Rhodium Complex-Catalyzed Hydrosilylation of 1-Alkynes and Tandem Hydrosilylation/Isomerization Reaction of Propargylic Alcohols to β -Silyl Ketones. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3045–3051.

(7) For examples of selective F-alkenylsilane formation, see: (a) Xie, X.; Zhang, X.; Gao, W.; Meng, C.; Wang, X.; Ding, S. Iridium-catalyzed Markovnikov hydrosilylation of terminal alkynes achieved by using a trimethylsilyl-protected trihydroxysilane. *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 101. (b) Wu, G.; Chakraborty, U.; von Wangelin, A. J. Regiocontrol in the cobalt catalyzed hydrosilylation of alkynes. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12322–12325. (c) Guo, J.; Lu, Z. Highly chemo-, regio-, and stereoselective cobalt-catalyzed Markovnikov hydrosilylation of alkynes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 10835–10838. (d) Iglesias, M.; Aliaga-Lavrijsen, M.; Sanz Miguel, P. J.; Fernández-Álvarez, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. Preferential α -Hydrosilylation of Terminal Alkynes by Bis-N-Heterocyclic Carbene Rhodium(III) Catalysts. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 350–354. (e) Trost, B. M.; Ball, Z. T. Alkyne Hydrosilylation Catalyzed by a Cationic Ruthenium Complex: Efficient and General Trans Addition. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17644–17655.

(8) For examples of selective β -(Z)-alkenylsilane formation, see: (a) Mutoh, Y.; Mohara, Y.; Saito, S. (Z)-Selective Hydrosilylation of Terminal Alkynes with HSiMe(OSiMe₃)₂ Catalyzed by a Ruthenium Complex Containing an N-Heterocyclic Carbene. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5204–5207. (b) Martín, M.; Sola, E.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Trans Additions of Silanes to 1-Alkynes Catalyzed by Ruthenium Complexes: Role of in Situ Formed Polynuclear Aggregates. *Organometallics* **2002**, *21*, 4027–4029.

(9) (a) Gao, R.; Pahls, D. R.; Cundari, T. R.; Yi, C. S. Experimental and Computational Studies of the Ruthenium Catalyzed Hydrosilylation of Alkynes: Mechanistic Insights into the Regio- and Stereoselective Formation of Vinylsilanes. *Organometallics* **2014**, *33*, 6937–6944. (b) Jun, C.-H.; Crabtree, R. H. Dehydrogenative Silylation, Isomerization and the Control of Syn- vs. Anti-addition in the Hydrosilylation of Alkynes. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 177–187.

(10) Zhao, X.; Yang, D.; Zhang, Y.; Wang, B.; Qu, J. Highly β -(Z)-Selective Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by Thiolate-Bridged Dirhodium Complexes. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5357–5361.

(11) (a) Corre, Y.; Werlé, C.; Brelot-Karmazin, L.; Djukic, J.-P.; Agbossou-Niedercorn, F.; Michon, C. Regioselective hydrosilylation of terminal alkynes using pentamethylcyclopentadienyl iridium(III) metallacycle catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, *423*, 256–263. (b) Iglesias, M.; Pérez-Nicolás, M.; Sanz Miguel, P. J.; Polo, V.; Fernández-Álvarez, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. A synthon for a 14-electron Ir(III) species: catalyst for highly selective β -(Z) hydrosilylation of terminal alkynes. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9480–9482. (c) Sridevi, V. S.; Fan, W. Y.; Leong, W. K. Stereoselective Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by [Cp*IrCl₂]₂: A Computational and Experimental Study. *Organometallics* **2007**, *26*, 1157–1160.

(12) (a) Conifer, C.; Gunanathan, C.; Rinesch, T.; Hölscher, M.; Leitner, W. Solvent-Free Hydrosilylation of Terminal Alkynes by Reaction with a Nonclassical Ruthenium Hydride Pincer Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 333–339. (b) Na, Y.; Chang, S. Highly Stereoselective and Efficient Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by [RuCl₂(p-cymene)]₂. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1887–1889.

(13) (a) Chen, J.; Guo, J.; Lu, Z. Recent Advances in Hydro-metallation of Alkenes and Alkynes via the First Row Transition Metal Catalysis. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 1075–1109. (b) Du, X.; Hou, W.; Zhang, Y.; Huang, Z. Pincer Cobalt Complex-Catalyzed Z-selective

Hydrosilylation of Terminal Alkynes. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1517–1521. (c) Teo, W. J.; Wang, C.; Tan, Y. W.; Ge, S. Cobalt-Catalyzed Z-Selective Hydrosilylation of Terminal Alkynes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 4328–4332. (d) Sun, J.; Deng, L. Cobalt Complex-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 290–300.

(14) (a) Challinor, A. J.; Calin, M.; Nichol, G. S.; Carter, N. B.; Thomas, S. P. Amine-Activated Iron Catalysis: Air- and Moisture-Stable Alkene and Alkyne Hydrofunctionalization. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2404–2409. (b) Greenhalgh, M. D.; Frank, D. J.; Thomas, S. P. Iron-Catalyzed Chemo-, Regio-, and Stereoselective Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes using a Bench-Stable Iron(II) Pre-Catalyst. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 584–590.

(15) Liang, H.; Ji, Y.-X.; Wang, R.-H.; Zhang, Z.-H.; Zhang, B. Visible-Light-Initiated Manganese-Catalyzed E-Selective Hydrosilylation and Hydrogermylation of Alkynes. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2750–2754.

(16) Peris, E. Smart N-Heterocyclic Carbene Ligands in Catalysis. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (19), 9988–10031.

(17) (a) Tyagi, A.; Yadav, S.; Daw, P.; Ravi, C.; Bera, J. K. A Rh(I) complex with an annulated N-heterocyclic carbene ligand for E-selective alkyne hydrosilylation. *Polyhedron* **2019**, *172*, 167–174. (b) Morales-Cerón, J. P.; Lara, P.; López-Serrano, J.; Santos, L. L.; Salazar, V.; Álvarez, E.; Suárez, A. Rhodium(I) Complexes with Ligands Based on N-Heterocyclic Carbene and Hemilabile Pyridine Donors as Highly E Stereoselective Alkyne Hydrosilylation Catalysts. *Organometallics* **2017**, *36*, 2460–2469. (c) Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J.; Bartolomé, M. I.; Gierz, V.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Rhodium(I) Complexes with Hemilabile N-Heterocyclic Carbenes: Efficient Alkyne Hydrosilylation Catalysts. *Organometallics* **2008**, *27*, 224–234.

(18) (a) Puerta-Oteo, R.; Munarriz, J.; Polo, V.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J. Carboxylate-Assisted β -(Z) Stereoselective Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by a Zwitterionic Bis-NHC Rhodium(III) Complex. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 7367–7380. (b) Iglesias, M.; Sanz Miguel, P. J.; Polo, V.; Fernández-Álvarez, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. An Alternative Mechanistic Paradigm for the β -Z Hydrosilylation of Terminal Alkynes: The Role of Acetone as a Silane Shuttle. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 17559–17566.

(19) Marichev, K. O.; Patil, S. A.; Bugarin, A. Recent advances in the synthesis, structural diversity, and applications of mesoionic 1,2,3-triazol-5-ylidene metal complexes. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 2523–2546.

(20) Crabtree, R. H. Abnormal, Mesoionic and Remote N-H heterocyclic Carbene Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755–766.

(21) See, for example: (a) Vivancos, A.; Segarra, C.; Albrecht, M. Mesoionic and Related Less Heteroatom-Stabilized N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Catalysis, and Other Applications. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9493–9586. (b) Mazloomi, Z.; Pretorius, R.; Pàmies, O.; Albrecht, M.; Diéguez, M. Triazolylidene Iridium Complexes for Highly Efficient and Versatile Transfer Hydrogenation of C = O, C = N, and C = C Bonds and for Acceptorless Alcohol Oxidation. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11282–11298. (c) Wei, Y.; Liu, S.-X.; Mueller-Bunz, H.; Albrecht, M. Synthesis of Triazolylidene Nickel Complexes and Their Catalytic Application in Selective Aldehyde Hydrosilylation. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8192–8200.

(22) Sánchez-Page, B.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J.; Passarelli, V.; Blasco, J.; Subias, G.; Granda, M.; Álvarez, P. Hybrid Catalysts Comprised of Graphene Modified with Rhodium-Based N-Heterocyclic Carbenes for Alkyne Hydrosilylation. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 1640–1655.

(23) Wang, W.; Cui, L.; Sun, P.; Shi, L.; Yue, C.; Li, F. Reusable N-Heterocyclic Carbene Complex Catalysts and Beyond: A Perspective on Recycling Strategies. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9843–9929.

(24) (a) Lázaro, G.; Fernández-Álvarez, F. J.; Iglesias, M.; Horna, C.; Vispe, E.; Sancho, R.; Lahoz, F. J.; Iglesias, M.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. Heterogeneous Catalysts Based on Supported Rh-NHC Complexes: Synthesis of High Molecular Weight Poly(silyl ether)s by Catalytic Hydrosilylation. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 62–70. (b) Jankowska-Wajda, M.; Bartlewicz, O.; Szepecht, A.; Zajac, A.; Smiglak, M.; Maciejewski, H. Platinum and Rhodium Complexes Ligated by Imidazolium-Substituted Phosphine as Efficient and

Recyclable Catalysts for Hydrosilylation. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 29396–29404.

(25) (a) Binding, S. C.; Pernik, I.; Gonçalves, V. R.; Wong, C. M.; Webster, R. F.; Cheong, S.; Tilley, R. D.; Garcia-Bennett, A. E.; Gooding, J. J.; Messerle, B. A. Simultaneous Functionalization of Carbon Surfaces with Rhodium and Iridium Organometallic Complexes: Hybrid Bimetallic Catalysts for Hydroamination. *Organometallics* **2019**, *38*, 780–787. (b) Wong, C. M.; Walker, D. B.; Soeriyadi, A. H.; Gooding, J. J.; Messerle, B. A. A Versatile Method for the Preparation of Carbon-Rhodium Hybrid Catalysts on Graphene and Carbon Black. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1996–2004.

(26) Ruiz-Botella, S.; Peris, E. Immobilization of Pyrene-Adorned N-Heterocyclic Carbene Complexes of Rhodium(I) on Reduced Graphene Oxide and Study of their Catalytic Activity. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1874–1881.

(27) Ríos, P.; Fouilloux, H.; Díez, J.; Vidossich, P.; Lledós, A.; Conejero, S. R-Silane Platinum(II) Complexes as Intermediates in C-Si Bond-Coupling Processes. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 11346–11355.

(28) (a) Pannetier, N.; Sortais, J.-B.; Issenuth, J.-T.; Barloy, L.; Sirlin, C.; Holuigue, A.; Lefort, L.; Panella, L.; de Vries, J. G.; Pfeffer, M. Cyclometalated Complexes of Ruthenium, Rhodium and Iridium as Catalysts for Transfer Hydrogenation of Ketones and Imines. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2844–2852. (b) Espada, M. F.; Esqueda, A. C.; Campos, J.; Rubio, M.; López-Serrano, J.; Álvarez, E.; Maya, C.; Carmona, E. Cationic (η^5 -C₅Me₄Rh)III Complexes with Metalated Aryl Phosphines Featuring η^4 -Phosphorus plus Pseudo-Allylic Coordination. *Organometallics* **2018**, *37*, 11–21.

(29) Ghatak, K.; Mane, M.; Vanka, K. Metal or Nonmetal Cooperation with a Phenyl Group: Route to Catalysis? A Computational Investigation. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 920–927.

(30) (a) Jongbloed, L. S.; de Bruin, B.; Reek, J. N. H.; Lutz, M.; van der Vlugt, J. I. Reversible cyclometalation at RhI as a motif for metal-ligand bifunctional bond activation and base-free formic acid dehydrogenation. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 1320–1327. (b) Bhattacharya, P.; Krause, J. A.; Guan, H. Mechanistic Studies of Ammonia Borane Dehydrogenation Catalyzed by Iron Pincer Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11153–11161.

(31) (a) Choi, G.; Tsurugi, H.; Mashima, K. Hemilabile N-Xylyl-N'-methylperimidine Carbene Iridium Complexes as Catalysts for C-H Activation and Dehydrogenative Silylation: Dual Role of N-Xylyl Moiety for ortho-C-H Bond Activation and Reductive Bond Cleavage. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13149–13161. (b) Ghoochany, L. T.; Kerner, C.; Farsadpour, S.; Menges, F.; Sun, Y.; Niedner-Schatteburg, G.; Thiel, W. R. C-H Activation at a Ruthenium(II) Complex-The Key Step for a Base-Free Catalytic Transfer Hydrogenation? *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4305–4317.

(32) Donnelly, K. F.; Lalrempuia, R.; Muller-Bunz, H.; Albrecht, M. Regioselective Electrophilic C-H Bond Activation in Triazolylidene Metal Complexes Containing a N-Bound Phenyl Substituent. *Organometallics* **2012**, *31*, 8414–8419.

(33) Azpiroz, R.; Rubio-Pérez, L.; Di Giuseppe, A.; Passarelli, V.; Lahoz, F. J.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. Rhodium(I)-N-Heterocyclic Carbene Catalyst for Selective Coupling of N-Vinylpyrazoles with Alkynes via C-H Activation. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 4244–4253.

(34) (a) Ghorai, D.; Choudhury, J. Exploring a unique reactivity of N-heterocyclic carbenes (NHC) in rhodium(III)-catalyzed intermolecular C-H activation/annulation. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15159–15162. (b) Thenarukandiyil, R.; Gupta, S. K.; Choudhury, J. Unraveling the Competition of Two C-H and Two M-C Bonds in Guiding the Mechanism of Rhodium(III)-Catalyzed C-H Activation-Annulation. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5132–5137.

(35) Busetto, L.; Cassani, M. C.; Femoni, C.; Mancinelli, M.; Mazzanti, A.; Mazzoni, R.; Solinas, G. N-Heterocyclic Carbene-Amide Rhodium(I) Complexes: Structures, Dynamics, and Catalysis. *Organometallics* **2011**, *30*, 5258–5272.

(36) Yamashita, H.; Uchimar, Y. *Chem. Commun.* **1999**, 1763–1764.

(37) Ojeda-Amador, A. I.; Munarriz, J.; Alamán-Valtierra, P.; Polo, V.; Puerta-Oteo, R.; Jiménez, M. V.; Fernández-Álvarez, F. J.; Pérez-

Torrente, J. J. Mechanistic Insights on the Functionalization of CO₂ with Amines and Hydrosilanes Catalyzed by a Zwitterionic Iridium Carboxylate-Functionalized Bis-NHC Catalyst. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5524–5535.

(38) Iglesias, M.; Fernández-Álvarez, F. J.; Oro, L. A. Non-classical Hydrosilane Mediated Reductions Promoted by Transition Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *386*, 240–266.

(39) Pitman, C. L.; Finster, O. N. L.; Miller, A. J. M. Cyclopentadiene-Mediated Hydride Transfer from Rhodium Complexes. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9105–9108.

(40) Hallam, B. F.; Pauson, P. L. Ferrocene Derivatives. Part III. Cyclopentadienyl Iron Carbonyls. *J. Chem. Soc.* **1956**, 3030–3037.

(41) Perutz, R. N.; Sabo-Étienne, S. The sigma-CAM Mechanism: sigma complexes as the basis of sigma-bond metathesis at late-transition-metal centers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578–2592.

(42) Julian, A.; Guzman, J.; Jaseer, E. A.; Fernandez-Alvarez, F. J.; Royo, R.; Polo, V.; Garcia-Orduna, P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Mechanistic Insights on the Reduction of CO₂ to Silylformates Catalyzed by Ir-NSiN species. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 11898–11907.

(43) Chalk, A. J.; Harrod, J. F. Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilylation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16–21.

(44) Vásquez-Céspedes, S.; Wang, X.; Glorius, F. Plausible Rh(V) Intermediates in Catalytic C-H Activation Reactions. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 242–257.

(45) Frohnapfel, D. S.; Templeton, J. L. Transition metal η^2 -vinyl complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*, 199–235.

(46) Kozuch, S.; Shaik, S. How to Conceptualize Catalytic Cycles? The Energetic Span Model. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 101–110.

(47) Even though **G** and **TS-DE** are the lowest- and highest-in-energy reaction intermediate and transition state, they are not the couple determining ΔG^\ddagger , as when the barrier-determining transition state appears before the intermediate, it is necessary to add the cycle ΔG to their energy difference, which in this case would lead to the meaningless value of $\Delta G^\ddagger = 14.3 - (-23.0) + (-39.2) = -1.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the first cycle. Since we predict that subsequent catalytic cycles start in **D'**, the ΔG^\ddagger value if we consider **G** and **TS-DE** as the TOF-determining TS and intermediate would be $G^\ddagger = 14.3 - (-23.0) + (-32.9) = 4.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, which is lower than the actual energy span determined by **G** and **TS-GD** ($12.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

(48) (a) Nieto, J.; Jiménez, M. V.; Álvarez, P.; Pérez-Mas, A. M.; González, Z.; Pereira, R.; Sánchez-Page, B.; Pérez-Torrente, J. J.; Blasco, J.; Subías, G.; Blanco, M.; Menéndez, R. Enhanced Chemical and Electrochemical Water Oxidation Catalytic Activity by Hybrid Carbon Nanotube-Based Iridium Catalysts Having Sulfonate-Functionalized NHC ligands. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 3283–3296. (b) Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Blasco, J.; Cuartero, V.; Menéndez, R. Enhancing the Hydrogen Transfer Catalytic Activity of Hybrid Carbon Nanotube-Based NHC-Iridium Catalysts by Increasing the Oxidation Degree of the Nanosupport. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5504–5514.

(49) NIST database: NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. *NIST Standard Reference Database 20*, Version 4.1. DOI: 10.18434/T4T88K.

(50) Rhodium(I) complexes can promote undesirable polymerization of aryl-substituted alkynes such as phenylacetylene. See, for example: Mori, A.; Takahisa, E.; Yamamura, Y.; Kato, T.; Mudalige, A. P.; Kajiro, H.; Hirabayashi, K.; Nishihara, Y.; Hiyama, T. Stereodivergent Syntheses of (Z)- and (E)-Alkenylsilanes via Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by Rhodium(I) Iodide Complexes and Application to Silicon-Containing Polymer Syntheses. *Organometallics* **2004**, *23*, 1755–1765.

(51) Mangione, M. I.; Spanevello, R. A.; Anzardi, M. B. Efficient and straightforward click synthesis of structurally related dendritic triazoles. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 47681–47688.

(52) Liu, J.; Chen, J.; Zhao, J.; Zhao, Y.; Li, L.; Zhang, H. A Modified Procedure for the Synthesis of 1-Arylimidazoles. *Synthesis* **2003**, *17*, 2661–2666.

- (53) White, C.; Yates, A.; Maitlis, P. M.; Heinekey, D. M. (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)Rhodium and -Iridium Compounds. In *Inorganic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc: New York, 1992; Vol. 29, pp 228–234.
- (54) Sherwood, P. M. A. In *Practical Surface Analysis in Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed; Briggs, D., Seah, M. P., Eds.; Wiley: New York, 1990. Vol. 1, p 657.
- (55) Elgrabli, D.; Floriani, M.; Abella-Gallart, S.; Meunier, L.; Gamez, C.; Delalain, P.; Rogerieux, F.; Boczkowski, J.; Lacroix, G. Biodistribution and Clearance of Instilled Carbon Nanotubes in Rat Lung. *Part. Fibre Toxicol.* **2008**, *5*, 20–33.
- (56) Simonelli, L.; Marini, C.; Olszewski, W.; Avila Perez, M.; Ramanan, N.; Guiler, G.; Cuartero, V.; Klementiev, K. CLÈSS: the hard x-ray absorption beamline of the ALBA CELLS synchrotron. *Cogent Physics* **2016**, *3*, 1231987.
- (57) Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.
- (58) Rehr, J. J.; Albers, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 621–654.
- (59) The crystal structure of 2 was previously reported by Choudhury et al. (ref 34). Nonetheless, the poor quality of that determination { $R_1 = 0.1211$ [$I > 2 > (I)$], $wR_2 = 0.4370$ (all data)} prompted us to carry out a significantly more accurate determination at 100 K.
- (60) SAINT+: Area-Detector Integration Software, version 6.01; Bruker AXS: Madison, WI, 2001.
- (61) Sheldrick, G. M. *SADABS Program*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1999.
- (62) Sheldrick, G. M. *SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structure*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- (63) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- (64) Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: an update. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849–854.
- (65) (a) Jun, C.-H.; Crabtree, R. H. Dehydrogenative silylation, isomerization and the control of syn- vs. anti-addition in the hydrosilylation of alkynes. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 177–187. (b) Nakamura, S.; Uchiyama, M.; Ohwada, T. Chemoselective Silylzincation of Functionalized Terminal Alkynes Using Dianion-Type Zincate (SiBNOL-Zn-ate): Regiocontrolled Synthesis of Vinylsilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11146–11147. (c) Andavan, G. T. S.; Bauer, E. B.; Letko, C. S.; Hollis, T. K.; Tham, F. S. Synthesis and Characterization of a Free Phenylene bis(N-heterocyclic carbene) and its di-Rh Complex: Catalytic Activity of the di-Rh and CCC-NHC Rh Pincer Complexes in Intermolecular Hydrosilylation of Alkynes. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5938–5947. (d) Katayama, H.; Taniguchi, K.; Kobayashi, M.; Sagawa, T.; Minami, T.; Ozawa, F. Ruthenium-Catalyzed Hydrosilylation of Terminal Alkynes: Stereodivergent Synthesis of (E)- and (Z)-Alkenylsilanes. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 192–200.
- (66) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, revision D.01; Gaussian, Inc.; Wallingford CT, 2009.
- (67) Becke, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- (68) (a) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104. (b) Johnson, E. R. E.; Becke, A. D. A. A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 024101.
- (69) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- (70) Scalmani, G.; Frisch, M. J. Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110.
- (71) Tanaka, R.; Yamashita, M.; Chung, L. W.; Morokuma, K.; Nozaki, K. Mechanistic Studies on the Reversible Hydrogenation of Carbon Dioxide Catalyzed by an Ir-PNP Complex. *Organometallics* **2011**, *30*, 6742–6750.
- (72) Lázaro, G.; Fernández-Álvarez, F. J.; Munárriz, J.; Polo, V.; Iglesias, M.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. Orthometallation of N-substituents at the NHC ligand of [Rh(Cl)(COD)(NHC)] complexes: its role in the catalytic hydrosilylation of ketones. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1878–1887.
- (73) *CYLview, 1.0b*; Legault, C. Y., Ed.; Université de Sherbrooke, 2009 (<http://www.cylview.org>).

Enhanced Chemical and Electrochemical Water Oxidation Catalytic Activity by Hybrid Carbon Nanotube-Based Iridium Catalysts Having Sulfonate-Functionalized NHC ligands

Jorge Nieto,^{||} M. Victoria Jiménez,^{*,||,Ⓜ} Patricia Álvarez,^{*,‡,Ⓜ} Ana M. Pérez-Mas,[‡] Zoraida González,[‡] Rafael Pereira,^{||} Beatriz Sánchez-Page,^{||} Jesús J. Pérez-Torrente,^{||,Ⓜ} Javier Blasco,[§] Gloria Subias,[§] Matías Blanco,^{‡,†} and Rosa Menéndez[‡]

^{||}Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea-ISQCH, Universidad de Zaragoza-C.S.I.C., 50009-Zaragoza, Spain

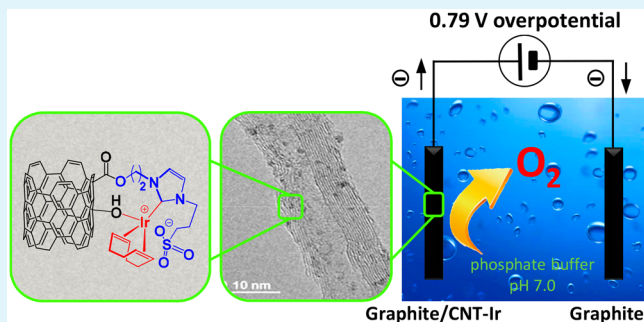
[‡]Instituto Nacional del Carbón-INCAR, C.S.I.C., 33011-Oviedo, Spain

[§]Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón-ICMA, Departamento de Física de la Materia Condensada, CSIC-Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: The hybrid materials resulting from the covalent attachment of iridium NHC complexes, bearing 3-methyl-imidazol-2-ylidene and 3-(propyl-3-sulfonate)-imidazol-2-ylidene ligands to carbon nanotubes through ester functions, efficiently catalyzed water oxidation under chemical and electrochemical conditions. The hybrid catalyst featuring an NHC ligand with a propyl-sulfonate wingtip has shown an improved catalytic performance compared to that of the unfunctionalized material with TOF₅₀ numbers up to 1140 h⁻¹ using ammonium cerium(IV) nitrate (CAN) as electron acceptor at [CAN]/[Ir] ratios higher than 2000. The positive effect of the presence of a polar sulfonate group in water oxidation has been also observed in related molecular catalysts with compound [Ir(cod){MeIm(CH₂)₃SO₃}] being more active than [IrCl(cod){MeIm(CH₂)₃OH}]. The hybrid catalysts were less active than the molecular catalysts although their productivity has been improved by allowing successive additions of CAN or at least three recycling experiments. The electrochemical water oxidation by CNT-based hybrid materials resulted much more efficient. The positive influence of a water-soluble sulfonate wingtip in the hybrid catalysts has been also identified allowing with TOF values close to 22 000 h⁻¹ at 1.4 V. The local structure around iridium atoms in the heterogeneous catalysts has been determined by means of EXAFS applied before and after water oxidation reactions. The first coordination shell is similar in both fresh and postcatalytic catalysts but a slightly increase in the oxidation state of iridium atoms is observed what can be correlated to the peaks shifts in the XPS spectra for the oxidized materials.

KEYWORDS: water oxidation, carbon nanotubes supports, iridium, N-heterocyclic carbenes (NHC), water-soluble ligands



INTRODUCTION

Water splitting and CO₂ reduction are key reactions able to produce important chemical fuels, such as hydrogen, oxygen, and hydrocarbons, respectively. In both processes, the bottleneck relies on the catalytic water oxidation (WO). In fact, the complex process of removing four electrons and four protons from two water molecules with concomitant formation of an O=O double bond (2H₂O → O₂ + 4H⁺ + 4e⁻) has made catalytic WO a major challenge for the later decades.^{1,2} Mimicking the nature to develop efficient and robust photocatalyst materials that absorb the solar photons to convert solar energy into chemical energy is a major goal nowadays.³

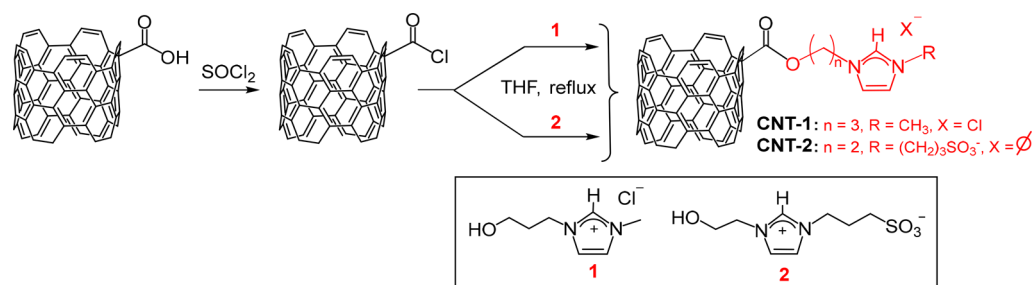
In addition to heterogeneous photocatalyst materials (metal oxides, (oxy)sulfides, (oxy)nitrides, or metal (oxy)-nanoparticles), a large number of transition metal homogeneous systems, based mainly on Ru, Ir, Fe, Mn complexes, polyoxometalates, or metallo-organic frameworks (MOFs) integrated into electrochemical and photoelectrochemical cells, have attracted considerable attention^{4–6} because of their rapid and high oxygen evolution efficiency and their more tunable structures comparing to those of the heterogeneous systems. Although earth-abundant first-row transition metals

Received: January 21, 2019

Accepted: April 17, 2019

Published: April 17, 2019

Scheme 1. General Procedure for the Covalent Functionalization of Oxidized Carbon Nanotube Materials with Hydroxyl-Functionalized Imidazolium Salts via Ester Linkers



have been recently described as efficient water-oxidation catalysts because of their low cost, low toxicity, and high natural abundance of these metals,⁷ remarkably most of the molecular water oxidation catalysts developed to date are based on ruthenium and iridium transition metals.^{8,9}

The employment of N-heterocyclic carbene (NHC) ligands in transition metal complexes has generated much more active catalysts¹⁰ than the first iridium known catalyst $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{OH}_2)_2]\text{OTf}$ containing cyclometalated 2-phenylpyridine (ppy) ligands reported by Bernhard.¹¹ Thus, a series of efficient iridium water oxidation catalysts featuring powerful electron donating NHC ligands with improved catalytic activity have been recently reported,¹² but much remains to be explored, especially dealing with the stability.^{13,14} The assessment of WOCs can be carried out under chemical, electrochemical, and photochemical driven conditions.¹⁵ Although, the chemical water oxidation driven by sacrificial oxidants, such as Ce^{4+} , IO_4^- , or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, has the advantage that it allows a rapid screening and tuning of the catalysts, it also has serious limitations dealing with the catalyst stability in the presence of strong chemical oxidants, sometimes working under very acidic conditions what provokes the oxidative degradation of the ancillary ligands. On the other hand, the electrochemical approach allows working in milder conditions of pH without sacrificial oxidants, even though the stability of the material under working conditions becomes critical.¹⁶

In view of their activity and future application as devices for water splitting, it is essential to immobilize homogeneous catalysts, particularly via covalent attachment, on surfaces of heterogeneous electrodes what could offer also additional advantages as reducing the amount of catalyst needed with enhancing efficiency and robustness or as preventing deactivation via associative intermolecular pathways when grafted.^{12,17,18} Several homogeneous and heterogeneous WOCs have been immobilized onto electrodes for electrochemical water oxidation, either by anchoring molecular WOCs to oxide electrodes through carboxylate or phosphonate functionalities^{19,20} or by deposition of nanoparticle or polyoxometalate WOCs onto electrodes.^{21,22} Although, MOFs have demonstrated its efficiency as suitable transition metal support,¹² the insulating nature of most of them difficult their application in electrocatalytic systems. Alternatively, carbon-based materials are one of the most versatile matrixes for developing WOC heterogeneous catalysts.^{23–25} Multiwalled carbon nanotubes (CNTs), as a particular class within this type of carbon nanostructures, are extraordinary thermal and hydrothermal stable materials,²⁶ with high area and surface adsorption which facilitates molecule activation,²⁷ along with an interesting confinement effect.²⁸

We have recently reported the covalent linkage of $\text{Ir}^{\text{I}}\text{-NHC}$ complexes to functionalized CNTs via ester or acetyl linkers to prepare robust active catalysts in hydrogen transfer reactions.^{29,30} This strategy required an initial mild oxidation of the CNTs previous to the functionalization, which also increases the polarity of their surfaces. This is of particular importance for reactions in water as WOC. However, this polarity increase is rather limited as part of the polar groups will be used to covalently attach the Ir-NHC complex. Bearing that in mind and knowing the rather limited number of heterogenized iridium WOCs reported so far in the literature,¹² our approach for the design of efficient water oxidation catalysts is the synthesis of a new hybrid CNT-based $\text{Ir}^{\text{I}}\text{-NHC}$ catalyst containing a water-soluble NHC ligand. The aim of this study is to investigate the effect that the increment in polarity with respect to the original materials lacking water-soluble ligands has in their suitability as WOCs. The WOC efficiency for these hybrid catalysts has been evaluated using two strategies: (i) via chemical oxidation using Ce^{4+} as sacrificial oxidant and, in consequence, under strong acidic conditions, and (ii) via electrochemical oxidation once the electrodes were conformed. To the best of our knowledge, this report constitutes the first examples of carbon nanotube supported $\text{Ir}^{\text{I}}\text{-NHC}$ complexes as water oxidation catalysts.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Characterization of CNT-Based Iridium-NHC Hybrid Catalysts. The imidazolium salts $[\text{MeImH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}]\text{Cl}$ (**1**) and $[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{ImH}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-]$ (**2**) were anchored on the CNTs through their $-\text{OH}$ functions by reaction with the acid groups of oxidized CNTs,³¹ located at the edges of the walls, previously treated with thionyl chloride, following the procedure described by us and detailed in the [Experimental Section](#).³⁰ Operating in such a way, it was possible to obtain the functionalized carbon nanotube materials named CNT-1 and CNT-2, featuring 3-methyl-1H-imidazolium and 3-(propyl-3-sulfonate)-1H-imidazolium fragments, respectively, linked to the CNT through ester functions. The anchoring of the hydroxy-functionalized imidazolium salt to the carbon nanotube was confirmed by $^1\text{H}_{\text{PRESAT}}$ NMR³² of water suspensions of the materials that showed two resonances in the range δ 7.48–7.59 ppm (H4 and H5) and a resonance at δ 8.72–8.88 ppm (H2) typical of imidazolium rings. Notably, the highest solubility of CNT-2 in water, because of the presence of the sulfonate wingtip at the imidazolium fragment, resulted in improved NMR resolution.

The imidazolium-functionalized CNT materials were analyzed by means of XPS and elemental analysis ([Table S1](#)). The successful functionalization of the nanotubes was

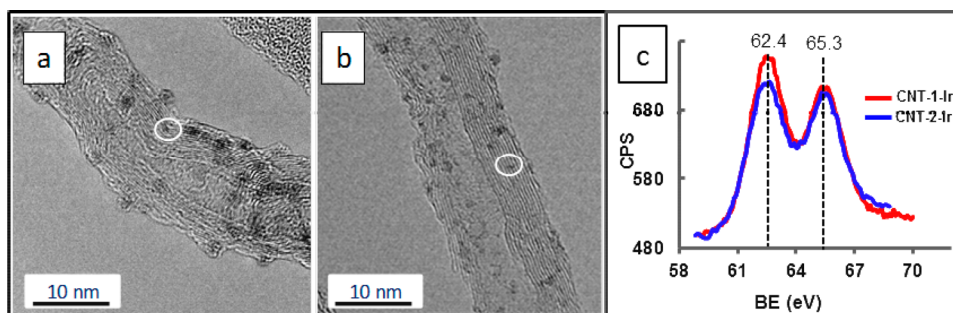
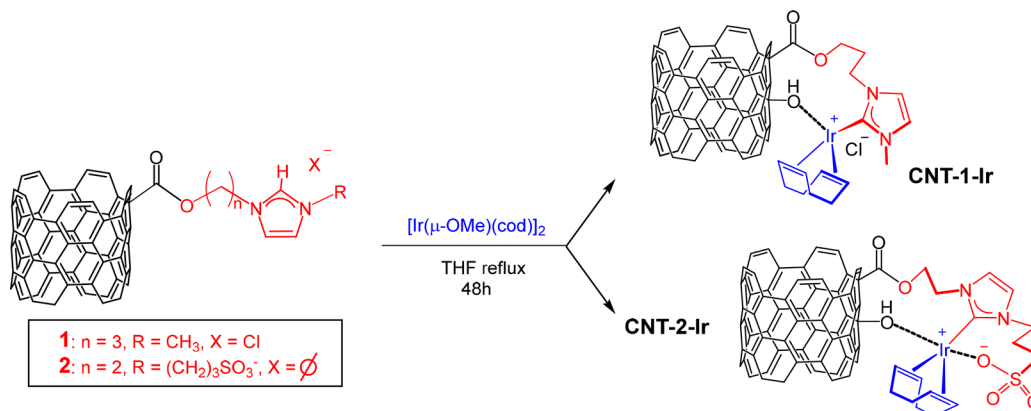
Scheme 2. General Procedure for the Synthesis of Hybrid Carbon Nanotube-Based Ir^I-NHC Catalysts

Figure 1. HRTEM images of the carbon nanotube-based Ir^I-NHC hybrid catalysts CNT-1-Ir (a) and CNT-2-Ir (b). XPS Ir 4f spectra of CNT-1-Ir and CNT-2-Ir (c).

confirmed by the increment in the atomic percentage of nitrogen from 0.4% in the parent material to 1.5 and 2.6%, for CNT-1 and CNT-2, respectively. Additionally, CNT-2 exhibits a 1.6% of sulfur, not detected in the parent material, which is associated with the presence of sulfonate groups. The increase in the atomic C/O ratio from ~ 3 in the starting CNTs to $\sim 6/7$ in the functionalized materials can be also attributed to the covalent linkage of the functionalized-imidazolium salts to the nanotube. In accordance with this, a steady increase in the amount of nitrogen was observed in the elemental analyses which also support the functionalization of the CNT materials. In contrast to CNT-1, the differences between the atomic and elemental nitrogen percentage in CNT-2 (calculated by means of XPS and elemental analysis respectively) suggest that the functionalization on the external surface of the tubes is higher than in the inner cavity which could be a consequence of the more hydrophilic of CNT-2 due to the presence of the propyl-sulfonate wingtip.

The analysis of the functional groups by high resolution XPS C 1s band of their spectra show a decrease of carboxylic acid together an increase of its ester COOR moieties comparing with the oxidized starting material (Table S1). This could be probably associated with the transformation of the acids into ester functions due to linkage with the hydroxyl-functionalized imidazolium salts, but these materials still have a large percentage of oxygen as a consequence of remaining unreactive hydroxyl, epoxy, or ether groups.³³ Additionally, there is an increase of the C–X band at 285.5 eV, which could also be attributed to the C–N moieties of the imidazolium ring overlapping the C–O of parent CNT after functionalization. This increment is substantially larger in CNT-2 due to the

presence of the C–S bonds of the propyl-sulfonate wingtip, also overlapping this C–X band.³⁴

The quantification of bonded imidazolium salt to the carbon nanotube was estimated by means of thermogravimetric analysis (TGA, Supporting Information). The weight losses at 400 °C, 16 wt % for CNT-1 and 18 wt % for CNT-2, correspond to the whole imidazolium fragment,³⁵ should be related with the elemental analysis of the materials and give comparative estimation of the molar percentages in nitrogen/carbon in both materials by taking into account the molecular weight of the imidazolium fragment.³⁶

The hybrid materials bearing “Ir(cod)” metal fragments coordinated to imidazol-2-ylidene ligands anchored to the carbon nanotubes through ester functions, CNT-1-Ir and CNT-2-Ir, were prepared by deprotonation of the weak acid proton at the C2 of the supported imidazolium groups by the basic methoxo ligands in the dinuclear complex $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$ (cod = 1,5-cyclooctadiene) (Scheme 2). Methanol was detected by gas chromatography what points to the progress of the reaction. However, these materials are quite insoluble due to the increment in the molecular weight of functionalized carbon nanomaterials produced after the metal coordination which avoids their characterization by conventional NMR techniques.

It was no possible to characterize these Ir-NHC hybrid materials by solid-state ¹³C-CPMAS NMR spectra because of their very broad resonances produced by the high number of walls in the materials together their own heterogeneity.³⁷ Anyhow, the coordination sphere for the iridium complexes is supposed to be formed at least by the diolefin and the NHC ligand, and it should be completed by the chlorido ligand in CNT-1-Ir or the anionic sulfonate fragment in CNT-2-Ir, or

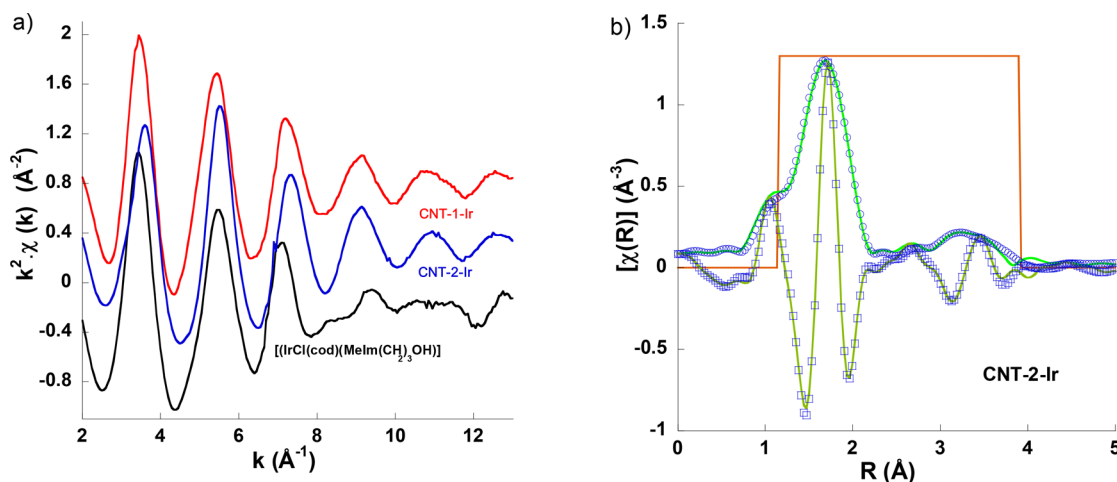


Figure 2. (a) k^2 -weighted EXAFS spectra for the fresh hybrid catalysts CNT-1-Ir, CNT-2-Ir, and the reference $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$ compound. The data are shifted in the vertical scale to compare. (b) Fits (green lines) and experimental (points) Fourier transform curves (circles for modulus and squares for the real part) of the k^2 -weighted EXAFS signal of the fresh hybrid catalyst CNT-2-Ir. The Hanning window used to filter the signal is also included.

alternatively any coordinating group on the CNTs wall for both. As a matter of fact, EXAFS analysis has been performed over the known CNT-1-Ir and the study concludes that the fourth coordination position is occupied by a light element what could be in accordance with an oxygen from the wall, but not with a chlorido ligand coming from the imidazolium salt.³⁸ Thus, a similar coordination can be proposed for iridium centers in the hybrid material CNT-2-Ir, with the coordination sphere completed by an oxygen from the nanotube material, although coordination of an oxygen from the sulfonate group cannot be ruled out due to its coordinative capacity.

The HRTEM images of CNT-1-Ir and CNT-2-Ir (Figure 1a and 1b, respectively) confirm the presence of homogeneous distributions of electrondense regions with diameters ranging 0.15–0.30 nm all throughout the outer and inner walls (white circles). The metallic spots are in the range of the molecular iridium complexes as confirmed by their EDX spectra (see Supporting Information). Larger iridium particles of 1.2–1.4 nm also detected, mainly in outer walls, could be the case of clusters³⁹ or nanoparticles⁴⁰ possibly formed during beam irradiation inside the microscope chamber.⁴¹ Similar size distributions were observed for other supported molecular iridium catalysts^{29,30,42} or even for graphene-based Ir-NHC hybrid catalysts.⁴³ In spite of those larger spots, the Ir-4f core level XPS spectra of both samples (Figure 1c) show two maxima of binding energies centered at 62.4 and 65.3 eV, corresponding to Ir-4f_{7/2} and Ir-4f_{5/2}. Similar values were measured for related Ir^I species anchored to nanotube or graphene materials.^{29,30,43–45}

The amount of iridium in the hybrid catalysts determined by means of ICP-MS was 10.1 wt % for CNT-1-Ir and 8.8 wt % for CNT-2-Ir. On the basis of the nitrogen introduced into each nanotube sample (two nitrogen atoms per imidazol-2-ylidene ring), the maximum amount of iridium that can be loaded can be calculated and allows estimating an almost quantitative functionalization for CNT-1-Ir and ~90% for CNT-2-Ir.

To gain an insight into the local structure of the iridium atoms in the hybrid catalysts, X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements were performed at room temperature. Figure 2a presents the k^2 -weighted EXAFS signals for the new

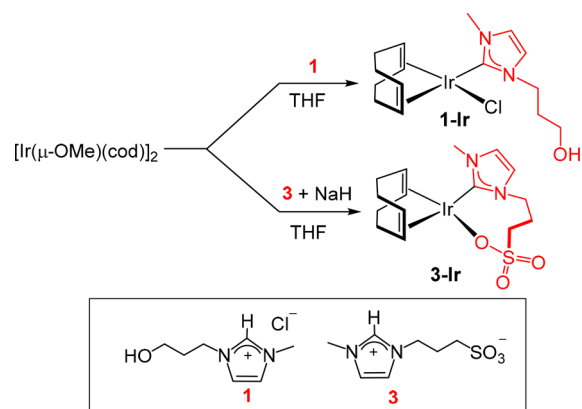
CNT-2-Ir compared to the known CNT-1-Ir hybrid catalyst and $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$ as reference compound whose structures have been already determined.³⁸ The EXAFS signal of the reference compound shows a characteristic interference at $k \approx 8\text{--}10 \text{ \AA}^{-1}$ ascribed to the contribution of the Ir–Cl path. This interference is lacked for the hybrid materials indicating that the first coordination shell around Ir atoms is only composed by light elements. As has been said, our previous study of EXAFS of CNT-1-Ir determined that Cl atom is replaced by an oxygen atom from oxidized groups of CNT wall and the Ir atom is surrounded by 5 C, 4 olefin carbons and 1 from the imidazol-2-ylidene ligand, and 1 O. In the case of CNT-2-Ir, the expected first coordination shell is also composed of 5 C (4 of them from the diolefin and the fifth from the imidazol-2-ylidene ligand) and 1 O, either from the sulfonate group or from the CNT wall (Scheme 2). However, CNT-2-Ir and CNT-1-Ir catalysts exhibit alike oscillations indicating similar environment for Ir atoms beyond the first coordination shell (Figure 2a).

As there is not crystallographic information available for a related alkyl-sulfonate-iridium(I) complex, we have followed our previous strategy in order to model the Ir environment. We have taken the crystal data from X-ray diffraction study of a single crystal of compound $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$ ⁴³ and replaced the Cl atom by an oxygen atom located at $\sim 2.03 \text{ \AA}$ from the Ir atom. Thus, phases and amplitudes of the different paths were calculated using the FEFF6.0 code implemented in the Artemis program.⁴⁶ This model allows us to fit the first and second coordination shells. The analysis is limited by the quality of the EXAS spectra, so the useful ranges were limited to $\Delta k \sim 2.0\text{--}12.5 \text{ \AA}^{-1}$ and $\Delta R \sim 1.1\text{--}3.9 \text{ \AA}$. In order to elucidate the possible coordination of the O–SO₂– groups to the metal center, phases and amplitudes for Ir–O–S paths (single and multiple scattering) were calculated from the X-ray diffraction crystal data of the fluorosulfate iridium(III) compound, *mer*- $[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{OSO}_2\text{F})_3]$.⁴⁷ The addition of these paths does not allow accurate fits for the CNT-2-Ir spectra thereby suggesting that sulfonate group is not present in the Ir environment in the hybrid catalysts and that this position is occupied by oxygen groups on the nanomaterial wall as it was previously observed for CNT-1-Ir. Accurate fits (Figure 2b)

can be obtained by considering only contributions from cod and an imidazol-2-ylidene ring as happens for CNT-1-Ir. The full analysis, including second shell, can be found in the [Supporting Information](#). The first shell of the two hybrid catalysts can be accounted for by 6 light elements (namely 5 C and 1 O) with bond lengths ranging between 1.99 and 2.2 Å.

Synthesis and Characterization of Iridium(I) Complexes with Related Functionalized-NHC Ligands. With the aim to compare the activity/structure of the hybrid catalysts CNT-1-Ir and CNT-2-Ir with analogous homogeneous catalysts, the molecular compounds containing NHC ligands derived from hydroxy- or sulfonate-functionalized imidazolium salts [MeImH(CH₂)₃OH]Cl (**1**)⁴⁸ and [MeImH(CH₂)₃SO₃] (**3**)⁴⁹ were synthesized. Complexes [IrCl(cod){MeIm(CH₂)₃OH}] (**1-Ir**) and [Ir(cod)(MeIm(CH₂)₃SO₃)] [Ir(cod){MeIm(CH₂)₃SO₃}] (**3-Ir**) were prepared, from precursors **1** and **3**, respectively, following the general procedure entailing the reaction of the imidazolium salts with 0.5 equiv of [Ir(μ-OMe)(cod)]₂ in THF at room temperature. In the case of **3-Ir** the addition of 1 equiv of NaH as external base was required ([Scheme 3](#)). The new Ir^I-NHC complexes were isolated as yellow solids in good yields and characterized using standard spectroscopic techniques.

Scheme 3. Synthesis of Ir^I-NHC Complexes **1-Ir** and **3-Ir**



The ¹H NMR spectra of **1-Ir** and **3-Ir** confirm the deprotonation of the imidazolium fragment, and in consequence, the expected coordination of the NHC ligand to the iridium center what becomes evident in the ¹³C{¹H} NMR

spectra with the characteristic upfield resonances for the carbenic carbon atom of the imidazol-2-ylidene ring at δ 180.2 ppm (**1-Ir**) and 182.5 ppm (**3-Ir**). These chemical shifts lie in the usual range for related Ir^I-NHC complexes.^{50,51} In accordance with the proposed structure, the NMR spectra of the complexes showed four resonances for the =CH olefinic protons of the cod ligand, both in the ¹H and in the ¹³C{¹H} NMR spectra, due to the lack of an effective symmetry plane in the molecules, probably as a result of the hindered rotation around the carbene-iridium bond in the unsymmetrical NHC ligands.⁵² As a consequence, the >CH₂ protons of the alkyl chain in both compounds are diastereotopic showing six distinct resonances that have been unequivocally assigned to their corresponding carbons with the help of the 2-D ¹H-¹³C HSQC NMR spectra (see [Supporting Information](#)).

Additionally, molecular mass was guessed by means of mass spectra giving a peak at *m/z* ratio of 441.2 for **1-Ir**, which corresponds to the molecular ion without the chlorido ligand, and at *m/z* ratio of 527.4 for **3-Ir** which corresponds to the molecular ion plus a sodium cation. Both complexes are neutral as was evidenced by the conductivity measurements in acetone or methanol and thus, the charge in **1-Ir** or **3-Ir** is compensated by the chlorido ligand and the sulfonate group, respectively. On the other hand, the solid state IR spectrum of **3-Ir** shows two strong bands at 1185 and 1042 cm⁻¹, which we attribute to the ν asymmetric and symmetric S=O stretching bands, respectively, of the coordinated sulfonate group.⁵³ All these gathered information allows proposing that the sulfonate group is coordinated to the metal center which is in contrast with the results in the EXAFS analysis for the related CNT-2-Ir material.

Water Oxidation Catalytic Activity. CAN-Driven Water Oxidation Catalysis. The CNT-based Ir^I-NHC hybrid catalysts, CNT-1-Ir and CNT-2-Ir, are active in water oxidation catalysis. The catalytic reactions were performed on a X102 kit microreactor equipped with a pressure transducer which allows the measurement of O₂(g) evolution following the protocol described in detail in the [Experimental Section](#). Briefly, the glass vessel was charged with the solid hybrid catalyst, and once the pressure was stabilized, 2 mL of 0.400 M acidic water-solution (0.1 M HNO₃, pH = 1) of the sacrificial oxidant (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (CAN) was injected under argon atmosphere. The oxygen evolution was measured until constant pressure.

Table 1. Influence of the [CAN]/[Ir] Ratio in CAN-Driven Water Oxidation by Hybrid Catalysts CNT-1-Ir and CNT-2-Ir^a

entry	catalyst	mg of catalyst	[Ce ^{IV}]/[Ir] ^b	mmol of O ₂	TON	TOF ₅₀ (h ⁻¹) ^c	TOF (h ⁻¹) ^d	yield (%)
1	CNT-1-Ir	6.13	250	0.142	45	220	90	70
2	CNT-1-Ir	3.38	450	0.156	90	320	110	78
3	CNT-1-Ir	2.54	600	0.158	115	330	130	79
4	CNT-1-Ir	1.52	1000	0.174	220	540	190	87
5	CNT-1-Ir	0.78	2000	0.172	420	445	175	86
6	CNT-2-Ir	7.12	250	0.174	55	780	290	87
7	CNT-2-Ir	3.88	450	0.176	100	970	330	88
8	CNT-2-Ir	2.98	600	0.194	140	720	275	97
9	CNT-2-Ir	1.78	1000	0.198	240	750	250	99
10	CNT-2-Ir	0.88	2000	0.190	470	1140	400	95

^aReactions were carried out in 2.0 mL of a 0.400 M solution of CAN in acid-buffered degassed water (0.1 M HNO₃, pH = 1) in a thermostatic bath at 298.1 K. ^b[CAN]/[Ir] ratios referenced to ICP-based %Ir content. ^cTOF₅₀ values (h⁻¹) were calculated at reaction times when the number of mmol of produced O₂(g) reached half of the theoretically calculated. ^dAverage turnover frequency (h⁻¹) calculated at reaction time when oxygen evolution stops.

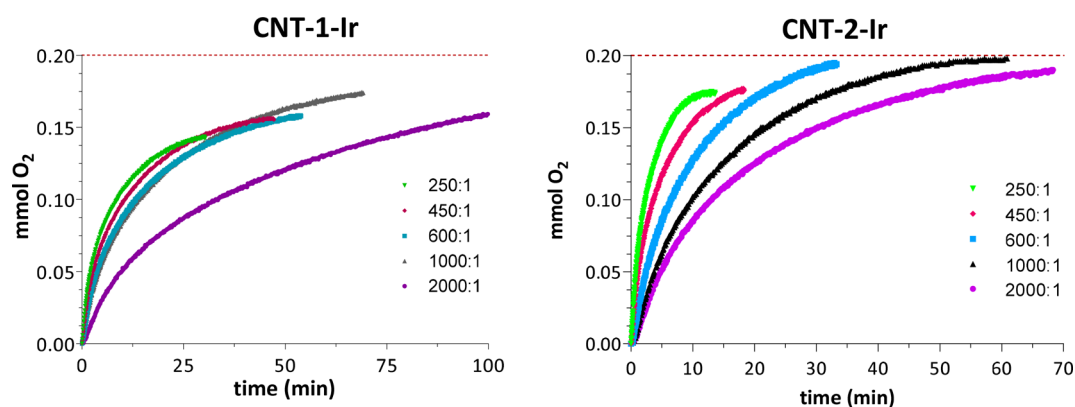


Figure 3. Plot of $O_2(g)$ evolution vs time at various $[CAN]/[Ir]$ ratios. The produced oxygen in all the catalytic tests is consistent with the stoichiometric limit of added CAN (2 mL, 0.40 M; 0.2 mmol of O_2 horizontal line).

All the catalytic tests showed immediate oxygen evolution therefore, no induction period was observed, even at low catalyst loading with higher $[CAN]/[Ir]$ ratios. Table 1 summarizes the results of CAN-driven water oxidation catalytic experiments including the number of mmol of produced $O_2(g)$, TON number expressed as mmol of $O_2(g)$ /mmol of iridium in the hybrid catalyst, TOF_{50} and average TOF. The reaction yield was estimated relative to the maximum theoretical amount of produced $O_2(g)$, 0.2 mmol, based on sacrificial oxidant. Roughly, a 70% yield was achieved with a $[CAN]/[Ir]$ ratio of 250 (entry 1) for catalyst CNT-1-Ir. Remarkably, the reaction yield increases by reducing the hybrid catalyst loading reaching to almost full conversion for $[CAN]/[Ir]$ ratios of 600–1000 (entries 8 and 9), but only for catalyst CNT-2-Ir. Oxygen evolution rates are faster for catalyst CNT-2-Ir than for CNT-1-Ir (Figure 3) what could be related to the higher hydrophilicity of the former due to the presence of the propyl-sulfonate wingtip at the NHC ligand. In fact, the maximum yield attained with catalyst CNT-1-Ir was 87%. The increase of the catalyst loading resulted in faster reactions although oxygen evolution stops before reaching the maximum conversion as evidenced by the plateau in the O_2 evolution plots represented in Figure 4 which has been attributed by some authors to catalyst deactivation prior to exhausting all of the sacrificial oxidant (CAN) present in the reaction media.⁵⁴ However, these solutions showed catalytic

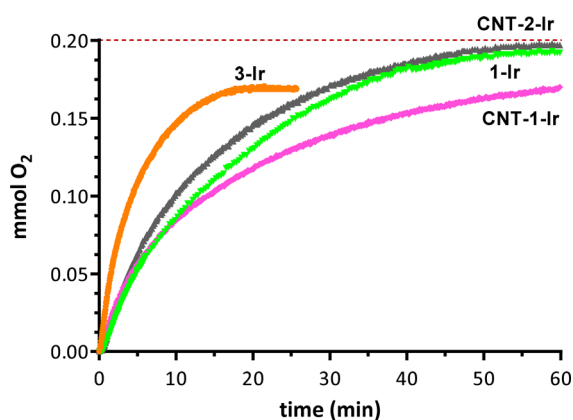


Figure 4. Plot of $O_2(g)$ evolution vs time for 1-Ir, 3-Ir, CNT-1-Ir, and CNT-2-Ir at $[CAN]/[Ir]$ ratio of 1000 except for 3-Ir that a ratio of 800 was used (2 mL of CAN 0.400 M, horizontal line max. O_2 , 0.20 mmol).

activity after successive additions of CAN once oxygen evolution stops, which points out to a likely Ir/Ce dinuclear resting state of the catalyst that becomes activated upon addition of an excess of CAN.^{55,56}

The performance of the hybrid catalysts in water oxidation has been compared with that of homogeneous iridium(I) complexes having related functionalized-NHC ligands $[IrCl(cod)\{MeIm(CH_2)_3OH\}]$ (1-Ir) and $[Ir(cod)(MeIm(CH_2)_3SO_3)]$ (3-Ir). Unfortunately, we were unable to prepare the corresponding Ir^I-NHC complex from the doubly functionalized imidazolium salt $[HO(CH_2)_2ImH(CH_2)_3SO_3]$ (2) which prevents a straightforward comparison with CNT-2-Ir. Both homogeneous catalysts exhibited a slightly superior performance than the related hybrid catalysts. Remarkably, catalyst 3-Ir bearing a sulfonate-functionalized NHC ligand is more active than 1-Ir what correlates with the observed for the related heterogeneous catalysts. Maximum TOF_{50} (h^{-1}) numbers of 1375 and 2300 were reached at $[Ce^{IV}]/[Ir]$ ratios of 500 and 1600 for 1-Ir and 3-Ir, respectively (see Supporting Information). The plot of $O_2(g)$ evolution versus time for the four catalysts, Figure 4, evidence the superior catalytic performance of 3-Ir and CNT-2-Ir compared to 1-Ir and CNT-1-Ir, what invokes again to a positive effect of the sulfonate group in the activity of the catalysts.

Recycling studies have been carried out with the heterogeneous catalyst CNT-2-Ir using the optimum $[CAN]/[Ir]$ ratio of 1000 found in the catalytic tests. Two different types of experiments have been performed: (a) multistep CAN-driven water oxidation by successive additions of 2 mL of CAN solution (0.400 M) after oxidant consumption and (b) recovery of the hybrid catalyst at the end of the reaction. In this case, the residual black solids obtained after catalysis were separated by centrifugation, washed with fresh water (2×5 mL) and then subjected to another catalytic cycle by addition of further 2 mL of CAN solution. The recycling performance of catalyst CNT-2-Ir with both procedures is illustrated in Table 2 and Figure 5.

Multistep water oxidation experiments showed a steady decrease in the catalytic activity after two successive CAN additions as evidenced by the decrease of TOF_{50} values (Table 2). Quantitative reaction yields were attained at increasing reaction times with very similar reaction profiles. The decrease in the catalytic activity is clearly evidenced by comparison the slope of the successive oxygen evolution plots (Figure 5a). On the other hand, recovering of the hybrid catalyst and recycling gave similar results also with an evident steady decrease in the

Table 2. Recyclability and Stability Studies for the Hybrid Catalysts CNT-2-Ir: (a) Multistep CAN-Driven Water Oxidation and (b) Recycling of the Hybrid Catalyst^a

entry	catalyst	test	time ^b	mmol O ₂	TON	TOF ₅₀ (h ⁻¹) ^c	TOF (h ⁻¹) ^d	yield (%)
a.1	CNT-2-Ir	fresh	31	0.196	370	1760	715	98
a.2	CNT-2-Ir	1st add.	37	0.194	365	1310	590	97
a.3	CNT-2-Ir	2nd add.	44	0.194	365	950	500	97
b.1	CNT-2-Ir	fresh	31	0.194	365	1760	705	97
b.2	CNT-2-Ir	1st cycle	39	0.186	350	1200	540	93
b.3	CNT-2-Ir	2nd cycle	40	0.184	345	830	515	92

^aReactions were carried out in 2.0 mL of a 0.400 M solution of CAN in acid-buffered degassed water (0.1 M HNO₃, pH 1) in a thermostatic bath at 298.1 K. ^bmin. ^cTOF₅₀ values (h⁻¹) were calculated at reaction times when the number of mmol of produced O₂(g) reached half of the theoretically calculated. ^dAverage turnover frequency (h⁻¹) calculated at reaction time when oxygen evolution stops.

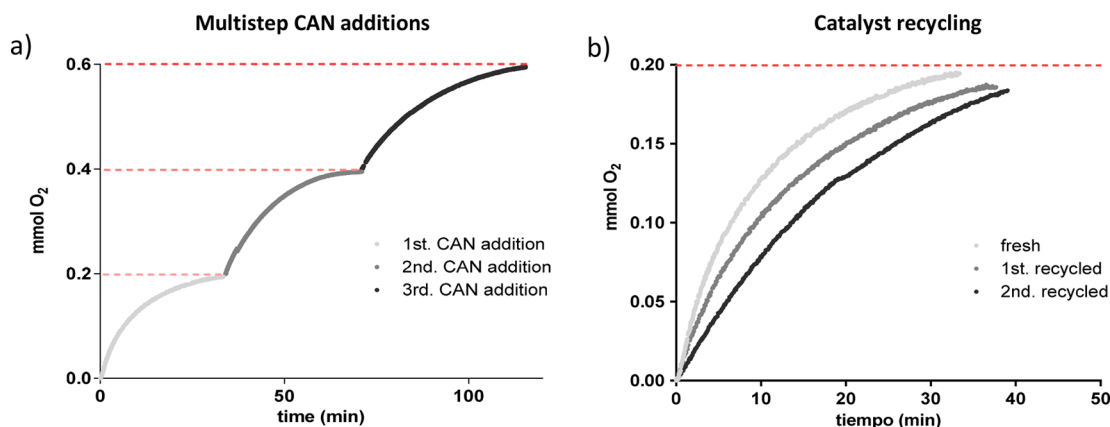


Figure 5. Recyclability and stability studies for the hybrid catalysts CNT-2-Ir at [CAN]/[Ir] ratio of 1000. Plots of O₂ evolution vs time: (a) multistep CAN-driven water oxidation and (b) recycling of the hybrid catalyst.

catalytic activity (Figure 5b). Interestingly, no induction periods were observed in the recycling tests with both methods which suggest that the precatalyst is fully transformed into the active species after the first catalytic run.

The gradual loss of activity observed in the recycling tests might be consequence of the detaching of the supported Ir-NHC complexes under the reactions conditions because of the presence of reactive ester linkers. CAN-driven water oxidation is performed at very strong acidic media (pH 1) and hydrolysis of the ester linker on the nanotube wall could result in iridium leaching with loss of catalytic activity. However, the gradual degradation of the anchored molecular iridium complexes, responsible for the catalytic activity, under strong oxidizing conditions cannot be ruled out.

As can be inferred from the activity data, the molecular catalyst precursors 1-Ir and 3-Ir, and the hybrid catalysts CNT-1-Ir, and CNT-2-Ir show average activities in the range of many of the iridium complexes so far reported. The activity of our homogeneous systems is comparable to that shown by the pyridine-dicarboxylate complex, [Cp*IrCl{2,6-Py(COO)-(COOH)}],⁵⁷ or [Cp*IrCl{(MeIm)₂CHCOO}]⁵⁸ (bearing a carboxylate-functionalized bis(NHC) ligand) with TOF₅₀ values around 1300 but also with that of the Cp*Ir^{III}-mesoionic triazolylidene-pyridine complex⁵⁹ or to the solvato complex [Cp*Ir(H₂O)₃](NO₃)₂⁶⁰ with TOF₅₀ values of 960 and 1260 h⁻¹, respectively; it was superior to that of [IrCl(cod)(ppe)] (ppe = (2-pyridinal-1-phenylethylimine, PyCH=NCH-(CH₃)Ph) with TOF₅₀ of 372 h⁻¹⁶¹ but lower than that shown by [Ir₂Cl(cod)₂(μ-bpi)]PF₆ (bpi = (pyridin-2-ylmethyl)(pyridin-2-ylmethylene)amine), PyCH=NCH₂Py, with TOF₅₀ numbers up to 3400 h⁻¹.⁶¹ As far as related

heterogeneous systems tested in CAN driven water oxidation reactions, the activity is also quite similar to that shown by [Ir(Hedta)Cl]Na (Hedta = monoprotonated ethylenediaminetetraacetic acid) supported on TiO₂ (rutile)⁶² and some Cp*Ir-pyridine-carboxylate complexes integrated in MOF structures.⁶³

Electrocatalytic Water Oxidation. Electrochemical water oxidation experiments using carbon nanotube-supported iridium-NHC materials conformed into electrodes were conducted in a standard three electrode cell using a Ag/AgCl/3.5 M KCl and a graphite rod, as reference and counter electrodes, respectively. A phosphate buffer solution (PBS) at a pH of 7 was selected as supporting electrolyte for the electrocatalytic tests.

The electrocatalytic water oxidation activity was first studied by means of cyclic voltammetry (CV) measurements (Figure 6a). The CVs were recorded between 0.00–1.40 V (vs Ag/AgCl/3.5 M KCl, i.e., 0.20 V vs NHE) at pH ≈ 7.0. The catalytic currents were measured at 1.40 V which corresponds to over potential of 0.79 V over the thermodynamic potential for water oxidation (which is 0.61 V vs Ag/AgCl/3.5 M KCl at pH 7). The catalyst loadings in the two electrodes tested, CNT-1-Ir-EC and CNT-2-Ir-EC, calculated by ICP/MS were similar being 0.0026 ± 0.0001 and 0.0024 ± 0.0001 mmol/cm², respectively. In these conditions, a higher oxidation current density was measured on the CNT-2-Ir-EC electrode (~59 mA/cm²) being almost double than that on CNT-1-Ir-EC (~28 mA/cm²). The current densities of the neat CNTs and the background were almost negligible at this potential (~1.5 and 1.1 mA/cm², respectively), demonstrating that the observed electrocatalytic activity can be mainly attributed to

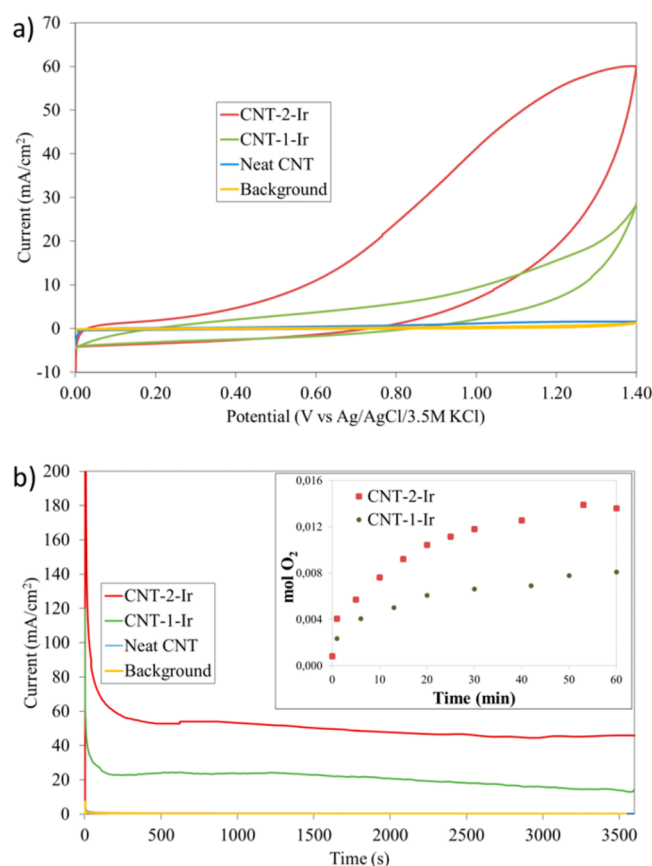


Figure 6. (a) CVs and (b) CAs recorded on CNT-1-Ir-EC and CNT-2-Ir-EC electrodes and neat CNTs. The CV recorded on the raw graphite disk has been included for comparative purposes as the background current density. Inset in panel b shows the evolution of oxygen as a function of time during the chronoamperometric measurements for catalysts CNT-1-Ir-EC and CNT-2-Ir-EC, measured by gas chromatography. CVs were recorded at a scan rate of 20 mV/s at pH 7. CAs were recorded at an applied potential of 1.40 V (vs the reference electrode) for 1 h.

the iridium active material. In any case, a possible synergistic effect of the carbon surface in the catalytic cycle is not discarded. Interestingly, the potential at which the current start to increase during the oxidation on CNT-2-Ir-EC is much lower than the observed for CNT-1-Ir-EC which suggests that not only the catalytic reaction is more favored on CNT-2-Ir but this electrode also allows the more effective utilization of lower potentials.

The turnover frequencies (TOFs) were calculated on the basis of the currents measured at 1.40 V, after subtracting the background and assuming 100% of faradaic efficiency (see Supporting Information). Thus, the calculated TOF for CNT-2-Ir-EC was 22 000 h⁻¹, which is almost double than the value of 10 900 h⁻¹ calculated for CNT-1-Ir-EC. These values are in the range of those reported for other iridium/carbon-supported hybrid catalysts,^{24,63} which confirms the efficiency of the new Ir-NCH complexes supported onto CNTs as electrocatalysts for water oxidation. In addition, a positive impact of the water-soluble NHC ligand in the electrocatalytic activity is observed.

As a rough estimation of the catalytic activity under both chemical and electrochemical conditions, electrocatalytic TOF values were estimated at 0.55 V (that is 1.16 V vs Ag/AgCl/3.5 M KCl) which corresponds to the theoretical overpotential

used in the Ce⁴⁺-driven water oxidation at pH 1 (since the thermodynamic potentials for Ce⁴⁺ reduction and H₂O oxidation at pH 1 are 1.52 and 0.97 V vs Ag/AgCl/3.5 M KCl, respectively).²⁴ The calculated values are 13 000 and 2500 h⁻¹ for CNT-2-Ir-EC and CNT-1-Ir-EC, respectively, what are much larger than those measured in CAN-driven water oxidation catalytic tests for 1 h (Table 1). This demonstrates the improved performance of the conformed supported catalysts under electrochemical conditions. Moreover, this procedure also allows carrying out water oxidation catalytic studies under more environmentally friendly conditions of neutral pH where the molecular complexes are supposed to be more stable.

The stability of the electrodes was tested by means of chronoamperometry measurements (CA, Figure 6b). The CAs show a slight decay of the current measured on both electrodes, being more pronounced in the case of the CNT-1-Ir-EC after 2000 s of water oxidation. The evolution of oxygen during the electrocatalytic experiments follows a similar trend as confirmed by gas chromatography (Figure 6b, inset). These results confirm that the introduction of water-soluble ligands in the coordination sphere of the iridium center in the hybrid catalysts do not only increases the catalytic efficiency but also its electrochemical stability.

The catalyst loadings remaining after 1 h of applied potential, determined by ICP/MS, were 0.0015 ± 0.0005 and 0.0022 ± 0.0007 mmol/cm² for CNT-1-Ir-PEC and CNT-2-Ir-PEC, respectively. At that time, TOF values of 14 800 and 3600 h⁻¹ were measured for CNT-2-Ir-PEC and CNT-1-Ir-PEC, respectively. These values, although higher than the obtained under CAN-driven water oxidation conditions, are in line of a loss of catalytic activity with time (33% for CNT-2-Ir-EC and 67% for CNT-1-Ir-EC) what might be related to a loss of iridium catalyst from the CNT-based electrodes. Anyhow, a small portion of carbonaceous material in suspension was detected after 1 h of electrocatalysis in both tests, although this effect more pronounced in the case of the CNT-1-Ir electrode. Therefore, we hypothesize that the loss of current with time might be associated with the instability of the electrode material itself rather than, or in combination with, the hydrolysis of ester linker of the iridium complex from the surface of the CNT. As an overall result, a higher stability of the CNT/iridium linker in this type of catalysis seems to be desirable. It is worth of mention that a similar behavior was already observed for other types of iridium catalyst as a consequence of the inhibition of the intermolecular decomposition pathways.²⁴

Analysis of Postcatalysis Materials. With the aim to elucidate the structural differences in the materials after WO catalysis, the hybrid catalysts after three CAN-driven WO catalytic cycles (CNT-1-Ir-PC and CNT-2-Ir-PC) and after 1 h of WO chronoamperometry (CNT-1-Ir-PEC and CNT-2-Ir-PEC) were examined by means of XPS and compared with those analyses of the original supported materials (CNT-1-Ir and CNT-2-Ir). The Ir 4f XPS profiles and multiple peak fit values are composed by the expected two peaks due to 4f_{7/2}-4f_{5/2} doublet separation of ~3 eV (Figure 7a for CNT-1-Ir, Figure 7b for CNT-2-Ir). In spite of the XPS signal low resolution in the materials used for water oxidation catalysis driven by CAN, especially in CNT-1-Ir-PC what is probably due to a much lower iridium load, the shift toward higher binding energies of the two maxima of the Ir 4f XPS curves of

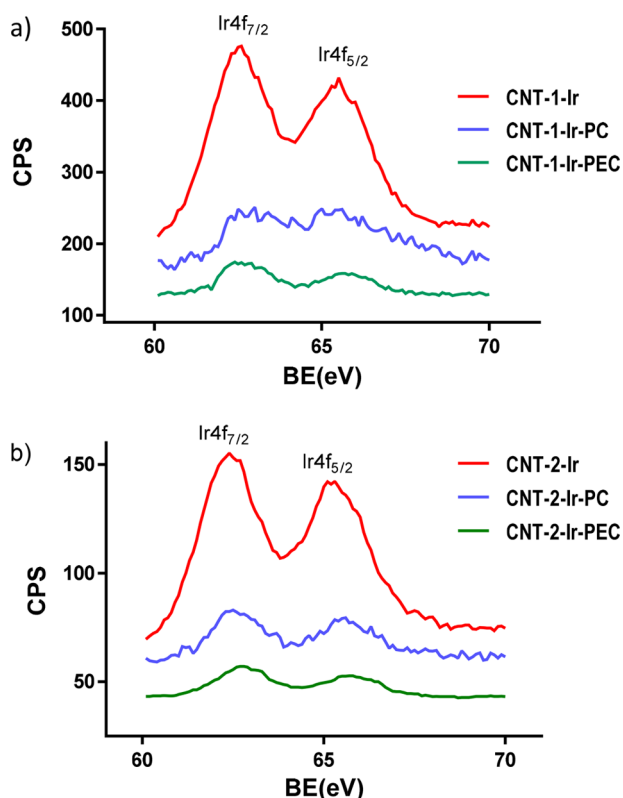


Figure 7. Ir 4f XPS curves of the carbon nanotube-based Ir-NHC hybrid catalysts CNT-1-Ir (a) and CNT-2-Ir (b) fresh and postcatalysis: CAN-driven catalysis (PC) and electrocatalysis (PEC).

both hybrid catalysts after the two different water oxidation catalysis treatments becomes evident (Table 3).

In general, small differences of ca. 0.2–0.4 eV can be seen between the fresh samples and postcatalysis (PC and PEC) materials. Higher energy values were generally observed for postcatalysis materials, except for the case of CNT-1-Ir-PC where almost the same value was observed for the $4f_{5/2}$ peak. This is not reliable as this measurement has a bit too much of background noise. These shifts in the XPS spectra of Ir 4f double lines might be indicative of the presence of higher oxidation iridium species in the recovered WO postcatalysis materials. In fact, these correlations have already been used as evidence to support the formation of the high-valent oxo-hydroperoxo and peroxo-species in the WO processes.⁶⁴

The material CNT-2-Ir-PC could be also studied by an EXAFS analysis. The k^2 -weighted EXAFS signal for this material shows oscillations comparable to those exhibited by the fresh CNT-2-Ir catalyst at low k , but the EXAFS signal decays faster at high k and has a poor quality above $\sim 11 \text{ \AA}^{-1}$ suggesting an increase of local structural disorder respect to

CNT-2-Ir material (see inset of Figure 8). For this reason, the analysis for these samples was limited up to $k = 11.5 \text{ \AA}^{-1}$.

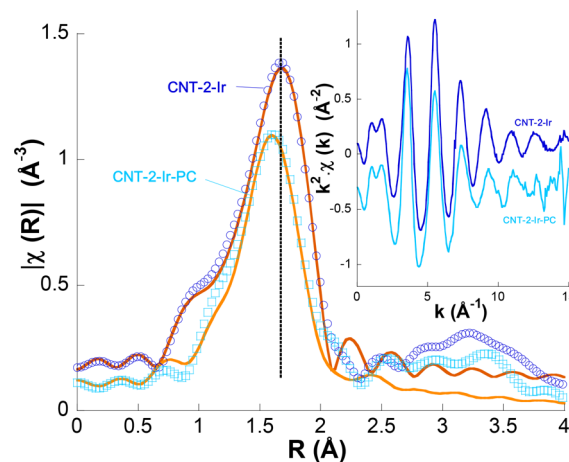


Figure 8. Comparison between experimental data (points) and best fits (solid lines) for the moduli of the FTs of the $k^2\chi(k)$ EXAFS signals for CNT-2-Ir (circles) and CNT-2-Ir-PC (squares) in the R -range between 1.0 and 2.1 \AA and in the k -range between 2.0 and 11.5 \AA^{-1} . The dotted line is an eye guide. Inset: $k^2\chi(k)$ EXAFS signals for both hybrid catalysts.

Figure 8 shows the Fourier transform (FT) of the EXAFS spectra for both materials. In both cases a prominent peak marks the contribution from the first coordination shell but two features should be noted. First of all, the main peak of CNT-2-Ir-PC is less intense and broader than that of CNT-2-Ir. The decrease of the intensity for the first peak in the FT of the postcatalysis material can be caused by either a decrease in the iridium coordination number or an increase of the local disorder around it. The fact that CNT-2-Ir and CNT-2-Ir-PC materials have similar oscillations in their EXAFS spectra but higher attenuation for the latter sample points to a higher structural disorder for CNT-2-Ir-PC sample in the first coordination shell. Second, the peak is shifted to lower R -values for CNT-2-Ir-PC material indicating shorter bond lengths in this compound. Therefore, accurate fits can be obtained for the first shell of both samples using the same model (Figure 8 and Table S3). The complete analysis including paths up to 3.75 \AA can be consulted in the Supporting Information. Therefore, our fits confirm a higher structural disorder for CNT-2-Ir-PC reflected in higher Debye–Waller factors for the interatomic distances and shorter Ir–O and Ir–C bond lengths. This result suggests an increase in the oxidation state of iridium atoms in CNT-2-Ir-PC in agreement with the trend observed in XPS measurements (shift to higher energies of the peaks of CNT-2-Ir-PC

Table 3. Maxima, Areas, and Widths for the Two Peaks $4f_{7/2}$ and $4f_{5/2}$ from the Ir 4f XPS Experiments (See Figure 7)

entry	material	$4f_{7/2}$ peak			$4f_{5/2}$ peak		
		center	area	width	center	area	width
1	CNT-1-Ir	62.4(1)	508(5)	1.66(2)	65.3(1)	486(6)	2.00(3)
2	CNT-1-Ir-PC	62.6(1)	78(11)	1.2(1)	65.4(1)	288(27)	3.50(3)
3	CNT-1-Ir-PEC	62.6(1)	81(2)	1.45(3)	65.7(1)	59(2)	1.70(1)
4	CNT-2-Ir	62.4(1)	153(2)	1.53(2)	65.3(1)	150(2)	1.86(3)
5	CNT-2-Ir-PC	62.6(1)	35(1)	1.37(4)	65.6(1)	33(1)	1.70(1)
6	CNT-2-Ir-PEC	62.8(1)	25.4(3)	1.51(2)	65.7(1)	19.2(3)	1.64(1)

spectrum respect to the ones for the fresh compound). However, the comparison of the EXAFS spectra of CNT-2-Ir-PC with that of IrO₂ showed larger differences which indicates that Ir^{IV}O₂ particles are not present in the CNT-2-Ir-PC material (see Supporting Information).

According to the similarity of the oxygen evolution profiles of CAN-driven water oxidation catalysis for both homogeneous and heterogeneous catalysts, and the information gathered from XPS and EXAFS characterization for the heterogeneous materials, we tentatively envisage a mechanism involving Ir^{III}/Ir^{IV}/Ir^V intermediate species stabilized by the sulfonate-functionalized NHC ligand similar to the proposed by Crabtree⁹ and Hettler⁶⁵ for Cp*Ir^{III} catalysts. Assuming a Ir^{III}-H₂O species as the catalytic active species, two consecutive proton-coupled electron transfer (PCET) steps should result in the formation of an oxo [Ir^V=O] intermediate which could react with water, through a water nucleophilic attack mechanism, leading to an hydroperoxo [Ir^{III}-OOH] species. Two successive PCET steps should lead to the key peroxo [Ir^V(η²-O₂)] intermediate from which an O₂(g) molecule is released with regeneration of the catalytic active species.

CONCLUSIONS

This work demonstrates that hybrid CNT-based materials having Ir^I-NHC complexes anchored to the carbon nanotubes through ester functions are suitable as water oxidation catalysts under chemical and electrochemical conditions. The study has revealed that both heterogeneous and homogeneous molecular catalysts featuring a water-soluble sulfonate-functionalized NHC ligand are much more active than related catalysts having unfunctionalized NHC ligands either in CAN-driven or electrochemical water oxidation conditions.

Despite the lower catalytic activity of the hybrid catalysts with respect to homogeneous related systems, the productivity of the heterogeneous catalysts has been improved by allowing successive CAN additions or, at least, three WOC recycling experiments. The gradual decrease in the catalytic activity along the recycling tests could be ascribed to the degradation of the anchored molecular iridium complexes or the hydrolysis of the ester linker under the hard oxidant and acidic reaction conditions. Noteworthy, the electrochemical water oxidation of CNT-based hybrid materials resulted much more efficient, with TOF values at 1.4 V up to 22 000 h⁻¹ for the hybrid sulfonate-functionalized catalyst.

The local structure of the iridium centers in the hybrid catalysts has been probed by EXAFS spectroscopy, before and after the chemical and electrochemical WO catalytic reactions. The first coordination shell around iridium atom is similar in both fresh specimens, corresponding to five C atoms and one O atom from the CNT wall, losing the coordination of the chlorido or the sulfonate ligand. The two main differences between fresh and postcatalytic materials are on the one hand, an increase of local disorder in the postcatalysis material which reveals a messier environment around iridium atoms, and on the other, shorter bond lengths. The latter indicates an increase in the oxidation state of iridium atoms that can be correlated to the observed peaks shifts in the XPS spectra. Nevertheless, EXAFS spectroscopy rules out the significant presence of Ir^{IV}O₂ particles in this particular system.

The enhanced chemical and electrochemical water oxidation catalytic activity of the hybrid catalyst having iridium complexes based on sulfonate-functionalized NHC ligands

covalently attached to carbon nanotubes is remarkable. These supported materials not only double the TOF values of the homologous less polar materials lacking a sulfonate moiety but also increases their long-term electrocatalytic stability providing a useful guide for the development of new and highly efficient water oxidation catalysts.

EXPERIMENTAL SECTION

General Considerations. The iridium starting material [Ir(μ-OMe)(cod)]₂ was prepared according to the literature method.⁶⁶ The imidazolium salts 1-(3-hydroxypropyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium chloride, [MeImH(CH₂)₃OH]Cl (1),⁴⁸ and 3-(3-methyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)propane-1-sulfonate, [MeImH(CH₂)₃SO₃] (3)⁴⁹ were prepared from 1-methylimidazole (MeImH) using 3-chloropropanol and 1,3-propane sultone as alkylating agents. Raw CVD-grown multiwall carbon nanotubes (CNT) were oxidized according to the previously described procedure.²⁹ Solvents were distilled immediately prior to use from the appropriate drying agents or obtained from a Solvent Purification System (Innovative Technologies). CDCl₃, CD₃OD, and acetone-*d*₆ were purchased from Euriso-top and used as received. All chemicals, including multiwall carbon nanotubes (MWCNT) were purchased from Aldrich and used as received except 1-methylimidazole that was distilled prior to use.

Scientific Equipment. Characterization of Supports and Hybrid Catalysts. NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300 or a Bruker Avance 400 spectrometers: ¹H (300.1276 MHz, 400.1625 MHz) and ¹³C (75.4792 MHz, 100.6127 MHz). NMR chemical shifts are reported in ppm relative to tetramethylsilane and referenced to partially deuterated solvent resonances. Coupling constants (*J*) are given in Hertz. Spectral assignments were achieved by combination of ¹H-¹H COSY, ¹³C APT, and ¹H-¹³C HSQC experiments. MALDI-TOF mass spectra were obtained on a Bruker MICROFLEX spectrometer using DCTB (trans-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2propenylidene]malononitrile) or DIT (ditranol) as matrices.⁶⁷ Electrospray mass spectra (ESI-MS) were recorded on a Bruker MicroToF-Q using sodium formiate as reference. Conductivities were measured in ~5 × 10⁻⁴ M acetone solutions of the complexes using a Philips PW 9501/01 conductimeter.

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on a TA SDT 2960 analyzer. The procedure was as follow: 3 mg of sample was heated in the thermobalance to 1000 °C at 10 °C min⁻¹ using a nitrogen:air flow (1:1) of 200 mL min⁻¹. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images were obtained using a JEOL JEM-2100F transmission electron microscope, equipped with a field-emission-gun (FEG) and operating at 200 kV. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was used to verify the atomic composition of the hybrid catalyst. Elemental analyses were performed on a LECO-CHNS-932 microanalyzer and a LECO-VTF-900 furnace coupled to the microanalyzer. X-ray photoemission spectroscopy (XPS) spectra were performed on a SPECS system operating under a pressure of 10⁻⁷ Pa with a Mg Kα X-ray source. The spectra did not require charge neutralization and were subsequently calibrated to the C 1s line at 284.5 eV. The type of functional groups in the carbon nanotubes was quantified by deconvolution of the high resolution C 1s XPS peak in Gaussian and Lorentzian functions.⁶⁸ The amount of iridium in the hybrid catalysts was determined by means of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) in an Agilent 7700x instrument.⁶⁹

Synthesis of 3-(1-(2-hydroxyethyl)-1H-imidazol-3-ium-3-yl)propane-1-sulfonate, [HO(CH₂)₂ImH(CH₂)₃SO₃] (2). 2-(1H-imidazol-1-yl)ethan-1-ol (600 mg, 5.35 mmol) was reacted with a solution of 1-3-propanesultona (720 mg, 5.89 mmol) in acetonitrile (15 mL) for 12 h at the reflux temperature. The white solid formed was separated by decantation, washed with acetonitrile (2 × 5 mL) and dried in vacuum. Yield: 73%. Anal. Calcd for C₈H₁₄N₂O₄S: C, 41.01; H, 6.02; N, 11.96; S, 13.69. Found: C, 40.78; H, 6.04; N, 12.00; S, 13.78. ¹H NMR (298 K, CD₃OD): δ 9.02 (s, 1H, NCHN), 7.70 (t, *J* = 2.0, 1H, =CH Im), 7.65 (t, *J* = 2.0, 1H, =CH Im), 4.45 (t, *J* = 7.1, 2H, NCH₂, SO₃⁻ wingtip), 4.31 (m, 2H, NCH₂, OH

wingtip), 3.88 (m, 2H, CH₂OH), 2.83 (t, *J* = 7.0, 2H, CH₂SO₃), 2.34 (q, *J*_{H-H} = 7.0, 2H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (298 K, MeOD): δ 138.1 (NCHN), 124.2 (=CH Im), 123.7 (=CH Im), 61.0 (CH₂OH), 53.4 (NCH₂, OH wingtip), 49.6 (NCH₂, SO₃⁻ wingtip), 48.4 (CH₂SO₃⁻), 27.1 (CH₂). MS (ESI+, MeOH) *m/z* = 257 [M + Na]⁺.

Preparation of the Functionalized Nanotubes CNT-1 and CNT-2. The oxidized carbon nanotubes were functionalized with the imidazolium salts following a two-steps procedure. First, 0.100 g of oxidized carbon nanotubes (CNT) were refluxed in 40 mL of thionyl chloride for 24 h under a nitrogen atmosphere. The resultant product was washed three times with 20 mL of anhydrous tetrahydrofuran (THF) and dried for 2 h under vacuum. Then, the solids were dispersed in 15 mL of anhydrous THF and 70 mg of imidazolium salt, 1 or 2, were added under a nitrogen atmosphere. The mixtures were refluxed for 24 h. The solids were filtered, washed with THF (3 × 20 mL), dichloromethane (3 × 20 mL), and ethanol (3 × 20 mL), and dried at 100 °C in a preheated furnace. The samples obtained were labeled as CNT-1³⁰ and CNT-2 for the imidazolium salts 1 and 2, respectively. CNT-1: ¹H-PRESAT NMR (298 K, acetone-*d*₆): δ 8.72 (m, 1H, NCHN), 7.48 (m, 2H, =CH Im), 4.32 (m, 2H, CH₂), 3.89 (m, 3H, CH₃), 3.64 (m, 2H, CH₂), 2.08 (m, 2H, CH₂). CNT-2: ¹H-PRESAT NMR (298 K, D₂O): δ 8.88 (s, 1H, NCHN), 7.59 (m, 1H, =CH Im), 7.56 (m, 1H, =CH Im), 4.40 (t, *J* = 7.0, 2H, NCH₂, SO₃⁻ wingtip), 4.34 (t, *J* = 5.1, 2H, NCH₂, OH wingtip), 3.94 (t, *J* = 5.1, 2H, CH₂OH), 2.94 (t, *J* = 7.1, 2H, CH₂SO₃), 2.34 (q, *J* = 7.0, 2H, CH₂).

Preparation of Hybrid Catalysts CNT-1-Ir and CNT-2-Ir. Functionalized carbon nanotubes CNT-1³⁰ and CNT-2 were reacted with [Ir(μ-OMe)(cod)]₂ (69.6 mg, 0.105 mmol) in 10 mL of THF under an argon atmosphere. The mixture was refluxed for 2 days and then immersed into an ultrasonic bath for 30 min. The resultant solid was recovered by centrifugation, washed with THF (5 × 10 mL) and diethyl ether (2 × 5 mL) and dried under vacuum.

Synthesis of [IrCl(cod){Melm(CH₂)₃OH}] (1-Ir). [Ir(μ-OMe)(cod)]₂ (189 mg, 0.283 mmol) and [MelmH(CH₂)₃OH]Cl (1) (100 mg, 0.567 mmol) were mixed in a Schlenk tube under an argon atmosphere in THF (15 mL). The mixture was stirred at room temperature for 12 h to give a solution that was concentrated under reduced pressure. The solid formed was eliminated by filtration and the resulting orange solution brought to dryness under vacuum. Treatment of the yellow residue with pentane rendered a bright yellow solid which was separated by decantation, washed with pentane, and dried in vacuum. Yield: 86%. Anal. Calcd for C₁₅H₂₄ClIrN₂O: C, 37.85; H, 5.08; N, 5.88. Found: C, 37.68; H, 5.03; N, 5.86. ¹H NMR (298 K, CDCl₃): δ 6.85, (q, *J* = 1.9, 2H, =CH Im), 5.22 (dd, *J* = 11.5, 4.1, 1H, NCH₂), 4.61, 4.54 (m, 1H each, =CH cod), 4.01 (dt, *J* = 13.8, 4.1, 1H, NCH₂), 3.94 (s, 3H, Melm), 3.56, 3.47 (m, 2H, 1H each, OCH₂), 3.14 (m, 1H, OH), 2.98, 2.90 (m, 2H, 1H each, =CH cod), 2.22 (m, 4H, CH₂ cod), 2.11–1.88 (m, 2H, CH₂), 1.80–1.54 (m, 4H, CH₂ cod). ¹³C{¹H} NMR (298 K, CDCl₃): δ 180.2 (NCN), 122.5, 119.3 (=CH Im), 85.1, 84.4 (CH cod), 56.7 (CH₂O), 52.5, 52.2 (CH cod), 46.1 (NCH₂), 37.6 (Melm), 34.0, 33.3 (CH₂ cod), 32.7 (CH₂), 30.0, 29.4 (CH₂ cod). MS (MALDI-TOF, DCTB matrix, CH₂Cl₂) *m/z* = 441.2 [M – Cl]⁺.

Synthesis of [Ir(cod){Melm(CH₂)₃SO₃}] (3-Ir). [Ir(μ-OMe)(cod)]₂ (100 mg, 0.150 mmol) and the imidazolium salt [MelmH(CH₂)₃SO₃] (3) (60.74 mg, 0.300 mmol) were mixed in THF (10 mL) under an argon atmosphere. Then, a solution of NaH (7.25 mg, 0.300 mmol) in a MeOH (10 mL) was slowly added and the mixture stirred at room temperature for 18 h. The suspension was concentrated to 10 mL to give a white solid that was eliminated by filtration. The resulting yellow solution was brought to dryness under vacuum and the residue disaggregated by stirring in Et₂O to give a bright yellow solid that was washed with Et₂O (3 × 2 mL) and dried under vacuum. Yield: 66%. Anal. Calcd for C₁₅H₂₃IrN₂O₃S: C, 35.77; H, 4.60; N, 5.56; S, 6.37. Found: C, 35.18; H, 4.75; N, 4.82; S, 6.44. ¹H NMR (298 K, CD₃OD): δ 7.20, 7.17 (d, *J* = 1.9, 1H each, =CH Im), 4.75, 4.57 (m, 2H, 1:1, NCH₂), 4.39, 4.29 (m, 1H each, =CH cod), 4.05 (s, 3H, NCH₃), 2.98 (t, *J* = 7.4, 2H, CH₂SO₃), 2.72, 2.61 (m, 1H each, =CH cod), 2.45 (m, 2H, >CH₂), 2.36–2.17 (m, 4H,

CH₂ cod), 1.82–1.54 (m, 4H, CH₂ cod). ¹³C{¹H} NMR (298 K, CD₃OD): δ 182.5 (NCN), 123.3, 121.7 (=CH Im), 84.5, 83.7 (=CH cod), 49.3 (NCH₂), 49.0 (CH₂SO₃), 49.6, 48.4 (=CH cod), 37.4 (CH₃Im), 34.8, 34.0, 30.6, 29.7 (CH₂ cod), 27.6 (>CH₂ SO₃). MS (ESI+, MeOH) *m/z*: 527.4 [M + Na]⁺.

Oxygen Evolution Measurements. O₂ evolution was dynamically monitored within pressure transducer equipped reactor (*Man on the Moon* series X102 kit microreactor, www.manonthemoontech.com). In a typical experiment, a 14.2 mL microreactor isothermally stabilized to 298 K was charged with the supported catalyst or 0.5 mL of an aqueous solution of the iridium complex under an argon atmosphere and 2 mL of a 0.400 M water-solution of CAN (cerium ammonium nitrate) buffered in 1 M HNO₃. Oxygen evolution was measured until constant pressure and the amount of O₂(g) (mmol) produced was calculated by using the Ideal Gas Law. Each value is averaged out from at least three measurements. Samples obtained after the catalytic cycle were labeled as CNT-1-Ir-PC and CNT-2-Ir-PC.

Electrochemical Measurements. Electrodes were prepared as follows: 22.5 mg of CNT-1-Ir or CNT-2-Ir (as active material) were mixed with 7.5 mg of PVDF (as binder) in an agate mortar and then put into EtOH suspension (5 mg/mL). A certain volume of each one of the previously prepared suspensions was drop-casted onto a graphite disk current collector (2 cm²) and dried at 80 °C (1 h) in order to remove the solvent. The final amount of CNT-X-Ir deposited in the electrodes was 5 mg approximately. CV and CA experiments were performed in a Teflon homemade three-electrode cell (see Supporting Information) at room temperature and under inert atmosphere. The cell consisted of the previously prepared CNT-1-Ir and CNT-2-Ir electrodes as the working electrodes (1 cm² of exposed area), Ag/AgCl (3.5 M KCl) as the reference electrode and a graphite rod as the counter electrode. All the potentials reported in this study were referenced to Ag/AgCl/3.5 M KCl (i.e., 0.205 V vs NHE). The supporting electrolyte consisted of a 1.0 M phosphate buffer solution (PBS) at pH 7.0. The electrochemical measurements were performed on a BioLogic VMP Multichannel Potentiostat. Samples obtained after the electrocatalytic tests were labeled as CNT-1-Ir-PEC and CNT-2-Ir-PEC. The evolution of oxygen was measured by using a HP 5890 gas chromatograph.

The TOF turnover frequencies for the catalysis were calculated from the equation, TOF = $-(I_a \eta) / (n \cdot F \cdot \gamma)$,⁷⁰ where *I*_a is the catalytic current density, *η* is the Faraday efficiency, *F* is the Faraday's constant, *γ* is the surface concentration of catalyst, and *n* is the number of electrons transferred per production of oxygen molecule (*n* = 4). It was assumed that all transferred charge is used to catalyze water oxidation (*η* = 100%).

EXAFS Measurements. Room-temperature X-ray absorption measurements at the Ir L₃-edge were carried out using a Si (311) double crystal monochromator at the CLAESS beamline⁷¹ of the ALBA synchrotron facility (Barcelona, Spain). The energy resolution Δ*E*/*E* was estimated to be about 8 × 10⁻⁵ at the Ir L₃-edge and a pellet of Ir metal mixed with cellulose was simultaneously measured for energy calibration. The extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra were analyzed using the ARTEMIS program,⁴⁶ which makes use of theoretical phases and backscattering amplitudes calculated from FEFF6 code.⁷² The fits were carried out in *R* space using a Hanning window for filtering purposes.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsam.9b00137.

NMR spectra of functionalized imidazolium salts and iridium complexes, additional characterization of CNT-based materials, detailed experimental processes, and complementary catalytic results. (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: vjimenez@unizar.es.

*E-mail: par@incar.csic.es.

ORCID

M. Victoria Jiménez: 0000-0002-0545-9107

Patricia Álvarez: 0000-0001-9676-0546

Jesús J. Pérez-Torrente: 0000-0002-3327-0918

Present Address

[†]Department of Chemical Sciences and INSTM Unit, University of Padova, Via F. Marzolo 1, 35131, Padova.

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO/FEDER, Projects CTQ2013-42532-P and CTQ2016-75884-P), Diputación General de Aragón (DGA/FSE E42_17R), and Principado de Asturias (FEDER: IDI/2018/000121) are gratefully acknowledged.

REFERENCES

- (1) Li, J.; Güttinger, R.; Moré, R.; Song, F.; Wan, W.; Patzke, G. R. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 6124–6147.
- (2) Cao, R.; Lai, W.; Du, P. Catalytic Water Oxidation at Single Metal Sites. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8134–8157.
- (3) Nocera, D. G. The Artificial Leaf. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 767–776.
- (4) Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Brennaman, M. K.; Hoertz, P. G.; Patrocinio, A. O. T.; Murakami Iha, N. Y.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. Making Oxygen with Ruthenium Complexes. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1954–1965.
- (5) Fukuzumi, S.; Jung, J.; Yamada, Y.; Kojima, T.; Nam, W. Homogeneous and Heterogeneous Photocatalytic Water Oxidation by Persulfate. *Chem. - Asian J.* **2016**, *11*, 1138–1150.
- (6) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. Solar Fuels via Artificial Photosynthesis. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1890–1898.
- (7) Hunter, B. M.; Gray, H. B.; Müller, A. M. Earth-Abundant Heterogeneous Water Oxidation Catalysts. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14120–14136.
- (8) Llobet, A. *Molecular Water Oxidation Catalysis. A Key Topic for New Sustainable Energy Conversion Schemes*; Wiley: Chichester, UK, 2014.
- (9) Blakemore, J. D.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. Molecular Catalysts for Water Oxidation. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12974–13005.
- (10) Woods, J. A.; Bernhard, S.; Albrecht, M. In *Molecular Water Oxidation Catalysis. A Key Topic for New Sustainable Energy Conversion Schemes*; Llobet, A., Ed.; Wiley: Chichester, UK, 2012; Chapter 5, pp 77–107.
- (11) McDaniel, N. D.; Coughlin, F. J.; Tinker, L. L.; Bernhard, S. Cyclometalated Iridium(III) Aquo Complexes: Efficient And Tunable Catalysts For The Homogeneous Oxidation Of Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 210–217.
- (12) Corbucci, I.; Macchioni, A.; Albrecht, M. In *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications*; Zysman-Colman, E., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2017; Chapter 13, pp 617–654.
- (13) Kärkäs, M. D.; Verho, O.; Johnston, E. V.; Åkermark, B. Artificial Photosynthesis: Molecular Systems for Catalytic Water Oxidation. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11863–12001.
- (14) Shopov, D. Y.; Sharninghausen, L. S.; Sinha, S. B.; Mercado, B. Q.; Balcells, D.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H. A Dinuclear

Iridium(V,V) Oxo-Bridged Complex Characterized Using a Bulk Electrolysis Technique for Crystallizing Highly Oxidizing Compounds. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5684–5691.

(15) Bofill, R.; García-Antón, J.; Escriche, L.; Sala, X. Chemical, Electrochemical and Photochemical Molecular Water Oxidation Catalysts. *J. Photochem. Photobiol., B* **2015**, *152*, 71–81.

(16) Diaz-Morales, O.; Hersbach, T. J. P.; Hettterscheid, D. G. H.; Reek, J. N. H.; Koper, M. T. M. Electrochemical and Spectroelectrochemical Characterization of an Iridium-Based Molecular Catalyst for Water Splitting: Turnover Frequencies, Stability, and Electrolyte Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10432–10439.

(17) Zhan, S.; Ahlquist, M. S. G. Dynamics and Reactions of Molecular Ru Catalysts at Carbon Nanotube–Water Interfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7498–7503.

(18) Matheu, R.; Moreno-Hernández, I. A.; Sala, X.; Gray, H. B.; Brunschwig, B. S.; Llobet, A.; Lewis, N. S. Photoelectrochemical Behavior of a Molecular Ru-Based Water-Oxidation Catalyst Bound to TiO₂-Protected Si Photoanodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11345–11348.

(19) Chen, Z.; Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Meyer, T. J. Single-Site, Catalytic Water Oxidation on Oxide Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15580–15581.

(20) Ashford, D. L.; Lapidus, A. M.; Vannucci, A. K.; Hanson, K.; Torelli, D. A.; Harrison, D. P.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. Water Oxidation by an Electropolymerized Catalyst on Derivatized Mesoporous Metal Oxide Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6578–6581.

(21) Llobet, A. Catalytic Water Oxidation: Rugged Water-Oxidation Anodes. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 804–805.

(22) Toma, F. M.; Sartorel, A.; Iurlo, M.; Carraro, M.; Parisse, P.; Maccato, C.; Rapino, S.; González, B. R.; Amenitsch, H.; Da Ros, T.; Casalis, L.; Goldoni, A.; Marcaccio, M.; Scorrano, G.; Scoles, G.; Paolucci, F.; Prato, M.; Bonchio, M. Efficient Water Oxidation At Carbon Nanotube-Polyoxometalate Electrocatalytic Interfaces. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 826–831.

(23) Schaetz, A.; Zeltner, M.; Stark, W. J. Carbon Modifications and Surfaces for Catalytic Organic Transformations. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1267–1284.

(24) de Kraft, K. E.; Wang, C.; Xie, Z.; Su, X.; Hinds, B. J.; Lin, W. Electrochemical Water Oxidation with Carbon-Grafted Iridium Complexes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 608–613.

(25) Chen, W.; Huang, L.; Hu, J.; Li, T.; Jia, F.; Song, Y. Connecting Carbon Nanotubes to Polyoxometalate Clusters for Engineering High-Performance Anode Materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 19668–19673.

(26) Hu, B.; Wang, K.; Wu, L.; Yu, S.-H.; Antonietti, M.; Titirici, M. Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 813–828.

(27) Bacsá, R. R.; Laurent, C.; Peigney, A.; Bacsá, W. S.; Vaugien, T.; Rousset, A. High Specific Surface Area Carbon Nanotubes from Catalytic Chemical Vapor Deposition Process. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *323*, 566–571.

(28) Chen, W.; Fan, Z.; Pan, X.; Bao, X. Effect of Confinement in Carbon Nanotubes on the Activity of Fischer–Tropsch Iron Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9414–9419.

(29) Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Blasco, J.; Cuartero, V.; Menéndez, R. Enhancing the Hydrogen Transfer Catalytic Activity of Hybrid Carbon Nanotube-Based NHC-Iridium Catalysts by Increasing the Oxidation Degree of the Nanosupport. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5504–5514.

(30) Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Jiménez, M. V.; Fernández-Tornos, J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Menéndez, R. Enhanced Hydrogen-Transfer Catalytic Activity of Iridium N-Heterocyclic Carbenes by Covalent Attachment on Carbon Nanotubes. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1307–1317.

(31) Avilés, F.; Cauich-Rodríguez, J. V.; Moo-Tah, L.; May-Pat, A.; Vargas-Coronado, R. Evaluation of Mild Acid Oxidation Treatments for MWCNT Functionalization. *Carbon* **2009**, *47*, 2970–2975.

- (32) Solvent Suppression using TopSpin 3.x. <https://www.bruker.com/products/mr/nmr/nmr-software/nmr-software/topspin>.
- (33) Chiang, Y. C.; Lin, W. H.; Chang, Y. C. The Influence of Treatment Duration on Multi-Walled Carbon Nanotubes Functionalized by H₂SO₄/HNO₃ Oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2401–2410.
- (34) Kannan, A. G.; Zhao, J.; Jo, S. G.; Kang, Y. S.; Kim, D. Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene Counter Electrodes With Synergistically Enhanced Performance for Dyesensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 12232–12239.
- (35) Park, M. J.; Lee, J. K.; Lee, B. S.; Lee, Y. W.; Choi, I. S.; Lee, S. Covalent Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes with Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effect of Anions on Solubility. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1546–1551.
- (36) Baskaran, D.; Mays, J. W.; Bratcher, M. S. Polymer-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes through Surface-Initiated Polymerization. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2138–2142.
- (37) Abou-Hamad, E.; Babaa, M.-R.; Bouhrara, M.; Kim, Y.; Saih, Y.; Dennler, S.; Mauri, F.; Basset, J.-M.; Goze-Bac, C.; Wågberg, T. Structural Properties of Carbon Nanotubes Derived from ¹³C NMR. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84*, 165417.
- (38) Blasco, J.; Cuartero, V.; Subías, G.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Menéndez, R. Local Structure of Iridium Organometallic Catalysts Covalently Bonded to Carbon Nanotubes. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2016**, *712*, 012052.
- (39) Fritsch, A.; Légaré, P. XPS Study of Small Iridium Clusters; Comparison with the Ir₄ (CO)₁₂ Molecule. *Surf. Sci.* **1984**, *145*, L517–L523.
- (40) Zahmakiran, M. Iridium Nanoparticles Stabilized by Metal Organic Frameworks (IrNPs@ZIF-8): Synthesis, Structural Properties and Catalytic Performance. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12690–12696.
- (41) Uzun, A.; Ortalan, V.; Browning, N. D.; Gates, B. C. A site-isolated mononuclear iridium complex catalyst supported on MgO: Characterization by spectroscopy and aberration-corrected scanning transmission electron microscopy. *J. Catal.* **2010**, *269*, 318–328.
- (42) Lu, J.; Serna, P.; Aydin, C.; Browning, N. D.; Gates, B. C. Supported Molecular Iridium Catalysts: Resolving Effects of Metal Nuclearity and Supports as Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16186–16195.
- (43) Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Jiménez, M. V.; Fernandez-Tornos, J.; Pérez-Torrente, J. J.; Blasco, J.; Subías, G.; Cuartero, V.; Oro, L. A.; Menéndez, R. Effect of Structural Differences of Carbon Nanotubes and Graphene Based Iridium-NHC Materials on the Hydrogen Transfer Catalytic Activity. *Carbon* **2016**, *96*, 66–74.
- (44) Crotti, C.; Farnetti, E.; Filipuzzi, S.; Stener, M.; Zangrando, E.; Moras, P. Evaluation of the Donor Ability of Phenanthrolines in Iridium Complexes by Means of Synchrotron Radiation Photoemission Spectroscopy and DFT Calculations. *Dalton Trans.* **2007**, 133–142.
- (45) Louw, W. J.; De Waal, D. J. A.; Gerber, T. I. A.; Demanet, C. M.; Copperthwaite, R. G. Reaction of Small Molecules with Low-Valent Metal Complexes: Addition or Oxidative Addition? *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1667–1668.
- (46) Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.
- (47) Wang, C. -Q.; Lewis, A. R.; Batchelor, R. J.; Einstein, F. W. B.; Willner, H.; Aubke, F. Synthesis, Molecular Structure, and Vibrational Spectra of mer-Tris(carbonyl)iridium(III) Fluorosulfate, mer-Ir(CO)₃(SO₃F)₃. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1279–1285.
- (48) Bekhouche, M.; Blum, L. J.; Doumèche, B. Ionic Liquid-Inspired Cations Covalently Bonded to Formate Dehydrogenase Improve its Stability and Activity in Ionic Liquids. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 875–882.
- (49) Azúa, A.; Sanz, S.; Peris, E. Sulfonate-Functionalized NHC-Based Ruthenium Catalysts for the Isomerization of Allylic Alcohols in Water. Recyclability Studies. *Organometallics* **2010**, *29*, 3661–3664.
- (50) Puerta-Oteo, R.; Jiménez, M. V.; Lahoz, F. J.; Modrego, F. J.; Passarelli, V.; Pérez-Torrente, J. J. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5526–5543.
- (51) Sipos, G.; Dorta, R. Iridium Complexes with Monodentate N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *375*, 13–68.
- (52) Enders, D.; Gielen, H. Synthesis of Chiral Triazolinylidene and Imidazolinylidene Transition Metal Complexes and First Application in Asymmetric Catalysis. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 70–80.
- (53) White, N. G.; Feltham, H. L. C.; Gandolfi, C.; Albrecht, M.; Brooker, S. Towards Langmuir–Blodgett films of magnetically interesting materials: solution equilibria in amphiphilic iron(II) complexes of a triazole-containing ligand. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3751–3758.
- (54) Li, M.; Takada, K.; Goldsmith, J. I.; Bernhard, S. Iridium(III) Bis-Pyridine-2-Sulfonamide Complexes as Efficient and Durable Catalysts for Homogeneous Water Oxidation. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 518–526.
- (55) Bucci, A.; Menendez Rodriguez, G.; Bellachioma, G.; Zuccaccia, C.; Poater, A.; Cavallo, L.; Macchioni, A. An Alternative Reaction Pathway for Iridium-Catalyzed Water Oxidation Driven by Cerium Ammonium Nitrate (CAN). *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4559–4563.
- (56) Codolà, Z.; Gómez, L.; Kleespies, S. T.; Que, L.; Costas, M.; Lloret-Fillol, J. Evidence for an Oxygen Evolving Iron–Oxo–Cerium Intermediate in Iron-Catalysed Water Oxidation. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5865.
- (57) Bucci, A.; Savini, A.; Rocchigiani, L.; Zuccaccia, C.; Rizzato, S.; Albinati, A.; Llobet, A.; Macchioni, A. Organometallic Iridium Catalysts Based on Pyridinecarboxylate Ligands for the Oxidative Splitting of Water. *Organometallics* **2012**, *31*, 8071–8074.
- (58) Puerta-Oteo, R.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J. Molecular water oxidation catalysis by zwitterionic carboxylate bridge-functionalized bis-NHC iridium complexes. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 1437.
- (59) Corbucci, I.; Petronilho, A.; Müller-Bunz, H.; Rocchigiani, L.; Albrecht, M.; Macchioni, A. Substantial Improvement of Pyridine-Carbene Iridium Water Oxidation Catalysts by a Simple Methyl-to-Octyl Substitution. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2714–2718.
- (60) Savini, A.; Bucci, A.; Bellachioma, G.; Rocchigiani, L.; Zuccaccia, C.; Llobet, A.; Macchioni, A. Mechanistic Aspects of Water Oxidation Catalyzed by Organometallic Iridium Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 690–697.
- (61) Dzik, W. I.; Calvo, S. E.; Reek, J. N. H.; Lutz, M.; Ciriano, M. A.; Tejel, C.; Hetterscheid, D. G. H.; De Bruin, B. Binuclear [(cod)(Cl)Ir(bpi)Ir(cod)]⁺ for Catalytic Water Oxidation. *Organometallics* **2011**, *30*, 372–374.
- (62) Savini, A.; Bucci, A.; Nocchetti, M.; Vivani, R.; Idriss, H.; Macchioni, A. Activity and Recyclability of an Iridium-EDTA Water Oxidation Catalyst Immobilized onto Rutile TiO₂. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 264–271.
- (63) Wang, C.; Wang, J.-L.; Lin, W. Elucidating Molecular Iridium Water Oxidation Catalysts Using Metal-Organic Frameworks: A Comprehensive Structural, Catalytic, Spectroscopic, and Kinetic Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19895–19908.
- (64) Sanchez Casalongue, H. G.; Ng, M. L.; Kaya, S.; Friebel, D.; Ogasawara, H.; Nilsson, A. In Situ Observation of Surface Species on Iridium Oxide Nanoparticles during the Oxygen Evolution Reaction. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 7169–7172.
- (65) Venturini, A.; Barbieri, A.; Reek, J. N. H.; Hetterscheid, D. G. H. Catalytic Water Splitting with an Iridium Carbene Complex: A Theoretical Study. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 5358–5368.
- (66) Usón, R.; Oro, L. A.; Cabeza, J. A.; et al. Dinuclear Methoxy, Cyclooctadiene, and Barrele Complexes of Rhodium(I) and Iridium(I). *Inorg. Synth.* **2007**, *23*, 126–130.
- (67) Ulmer, L.; Mattay, J.; Torres-García, H. G.; Luftmann, H. The Use of 2-[(2E)-3-(4-Tert-Butylphenyl)-2-Methylprop-2-Enylidene]-Malononitrile as a Matrix for Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2000**, *6*, 49–52.
- (68) Sherwood, P. M. A. In *Practical Surface Analysis in Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed.; Briggs, D., Seah, M. P., Eds.; Wiley: New York, 1990; Vol. 1, pp 657.

(69) Elgrabli, D.; Floriani, M.; Abella-Gallart, S.; Meunier, L.; Gamez, C.; Delalain, P.; Rogerieux, F.; Boczkowski, J.; Lacroix, G. Biodistribution and Clearance of Instilled Carbon Nanotubes in Rat Lung. *Part. Fibre Toxicol.* **2008**, *5*, 20–33.

(70) Zhou, X.; Zhang, T.; Abney, C. W.; Li, Z.; Lin, W. Graphene-immobilized Monomeric Bipyridine- M^{x+} ($M^{x+} = Fe^{3+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , or Cu^{2+}) Complexes for Electrocatalytic Water Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 18475–18479.

(71) Simonelli, L.; Marini, C.; Olszewski, W.; Ávila Pérez, M.; Ramanan, N.; Guilera, G.; Cuartero, V.; Klementiev, K. CLÆSS: The Hard X-ray Absorption Beamline of the ALBA CELLS Synchrotron. *Cogent Physics* **2016**, *3*, 1231987.

(72) Rehr, J. J.; Albers, R. C. Theoretical Approaches to X-ray Absorption Fine Structure. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 621–654.



Influence of graphene sheet properties as supports of iridium-based N-heterocyclic carbene hybrid materials for water oxidation electrocatalysis

Beatriz Sánchez-Page^a, Ana M. Pérez-Mas^b, María González-Ingelmo^b,
 Laura Fernández^b, Zoraida González^b, M. Victoria Jiménez^{a,*}, Jesús J. Pérez-Torrente^a,
 Javier Blasco^c, Gloria Subías^c, Patricia Álvarez^{b,**}, Marcos Granda^b, Rosa Menéndez^b

^a Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea-ISQCH, Universidad de Zaragoza-CSIC, 50009, Zaragoza, Spain

^b Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, Francisco Pintado Fe, 26. 33011, Oviedo, Spain

^c Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón-ICMA, Departamento de Física de la Materia Condensada, CSIC-Universidad de Zaragoza, 50009, Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 February 2020

Received in revised form

22 April 2020

Accepted 1 May 2020

Available online 11 May 2020

Keywords:

Water oxidation

Graphene supports

Iridium

N-heterocyclic carbenes (NHC)

ABSTRACT

The effect of the structural properties of graphene materials on the local structure of –OH anchored Ir(I) –NHC complexes is herein investigated. For that, two partially reduced graphene oxides exhibiting different sheet properties due to an adequate selection of the crystalline characteristics of their parent graphite were used. The main differences among them were the size of Csp² domains within their graphenic layers and the distribution of functional groups at the basal planes and edges. Anchoring of N-methylimidazolium moieties through the graphene –OH functional groups and subsequent formation of the Ir(I)–NHC complexes resulted in graphene-based hybrid materials. The structural differences of the support have an influence in the interaction of the supported iridium compounds with the graphene sheet. The oxygenated functional groups in the material with a smaller graphene sheet are closer leaving larger Csp² domains in the graphene layer, favoring their interaction with the supported iridium atoms therefore displacing the chlorido ligand from the first coordination shell. In contrast, the hybrid material in which the distribution of the oxygenated functional groups within the basal planes of the graphenic layer is more homogeneous shows partial chlorido displacement. This fact has an influence on the electrocatalytic performance of the iridium-based hybrid materials as water oxidation catalysts (WOCs), exhibiting improved catalytic activity the catalyst having coordinated chlorido ligands.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, global warming and depletion of fossil fuels have become a major challenge considering the growing worldwide energy demand [1]. Within this scenario, it became a critical issue to progress towards a more sustainable society moving towards more efficient renewable energies. The use of solar energy in combination with water electrolysis and CO₂ reduction are key processes to produce chemical fuels, being therefore efficient

renewable energy storage systems. However, the large overpotential and slow kinetics of the oxygen evolution reaction (OER) has made catalytic water oxidation a major challenge for the later decades [2,3].

Among the most efficient water oxidation catalysts (WOC) are those based on Ru and Ir [4,5,6]. Moreover, homogeneous catalysts based on these metals exhibit a high efficiency in the evolution of oxygen and have more tunable structures when compared to those of heterogeneous systems such as metal oxides, (oxy)sulfides, (oxy)nitrides or metal (oxy)nanoparticles [7,8,9]. However, for a large-scale utilization of these homogeneous catalysts, their immobilization on the surface of heterogeneous electrodes, particularly via covalent attachment, is required since it substantially improves their recyclability, reduces the amount of catalyst, enhances their efficiency and robustness, and prevents deactivation via associative

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: vjimenez@unizar.es (M.V. Jiménez), par@incar.csic.es (P. Álvarez).

intermolecular pathways [10,11]. Carbon materials are commonly used for developing heterogeneous WOCs [12–15]. Among them, graphene offers additional advantages that could promote a proactive role improving catalytic efficiency, as for example, a unique electronic behavior, high surface area or outstanding chemical stability [16,17]. The graphene materials produced from graphite by the easily scalable chemical route –i.e. via oxidation of graphite to produce graphene oxides (GOs) and/or subsequent reduction to produce partially reduced graphene oxides (RGOs)– are versatile materials which exhibit in their structure a series of oxygenated functional groups from which the organometallic catalyst can be covalently attached. Moreover, this route offers the possibility to selectively control the structural properties of the obtained graphene materials. Thus, it is possible to modulate the type and amount of oxygenated functional groups located at basal planes and edges of GO sheets by selecting the oxidation method [18] or selectively remove certain functional groups during the production of TRGOs [19]. Even further, the type and distribution of oxygenated functional groups in the GO can be also modulated by an adequate selection of the crystallinity of the parent graphite [20,21]. This versatility in processing allows graphene materials with different structure and properties to be obtained, a fact which has been used to improve their field of application (e.g. electrochemical systems, composites, etc.) [22,23]. Catalytic applications are not an exception and there are a great number of studies in which graphene materials act as proactive supports of nanoparticles [24] or even organometallic compounds [25] in different catalytic systems [17,26].

Much more scarce are the studies focused on the graphene properties themselves and the influence of their structural properties on the catalytic performance of the resulting supported hybrid catalytic systems, being most of them centered in studying the effect of graphene sheet reduction. As an example, the positive correlation between hydrogen transfer catalytic activity of iridium N-heterocyclic carbene (NHC) organometallic complexes supported onto GO and TRGO has been recently reported [27].

Bearing this in mind, herein two TRGOs, obtained from two graphites of different crystallinity, have been prepared for the covalent anchorage of an organometallic Ir(I)–NHC complex. This anchorage, the same for the two TRGOs, includes a sequential and specific reaction with the graphene –OH functional groups that gives rise to the supported iridium complexes [28]. The properties of the parent graphenes and hybrid materials have been extensively studied by means of XPS, Raman and EXAFS techniques, and the electrocatalytic water oxidation behavior of the supported iridium catalysts evaluated. Moreover, the objective of this work is double; on one hand it is intended to determine if structural sheet properties lead to some structural changes in the first coordination sphere of the anchored metal compounds and, on the other hand, to determine if these changes lead to different water oxidation catalytic behavior. Interestingly, a correlation has been found between the properties of the parent graphene sheets and the iridium local structure in the supported catalysts which also affect the catalytic performance.

2. Experimental section

2.1. Materials

Two graphites were used in this work as graphene oxide precursors. These graphites were obtained from coal-derived samples, coal tar for **G-1** and anthracene oil for **G-2**, by successive thermal polymerization, carbonization and graphitization to 2700 °C.

The imidazolium salt [MeImH(CH₂)₃OH]Cl and the starting organometallic compound [Ir(μ-OMe)(cod)]₂ were prepared

according to standard literature procedures [29,30]. All other chemicals were purchased from Aldrich. HPLC grade reagents were employed in all the experiments. Solvents were distilled immediately prior to use from the appropriate drying agents or obtained from a Solvent Purification System (Innovative Technologies).

2.2. Preparation of thermally reduced graphene oxides

Thermally reduced graphene oxides (TRGOs) were obtained from the two graphites by means of a modified Hummers process that involves two consecutive steps [19]: (i) oxidation of graphite to graphite oxide (**GO-1** and **GO-2**), and (ii) thermal treatment at 500 °C in a horizontal furnace under a nitrogen flow of 50 mL min⁻¹. The residence time at the final temperature was 60 min. TRGOs were labelled, according to the graphite precursor, as **TRGO-1** and **TRGO-2**.

2.3. Preparation of graphene supported hybrid catalysts

TRGO-1 and **TRGO-2** were functionalized with the imidazolium salts following a three-steps procedure. First, 0.100 g of **TRGO-X** were dispersed in 20 mL of anhydrous dichloromethane (DCM). Then, p-nitrophenylchloroformate (3.02 g, 15.0 mmol) and triethylamine (2.1 mL, 15.0 mmol) were added under inert atmosphere. The mixture was cooled to 0 °C with an ice bath and stirred for 24 h, letting the temperature slowly reach 20 °C. The resultant solid was filtered, washed three times with DCM (20 mL), and dried for 2 h under vacuum. The solid was dispersed in 15 mL of anhydrous tetrahydrofuran (THF) under a nitrogen atmosphere and then, the imidazolium salt [MeImH(CH₂)₃OH]Cl (0.070 mg, 0.392 mmol) and a catalytic amount of triethylamine (0.2 mL) were added and the mixture refluxed for 24 h. The dispersion was filtered and the solid was washed with THF (3 × 20 mL) and DCM (3 × 20 mL) and then dried at 100 °C in a preheated furnace overnight. These materials were labelled as **TRGO-1-Ir** and **TRGO-2-Ir** depending on the parent graphite used.

2.4. Scientific equipment. Characterization of supports and hybrid catalysts

High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images were obtained using a JEOL JEM-2100F transmission electron microscope equipped with a field-emission-gun (FEG) operating at 200 kV. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was used to verify the atomic composition of the hybrid catalyst. Elemental analyses were performed on a LECO–CHNS–932 microanalyser and a LECO–VTF–900 furnace coupled to the microanalyser. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra were performed on a SPECS system operating under a pressure of 10⁻⁷ Pa with a Mg K α X-ray source. The functional groups in the graphene-based materials were quantified by deconvolution of the corresponding high resolution XPS peaks using a peak analysis procedure that employs a combination of Gaussian and Lorentzian functions and a Shirley baseline [31]. The spectra did not require charge neutralization and were subsequently calibrated to the C1s line at 284.5 eV. The binding energy profiles for the C1s spectra were deconvoluted as follows: undamaged structures of sp²-hybridized carbons (284.5 eV), damaged structures or sp³-hybridized carbons (285.5 eV), C–O groups (286.5 eV), O–C–O functional groups (287.7 eV) and C(O)OH groups at 288.7 eV. The amount of iridium in the hybrid catalysts was determined by means of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) in an Agilent 7700x instrument [32]. Raman spectroscopy was performed on a Renishaw 2000 Confocal Raman Microprobe (Renishaw Instruments, England) using a 514.5 nm argon ion laser.

Table 1

Main characteristics of parent graphites (**G-X**), graphite oxides (**GO-X**) and thermally reduced graphene oxides (**TRGO-X**) ($X = 1, 2$).

Sample	Elemental analysis (wt.%)				Raman	XRD	
	C	H	O	C/O ^a	I _d /I _g ^b	d ₀₀₂ ^c	L _c ^d
G-1	99.9	0.1	0.0	—	—	0.336	51
G-2	99.9	0.1	0.0	—	—	0.337	15
GO-1	40.7	3.3	55.8	1.0	—	0.949	—
GO-2	43.7	2.4	52.8	1.1	—	0.915	—
TRGO-1	79.9	0.7	19.2	5.5	0.95	—	—
TRGO-2	83.5	0.7	15.8	7.0	0.93	—	—

^a Carbon/oxygen atomic ratio.

^b Intensity ratio of D and G bands.

^c Interlayer distance (nm).

^d Crystal size in the c-direction (nm).

Spectra were recorded from 750 to 3500 cm⁻¹. Room temperature X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements at the Ir L₃-edge were carried out using a Si (311) double crystal monochromator at the CLAES beam line [33] of the ALBA synchrotron facility (Cerdanyola del Vallès, Spain). The XAS spectra were measured in the transmission mode using pellets diluted with cellulose, if necessary, in order to optimize the absorption jump. The energy resolution $\Delta E/E$ was estimated to be about 8×10^{-5} at the Ir L₃-edge, and a pellet of Ir metal mixed with cellulose was simultaneously measured for energy calibration. The XAS spectra were normalized to unity edge jump and the k^2 -weighted Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectra, $k^2\chi(k)$, were obtained using the Athena software from the Demeter package [34]. The Fourier Transform (FT) curves of the $k^2\chi(k)$ signals were obtained for the $2.85 \leq k \leq 14.5 \text{ \AA}^{-1}$ range, using a sinus window. The EXAFS spectra were analyzed using theoretical phases and amplitudes calculated by the FEFF-6 code [35] and fits to the experimental data were performed in R-space (between 1.15 and 3.95 \AA) with the ARTEMIS program of the Demeter package.

2.5. Electrochemical measurements

Electrodes were prepared as follows: 5 mg approximately of **TRGO-X-Ir** (as active material) were diluted in EtOH (5 mL) and subsequently drop-casted onto a graphite disk current collector (2 cm²) and dried at 80 °C (1 h) in order to remove the solvent. Cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) experiments were performed in a Teflon home-made three-electrode cell at room temperature and under inert atmosphere. The cell consisted on the previously prepared **TRGO-X-Ir** electrodes as the working electrodes (1 cm² of exposed area), Ag/AgCl/3.5 M KCl as the reference electrode and a graphite rod as the counter electrode. All the potentials reported in this study were referenced to Ag/AgCl/3.5 M KCl (i.e., 0.205 V vs. NHE). The supporting electrolyte consisted of a 1.0 M phosphate buffer solution (PBS) at pH 7.0. The

electrochemical measurements were performed on a BioLogic VMP Multichannel Potentiostat. The current density values were calculated after background subtraction of the bare **TRGO-X** electrode. The evolution of oxygen was measured at the headspace of the electrocatalytic cell by using a HP 5890 gas chromatograph fitted with a thermal conductivity detector (TCD) and packed columns (Porapak N and molecular sieve). Mixtures of gases of known composition were used for the quantitative analysis.

3. Results and discussion

3.1. Properties of parent thermally reduced graphene oxides (TRGO)

With the aim of studying the influence of the graphene structure on the catalytic behavior of supported Ir–NHC hybrid catalysts, two thermally reduced graphene oxides (**TRGO-X**, $X = 1$ and 2) were selected as catalyst support. They were prepared from two graphites (**G-1** and **G-2**) with different crystalline structure. **G-1** exhibits a more compact graphitic structure than **G-2**, as observed by the higher L_c value (51 vs 15 nm) and slightly shorter interlayer distance (d₀₀₂, 0.336 vs 0.337 nm), measured by means of XRD analysis (Table 1). Consequently, after subjecting these samples to a modified Hummer's method (see Supplementary data), the resultant graphite oxide from **G-1** (**GO-1**) presents higher amount of oxygen in its structure (55.8 wt% compared to 52.8 wt% in **GO-2**), as determined by elemental analysis. The higher interlayer distance in this sample (0.949 vs 0.915 nm for **GO-1** and **GO-2**, respectively) suggests a location of the functional groups at the basal planes of the graphenic layers. It is also interesting to mention that the lateral size of the graphene oxide sheets prepared from **GO-1** by sonication (see Supplementary data) (~450 nm) is slightly larger than that from **GO-2** obtained under the same experimental conditions (~300 nm).

These structural differences are, at some extent, retained after their thermal treatment at 500 °C to produce the **TRGOs** via simultaneous exfoliation and reduction steps (see Supplementary data). Elemental analysis measurements suggest that, despite that the reduction process significantly diminishes the oxygen content in both partially reduced graphene materials (from ~52 to 55 wt% in **GOs** to ~15–20 wt% in **TRGOs**), the graphene sheet from **GO-1** (**TRGO-1**) is more oxidized than **TRGO-2** (lower C/O ratio, 5.5 vs 7.0 for **TRGO-2**, Table 1). As determined by means of XPS C1s (Table 2), this is mainly a consequence of the formation of larger number of C–O bonds along the basal plane of the sheets, while **TRGO-2** exhibit more functional groups at the edges or defects of the sheets (C=O or COO bonds), which could be related with its smaller sheet size. This analysis also reveals that the remaining carbon atoms in **TRGO-1** are less aromatic (72.3% of Csp² and 13.7% Csp³ vs 77.4% Csp² and 10.0% Csp³ in **TRGO-2**). Moreover, the full width at half maximum (FWHM) of the Csp² band is also higher in **TRGO-1** (1.4 eV vs 1.2 eV in **TRGO-2**), which suggests that the differences among samples are not only the number of functional groups in the

Table 2

XPS data of thermally reduced graphene oxides (**TRGO-X**) and graphene supported Ir(I)–NHC complexes (**TRGO-X-Ir**).

Sample	Csp ² % (FWHM ^a)	Csp ³ % (FWHM ^a)	C–O / C–N % (FWHM ^a)	C=O % (FWHM ^a)	COO % (FWHM ^a)	Ir %	N %
TRGO-1	72.3 (1.4)	13.7 (1.1)	9.5 (1.2)	2.7 (1.1)	1.8 (1.1)	—	—
TRGO-2	77.4 (1.2)	10.0 (1.1)	7.0 (1.1)	3.6 (1.1)	2.0 (1.1)	—	—
TRGO-1-Ir	61.9 (1.4)	12.3 (1.1)	17.0 (1.1)	5.8 (1.1)	3.0 (1.2)	1.1	2.4
TRGO-2-Ir	64.3 (1.3)	12.5 (1.1)	12.8 (1.2)	5.3 (1.1)	5.0 (1.3)	0.8	1.6

^a FWHM in eV.

sheets but also a more heterogeneous environment of the carbon atoms within the graphene basal plane. This fact was further corroborated by means of Raman determinations in which the bands measured are only associated to defective graphene regions (that is, to defects participating in the double resonance Raman scattering near K point of Brillouin zone) [36]. Thus, both **TRGOs** exhibit the typical Raman profile of partially reduced graphene materials (see Supplementary data) with two main prominent peaks assigned to G band ($\sim 1590\text{ cm}^{-1}$) and D band ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$). However, the higher I_D/I_G ratio of **TRGO-1** (0.95 vs 0.93 in **TRGO-2**, Table 1) are in agreement with a larger size of the Csp^2 domains within the basal planes in **TRGO-2** sheet while in **TRGO-1** the graphitic domains are more disrupted with $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{H}$ vibrations of segments at grain boundaries, that is, carbonaceous graphenic structure with more defects such as holes or vacant within the basal planes. Gathering the available data, the overall structure of both samples could be understood as follows: **TRGO-1** (from the graphite with larger crystal size) seems to be composed by graphenic sheets of larger size in which the remaining functional groups (mainly epoxy groups) are homogeneously distributed along the basal planes largely disrupting its graphenic structure. On the other hand, the sheet size of **TRGO-2** (from the graphite with lower crystal size) is smaller and contains more oxygenated functional groups located at the edges or holes of the sheets while the oxygenated functional groups and defects at the basal planes (epoxy groups) could be closer among them, leaving Csp^2 domains of larger size within the basal planes (Chart 1). These results are fully consistent with those previously reported concerning the preparation and characterization of GOs from graphites of different crystallinity [21].

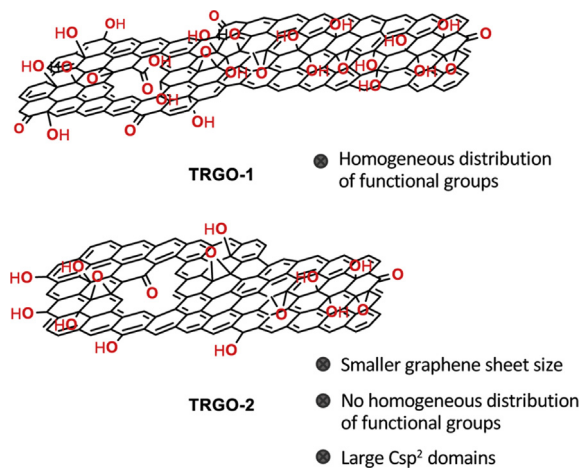


Chart 1. Proposed structure of parent thermally reduced graphene oxides.

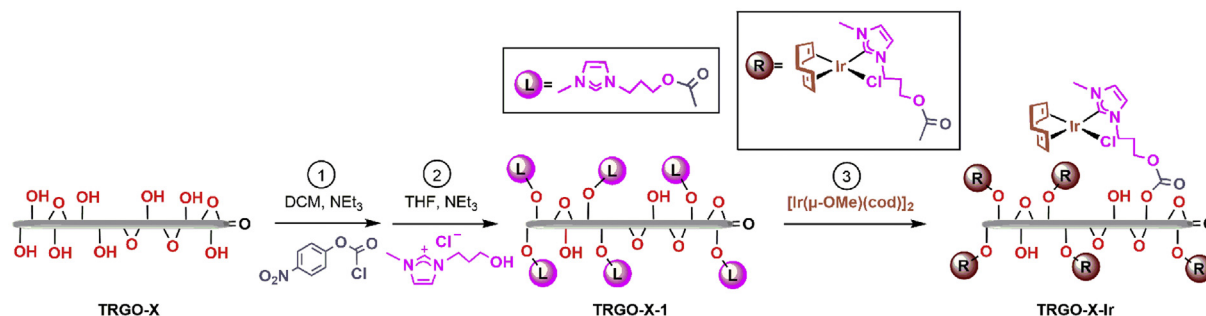


Fig. 1. Preparation procedure of **TRGO-X-Ir** graphene-based Ir–NHC hybrid materials (X = 1 or 2 for both **TRGO-1** or **TRGO-2** parent materials, respectively).

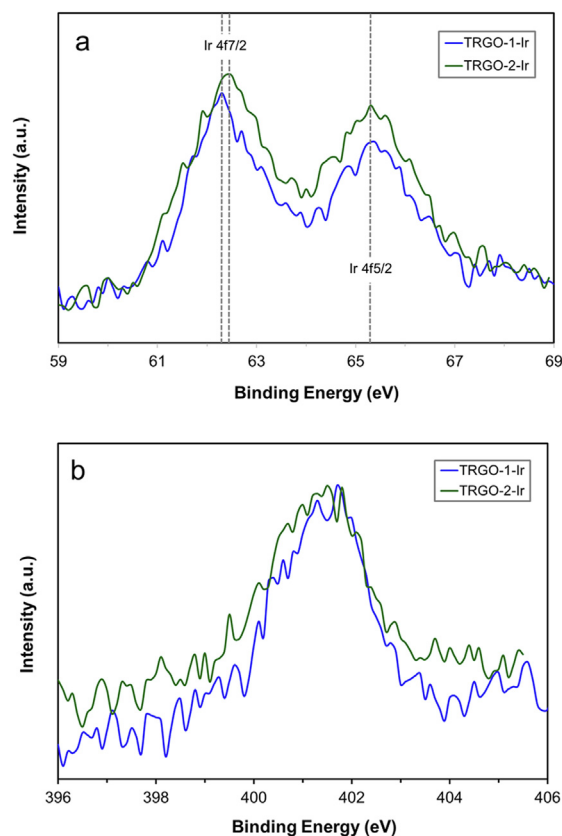


Fig. 2. High resolution XPS a) Ir4f and b) Ni1s core level curves of hybrid materials **TRGO-1-Ir** and **TRGO-2-Ir**.

3.2. Preparation and characterization of two graphene-based Iridium–NHC hybrid catalysts

The supported graphene-based Ir–NHC hybrid catalysts were prepared from the two **TRGO-X** by means of a procedure recently described by the authors (Fig. 1) [28]. Briefly, the multiple steps procedure comprises the initial selective reactivity of the $-\text{OH}$ groups in the graphene sheet with *p*-nitrophenylchloroformate leading to the corresponding *p*-nitrophenyl carbonate esters [37,38]. In a second step, treatment of the carbonates with the imidazolium salt $[\text{MelmH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}]\text{Cl}$ resulted in the displacement of the *p*-nitrophenol with formation of the imidazolium functionalized graphene materials that, after reaction with the methoxo iridium(I) dimer compound $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-cyclooctadiene}$) afforded the hybrid materials, **TRGO-1-Ir** and **TRGO-2-Ir**, featuring supported Ir–NHC complexes covalently bonded through carbonate functions.

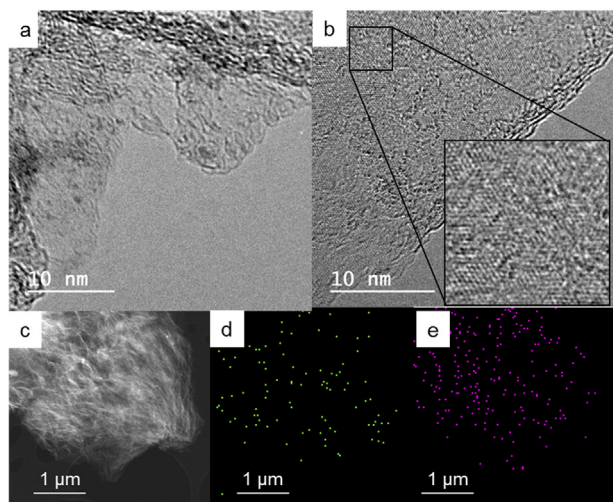


Fig. 3. HRTEM images of a) **TRGO-1-Ir** and b) **TRGO-2-Ir**. c) EDX image of **TRGO-1-Ir**. d) nitrogen mapping and e) iridium mapping extracted from EDX analysis.

XPS analysis of both **TRGO-X-Ir** samples revealed the presence of Ir in a similar amount (0.8–1.1%). The high resolution Ir4f XPS spectra (Fig. 2a) show, for both samples, the expected two peaks (corresponding to Ir4f_{5/2} and Ir4f_{7/2}) centered at 65.5 eV and 62.4–62.5 eV, which are characteristics of iridium(I) compounds [39]. The small differences in the maximum value of the Ir4f_{7/2} band of both compounds could be related with some differences in the first coordination shell of their iridium atoms.

HRTEM images of **TRGO-1-Ir** and **TRGO-2-Ir** (Fig. 3a and b respectively) showed the homogeneous distribution of the electro-dense regions corresponding to the iridium (diameters from 0.2 to 0.7 nm) and to clusters or nanoparticles possibly formed during beam irradiation (spots or larger diameter) [40]. Interestingly, the higher aromaticity of **TRGO-2-Ir** observed by Raman analysis was also observed in the image of this sample, in which highly crystalline regions within the basal planes are visible (see Fig. 3b and expanded inset). EDX mapping of the HRTEM regions obtained for **TRGO-1-Ir** (Fig. 3c,d,e) and **TRGO-2-Ir** (see Supplementary data) confirms the presence of nitrogen (Fig. 3e) and iridium (Fig. 3d) being homogeneously distributed within the carbonaceous lattice.

The XPS atomic nitrogen content for **TRGO-2-Ir** is of 1.6% with a Ir/N ratio of 0.8/1.6, that is, the expected for quantitative formation of the

Ir–NHC complexes. This ratio in **TRGO-1-Ir** is 1.1/2.4 which indicates a slightly lower degree of functionalization in the last metalation step of the synthetic procedure. The XPS N1s spectra of both samples are quite similar and show the expected patterns for the N-heterocyclic moiety as a broad signal at 401.4 eV (Fig. 2b). The deconvolution of the XPS C1s spectra of these hybrid materials also show an increased intensity of the C–O/C–N peaks (Table 2) with respect to the parent graphene samples, as expected for the presence of the NHC ligand. Moreover, this band is of higher intensity in **TRGO-1-Ir** which is in agreement with the higher functionalization of this sample, while **TRGO-2-Ir** shows a larger number of COO bonds. All these results evidences not only the larger N-functionalization of the **TRGO-1-Ir** graphene sheets but also the presence of non-deprotonated imidazolium groups after reaction with the dinuclear iridium precursor, being this reaction almost quantitative for **TRGO-2-Ir**.

The local structure of the Ir complexes was studied by means of EXAFS analysis. The FT of **TRGO-1-Ir** and **TRGO-2-Ir** samples are compared in Fig. 4a. The main difference is seen in the most intense peak of the FT curves corresponding to the first coordination shell. **TRGO-2-Ir** exhibits a strong peak at $R \approx 1.65 \text{ \AA}$ (without phase shift correction) which is characteristic of the bond distance between an atom of Ir and a light element such as C or O [40, 41]. This peak is less intense for the **TRGO-1-Ir** sample and it is accompanied by a shoulder at higher R-values that reminds the contribution from Ir–Cl paths in related compounds [40,41]. Beyond this peak, both FT curves show the same features for both hybrid materials. The real part of the Fourier filtered spectra between 1.15 and 3.95 Å is shown in Fig. 4b. Here, the difference between both samples is clearly manifested in the interference observed at $k \approx 8\text{--}9 \text{ \AA}^{-1}$ for **TRGO-1-Ir** that is lacked in the spectrum of **TRGO-2-Ir**. Such interference is also typical of the occurrence of Ir–Cl bond length in related compounds [41].

In order to model the Ir local structure in these hybrid compounds, we have used the modified crystallographic data [40] of compound $[\text{Ir}(\text{NCCH}_3)(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}][\text{BF}_4]$ [41] which is expected to have a similar environment for the Ir atom as it is coordinated to an imidazol-2-ylidene ring, a cyclooctadiene (cod) ligand and a nitrogen atom. The modification consisted of replacing the nitrogen coordinated to the iridium with an oxygen and thus, we can obtain theoretical phases and amplitudes for Ir–O, Ir–C and Ir–N paths, including multiple scattering paths. The values for the Ir–Cl path were obtained from the reference complex $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$ used in a previous study of carbon nanotubes [41]. The Ir environment in this complex is similar to $[\text{Ir}(\text{NCCH}_3)(\text{cod})\{\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}][\text{BF}_4]$ with the exchange of a nitrogen for a chlorine atom in the first coordination shell. The EXAFS spectra of

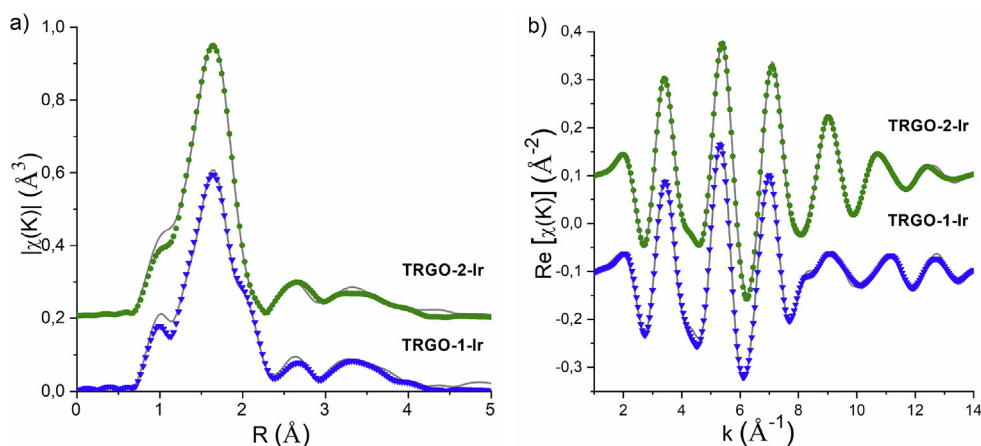


Fig. 4. a) Fits (lines) of the Fourier transform signal from the k^2 -weighted EXAFS signal (triangles and circles) of **TRGO-2-Ir** and **TRGO-1-Ir** until $R = 3.95 \text{ \AA}$. b) Fits (lines) of the real part of the Fourier-filtered spectra (triangles and circles) between $R = 1.15\text{--}3.95 \text{ \AA}$ for the same samples in the k -space.

Table 3
Refined inner potential, interatomic distances and Debye-Waller factors (σ^2) obtained from the best fits.

Sample	Ir–C(NHC) (Å)	Ir–O (Å) ^b	Ir–C(cod) (Å)	σ^2 (Å ²) ^c	Ir–Cl (Å)	σ^2 (Å ²) ^c	R _F
TRGO-1-Ir	2.029(7)	2.029(7)	4x2.164(15)	0.0065(6)	2.389(13)	0.0037(10)	0.009
TRGO-2-Ir	2.025(23)	2.025(23)	2x2.103(13) 2x2.164(13)	0.0046(14)	–	–	0.005

^aThe residual factor (R_F) accounts for the misfit between the actual data and the theoretical calculations. Numbers in parentheses are the errors estimated in the last significant digits. A single inner potential E₀ was refined for all paths, being E₀ = 1.9(9) eV for **TRGO-1-Ir** and E₀ = 2.3(6) eV for **TRGO-2-Ir**.

^bIr–O bond length was set to the value of Ir–C₁(NHC).

^cA single Debye-Waller factor was refined for Ir–C(NHC), Ir–O and Ir–Ccod. The coordination numbers of Ir–O and Ir–Cl paths for the TRGO-1-Ir sample were refined from the attenuation factors (SO 2) as N = S₀² = 0.48(3) and N' = 1 - S₀² = 0.52(3), respectively. S₀² was fixed to 1 for the rest of paths.

TRGO-2-Ir can be fitted with the data of modified [Ir(NCCH₃)(cod){MeIm(CH₂)₃OH}][BF₄] indicating that the first coordination shell of Ir in this material is composed by six light elements: an oxygen from the oxidized graphene, four carbons from the cod ligand and a fifth carbon from the imidazol-2-ylidene ligand. Therefore, the Cl[−] present in the imidazolium salt (see Fig. 1) remains uncoordinated after the anchorage process to **TRGO-2** and subsequent metalation (Chart 2). Further coordination shells up to R ≈ 4 Å can be accounted for by the single and multiple scattering contributions arising from cod and imidazol-2-ylidene ligands. The fits in R- and k-spaces can also be seen in Fig. 4. The refined parameters for the first coordination shell are summarized in Table 3.

Regarding the **TRGO-1-Ir** material, our attempts to fit the spectrum using an environment without removing Cl from the first coordination shell of Ir, *ie* similar to [IrCl(cod){MeIm(CH₂)₃OH}] complex with an Ir–Cl path and five Ir–C paths, were unsuccessful as the intensity of the above mentioned shoulder turned out to be too big. The next logical step was to consider a partial replacement of Cl by O. The refinements quickly converged indicating that half of the Cl present in the imidazolium salt is coordinated to iridium while the other half remains uncoordinated due to the replacement with O from the oxidized graphene in the **TRGO-1-Ir** hybrid material. The fit and the refined results can be viewed in Fig. 4 and Table 3, respectively. The results obtained for further shells (not shown here) are similar to those observed in the previous sample indicating a similar distribution of cod and imidazol-2-ylidene rings around the Ir atoms for both hybrid materials. A possible explanation for these Ir local structural differences could be found considering the previously discussed carbonaceous structure of both graphene sheets (**TRGO-1** and **TRGO-2**). Despite the fact that **TRGO-1** appears to have more oxygenated functional groups (mainly C–O) in its layers, they appear to be more homogeneously distributed along a larger graphene basal plane and possibly less close to each other. In contrast, the oxygenated functional groups in **TRGO-2**, although slightly less abundant, are much closer among them. As the iridium atoms occupies positions coming from the functionalization of –OH groups, they also will be closer to each other and to other free oxygenated functional groups in **TRGO-2-Ir**, possibly favoring additional interaction Ir-graphene and displacing the chlorido ligands (Chart 2).

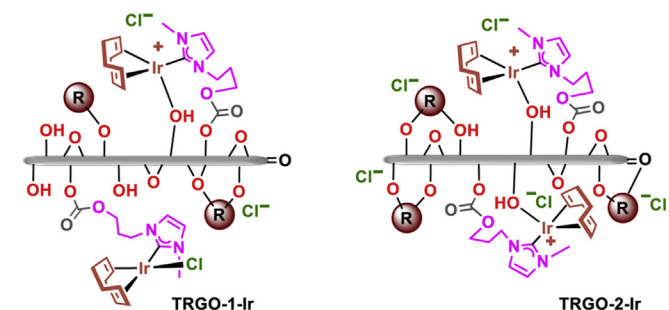


Chart 2. Proposed structure for a) **TRGO-1-Ir** and b) **TRGO-2-Ir** (in accordance with the EXAFS analysis).

3.3. Electrocatalytic water oxidation performance of the hybrid catalysts

In order to study their electrochemical water oxidation behavior, the two graphene-based Iridium–NHC hybrid materials were drop casted onto graphite disks of 1 cm of diameter in order to be used as electrodes to carry on the electrochemical measurements. SEM analysis of the electrode surface (Fig. 5a for **TRGO-1-Ir** electrode) shows the heterogeneous morphology created by the superposition of wrinkled graphene sheets (inset in Fig. 5a). **TRGO-2-Ir** electrode shows a similar appearance (see Supplementary data). The electrodes were set up in an inert home-made three electrode cell using a Ag/AgCl/3.5 M KCl and a graphite rod, as reference and counter electrodes respectively. A phosphate buffer solution (PBS) at pH of 7.0 was selected as supporting electrolyte for the electrocatalytic tests. The formation of oxygen during the experiments was recorded by means of gas chromatography (No CO or CO₂ formation was detected).

The electrocatalytic performance of the **TRGO-1-Ir** and **TRGO-2-Ir** electrodes was evaluated studied by means of cyclic voltammetry (CV) measurements (Fig. 5b). The corresponding cyclic voltammograms (CVs) were recorded between 0.00 and 1.40 V (vs Ag/AgCl/3.5 M KCl, *i.e.*, 0.20 V vs NHE). At 1.4 eV (corresponding to an overpotential of 0.79 V over the thermodynamic potential for water oxidation, which is 0.61 V vs Ag/AgCl/3.5 M KCl at pH 7.0), the highest current density was measured for **TRGO-1-Ir** (~22 mA cm^{−2}) while **TRGO-2-Ir** only reaches ~16 mA cm^{−2} at this potential. These data correspond to the second CV recorded. As comparative purposes, the current densities of the bare **TRGO-X** electrodes accounts for less than 3–4 mA cm^{−2} in the first CV recorded, being these values even lower in the second CV used for measurement (see Supplementary data). On the other hand, **TRGO-1-Ir** reaches a current density of 10 mA/cm² at 1.15 V while **TRGO-2-Ir** reaches this value at 1.30 V [13,15,42]. Moreover, the Tafel slope obtained for **TRGO-1-Ir** (Fig. 5c) is much lower than that of **TRGO-2-Ir** (185.5 mV dec^{−1} vs 336.8 mV dec^{−1}) which is in agreement with an enhanced kinetics on the former. The amount of iridium in each electrode, calculated by ICP-MS, resulted slightly different (0.00188 and 0.00201 mmol for **TRGO-1-Ir** and **TRGO-2-Ir**, respectively). It was also interesting to compare the current densities measured on each electrode per mmol of Ir (Fig. 5d). The results remarks even more the catalytic efficiency of **TRGO-1-Ir** with respect to that of **TRGO-2-Ir**. Chronoamperometry (CA) experiments were carried out on both electrodes (Fig. 6) measuring simultaneously the evolution of oxygen in both experiments by means of gas chromatography (Fig. 6, inset). A similar trend was observed in both cases. The current measured was stabilized after 150 s, time from which only a small decay of such current is observed. However, the value of the stabilized current measured on **TRGO-1-Ir** was significantly higher. The, both samples exhibiting a similar trend but confirming the slightly higher catalytic efficiency of **TRGO-1-Ir** in comparison with **TRGO-2-Ir**.

Once the experiments ended, a small quantity of Ir in the solution (0.05% for **TRGO-1-Ir** and 0.3% for **TRGO-2-Ir**) was detected

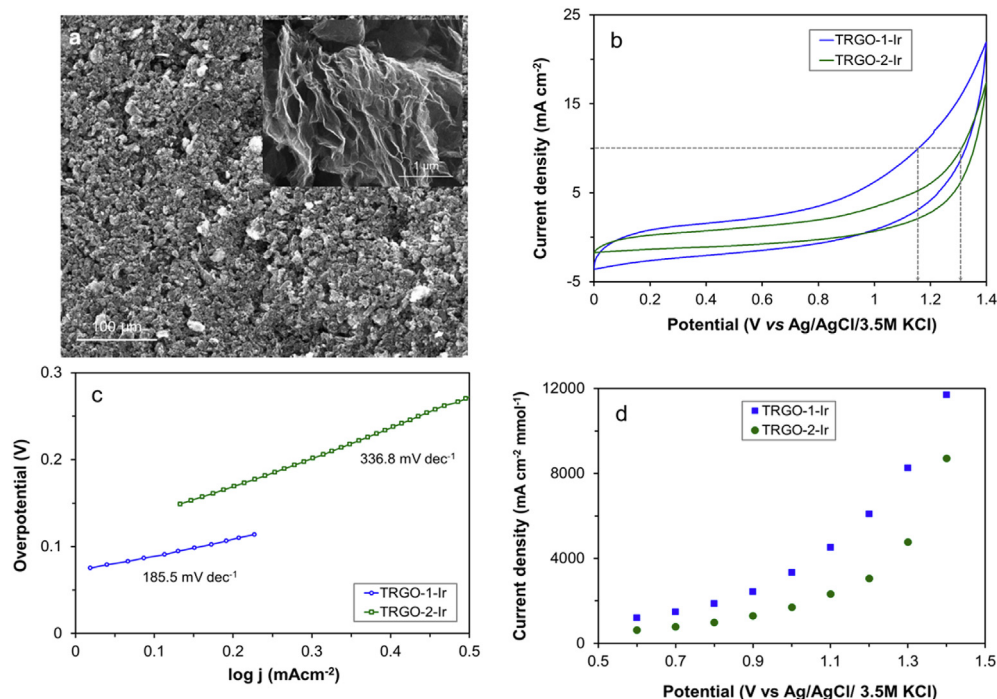


Fig. 5. a) SEM images of **TRGO-1-Ir** electrode, b) CVs recorded on the two electrodes between 0.00 and 1.40 V, c) Tafel plots, d) current density values calculated per mmol of Ir.

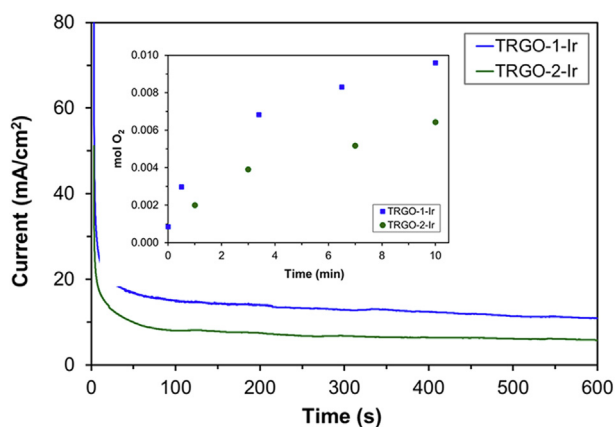


Fig. 6. CAs recorded at an applied potential of 1.4 V on the **TRGO-1-Ir** and **TRGO-2-Ir** electrodes. Inset shows the evolution of oxygen as a function of time during the chronoamperometric measurements as determined by gas chromatography.

by ICP-MS and only small differences in the electrode surface were detected after washing (see Supplementary data). Further experiments are ongoing to elucidate the mechanism involved in these catalytic cycles including the changes promoted at the metal center during the catalytic cycle.

All the results obtained suggest that small structural differences in the graphenic support could promote some changes in the first coordination shell of the metal center (catalyst). Moreover, these changes could affect the catalytic behavior of the supported organometallic compound.

Going further in these asseverations, it seems that graphene layers in which the oxygenated functional groups are closer to each other (**TRGO-2**) lead, after the selective covalent attachment of the iridium organometallic compound, to the ionization of the chlorido ligand (otherwise attached directly to the iridium center) by

interacting with these oxygenated functional groups. As a consequence, the electrocatalytic activity in water oxidation decay. It seems therefore that the presence of the chlorido ligand in the coordination sphere of the iridium center is somehow required to perform the water oxidation effectively.

4. Conclusions

We have confirmed that the covalent anchorage of Ir(III)-NHC complexes through carbonate functions to thermally reduced graphene oxides of different properties lead to hybrid materials suitable as water oxidation electrocatalysts. This work also demonstrates that the structural properties of the graphene layers play a crucial role not only in the overall structure of the supported iridium compounds but also in their subsequent electrocatalytic behavior towards water oxidation. In this sense, it appears that partially reduced graphene layers in which the remaining functional groups are closer to each other (produced when a graphite with small domains is used as parent material in the chemical via) could lead to a partial displacement of the chlorido ligand coordinated to the metal center. This seems to have a negative impact in its electrocatalytic behavior in water oxidation.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

Financial support from the Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN/FEDER) under the projects CTQ2016-75884-P and RTI2018-098537-B-C22, Gobierno de Aragón/FEDER 2014–2020 “Building Europe from Aragón” (groups E42_17R and E12_20R) and Principado de Asturias/FEDER (IDI/2018/000121) are gratefully

acknowledged. The authors also acknowledge ALBA synchrotron for granting beamtime and the collaboration of the CLAES beam-line staff.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121334>.

References

- [1] N.S. Lewis, D.G. Nocera, Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization, *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.* 103 (43) (2006) 15729–15735, <https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103>.
- [2] J. Li, R. Güttinger, R. Moré, F. Song, W. Wan, G.R. Patzke, *Frontiers of water oxidation: the quest for true catalysts*, *Chem. Soc. Rev.* 46 (20) (2017) 6124–6147, <https://doi.org/10.1039/C7CS00306D>.
- [3] R. Cao, W. Lai, P. Du, Catalytic water oxidation at single metal sites, *Energy Environ. Sci.* 5 (8) (2012) 8134–8157, <https://doi.org/10.1039/C2EE21494F>.
- [4] A. Llobet, *Molecular Water Oxidation Catalysis: A Key Topic for New Sustainable Energy Conversion Schemes*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2014, pp. 29–134.
- [5] H.G. Sanchez Casalongue, M.L. Ng, S. Kaya, D. Friebel, H. Ogasawara, A. Nilsson, In situ observation of surface species on iridium oxide nanoparticles during the oxygen evolution reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (28) (2014) 7169–7172, <https://doi.org/10.1002/anie.201402311>.
- [6] T. Qiu, Z. Liang, W. Guo, S. Gao, C. Qu, H. Tabassum, H. Zhang, B. Zhu, R. Zou, Y. Shao-Horn, Highly exposed ruthenium-based electrocatalysts from bimetallic metal-organic frameworks for overall water splitting, *Nano Energy* 58 (2019) 1–10, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.085>.
- [7] J.D. Blakemore, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, Molecular catalysts for water oxidation, *Chem. Rev.* 115 (23) (2015) 12974–13005, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00122>.
- [8] J.J. Concepcion, J.W. Jurss, M.K. Brennaman, P.G. Hoertz, A.O.T. Patrocínio, N.Y. Murakami Iha, J.L. Templeton, T.J. Meyer, Making oxygen with ruthenium complexes, *Acc. Chem. Res.* 42 (12) (2009) 1954–1965, <https://doi.org/10.1021/ar9001526>.
- [9] S. Fukuzumi, J. Jung, Y. Yamada, T. Kojima, W. Nam, Homogeneous and heterogeneous photocatalytic water oxidation by persulfate, *Chem. Asian J.* 11 (8) (2006) 1138–1150, <https://doi.org/10.1002/asia.201501329>.
- [10] S. Zhan, M.S. Ahlquist, Dynamics and reactions of molecular Ru catalysts at carbon nanotube–water interfaces, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (24) (2018) 7498–7503, <https://doi.org/10.1021/jacs.8b00433>.
- [11] R. Matheu, I.A. Moreno-Hernandez, X. Sala, H.B. Gray, B.S. Brunshwig, A. Llobet, N.S. Lewis, Photoelectrochemical behavior of a molecular Ru-based water-oxidation catalyst bound to TiO₂-protected Si photoanodes, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (33) (2017) 11345–11348, <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06800>.
- [12] A. Schaez, M. Zeltner, W.J. Stark, Carbon modifications and surfaces for catalytic organic transformations, *ACS Catal.* 2 (6) (2012) 1267–1284, <https://doi.org/10.1021/cs300014k>.
- [13] deKrafft, K. E., Wang, C., Xie, Z., Su, X., Hinds, B. J., Lin, W. Electrochemical water oxidation with carbon-grafted iridium complexes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2) (2012) 608–613, <https://doi.org/10.1021/am2018095>.
- [14] W. Chen, L. Huang, J. Hu, T. Li, F. Jia, Y.F. Song, Connecting carbon nanotubes to polyoxometalate clusters for engineering high-performance anode materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (36) (2014) 19668–19673, <https://doi.org/10.1039/C4CP03202K>.
- [15] J. Nieto, M.V. Jiménez, P. Álvarez, A.M. Pérez-Mas, Z. González, R. Pereira, B. Sánchez-Page, J.J. Pérez-Torrente, J. Blasco, G. Subías, M. Blanco, R. Menéndez, Enhanced chemical and electrochemical water oxidation catalytic activity by hybrid carbon nanotube-based iridium catalysts having sulfonate-functionalized NHC ligands, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (5) (2019) 3283–3296, <https://doi.org/10.1021/acs.aem.9b00137>.
- [16] M. Hu, Z. Yao, X. Wang, Graphene-based nanomaterials for catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (13) (2017) 3477–3502, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b05048>.
- [17] X. Fan, G. Zhang, F. Zhang, Multiple roles of graphene in heterogeneous catalysis, *Chem. Soc. Rev.* 44 (10) (2015) 3023–3035, <https://doi.org/10.1039/C5CS00094G>.
- [18] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L.J. Romasanta, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, R. Menéndez, Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods, *Carbon* 65 (2013) 156–164, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.009>.
- [19] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide, *Carbon* 52 (2013) 476–485, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.059>.
- [20] C. Botas, A.M. Pérez-Mas, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, R. Menéndez, Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step, *Carbon* 63 (2013) 576–578, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.096>.
- [21] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide, *Carbon* 50 (1) (2012) 275–282, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.045>.
- [22] W. Peng, G. Han, Y. Huang, Y. Cao, S. Song, Insight the effect of crystallinity of natural graphite on the electrochemical performance of reduced graphene oxide, *Results Phys.* 11 (2018) 131–137, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.08.055>.
- [23] Y. Wei, X. Hu, Q. Jiang, Z. Sun, P. Wang, Y. Qiu, W. Liu, Influence of graphene oxide with different oxidation levels on the properties of epoxy composites, *Compos. Sci. Technol.* 161 (2018) 74–84, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.04.007>.
- [24] J. Nakamura, The effect of a graphene support on the properties of Pt electrode catalysts in fuel cells, *Carbon* 85 (2015) 443–444, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.019>.
- [25] B.I. Kharisov, O.V. Kharisova, A. Vazquez Dimas, I. Gomez De La Fuente, Y. Pena Mendez, Graphene-supported coordination complexes and organometallics: properties and applications, *J. Coord. Chem.* 69 (7) (2016) 1125–1151, <https://doi.org/10.1080/00958972.2016.1170817>.
- [26] M.R. Axet, J. Durand, M. Gouygou, P. Serp, Surface coordination chemistry on graphene and two-dimensional carbon materials for well-defined single atom supported catalysts, *Adv. Organomet. Chem.* 71 (2019) 53–174.
- [27] M. Blanco, P. Álvarez, C. Blanco, M.V. Jiménez, J. Fernández-Tornos, J.J. Pérez-Torrente, L.A. Oro, R. Menéndez, Effect of structural differences of carbon nanotubes and graphene based iridium-NHC materials on the hydrogen transfer catalytic activity, *Carbon* 96 (2016) 66–74, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.018>.
- [28] M. Blanco, P. Álvarez, C. Blanco, M.V. Jiménez, J. Fernández-Tornos, J.J. Pérez-Torrente, L.A. Oro, R. Menéndez, Graphene–NHC–iridium hybrid catalysts built through–OH covalent linkage, *Carbon* 83 (2015) 21–31, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.016>.
- [29] M. Bekhouche, L.J. Blum, B. Doumèche, Ionic liquid-inspired cations covalently bound to formate dehydrogenase improve its stability and activity in ionic liquids, *ChemCatChem* 3 (5) (2011) 875–882, <https://doi.org/10.1002/cctc.201000390>.
- [30] R. Uson, L.A. Oro, J.A. Cabeza, H.E. Bryndza, M.P. Stepro, Dinuclear methoxy, cyclooctadiene, and Barrele complex of rhodium (I) and Iridium (I), *Inorg. Synth.* 23 (1985) 126–130, <https://doi.org/10.1002/9780470132548.ch25>.
- [31] M.P. Seah, D. Briggs, *Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy second ed., vol. 1*, John Wiley & Sons, New York, 1990 p.657.
- [32] D. Elgrabli, M. Floriani, S. Abella-Gallart, L. Meunier, C. Gamez, P. Delalain, F. Rogerieux, J. Boczkowski, G. Lacroix, Biodistribution and clearance of instilled carbon nanotubes in rat lung, *Part. Fibre Toxicol.* 5 (1) (2008) 20–33, <https://doi.org/10.1186/1743-8977-5-20>.
- [33] L. Simonelli, C. Marini, W. Olszewski, M. Avila Perez, N. Ramanan, G. Guilera, V. Cuartero, K. Klementiev, CLAES: the hard X-ray absorption beamline of the ALBA CELLS synchrotron, *Cogent Phys.* 3 (1) (2016) 1231987, <https://doi.org/10.1080/23311940.2016.1231987>.
- [34] B. Ravel, M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFFFIT, *J. Synchrotron Radiat.* 12 (4) (2005) 537–541, <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>.
- [35] J.J. Rehr, R.C. Albers, Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure, *Rev. Mod. Phys.* 72 (3) (2000) 621–654, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.72.621>.
- [36] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B* 61 (20) (2000) 14095–14107, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- [37] R.L. Letsinger, K.K. Ogilvie, Use of p-nitrophenyl chloroformate in blocking hydroxyl groups in nucleosides, *J. Org. Chem.* 32 (2) (1967) 296–300, <https://doi.org/10.1021/jo01288a011>.
- [38] J.K. Oh, R. Drumright, D.J. Siegwart, K. Matyjaszewski, The development of microgels/nanogels for drug delivery applications, *Prog. Polym. Sci.* 33 (4) (2008) 448–477, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.01.002>.
- [39] C. Crotti, E. Farnetti, S. Filipuzzi, M. Stener, E. Zangrando, P. Moras, Evaluation of the donor ability of phenanthrolines in iridium complexes by means of synchrotron radiation photoemission spectroscopy and DFT calculations, *Dalton Trans.* (1) (2007) 133–142, <https://doi.org/10.1039/B613837C>.
- [40] M. Blanco, P. Álvarez, C. Blanco, M.V. Jiménez, J. Fernández-Tornos, J.J. Pérez-Torrente, L.A. Oro, R. Menéndez, Enhanced hydrogen-transfer catalytic activity of iridium N-heterocyclic carbenes by covalent attachment on carbon nanotubes, *ACS Catal.* 3 (6) (2013) 1307–1317, <https://doi.org/10.1021/cs4000798>.
- [41] M. Blanco, P. Álvarez, C. Blanco, M.V. Jiménez, J. Fernández-Tornos, J.J. Pérez-Torrente, J. Blasco, G. Subías, V. Cuartero, L.A. Oro, R. Menéndez, Effect of structural differences of carbon nanotubes and graphene based iridium-NHC materials on the hydrogen transfer catalytic activity, *Carbon* 96 (2016) 66–74, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.018>.
- [42] C. Wang, J.L. Wang, W. Lin, Elucidating molecular iridium water oxidation catalysts using metal–organic frameworks: a comprehensive structural, catalytic, spectroscopic, and kinetic study, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (48) (2012) 19895–19908, <https://doi.org/10.1021/ja310074j>.

7. Anexos

7.1. Anexo 1

7.1.1.	Hidrosililación de 1-octino con HSiMe ₂ Ph catalizada por CNT-1-Rh	I
7.1.2.	Espectroscopia Raman	II
7.1.3.	Análisis termogravimétricos (TGA)	III
7.1.4.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	IV
7.1.5.	Imágenes HRTEM y espectros STEM y EDX	XII
7.1.6.	Análisis XAS de los complejos soportados	XVIII
7.1.7.	Síntesis y caracterización de [Rh(cod)(Triaz)] y [Cp*Rh(C,C')-Triaz]	XXIII
7.1.8.	Reacciones de hidrosililación de alquinos	XXXI
7.1.9.	Cálculos teóricos	LI
7.1.10.	Referencias	LXI

7.2. Anexo 2

Anexo 2A

7.2A.1.	Espectros RMN e IR de los complejos organometálicos, [IrCl(cod){Melm(CH ₂) ₃ OH}] y Ir(cod){Melm(CH ₂) ₃ SO ₃ }, y CNT-2	LXIII
7.2A.2.	Espectros XPS y EDX, imágenes TEM y análisis TGA de los materiales funcionalizados CNT-1, CNT-2, CNT-1-Ir y CNT-2-Ir	LXXI
7.2A.3.	Experimentos electrocatalíticos de oxidación de agua	LXXV
7.2A.4.	Caracterización EXAFS	LXXVIII

Anexo 2B

7.2B.1.	Análisis AFM de los óxidos de grafeno GO-1 y GO-2	LXIII
7.2B.2.	Espectros XPS de los materiales TRGO-1-500 y TRGO-2-500	LXIV
7.2B.3.	Imágenes HRTEM y análisis EDX de TRGO-2-500-Ir	LXIV
7.2B.4.	Caracterización electroquímica	LXV
7.2.	Referencias	LXVII

7.1. Anexo 1.

Capítulo 1.- Hidrosililación de alquinos catalizada por compuestos de Rh(I)/Rh(III)-NHC moleculares y soportados en materiales de óxido de grafeno.

1. Hidrosililación de 1-octino con HSiMe₂Ph catalizada por CNT-1-Rh (compuesto de Rh(I)-NHC soportado en nanotubos de carbono por un enlace éster).

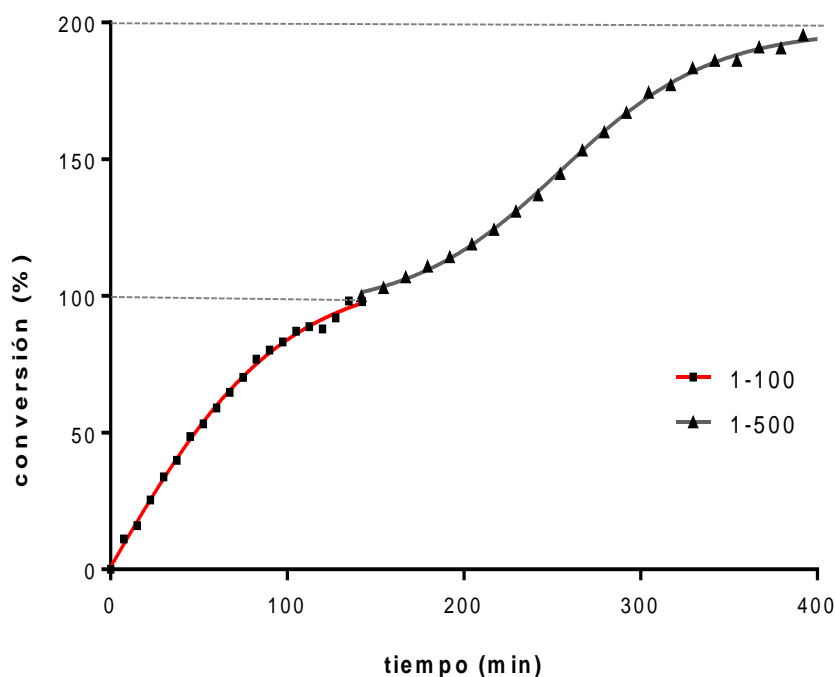


Figura A1.1. Perfil de la reacción de hidrosililación de 1-octino utilizando las relaciones HSiPh₂Me/1-octino/CNT-1-Rh: (110/100/1, 500/500/1) obtenido por medidas de ¹H NMR (CDCl₃, 60 °C).

Tabla A1.1. Hidrosililación de 1-octino con HSiPh₂Me catalizada por CNT-1-Rh.^{a y b}

Entrada	Catalizador	Observación	Tiempo (h)	Conv. (%)	% β-Z	% β-E	% α	alqueno
1	CNT-1-Rh	30 °C	24	98	92	6	2	0
2	CNT-1-Rh	Nuevo	2.5	97	87	9	4	0
3	CNT-1-Rh	Reciclado 1	2.5	54	79	13	8	0
4	CNT-1-Rh	Reciclado 2	2.5	22	74	13	13	0
5	CNT-1-Rh	Adición 1	2.5	96	88	7	5	0
6	CNT-1-Rh	Adición 2	2.5	94	87	8	5	0
7	CNT-1-Rh	Adición 3	2.5	80	78	11	10	<1
8	CNT-1-Rh	Adición 4	2.5	75	78	12	7	2
9	CNT-1-Rh	Adición 5	2.5	99	75	12	8	0

^a Conversiones y selectividades (%) calculadas por ¹H RMN usando anisol como patrón interno. ^b Los experimentos se realizaron en CDCl₃ a 60 °C utilizando una relación HSiR₃/alquino/catalizador de 100/100/1.

2. Espectroscopia Raman.

Los espectros Raman se realizaron en una microonda confocal Raman Renishaw 2000 (Rhenishaw Instruments, Inglaterra) utilizando un láser de argón de 514.5 nm. Los espectros se registraron desde 750 a 3500 cm^{-1} .

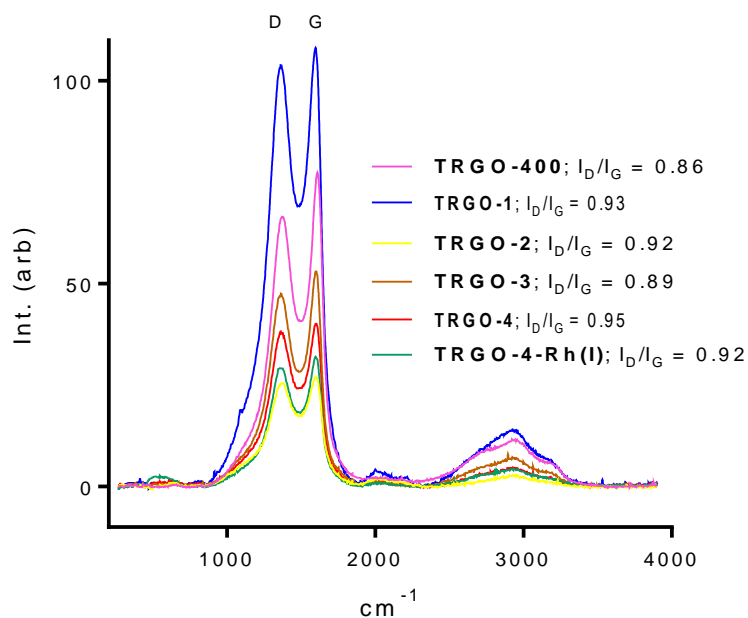


Figura A1.2 Espectros Raman de TRGO-400 (trazo rosa), TRGO-400- N_3 (trazo azul, TRGO-1), TRGO-2 = TRGO-400-Triazol (trazo amarillo, TRGO-2), TRGO-3 = TRGO-400-Triazolio (trazo marrón, TRGO-3), TRGO-4 = TRGO-400-Triazolio-TMS (trazo rojo, TRGO-4) y TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I) (trazo verde, TRGO-4-Rh(I)).

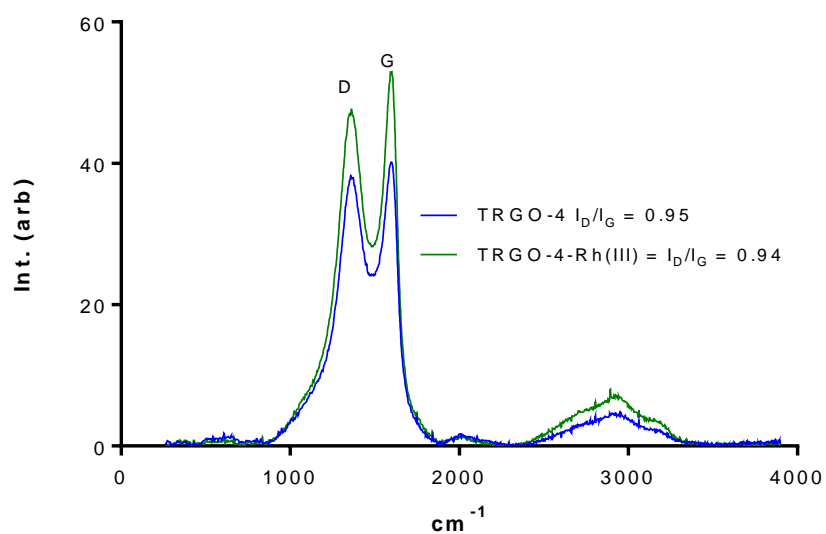


Figura A1.3. Espectros Raman de TRGO-400-Triazolio-TMS (trazo azul, TRGO-4) y TRGO-400-Triaz -Rh(III) (trazo verde, TRGO-4-Rh(III)).

3. Análisis termogravimétricos (TGA).

Los espectros TGA se realizaron en un analizador TA SDT 2960. El procedimiento fue el siguiente: se calentaron 3 mg de muestra en la termobalanza hasta 1000 °C a $10\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ utilizando un flujo de nitrógeno: aire (1:1) de $200\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

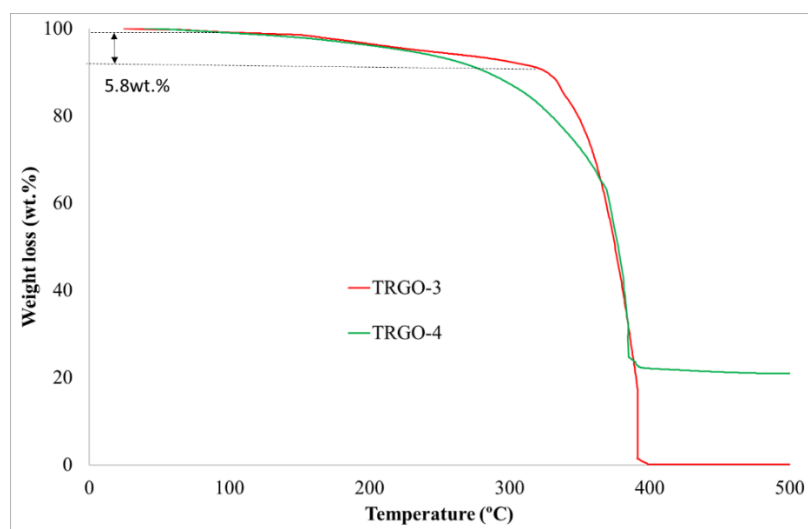


Figura A1.4. Curvas TGAs de los materiales **TRGO-400-Triazolio** (trazo rojo, **TRGO-3**) y **TRGO-400-Triazolio-TMS** (trazo verde, **TRGO-4**).

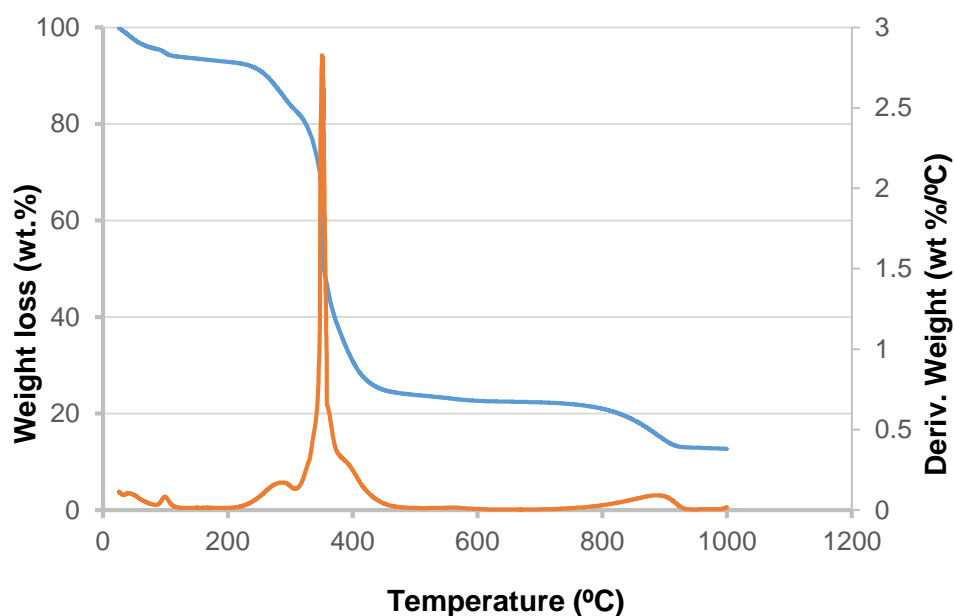


Figura A1.5. Curva TGA del catalizador híbrido **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**.

4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

4.1. Espectros XPS de alta resolución de los materiales grafénicos funcionalizados.

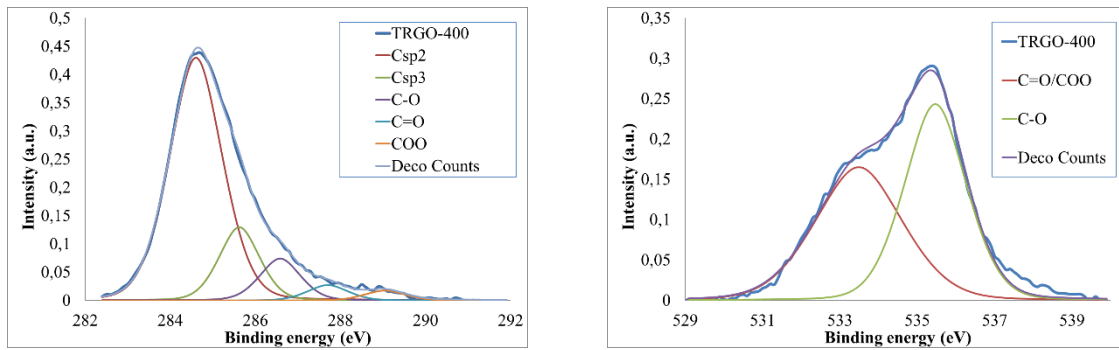


Figura A1.6. Deconvolución de los espectros XPS C1s y O1s del material TRGO-400.

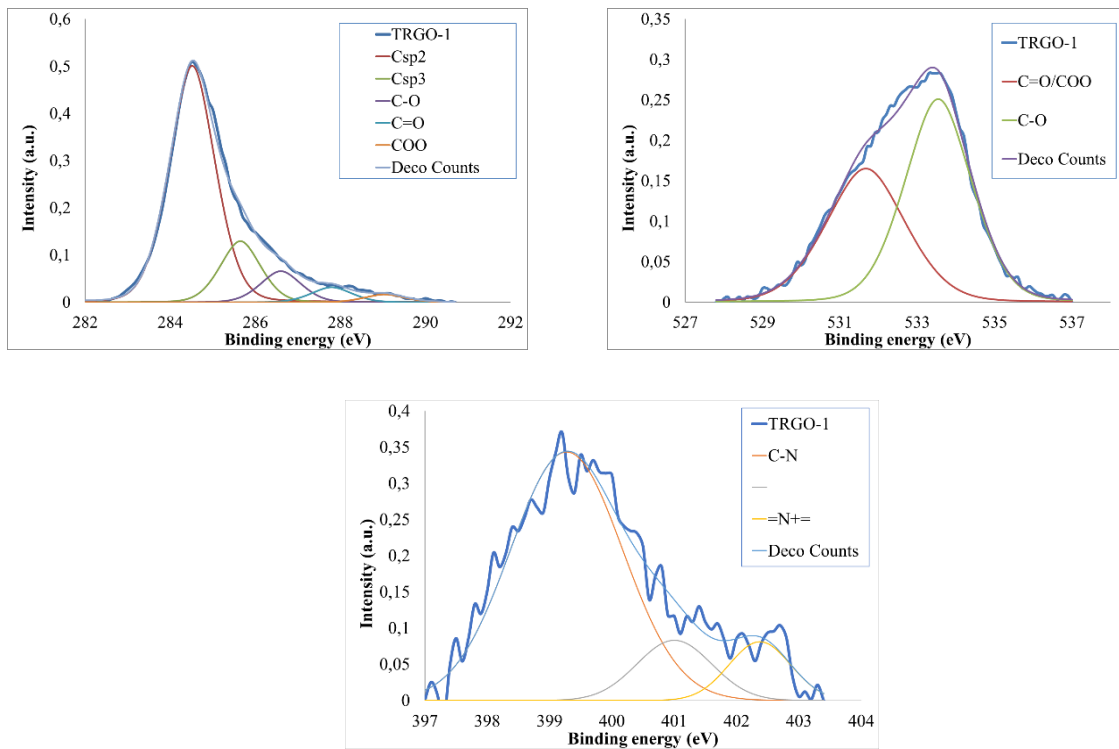


Figura A1.7. Deconvolución de los espectros XPS C1s, O1s y N1s del material TRGO-400-N₃ (TRGO-1).

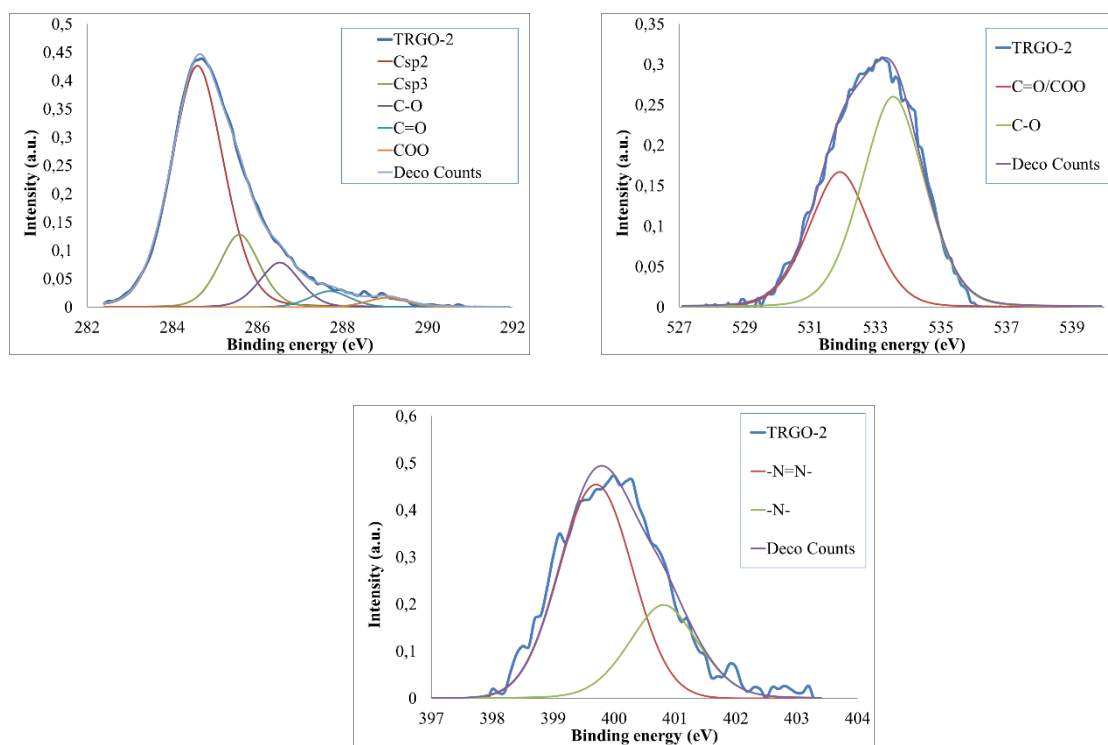


Figura A1.8. Deconvolución de los espectros XPS C1s, O1s y N1s del material TRGO-400-Triazol (TRGO-2).

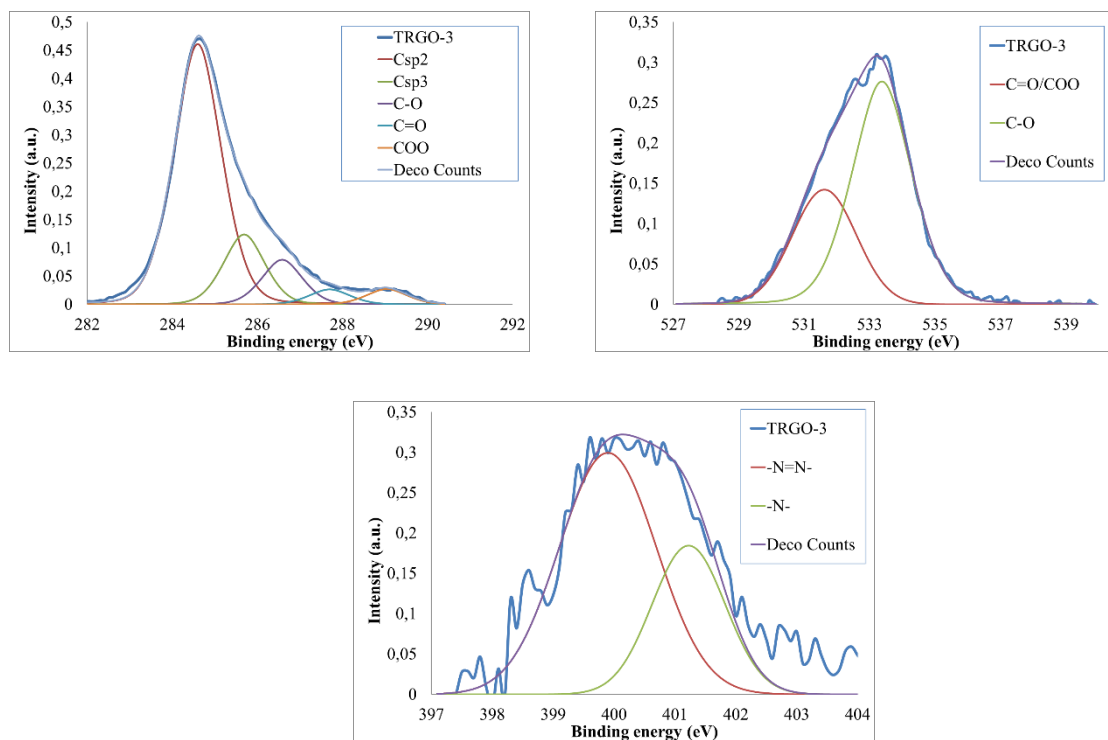


Figura A1.9. Deconvolución de los espectros XPS C1s, O1s y N1s del material TRGO-400-Triazolío (TRGO-3).

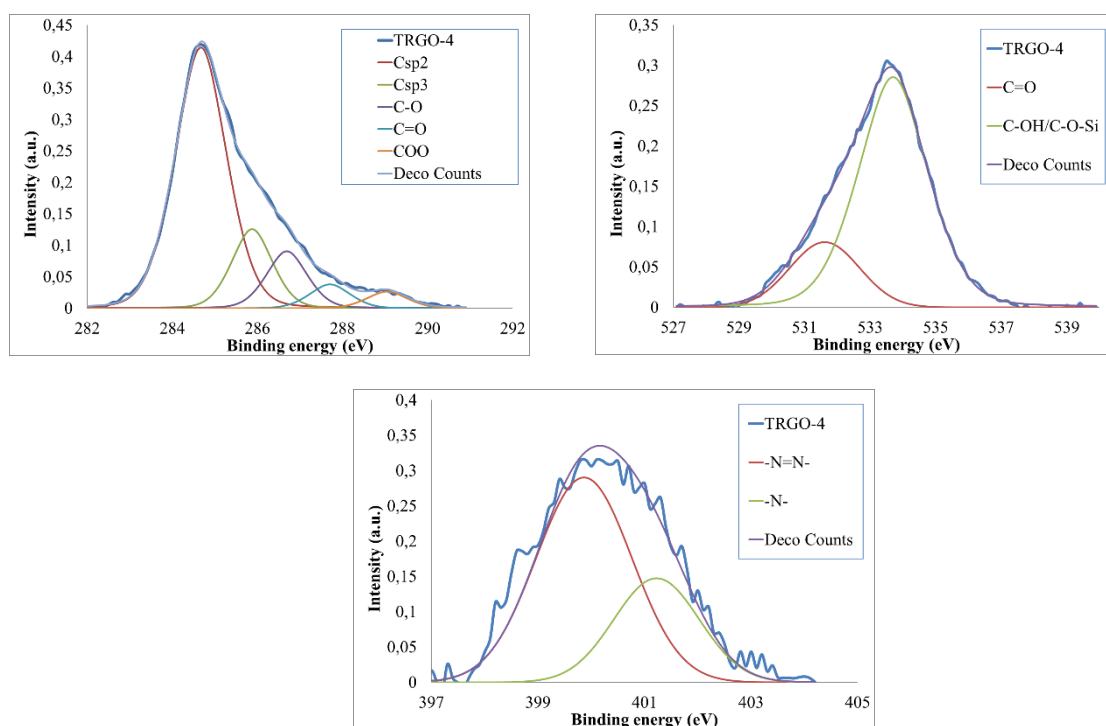


Figura A1.10. Deconvolución de los espectros XPS C1s, O1s y N1s del material **TRGO-400-Triazolio-TMS (TRGO-4)**.

4.2. Espectros XPS de alta resolución de los complejos soportados de rodio(I) y rodio(III).

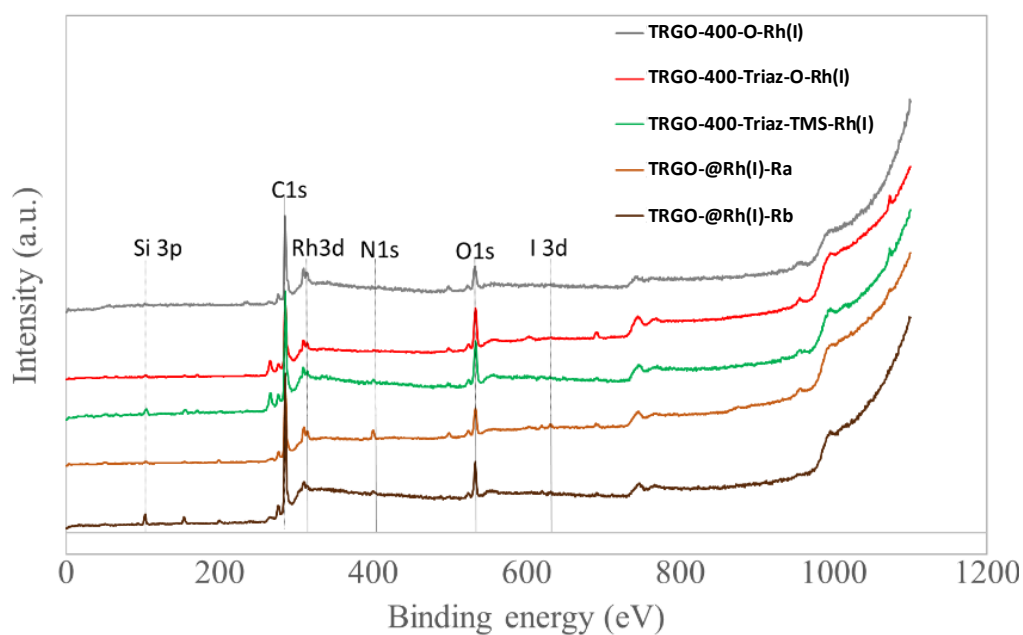


Figura A1.11. Espectros XPS generales de: **TRGO-400-O-Rh(I)**, **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)**, **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)**, **TRGO@Rh(I)-Ra** y **TRGO@Rh(I)-Rb**.

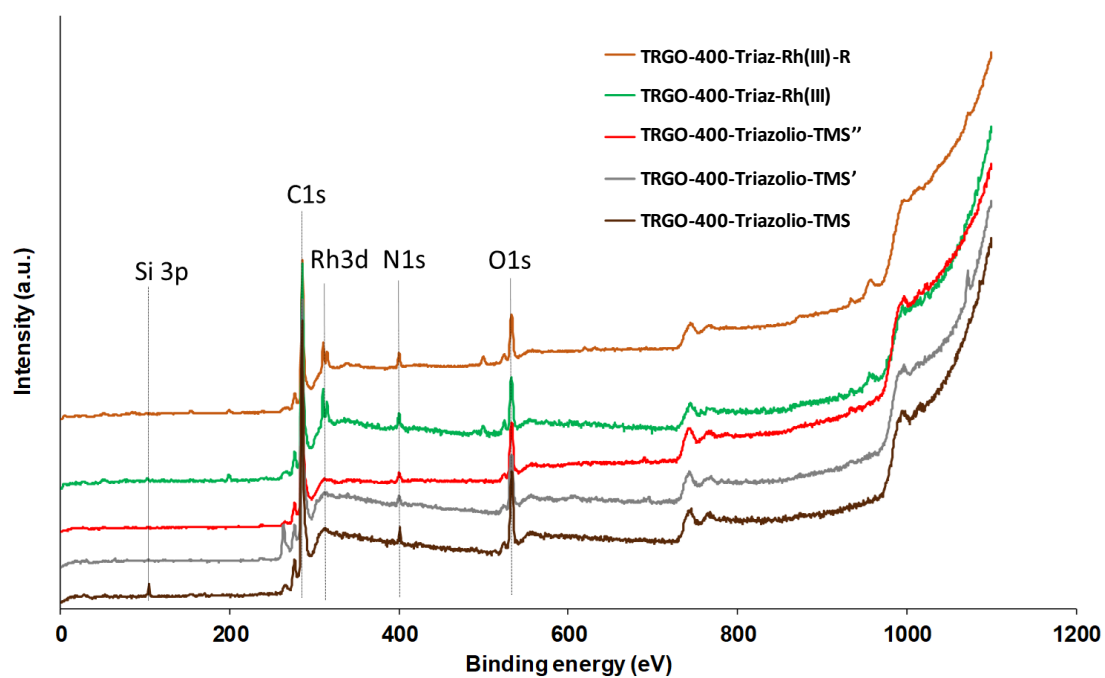


Figura A1.12. Espectros XPS generales de: TRGO-400-Triazolio-TMS, TRGO-400-Triazolio-TMS', TRGO-400-Triazolio-TMS'', TRGO-400-Triaz-Rh(III) y TRGO-400-Triaz-Rh(III)-R.

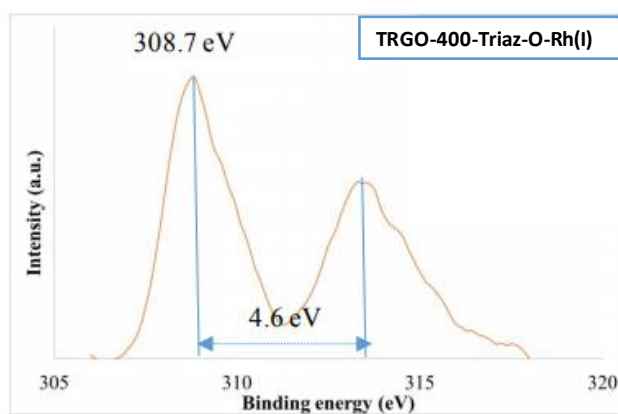


Figura A1.13. Espectro XPS Rh3d del catalizador híbrido TRGO-400-Triaz-O-Rh(I).

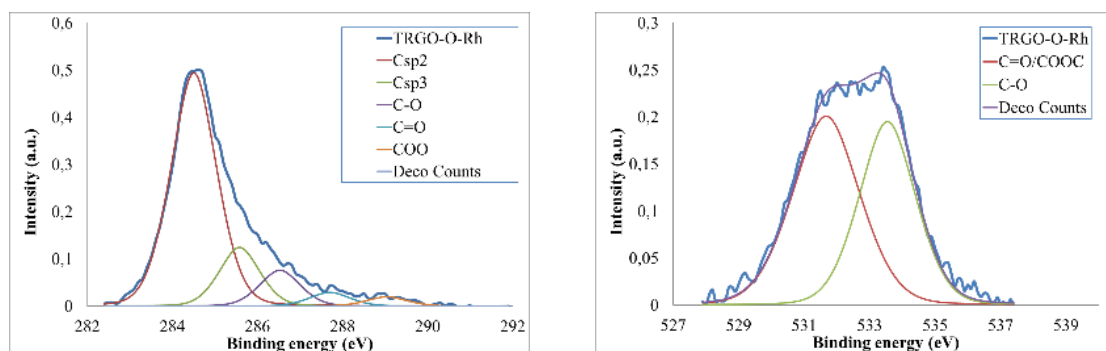


Figura A1.14. Deconvolución de los espectros XPS C1s y O1s del blanco TRGO-400-O-Rh-(I) (TRGO-O-Rh).

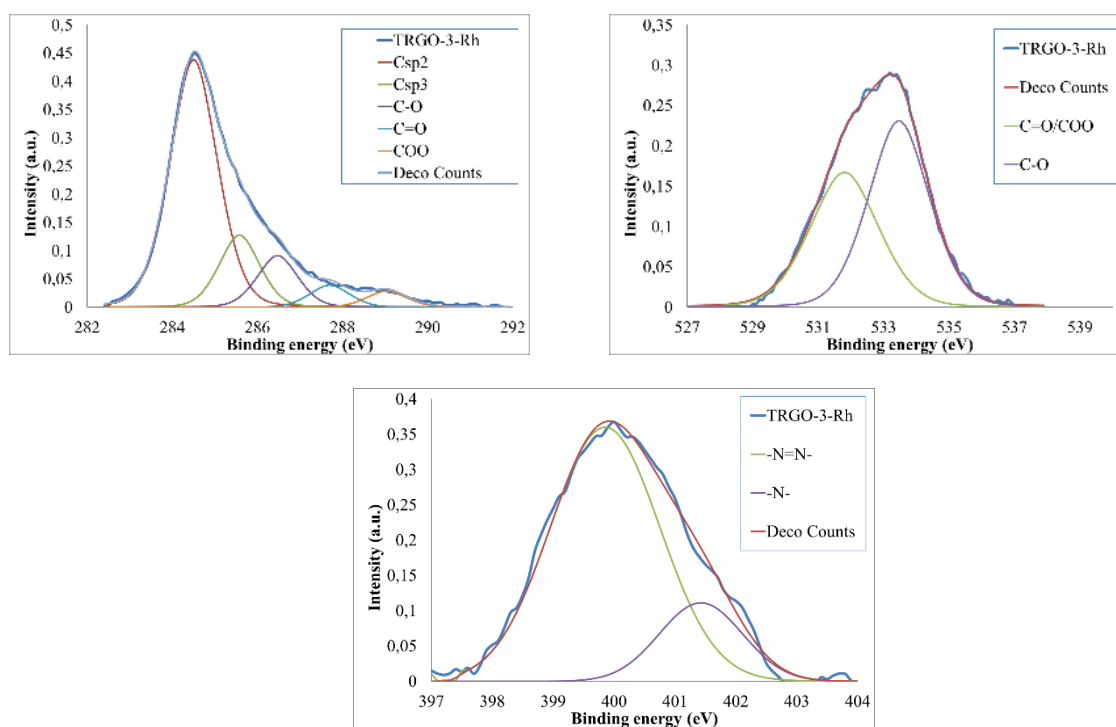


Figura A1.15. Deconvolución de los espectros XPS C1s, O1s y N1s del material híbrido TRGO-400-Triaz-O-Rh(I) (TRGO-3-Rh).

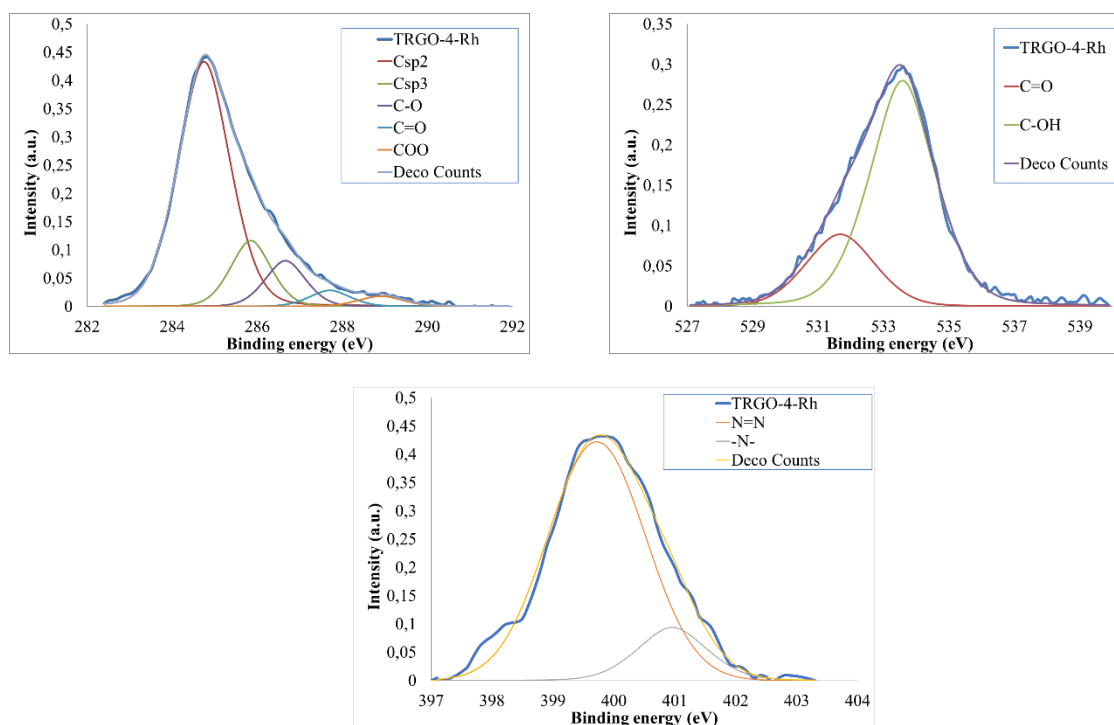


Figura A1.16. Deconvolución de los espectros XPS C1s, O1s y N1s del material híbrido **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I) (TRGO-4-Rh)**.

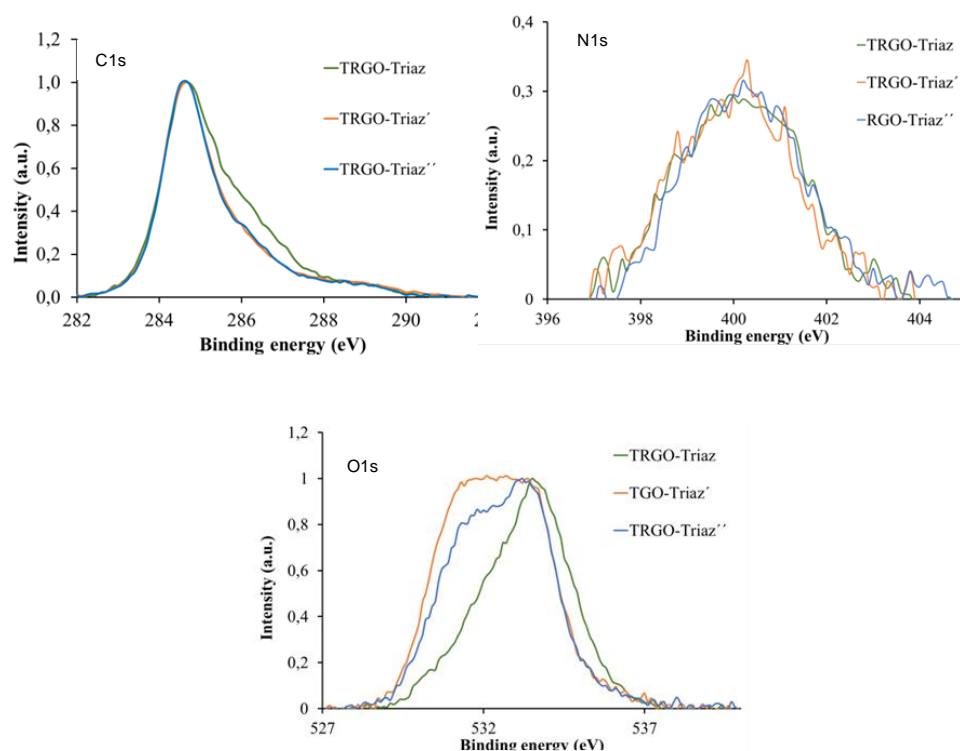


Figura A1.17. Deconvolución de los espectros XPS C1s, O1s y N1s de los materiales **TRGO-400-Triazolio-TMS (TRGO-Triaz)**, **TRGO-400-Triazolio-TMS' (TRGO-Triaz')**, material protegido con el grupo trimetilsililo tratado con NaOt-Bu, y **TRGO-400-Triazolio-TMS'' (TRGO-Triaz'')**, material protegido con el grupo trimetilsililo tratado con *t*-BuOH.

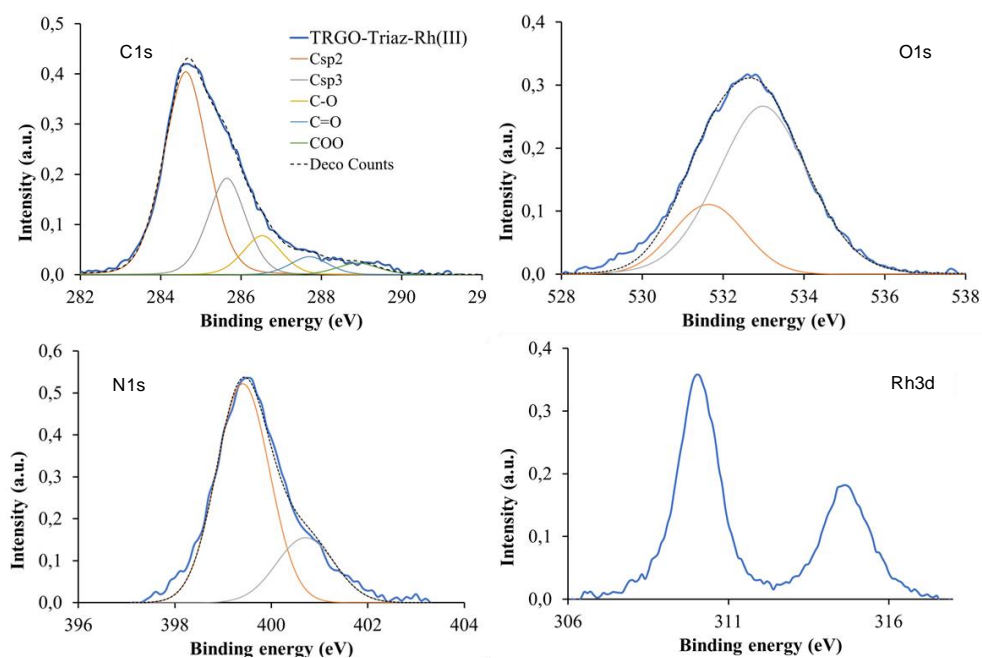


Figura A1.18. Deconvolución de los espectros XPS C1s, O1s, N1s y espectro XPS Rh3d del material **TRGO-400-Triaz-Rh(III)** (TRGO-Triaz-Rh(III)).

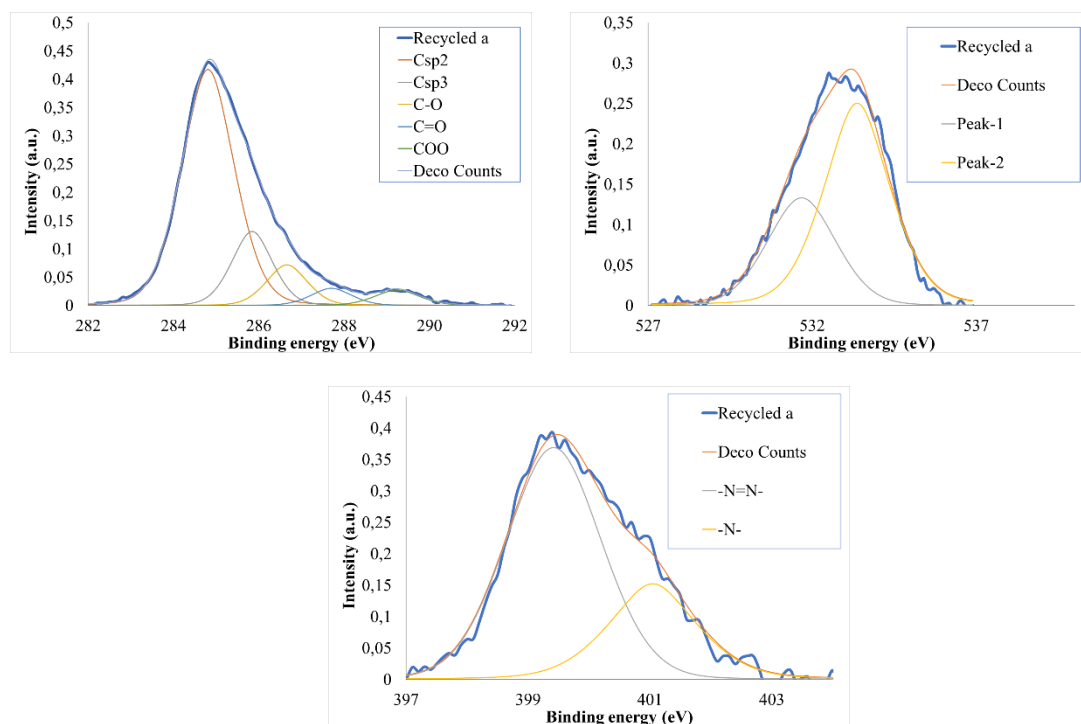


Figura A1.19. Deconvolución de los espectros XPS C1s, O1s y N1s del material reciclado **TRGO@Rh(I)-Ra** purificado con: Reciclado de la hidrosililación de 1-octino con HSiEt₃ catalizada por **TRGO-400-TMS-Triaz-Rh(I)**.

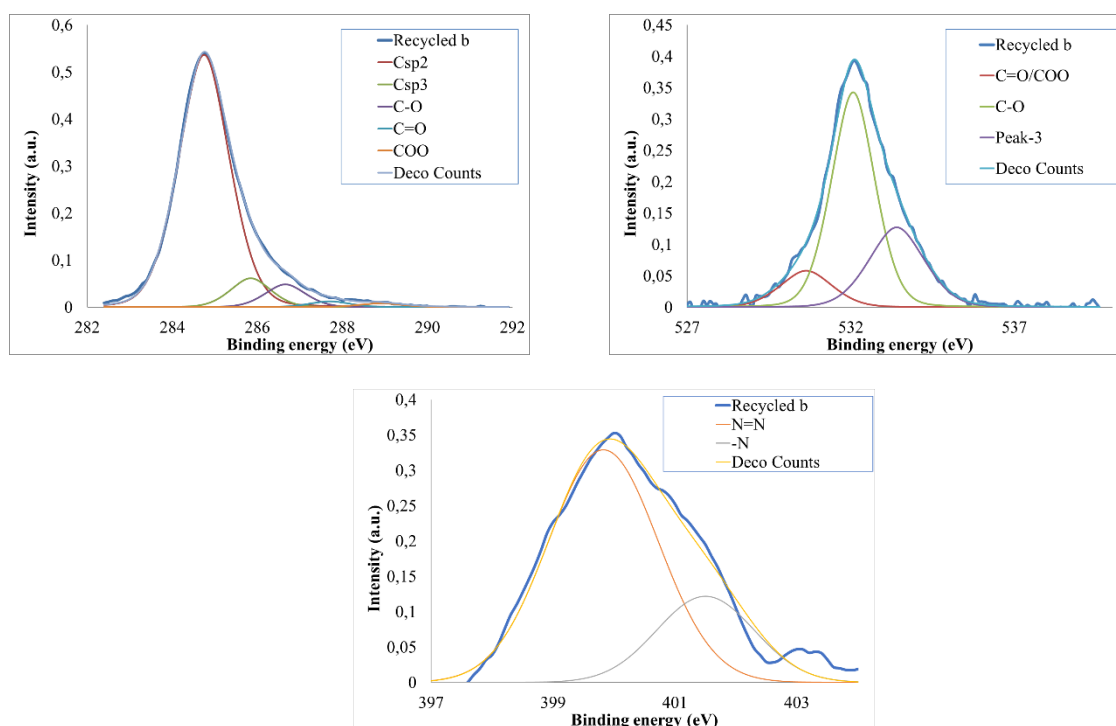


Figura. A1.20. Deconvolución de los espectros XPS C1s, O1s, N1s y Rh3d del material **TRGO@Rh(I)-Rb**. Reciclado de la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh₂ catalizada por **TRGO-400-TMS-Triaz-Rh(I)**.

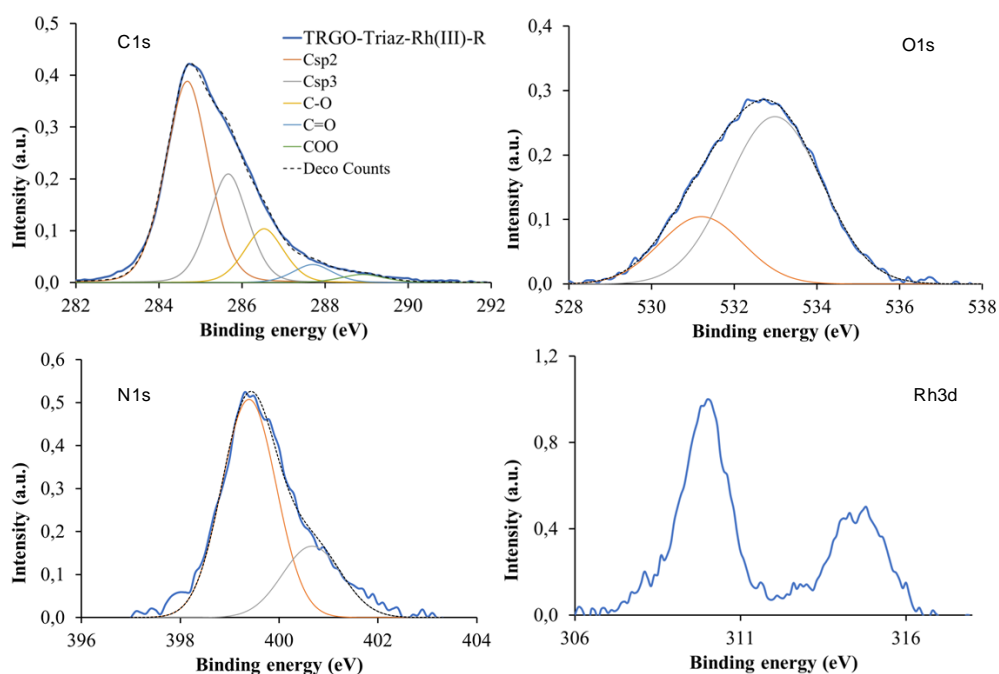


Figura. A1.21. Deconvolución de los espectros XPS C1s, O1s, N1s y Rh3d del material **TRGO@Rh(III)-Rc**. Reciclado de la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh₂ catalizada por **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**.

5. Imágenes HRTEM y espectros STEM y EDX.

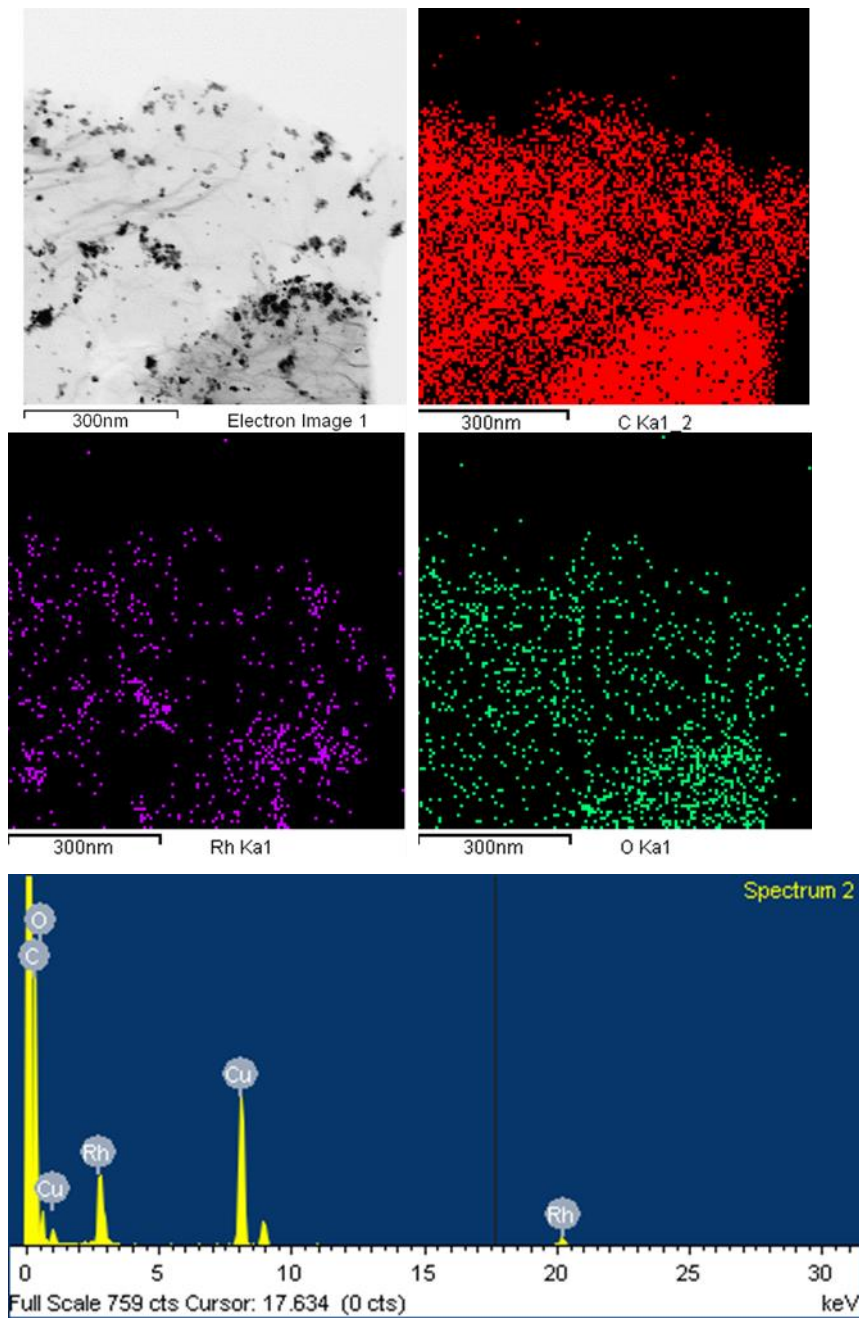


Figura A1.22. Imagen STEM-BF, espectro de cuantificación y mapas de alta resolución obtenidos mediante EDX del material **TRGO-400-O-Rh(I)**: carbono (puntos rojos), nitrógeno (puntos amarillos), rodio (puntos violetas) y oxígeno (puntos verdes).

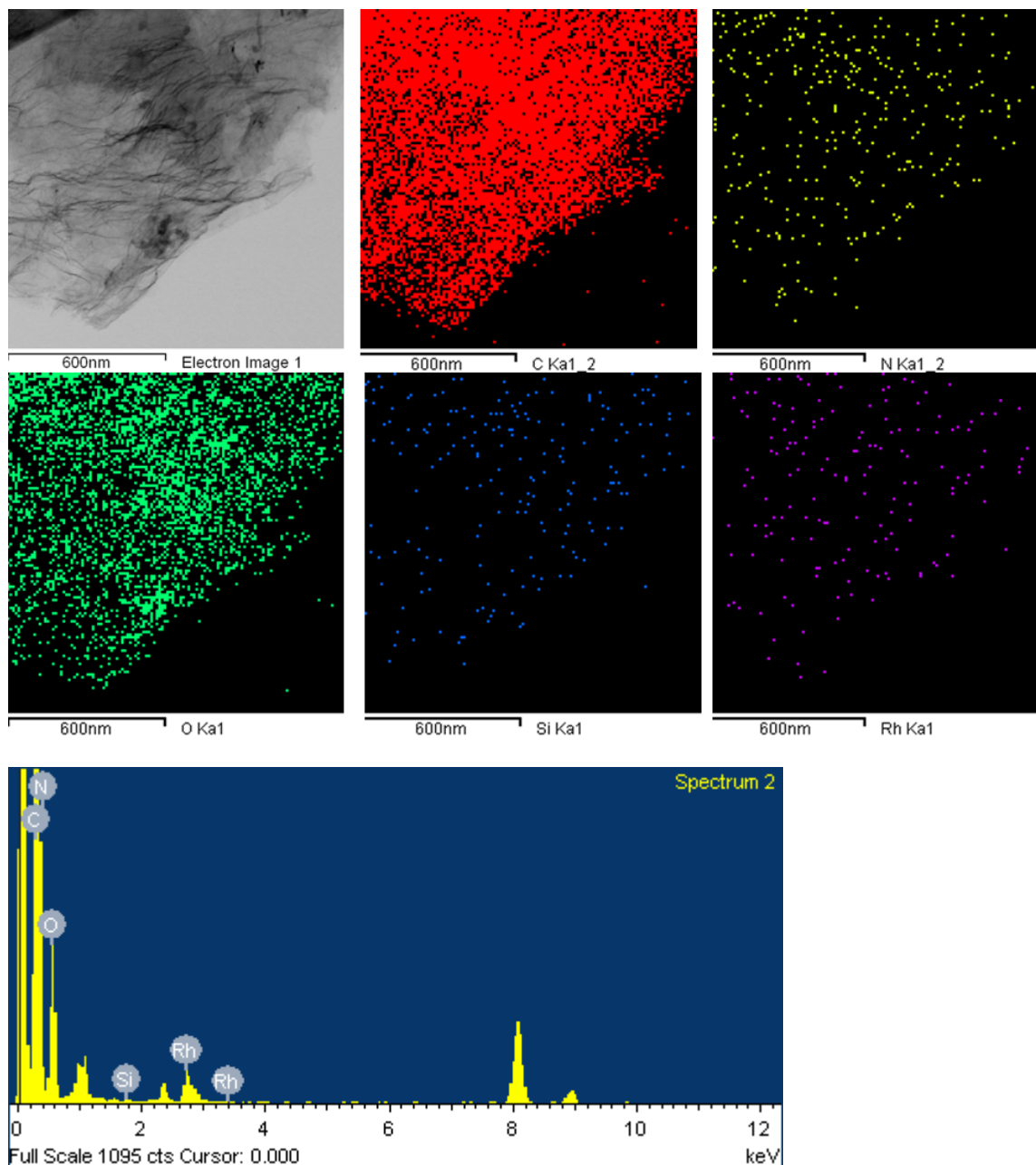


Figura A1.23. Imagen STEM-BF, espectro de cuantificación y mapas de alta resolución obtenidos mediante EDX del material **TRGO-400-Triaz-Rh(I)**: carbono (puntos rojos), nitrógeno (puntos amarillos), oxígeno (puntos verdes), silicio (puntos azules) y rodio (puntos violetas).

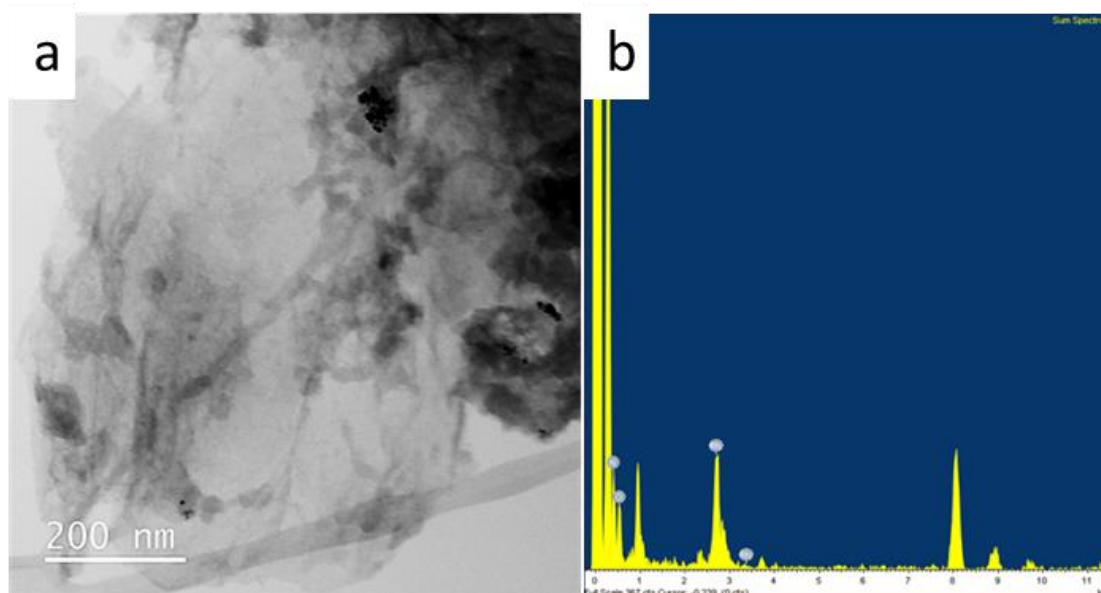


Figura A1.24. a) Imagen STEM, y b) espectro de cuantificación mediante EDX del material **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**.

Tabla A1.2. Microanálisis por cuantificación de los espectros EDX del catalizador híbrido **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**.

Elemento	Pico Área	Área Sigma	k factor	Abs Corrn.	Peso. %	Peso. % Sigma	Atómico %
C K	2610	204	0.716	1.000	64.64	2.55	82.57
N K	262	58	0.898	1.000	8.12	1.72	8.90
O K	299	39	0.535	1.000	5.52	0.76	5.30
Rh L	1262	118	0.498	1.000	21.71	1.98	3.24
Total					100.00		

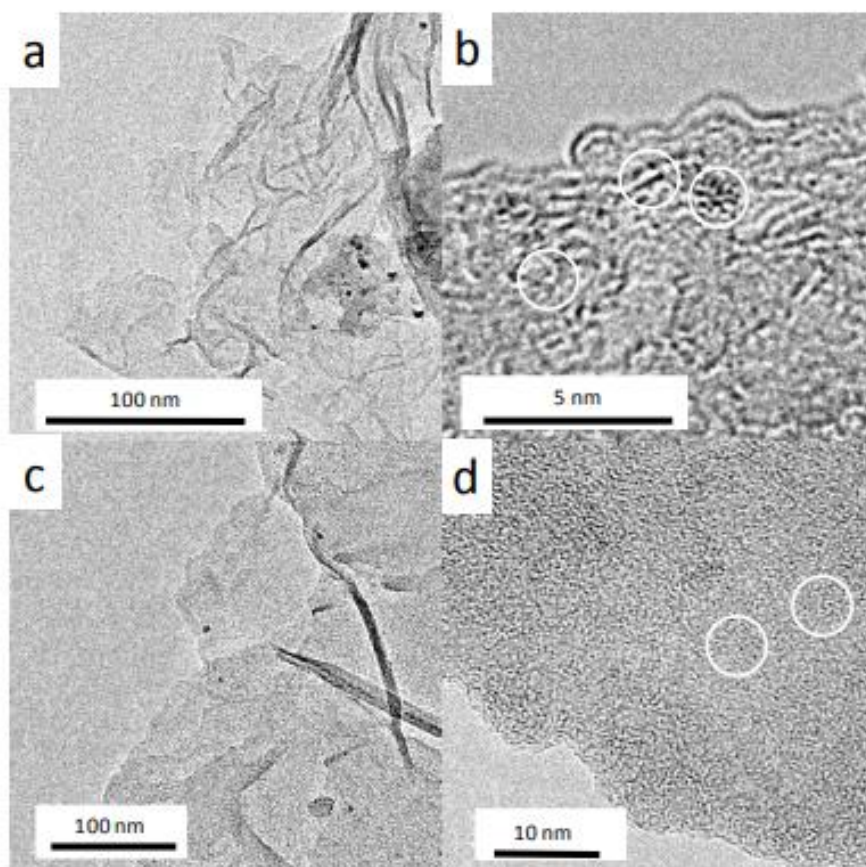


Figura A1.25. Imágenes HRTEM de los catalizadores híbridos de rodio(I) reciclados: a, b) **TRGO@Rh(I)-Ra** = Reciclado de la hidrosililación de 1-octino con HSiEt_3 catalizada por **TRGO-400-TMS-Triaz-Rh(I)**; c y d) **TRGO@Rh(I)-Rb** = Reciclado de la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh_2 catalizada por **TRGO-400-TMS-Triaz-Rh(I)**. Círculos blancos para las manchas de 0.2-0.6 nm.

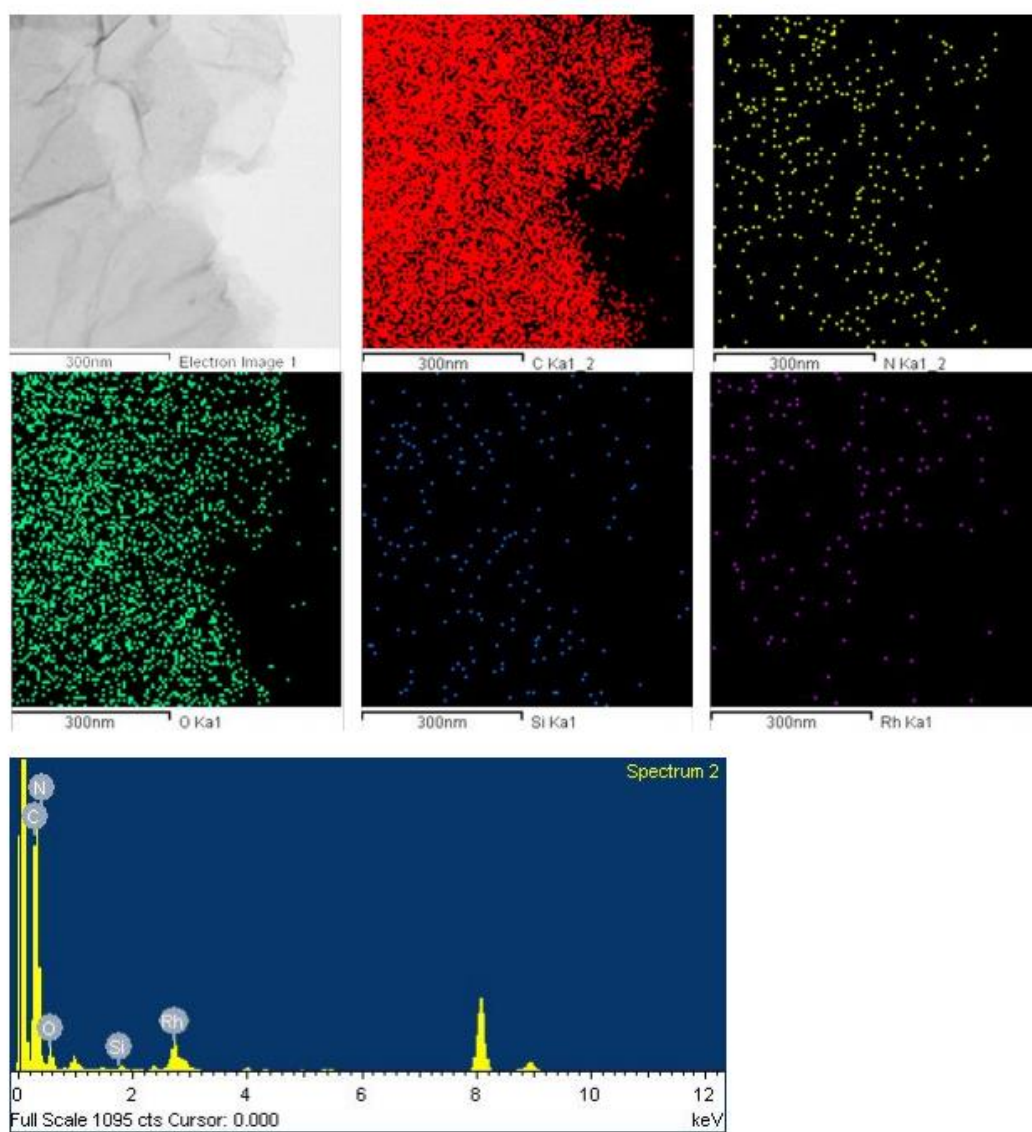


Figura A1.26. Imagen STEM-BF, espectro de cuantificación y mapas de alta resolución obtenidos mediante EDX del material reciclado **TRGO@Rh(I)-Ra**: carbono (puntos rojos), nitrógeno (puntos amarillos), oxígeno (puntos verdes), silicio (puntos azules) y rodio (puntos violetas). **TRGO@Rh(I)-Ra** = Reciclado de la hidrosililación de 1-octino con HSiEt₃ catalizada por **TRGO-400-TMS-Triaz-Rh(I)**.

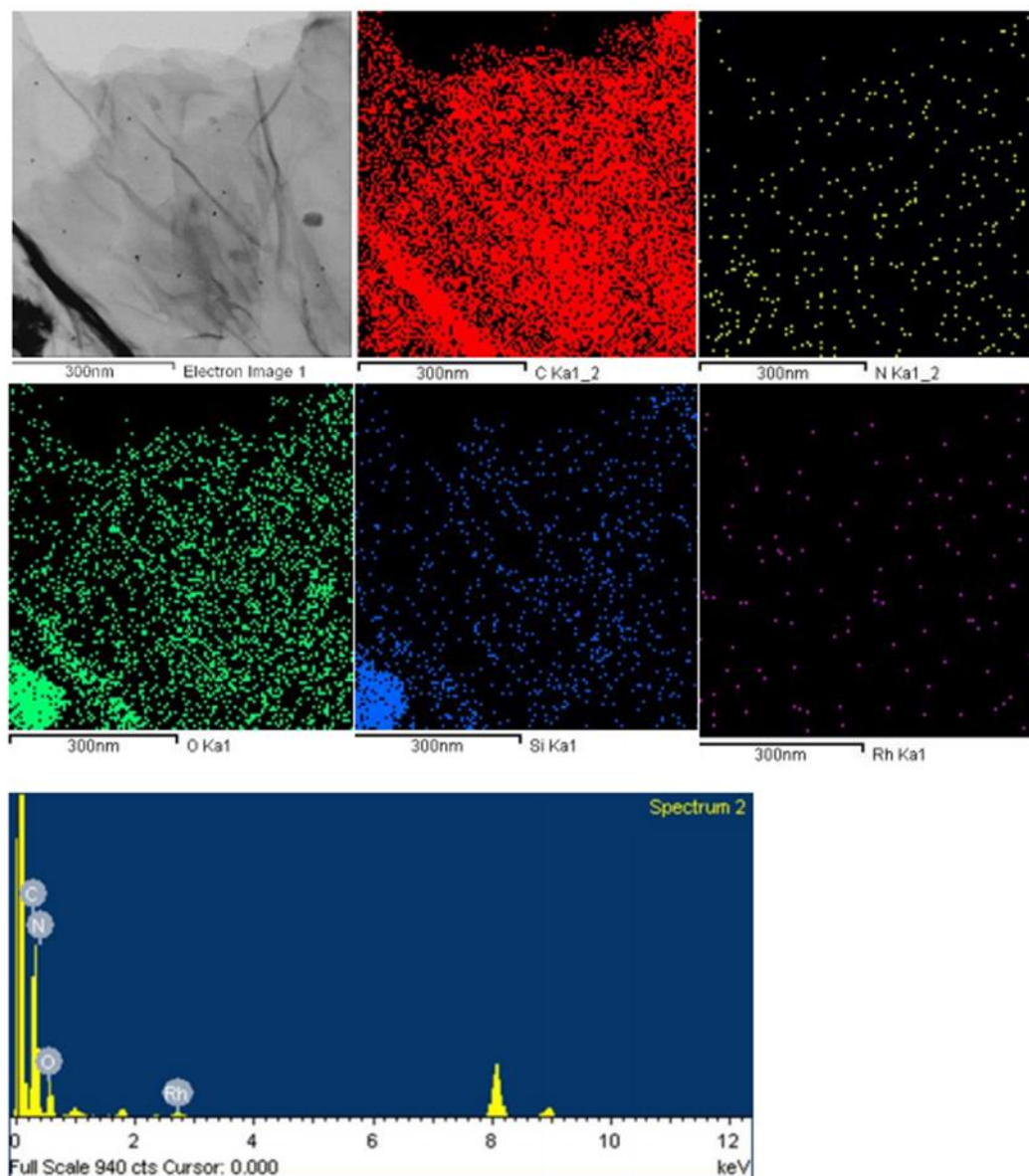


Figura A1.27. Imagen STEM-BF, espectro de cuantificación y mapas de alta resolución obtenidos mediante EDX del material reciclado **TRGO@Rh(I)-Rb**: carbono (puntos rojos), nitrógeno (puntos amarillos), oxígeno (puntos verdes), silicio (puntos azules) y rodio (puntos violetas). **TRGO@Rh(I)-Rb** = Reciclado de la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh₂ catalizada por **TRGO-400-TMS-Triaz-Rh(I)**.

6. Análisis XAS de los complejos soportados.

6.1. Análisis XAS de los complejos de rodio(I) soportados en TRGO-400.

La Figura A1.28.a muestra los espectros XAS normalizados en el umbral K del para los tres catalizadores **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)**, **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** y **[Rh(cod)(Triaz)]**. Se observan diferencias significativas entre los tres espectros incluyendo en el primer pico (o línea blanca) y algunas resonancias a más alta energía del umbral de absorción. En la Figura A1.28.b se compara la región del umbral de los espectros de los tres catalizadores con dos referencias: lámina de Rh (Rh^0) y Rh_2O_3 (Rh^{3+}). La posición del umbral de los tres catalizadores es similar y las energías intermedias a la de las dos referencias está de acuerdo con el estado de oxidación Rh(I).

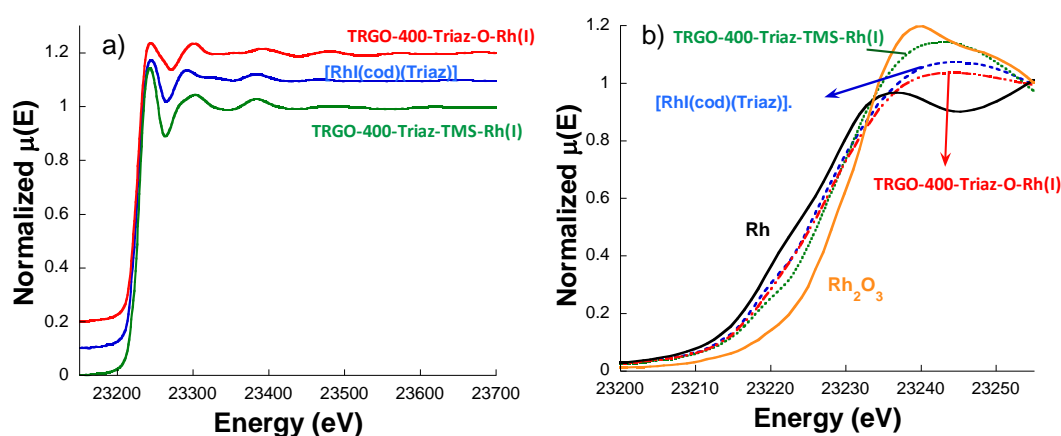


Figura A1.28. a) Espectros XAS en el umbral K del Rh medidos a temperatura ambiente para los catalizadores **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)**, **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** y **[Rh(cod)(Triaz)]**. El salto de los espectros se normalizó a 1 a una energía de 100 eV más alta que el umbral y se han desplazado verticalmente para compararlos. b) Detalle de la región del umbral a efectos de comparación entre los catalizadores y dos compuestos de referencia, Rh y Rh_2O_3 .

La Figura A1.29.a. compara las señales EXAFS de los tres catalizadores pesados en k^2 . Las tres muestras exhiben una combinación diferente de oscilaciones que indican diferencias en los entornos locales alrededor de los átomos de Rh. Los módulos calculados de las transformadas de Fourier de las señales EXAFS extraídas entre 2.9 y 15 \AA^{-1} se representan en la Figura A1.29.b. **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** muestra el primer pico más intenso de los tres compuestos indicativo de una mayor coordinación a distancias interatómicas bajas o un menor desorden estructural. Las otras dos muestras exhiben un segundo pico intenso más allá de 2 \AA lo que está de acuerdo con un enlace Rh-I (inexistente en **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)**). Los dos picos están bien separados en el catalizador homogéneo, pero no en **TRGO-400-Triaz-Rh(I)** que presenta una superposición significativa.

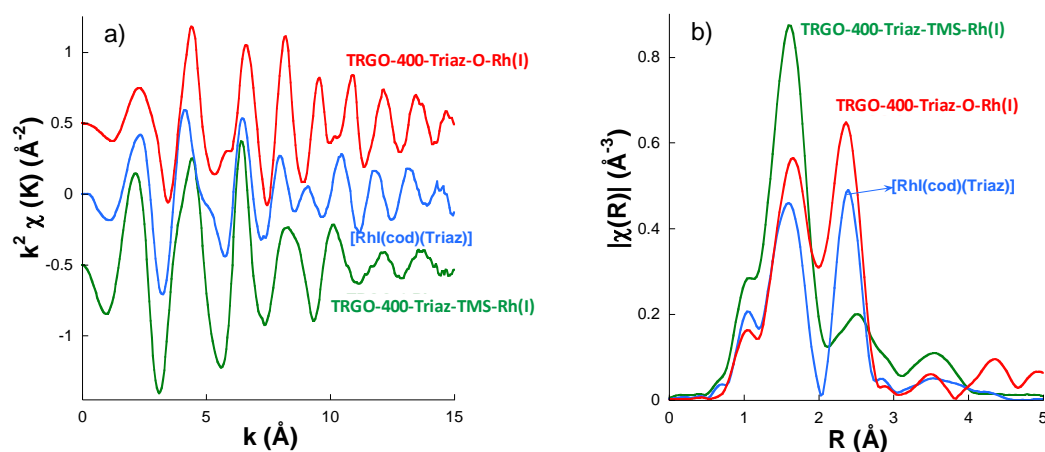


Figura A1.29. a) Espectros EXAFS pesados en k^2 para los catalizadores híbridos **TRGO-400-Triaz-Rh(I)** y **TRGO-400-Triaz-Rh(I)**, junto con el catalizador homogéneo **[Rh(cod)(Triaz)]**. Los datos se desplazan en la escala vertical a efectos de comparación. b) Módulos de las transformadas de Fourier (FT) de las señales EXAFS extraídas entre 2.9 y 15 \AA^{-1} utilizando una ventana seno.

Los espectros EXAFS se analizaron tomando como punto de partida los datos estructurales de **[Rh(cod)(Triaz)]**. Estos datos se ajustan perfectamente al espectro EXAFS del catalizador homogéneo, mientras que para ajustar los espectros de **TRGO-400-Triazolio-Rh(I)** y **TRGO-400-Triaz-Rh(I)** se deben realizar diferentes cambios. En esta última muestra basta con sustituir un yodo por un oxígeno (a menor distancia) en la primera capa de coordinación del rodio. Esto explica los cambios de intensidad en los picos de FT (aumento del primer pico y fuerte disminución del segundo) con respecto a las otras muestras. En el caso de **TRGO-400-Triazolio-Rh(I)**, el ligando triazolilideno parece no estar coordinado al átomo de Rh ya que el primer análisis (Figura A1.30, trazo rojo) que incluye I, O y ligando cod no pudo explicar la superposición parcial de los dos picos en las curvas FT. Finalmente, la adición de una segunda ruta Rh-O, de un grupo -OH de la pared del material, originó un ajuste satisfactorio a los datos experimentales (Figura A1.30, trazo azul). En este ajuste hemos refinado 8 parámetros independientes. Un potencial interno promedio, $\Delta E_0 = 3.0$ (20) eV, un enlace Rh-O, $d_1 = 2.037$ (14) \AA , cuatro enlaces Rh-C con la diolefina cod con la restricción de tener el mismo valor, $d_2 = 2.164$ (14) \AA , una distancia Rh-I, $d_3 = 2.642$ (9) \AA y la distancia Rh-O larga anteriormente mencionada, $d_4 = 2.514$ (27) \AA . Además, también se refinaron tres parámetros de Debye-Waller, σ^2 . Un promedio de $\sigma^2_1 = 0.0060$ (7) \AA^2 para las rutas Rh-O y Rh-C, $\sigma^2_2 = 0.0028$ (6) \AA^2 para la ruta Rh-I y $\sigma^2_3 = 0.0025$ (14) \AA^2 para la ruta Rh-O larga. Los números entre paréntesis son las desviaciones estándar de los últimos dígitos significativos. El factor de fiabilidad de los ajustes fue $R_f = 0.01$. La comparación de ambos ajustes puede verse en la Figura A1.30.

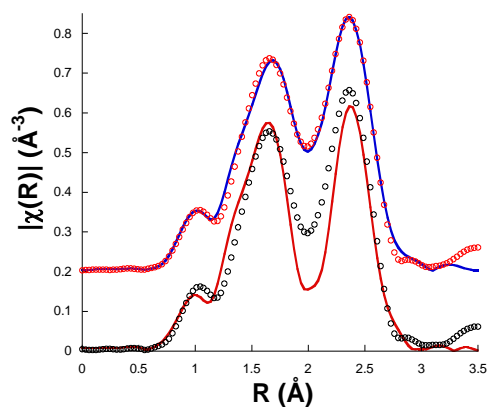


Figura A1.30. Módulo FT de la señal EXAFS de **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)** (círculos) y mejor ajuste (líneas) con la inclusión de un camino Rh-O (curvas superiores) y sin esta contribución (curvas inferiores).

Finalmente, los mejores ajustes para los módulos de la FT y para las partes reales de las anti-transformadas correspondientes a las primeras capas de coordinación obtenidas en el rango comprendido entre 1.1 y 3 Å para las tres muestras se pueden comparar en la Figura A1.31. Los datos estructurales obtenidos de estos ajustes para las contribuciones más importantes se resumen en la Tabla A1.3.

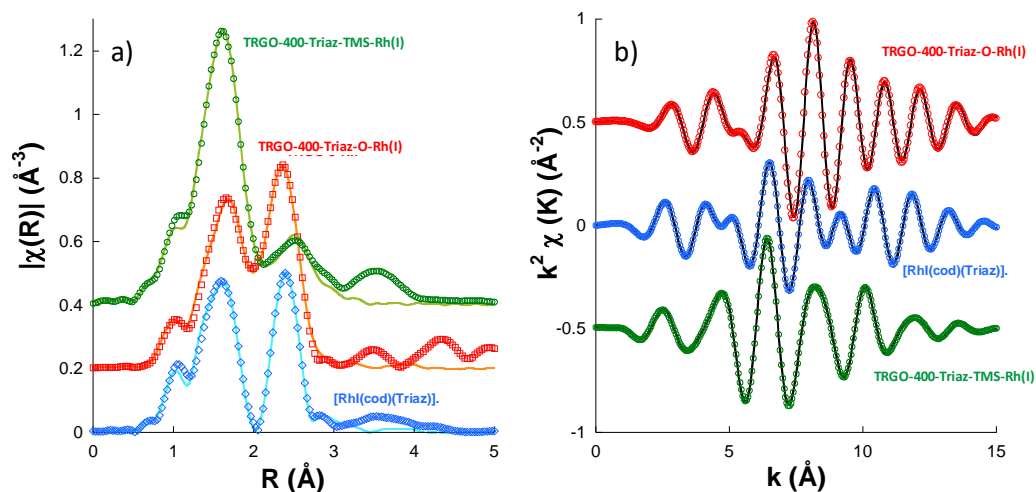


Figura A1.31. a) Módulos de las FT (símbolos) para $k^2\chi(k)$ extraídos entre 2.9 y 15 Å⁻¹ y mejores ajustes (líneas) en el rango comprendido entre 1.1 y 3 Å para **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)**, **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)** y **[Rh](cod)(Triaz)**. b) Parte real de las anti-transformadas de las FT de la figura anterior extraídas entre 1.1 y 3 Å (círculos) y mejores ajustes (líneas). En todas las extracciones se empleó una ventana tipo seno.

Tabla A1.3. Potencial interno promedio, distancias interatómicas y factores Debye-Waller, DW, (σ^2) obtenidos de los mejores ajustes. El factor residual (R_F) explica el desajuste entre los datos reales y los cálculos teóricos. Los números entre paréntesis son los errores estimados en los últimos dígitos significativos. Se refinó un único potencial interno para todos los caminos. ^a Longitudes de enlace y factores Debye-Waller limitados a tener el mismo valor. ^b Las distancias Rh-O en **TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)** y Rh-C en **[RhI(cod)(Triaz)]**, y sus σ^2 restringidas a tener el mismo valor. El factor de atenuación se fijó a 1 de acuerdo con los datos obtenidos de las referencias.

	TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)	TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)	[RhI(cod)(Triaz)]
<i>Potencial interno:</i>			
ΔE_0 (eV)	-0.6 (14)	3.0 (20)	1.7 (10)
<i>Distancias y DW:</i>			
^a Rh-C ₁ (Å)	2.032(3)	-	2.092(7)
σ^2 (Å ²)	0.0007(5)	-	0.0043(6)
^b Rh-O (Å)	2.032(3)	2.037(14)	-
σ^2 (Å ²)	0.0007(5)	0.0060(7)	-
^b Rh-C _{cod} (Å)	4x2.151(20)	4x2.164(14)	2x2.098(7) 2x2.192(7)
σ^2 (Å ²)	0.0016(11)	0.0060(7)	0.0043(6)
Rh-O (Å)	-	2.514(27)	-
σ^2 (Å ²)	-	0.0025(14)	-
Rh-I	-	2.642(9)	2.706(6)
σ^2 (Å ²)	-	0.0028(6)	0.0041(5)
<i>Factor de fiabilidad:</i> R_F	0.005	0.010	0.009

6.2. Análisis EXAFS de los complejos de rodio(III) soportados en TRGO-400.

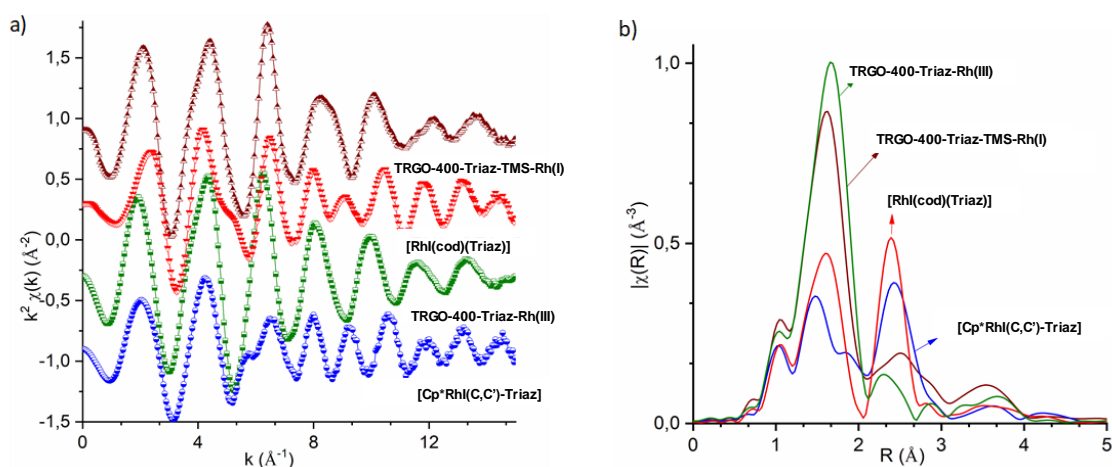


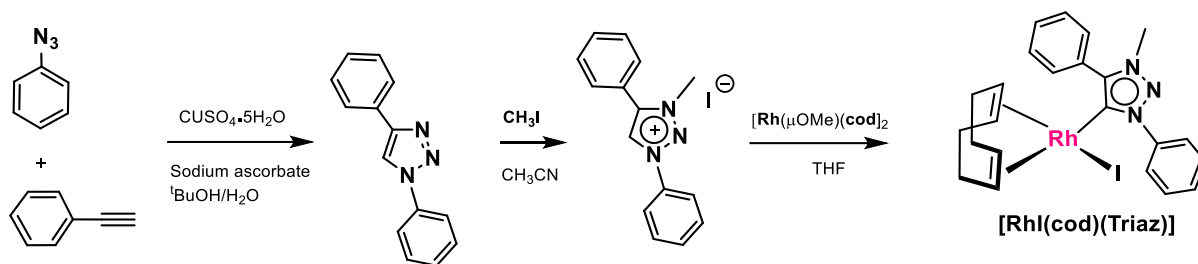
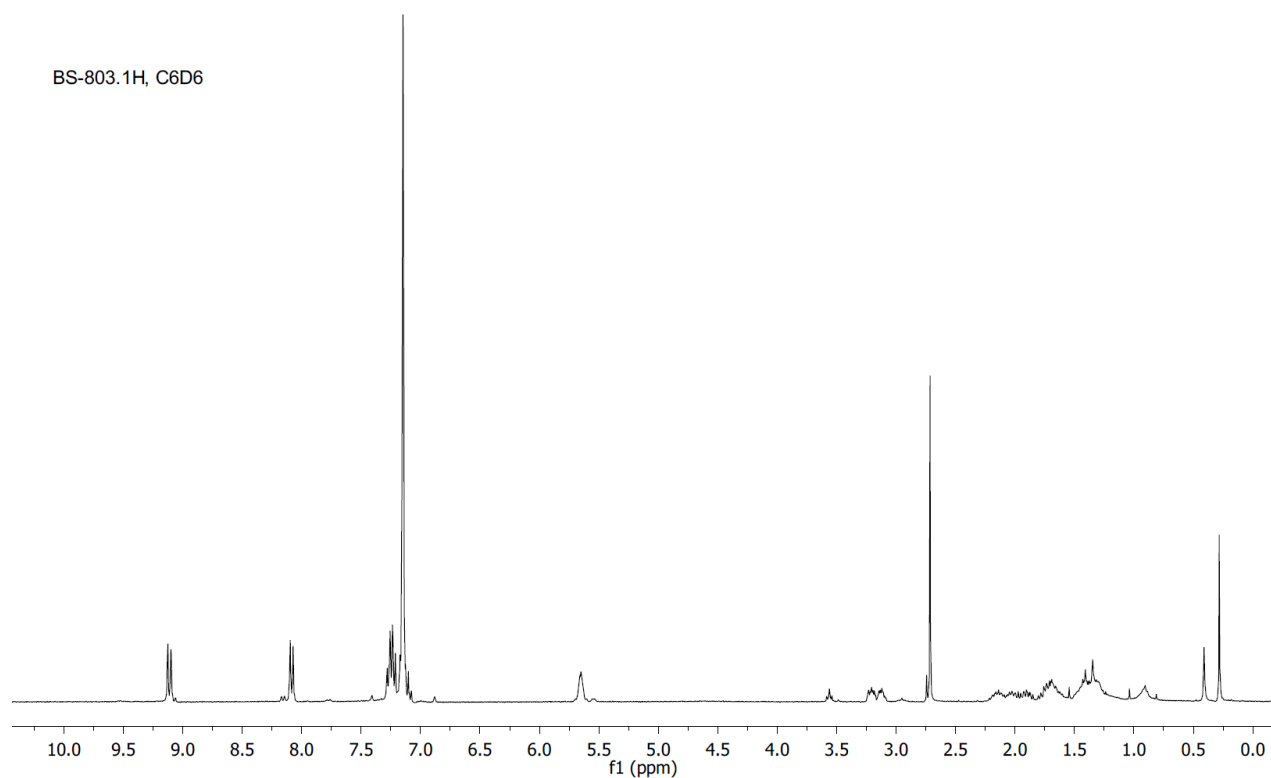
Figura A1.32. a) Espectros EXAFS pesados en k^2 para los compuestos indicados en el gráfico. Los datos se desplazan en la escala vertical a efectos de comparación. b) Módulos de las FT de las señales EXAFS extraídas entre 2,8 a 15 Å⁻¹ (utilizando una ventana seno).

Tabla A1.4. Parámetros estructurales, longitud de los enlaces (Å) y factores DW (σ^2) promedio (Å²), del mejor ajuste para la primera capa de coordinación del catalizador **TRGO-400-Triaz-Rh(III)** (fila superior) y **[Cp*Rh(C,C')-Triaz]** (fila inferior). ^a La corrección del potencial interno promedio, ΔE_0 , se refinó a -3.7 (14) y -1.1 (10) eV, respectivamente. ^b El factor de atenuación se fijó a 1 para todos los trayectos y un factor residual del ajuste fue de 0.05 y 0.06 para **TRGO-400-Triaz-Rh(III)** y **[Cp*Rh(C,C')-Triaz]**, respectivamente. ^c Rh-C1 y Rh-C2 se restringieron al mismo valor en ambos catalizadores. Se refinó un único valor de σ^2 para todos los caminos en el catalizador **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**

Rh-C ^c (x2)		Rh-Cp* (x5)		Rh-I		Rh-O	
R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)
2.103(33)	0.003(1)	2.178(61)	0.003(1)	-	-	2.062(30)	0.003(1)
2.047(11)	0.003(1)	2.228(13)	0.009(1)	2.684(20)	0.005(1)	-	-

7. Síntesis y caracterización de $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$ y $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C,C}')\text{-Triaz}]$.

7.1. NMR y HRMS.

Esquema A1.1 Síntesis del catalizador homogéneo $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$.Figura A1.33. ^1H RMN (C_6D_6 , 298 K) del complejo $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]$.

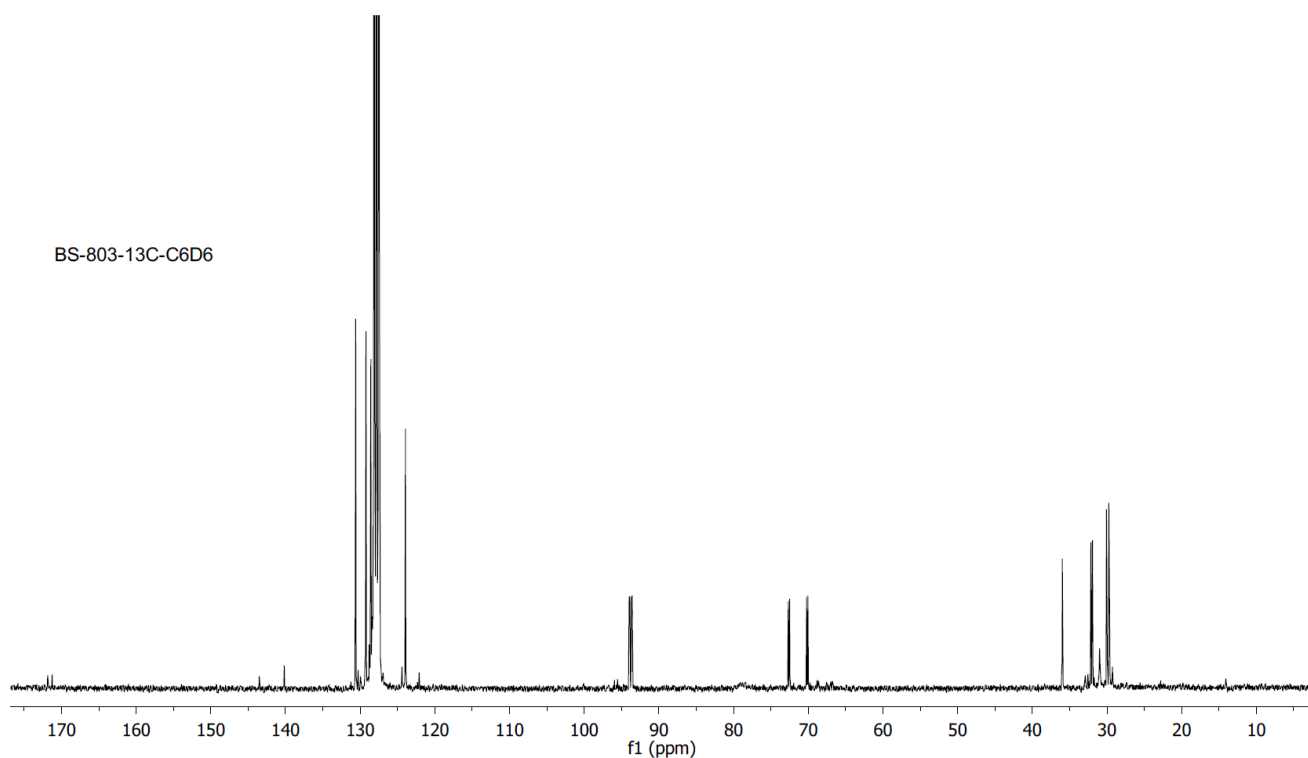


Figura A1.34. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 298 K) del complejo $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{Triaz})]$.

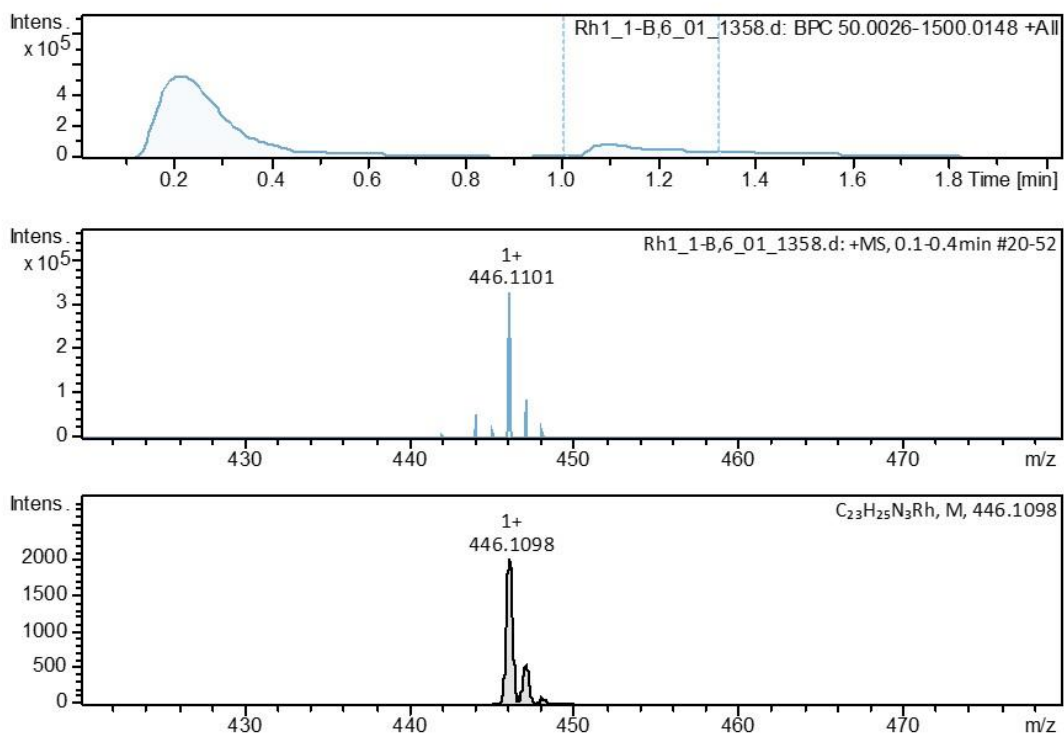
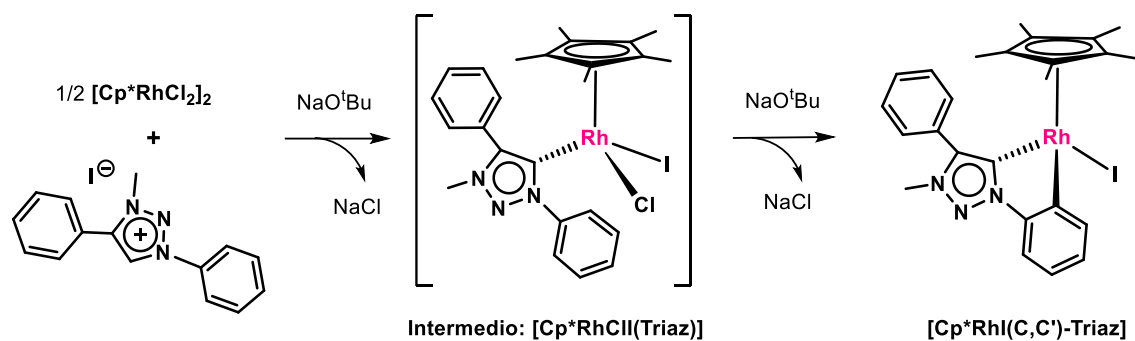
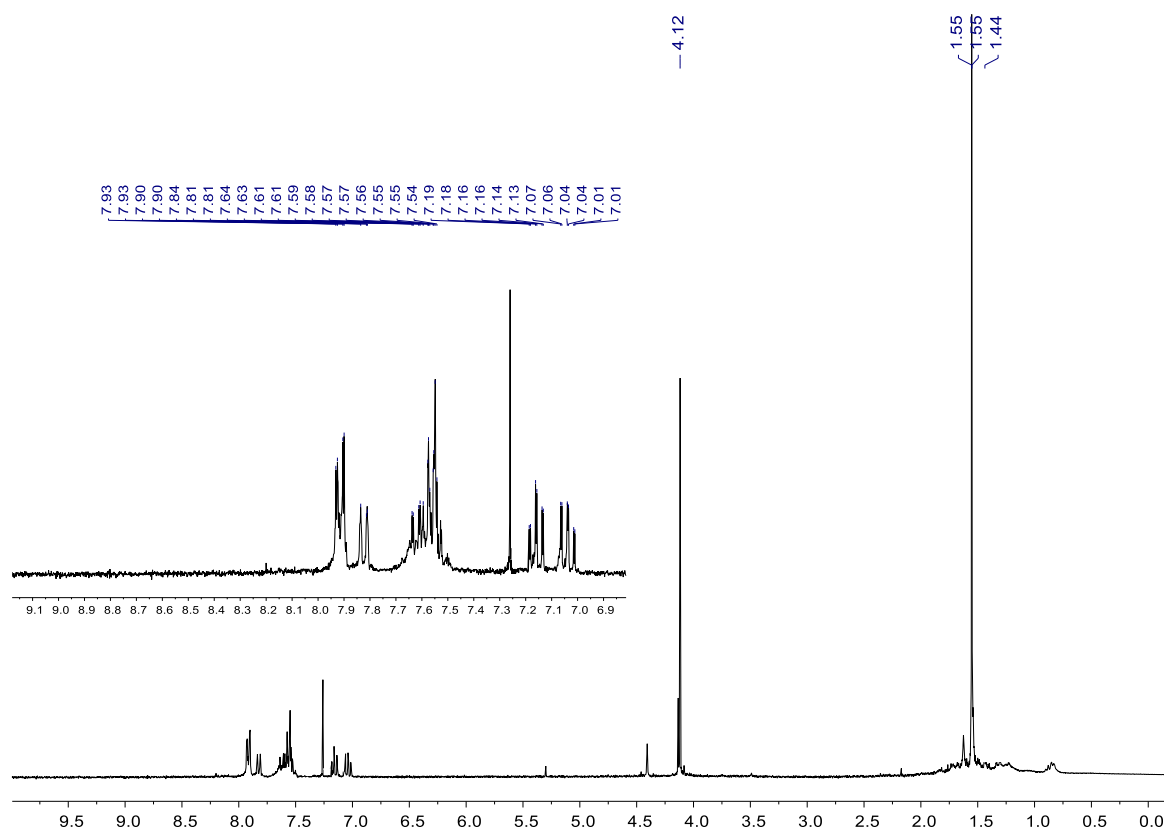


Figura A1.35. HRMS (ESI+, CH_3CN , m/z) del complejo $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{Triaz})]$: 446.1101 $[\text{M}-\text{I}]^+$.

Esquema A1.2. Síntesis del catalizador homogéneo $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$.Figura A1.36. ^1H RMN (CDCl_3 , 298 K) de $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$.

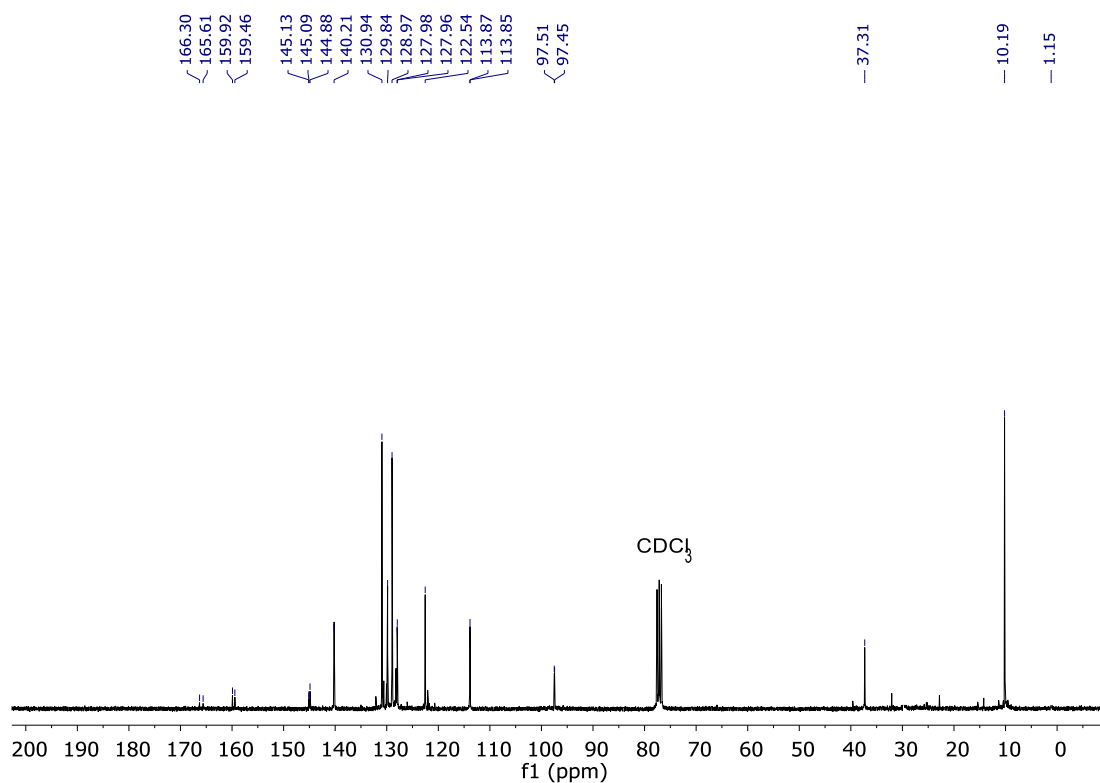


Figura A1.37. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 298 K) de $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$.

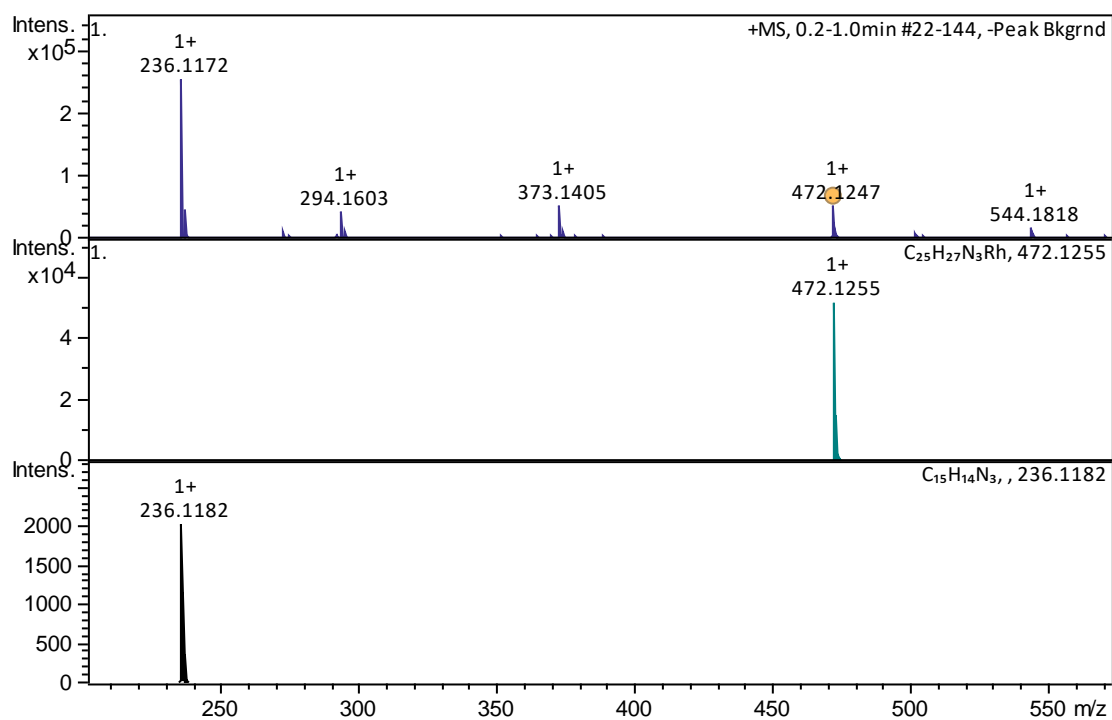


Figura A1.38. HRMS (ESI+, CH_3CN , m/z) de $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$: 236.1172 $[\text{HTriaz}]^+$, 472.1247 $[\text{M}-\text{I}]^+$.

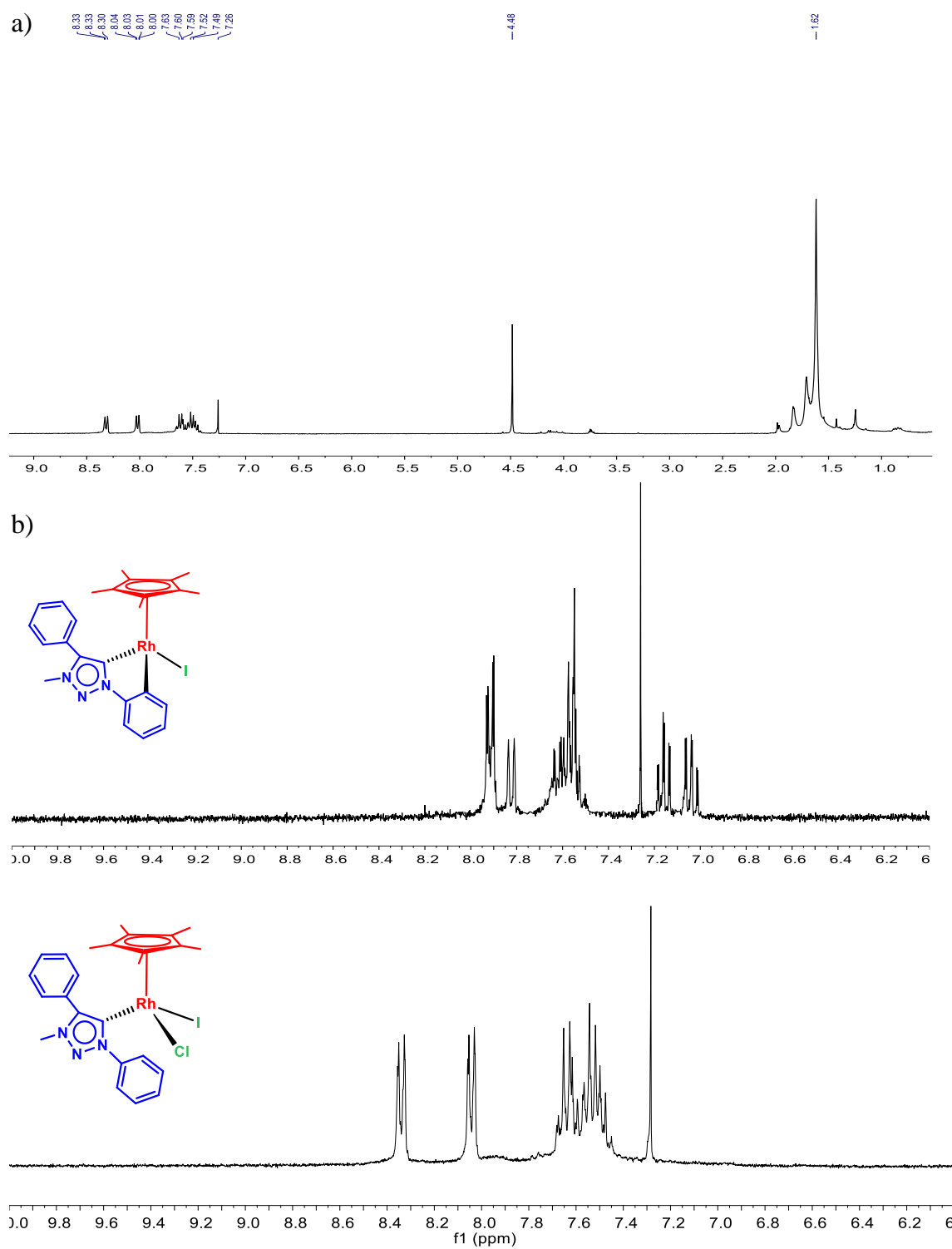


Figura A1.39. a) ^1H RMN (CDCl_3 , 298 K) del compuesto intermedio $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\text{Triaz})]$, b) Región aromática del espectro ^1H RMN (CDCl_3 , 298 K) de $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ y del intermedio $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\text{Triaz})]$.

7.2. Estructura y espectro EXAFS de [RhI(cod)(Triaz)].

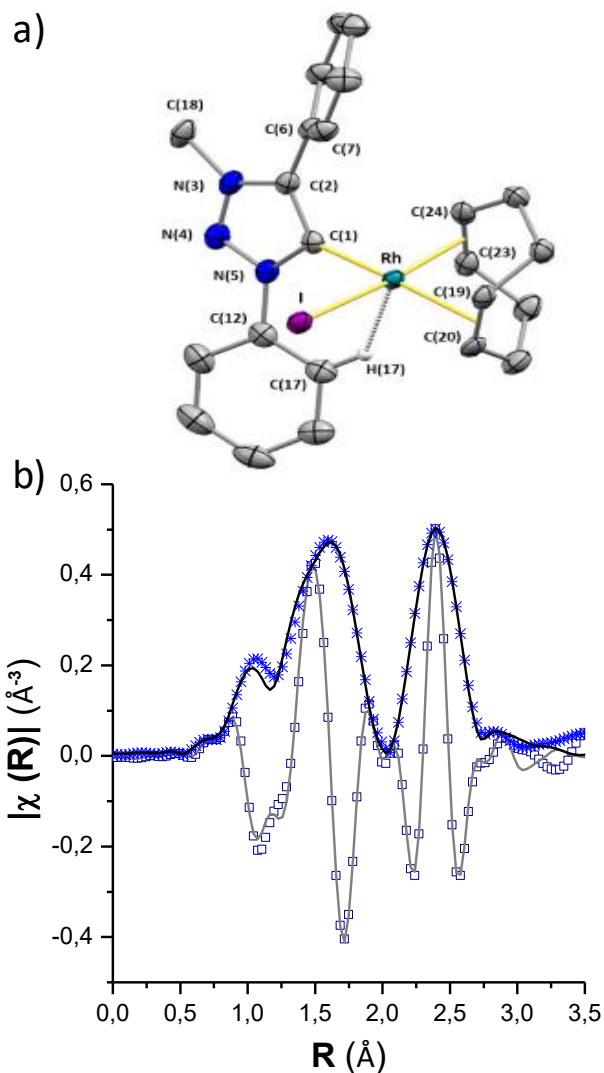


Figura A1.40. a) Figura ORTEP de [RhI(cod)(Triaz)] con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Longitudes (Å) y ángulos de enlace (°) representativos: Rh–I 2.6771(3), Rh–C(1) 2.036(3), Rh–Ct1 2.1090(3), Rh–Ct2 2.0032(2), C(1)–Rh–I 89.21(8), Ct1–Rh–Ct2 87.151(9), I–Rh–C(1)–C(2) 101.2(3), C(17)–C(12)–N(5)–C(1) -24.7(5), C(1)–C(2)–C(6)–C(7) -46.0(4). Ct1, centroide del enlace C(19)–C(20); Ct2, centroide del enlace C(23)–C(24). b) Mejores ajustes (líneas) y curvas FT experimentales (puntos) (asteriscos para el módulo y cuadrados para la parte real) de la señal EXAFS pesada en k^2 de [RhI(cod)(Triaz)]. Distancias refinadas (Å): Rh–C(1) = 2.092(7), Rh–C(23) = 2.098(7), Rh–C(24) = 2.098(7), Rh–C(19) = 2.19(7), Rh–C(20) = 2.19(7) y Rh–I = 2.706(6).

7.3. Contactos intermoleculares en la estructura cristalina del compuesto $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]\cdot\text{CHCl}_3$ ¹

Los contactos intermoleculares $\text{I}\cdots\text{H}(18\text{c})'$ dan lugar a la formación de dímeros (Figura A1.41.A). De manera similar, los dímeros se forman por medio de contactos intermoleculares. $\text{N}(4)\cdots\text{H}(23)'$, $\text{C}(15)\cdots\text{H}(11)'$ y $\text{C}(16)\cdots\text{H}(18\text{a})'$ (Figura A1.41.B).

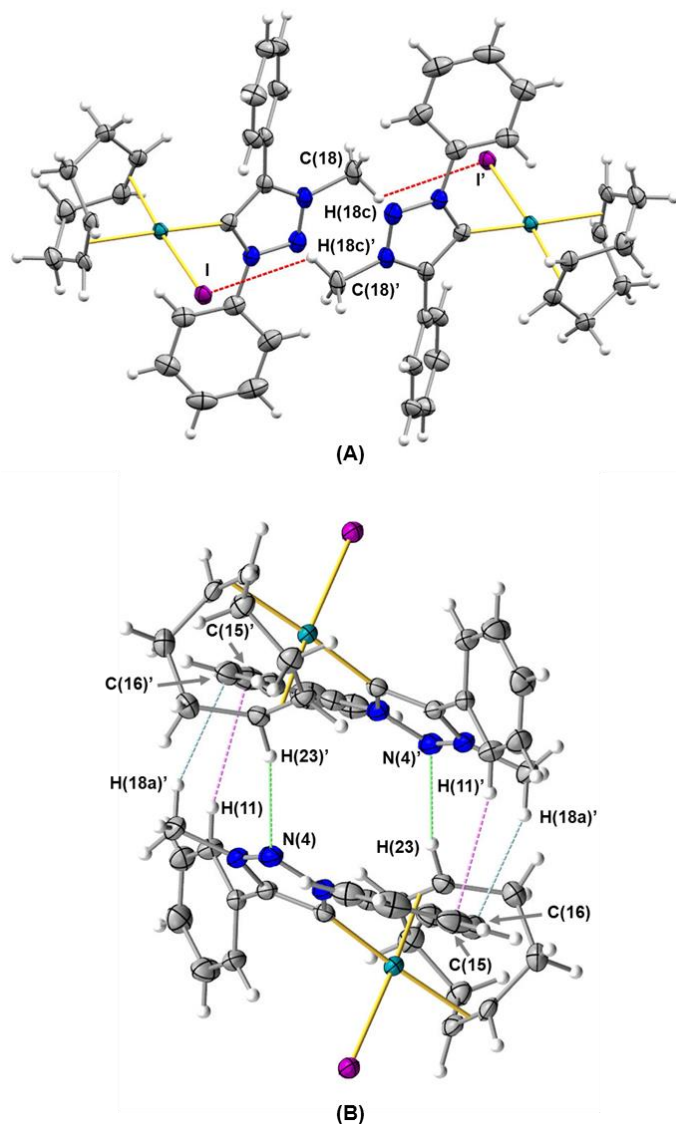


Figura A1.41. Contactos intermoleculares seleccionados en $[\text{RhI}(\text{cod})(\text{Triaz})]\cdot\text{CHCl}_3$: (A) $\text{I}\cdots\text{H}(18\text{c})'$ 3.0821(4) Å (posiciones equivalentes: $1-x, 1-y, 2-z$); (B) $\text{N}(4)\cdots\text{H}(23)'$ 2.7032(26) Å; $\text{C}(15)\cdots\text{H}(11)'$ 2.8198(40) Å; $\text{C}(16)\cdots\text{H}(18\text{a})'$ 2.7968(36) Å (Posiciones equivalentes: $1-x, 1-y, 2-z$). Para mayor claridad, solo se han etiquetado los átomos de contacto.

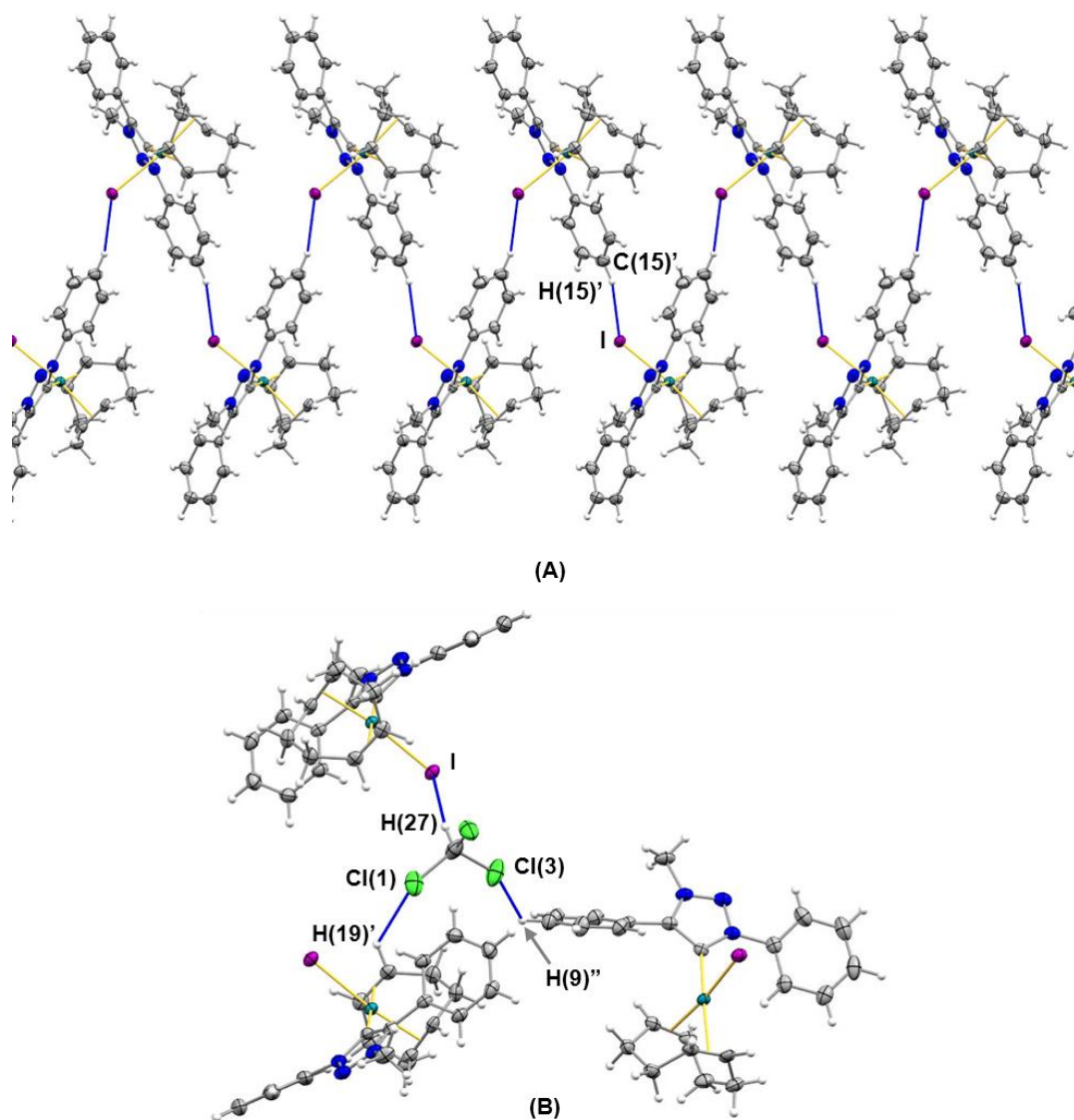


Figura A1.42. A) Vista de las cadenas a lo largo del eje \vec{b} generadas por contactos intermoleculares $I \cdots H(15')$ (3.1576(3) Å) en $[Rhl(cod)(Triaz)] \cdot CHCl_3$ (posiciones equivalentes: $1-x, y-1/2, 3/2-z$). B) Contactos intermoleculares que implican la molécula de $CHCl_3$ de cristalización en $[Rhl(cod)(Triaz)] \cdot CHCl_3$: $I \cdots H(27)$ 2.7421(4) Å; $Cl(3) \cdots H(9'')$ 2.9072(10) Å (posiciones equivalentes: $x, 1/2-y, z-1/2$); $Cl(1) \cdots H(19')$ 2.9444(10) Å (posiciones equivalentes: $2-x, 1-y, 2-z$). Para mayor claridad, solo se han etiquetado los átomos de contacto.

8. Reacciones de hidrosililación de alquinos.

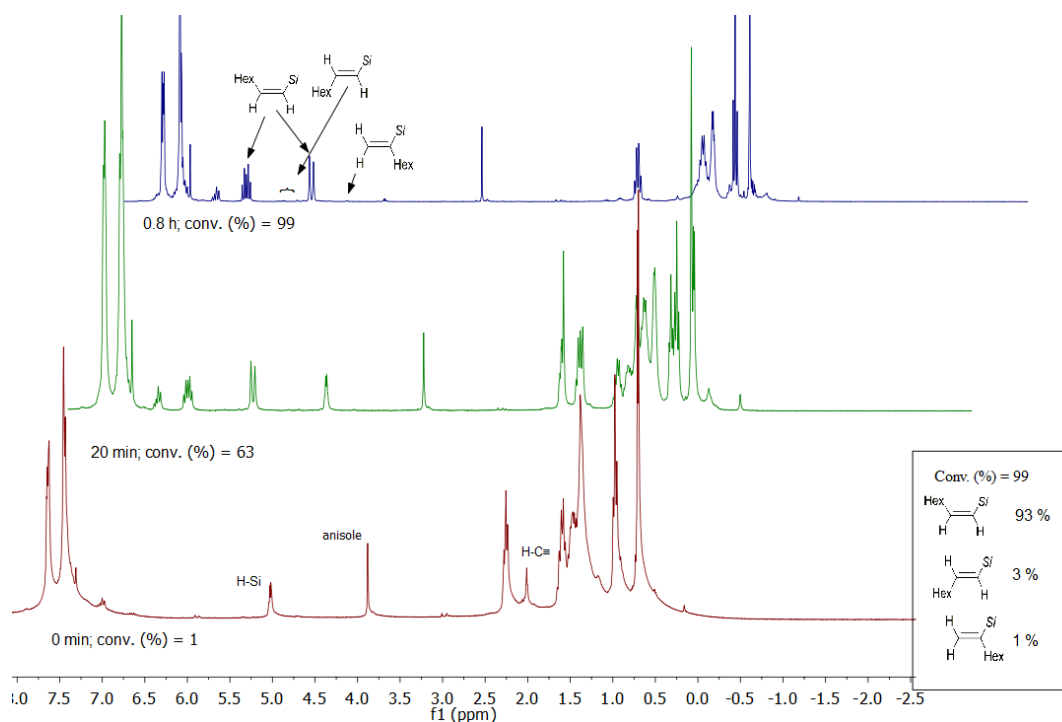
8.1 Análisis por ^1H RMN de reacciones de hidrosililación de alquinos por catalizadores de rodio(I).

Figura A1.43. ^1H RMN (CDCl_3 , 333 K) de la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh_2 catalizada por TRGO-3-Rh = TRGO-400-Triaz-O-Rh(I).

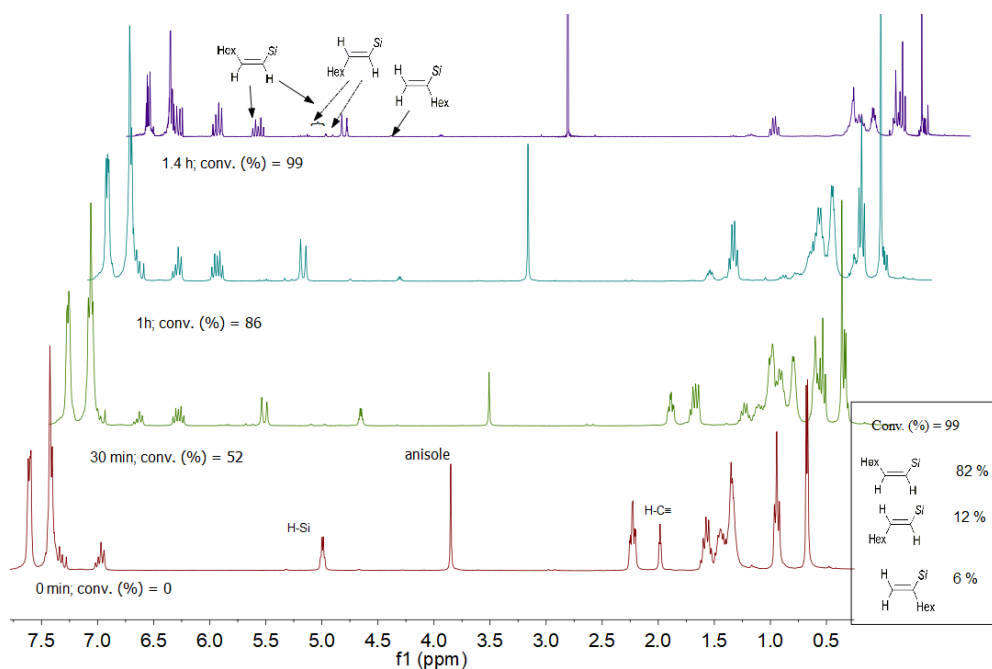


Figura A1.44. ^1H RMN (CDCl_3 , 333 K) de la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh_2 catalizada TRGO-4-Rh = TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I).

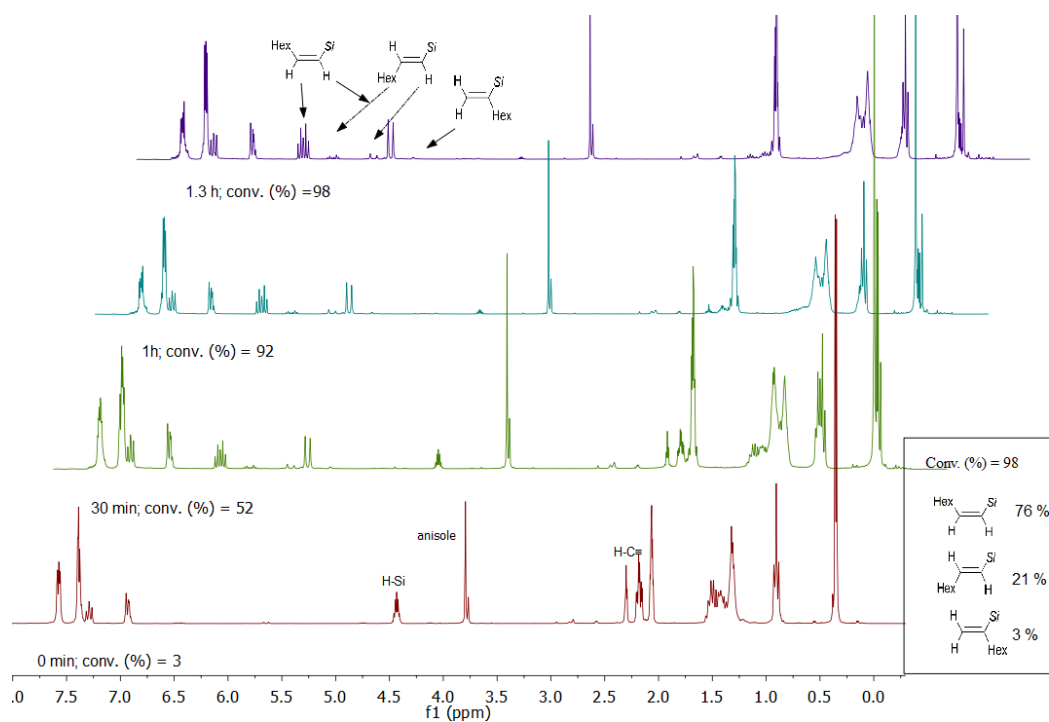


Figure A1.45. ^1H RMN (acetona- d_6 , 333 K) de la hidrosilación de 1-octino con HSiMe_2Ph catalizada por **TRGO-3-Rh = TRGO-400-Triaz-O-Rh(I)**.

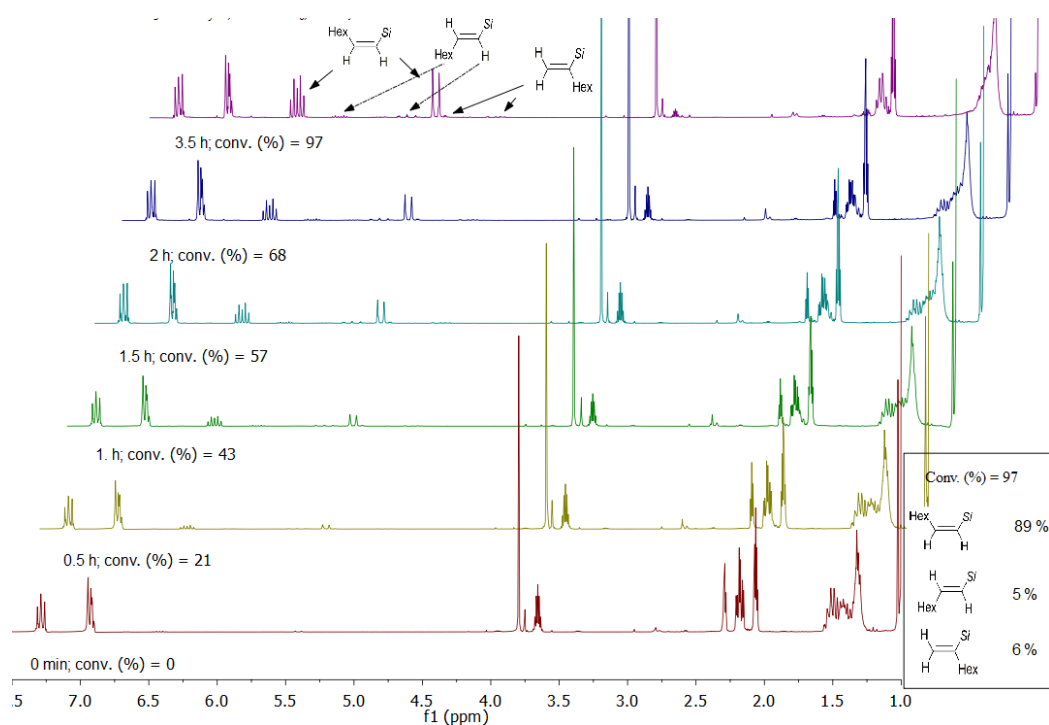


Figura A1.46. ^1H RMN (acetona- d_6 , 333 K) de la hidrosilación de 1-octino con HSiEt_3 catalizada por **TRGO-4-Rh = TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)**.

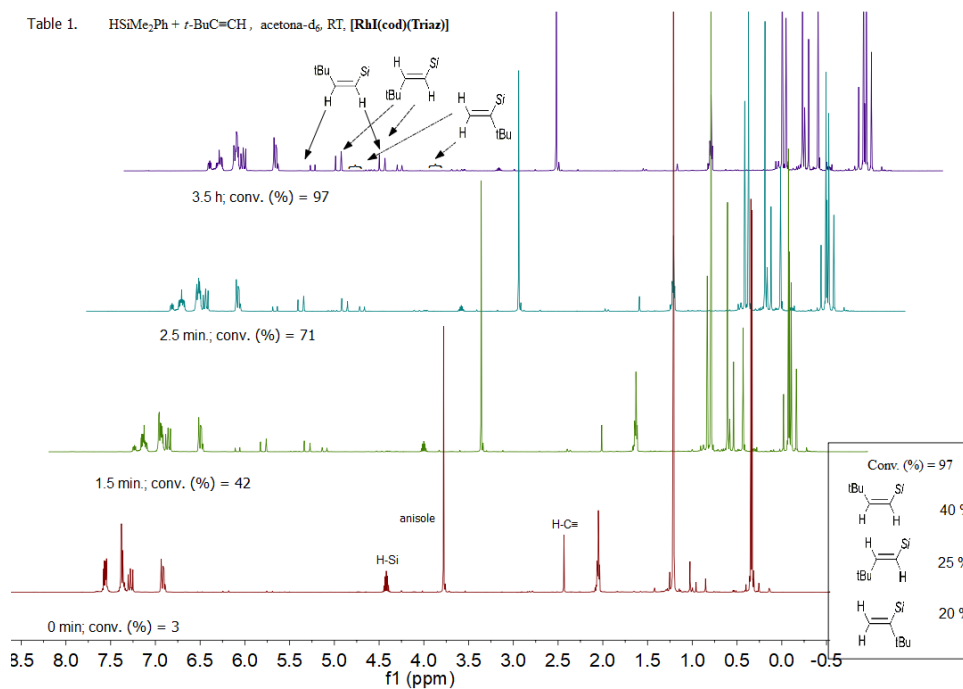


Figura A1.47. ¹H RMN (acetona-d₆, 298 K) de la hidrosililación de tert-butilacetileno con HSiMe₂Ph catalizada por [RhI(cod)(Triaz)].

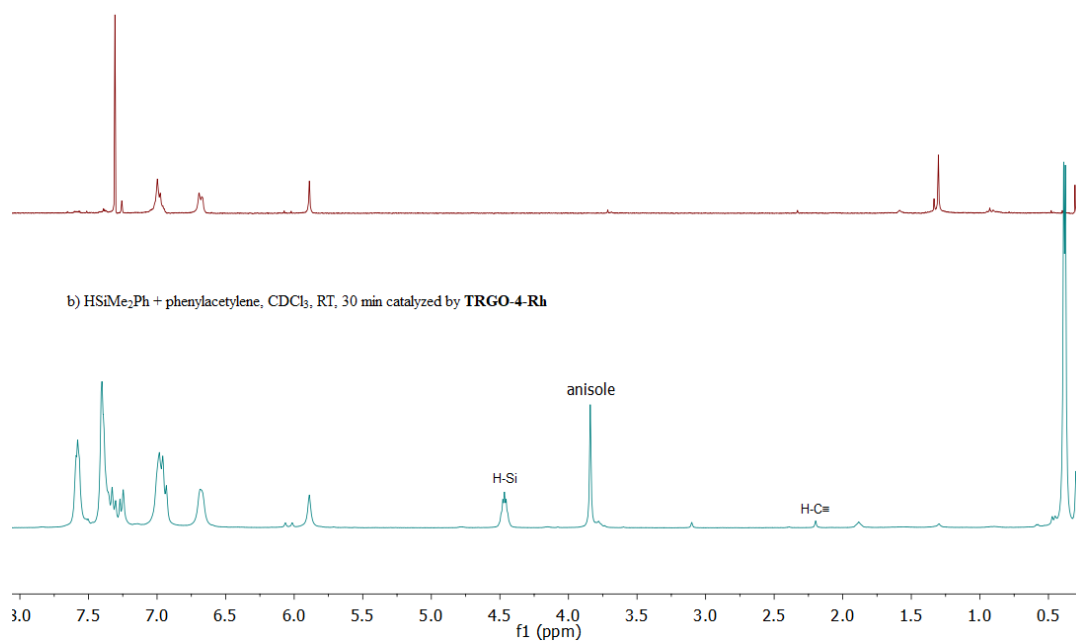


Figura A1.48. ¹H RMN (CDCl₃, 298 K): a) Polifenilacetileno (PPA); b) Hidrosililación de fenilacetileno con HSiMePh₂ catalizada por TRGO-4-Rh =TRGO-400-Triaz-Rh(I) a los 30 min.

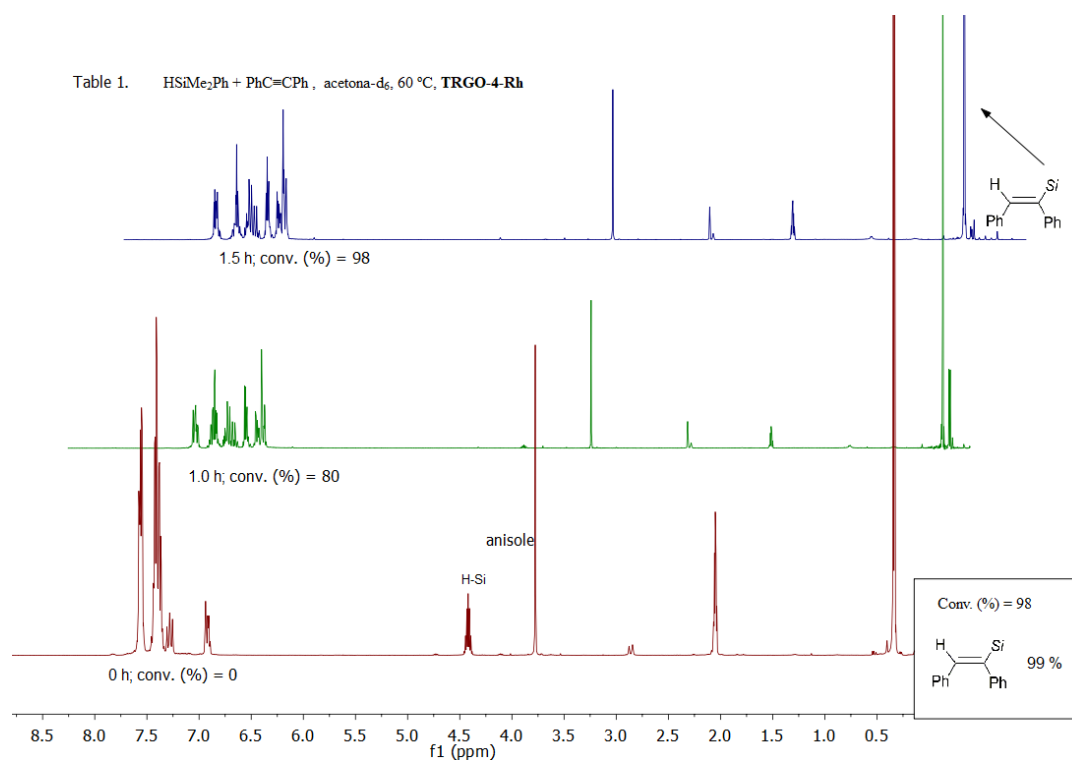


Figure A1.49. ¹H RMN (CDCl₃, 333 K) de la hidrosililación de difenilacetileno con HSiMe₂Ph catalizada por TRGO-4-Rh = TRGO-400-Triaz-Rh(I).

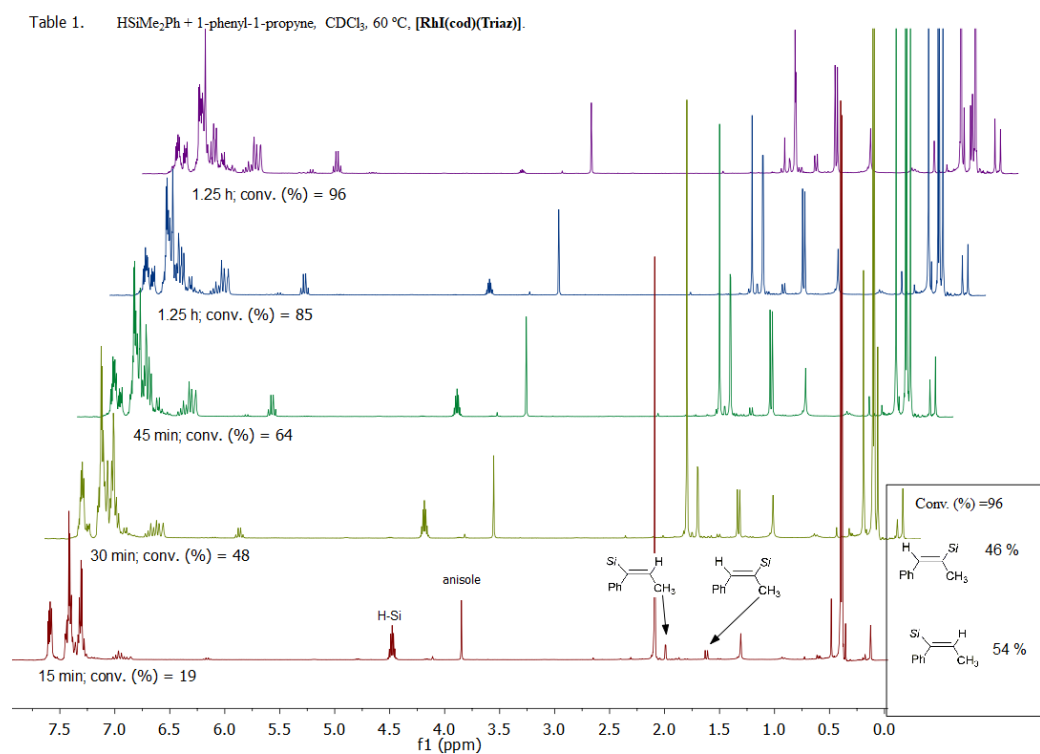


Figure A1.50. ¹H RMN (CDCl₃, 333 K) de la hidrosililación 1-fenil-1-propino con HSiMe₂Ph catalizada por [RhI(cod)(Triaz)].

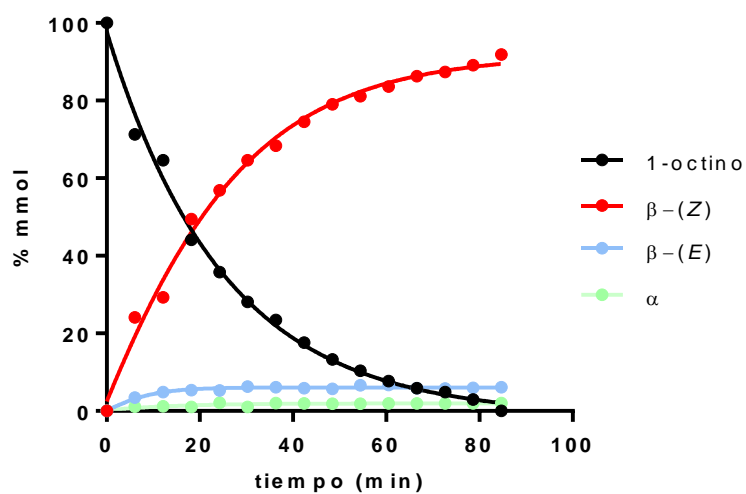


Figura A1.51. Perfil de reacción de la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh₂ (1:1) en CDCl₃ (0.5 mL) a 60 °C catalizada por TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I) (1 mol % de Rh).

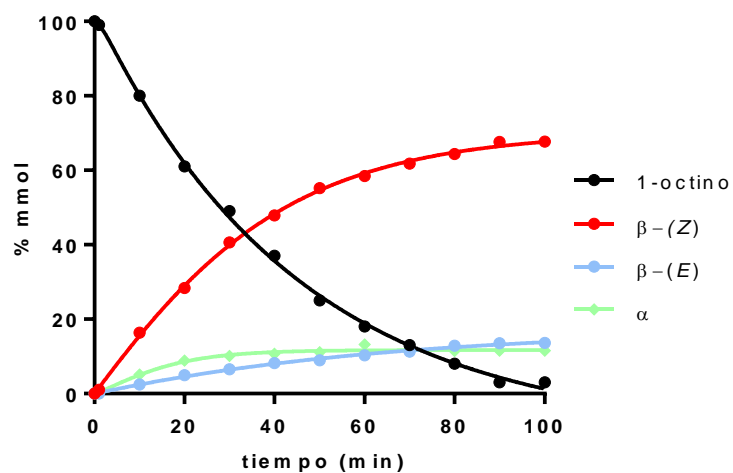


Figura A1.52. Perfil de reacción de la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh₂ (1:1) en CDCl₃ (0.5 mL) a 60 °C catalizada por [RhI(cod)(Triaz)], [cat]₀ = 2 × 10⁻³ M (1 mol% de Rh).

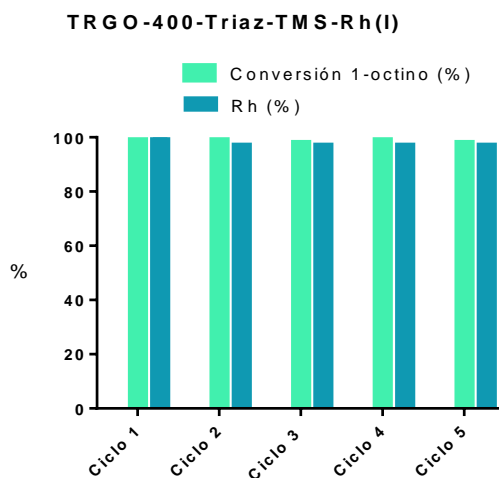
8.2. Reciclado de TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I) en la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh₂.

Figura A1.53. Reciclado del catalizador híbrido **TRGO-400-Triaz-TMS-Rh(I)** en la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh₂ en CDCl₃ en cinco ciclos consecutivos (tiempo de reacción: 1.4 h a 60 °C). Conversión de 1-octino y porcentaje de Rh en el material reciclado en base al contenido en rodio, analizado por ICP/MS, en el filtrado y lavados en cada ciclo.

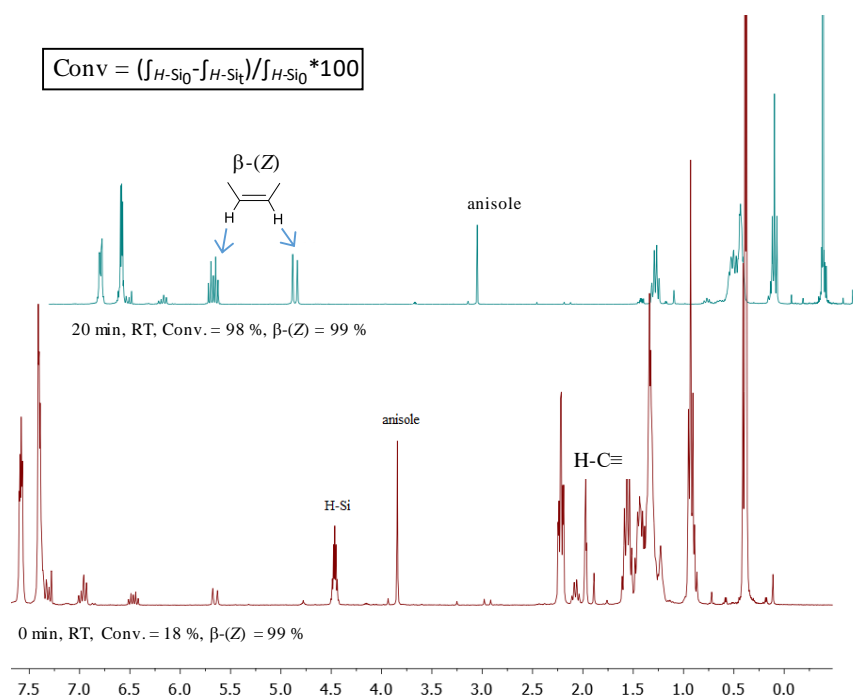
8.3. Análisis por ¹H NMR de reacciones de hidrosililación de alquinos por catalizadores de rodio(III).

Figura A1.54. ¹H RMN (CDCl₃, 298 K) de la hidrosililación de 1-octino con HSiMe₂Ph catalizada por **[Cp**Rh*(C,C')-Triaz]**.

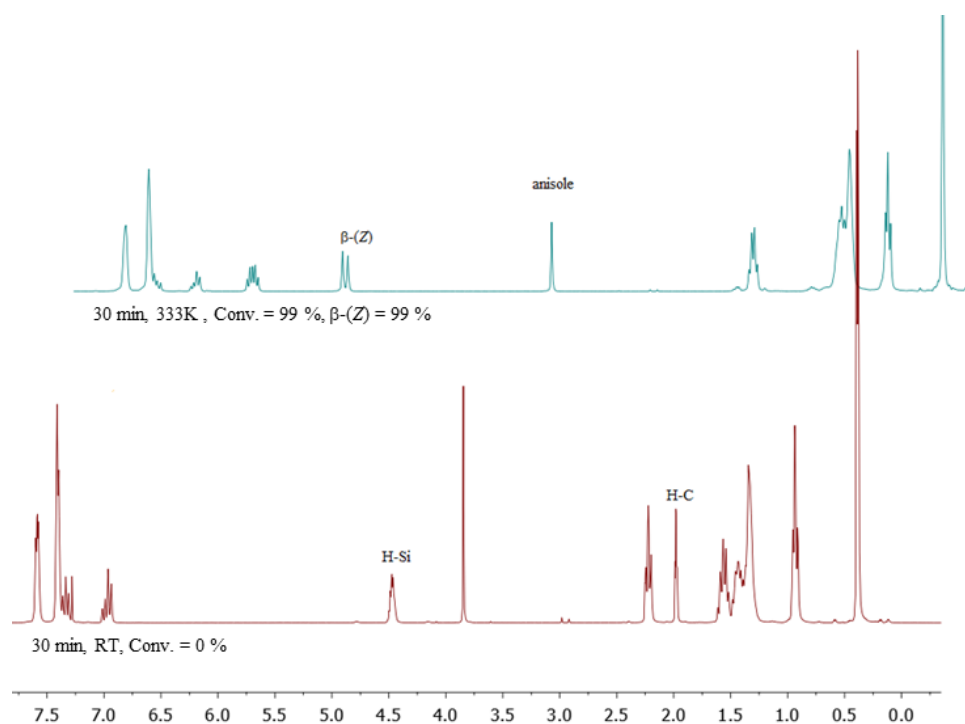


Figura A1.55. ^1H RMN (CDCl_3 , 333 K) de la hidrosililación de 1-octino con HSiMe_2Ph catalizada por **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**.

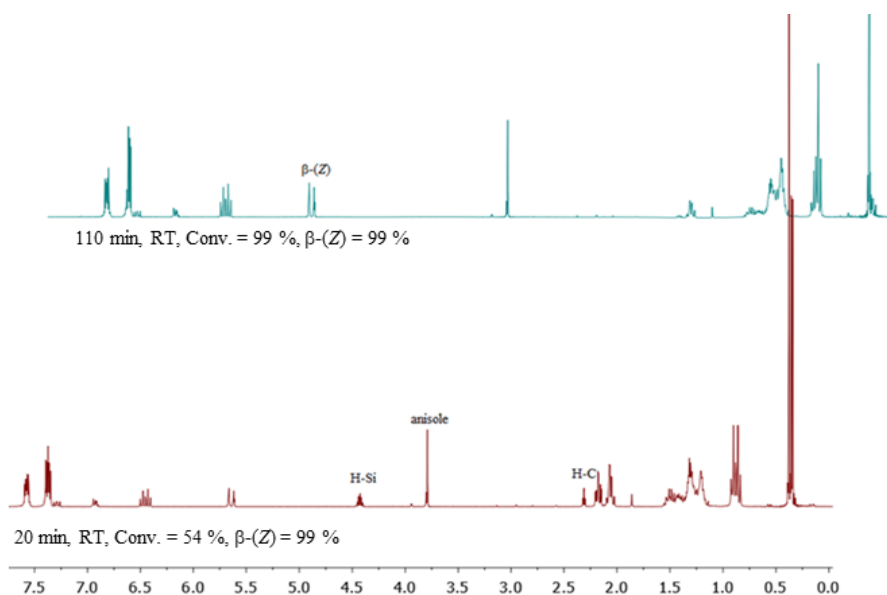


Figura A1.56. ^1H RMN (acetona- d_6 , 298 K) de la hidrosililación de 1-octino con HSiMe_2Ph catalizada por **[Cp* $\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Im}]$** .

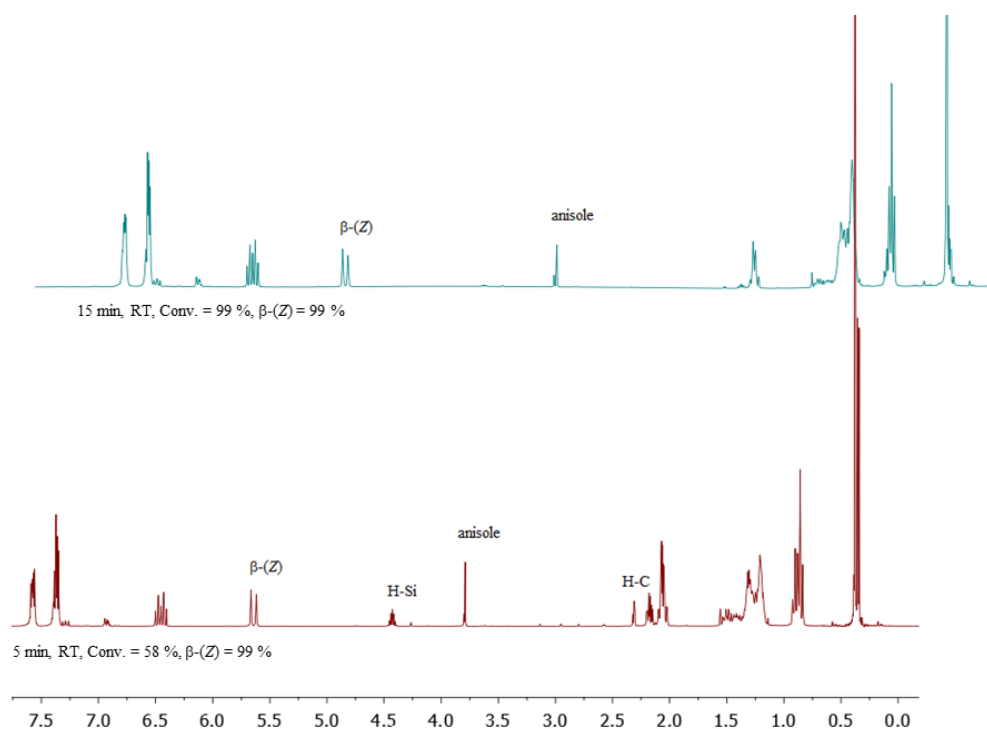


Figura A1.57. ^1H RMN (acetona- d_6 , 298 K) de la hidrosilación de 1-octino con HSiMe_2Ph catalizada por $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$.

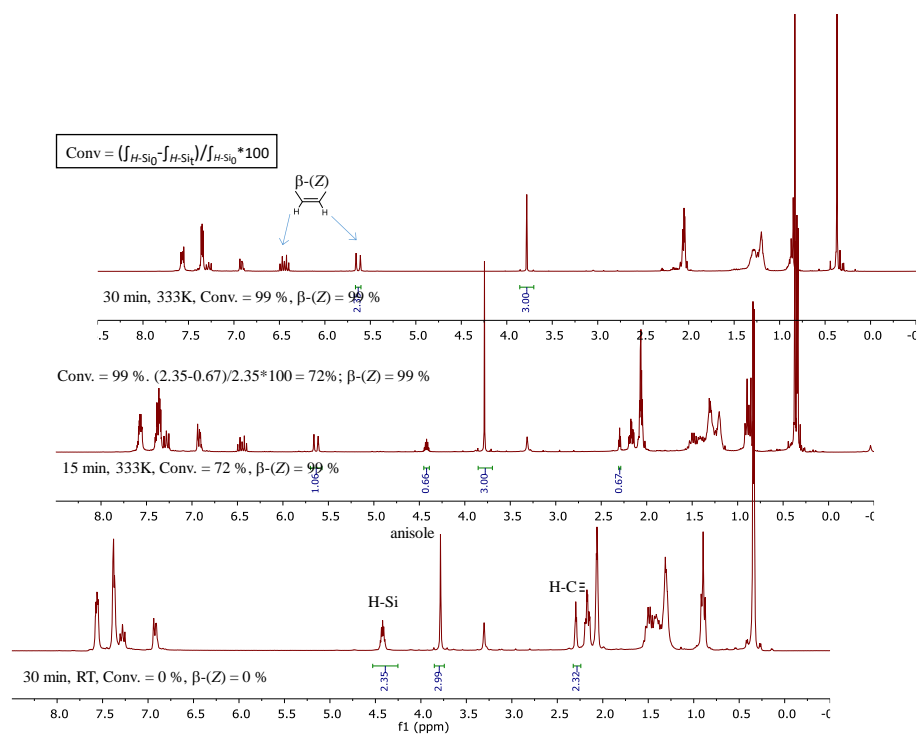


Figura A1.58. ^1H RMN (acetona- d_6 , 333 K) de la hidrosilación de 1-octino con HSiMe_2Ph catalizada por TRGO-400-Triaz-Rh(III).

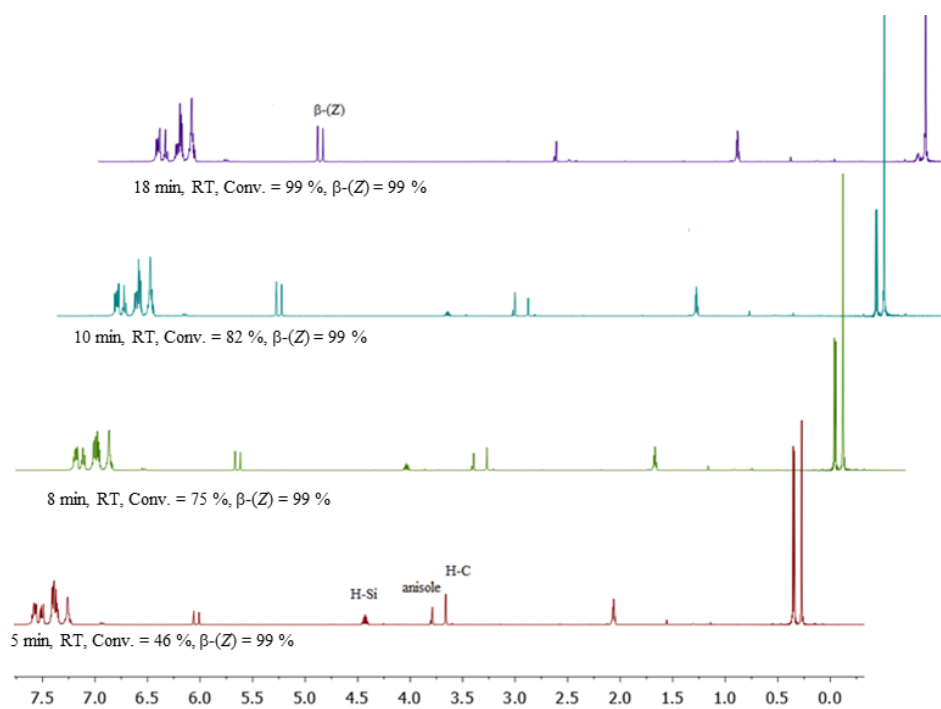


Figura A1.59. ^1H NMR (acetona- d_6 , 298 K) de la hidrosililación de fenilacetileno HSiMe_2Ph catalizada por $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$.

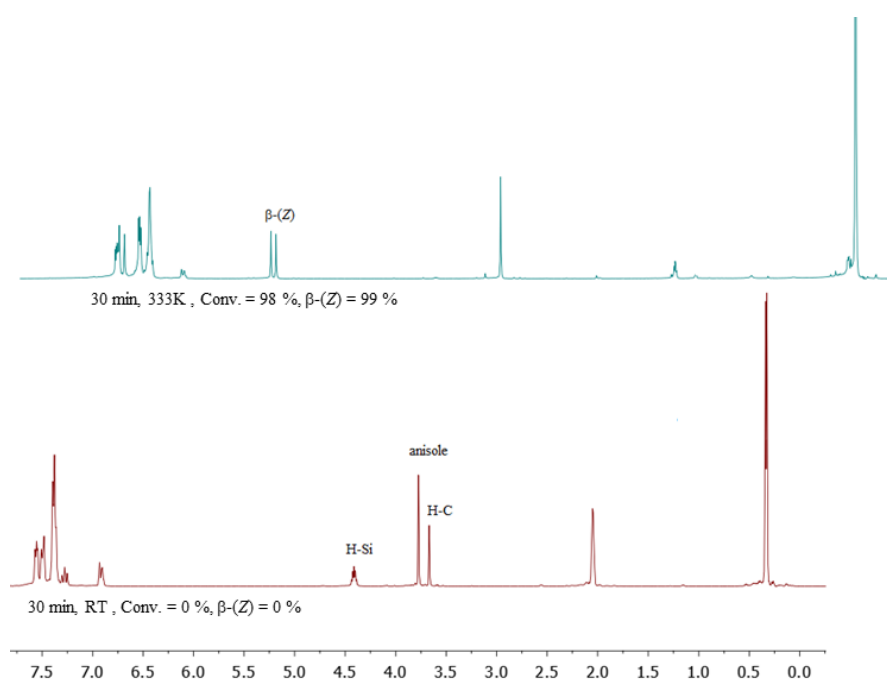


Figura A1.60. ^1H NMR (acetona- d_6 , 333 K) de la hidrosililación de fenilacetileno con HSiMe_2Ph catalizada por TRGO-400-Triaz-Rh(III).

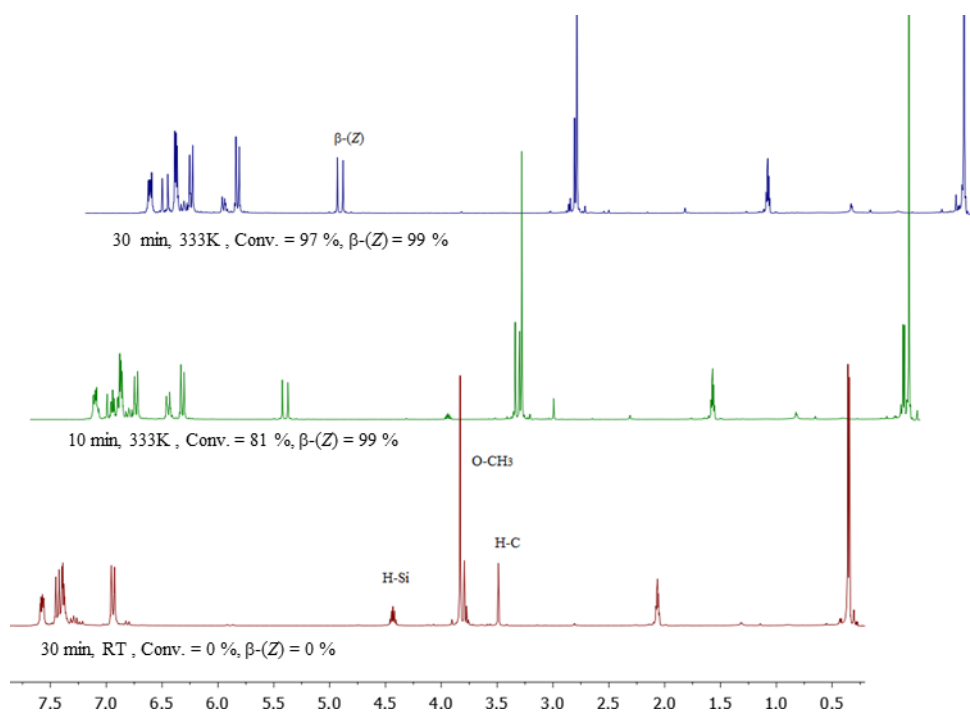


Figura A1.61. ^1H RMN (acetona- d_6 , 333 K) de la hidrosililación de 4-etinilanol con HSiMe_2Ph catalizada por **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**.

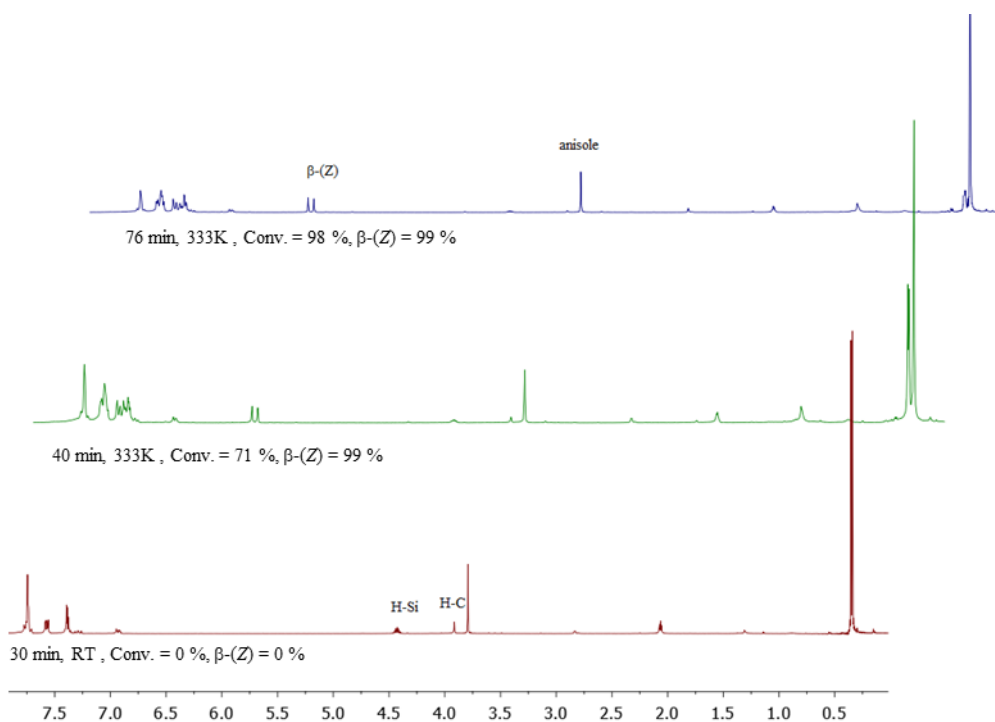


Figura A1.62. ^1H RMN (acetona- d_6 , 333 K) de la hidrosililación de 1-etinil-4-(trifluorometil)benceno con HSiMe_2Ph catalizada por **TRGO-400-Triaz-Rh(III)**.

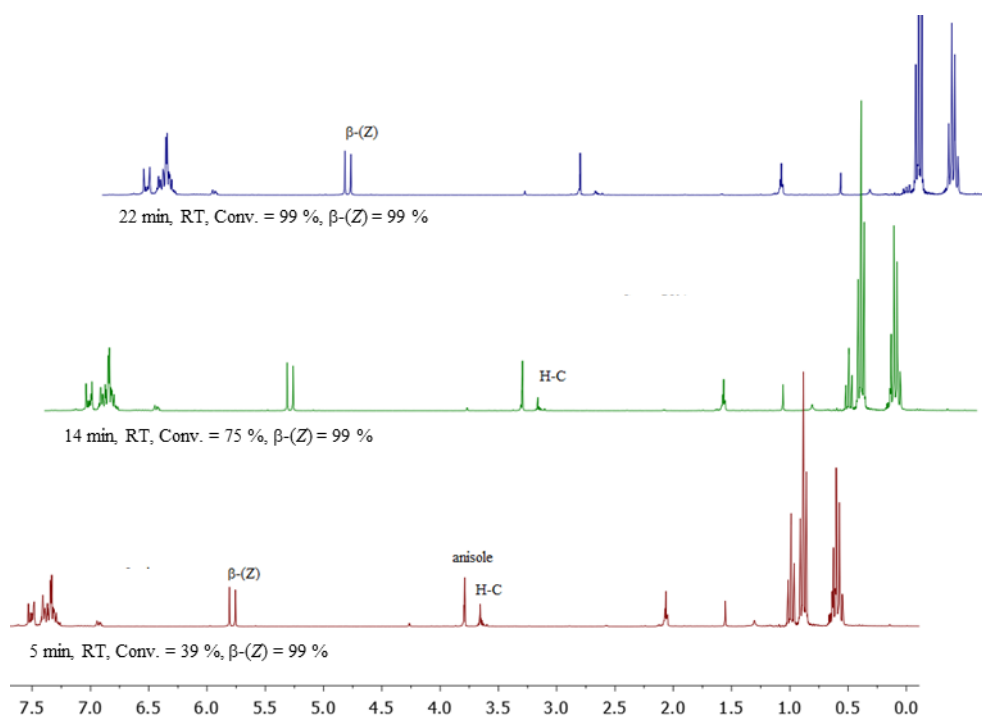


Figura A1.63. ^1H RMN (acetona- d_6 , 298 K) de la hidrosililación de fenilacetileno con HSiEt_3 catalizada por $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{IC},\text{C}')\text{-Triaz}]$.

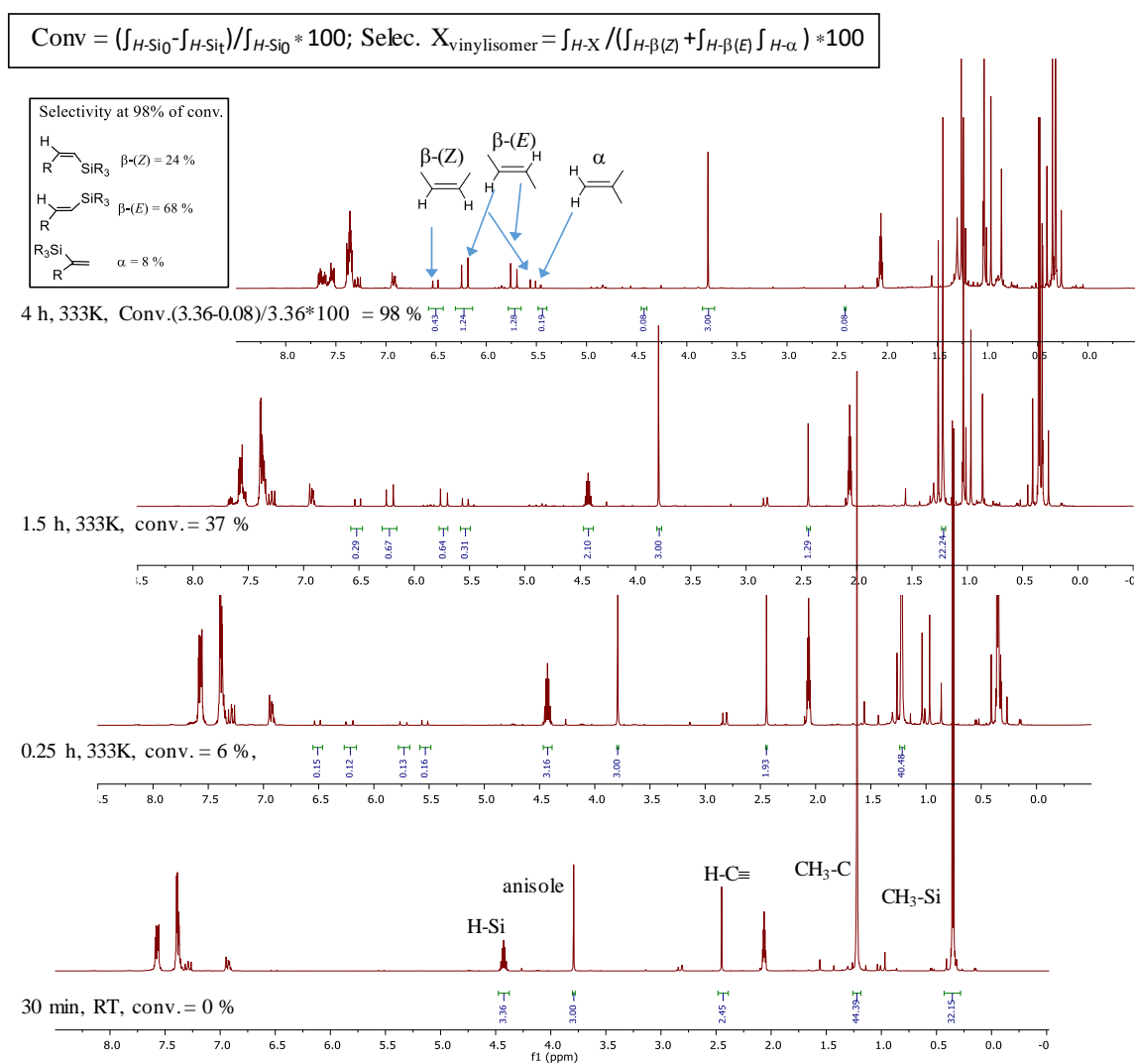


Figura A1.64. ¹H RMN (acetona-d₆, 333 K) de la hidrosililación de 3,3-dimetil-1-butino con HSiMe₂Ph catalizada por [Cp*Rh(C,C')-Triaz].

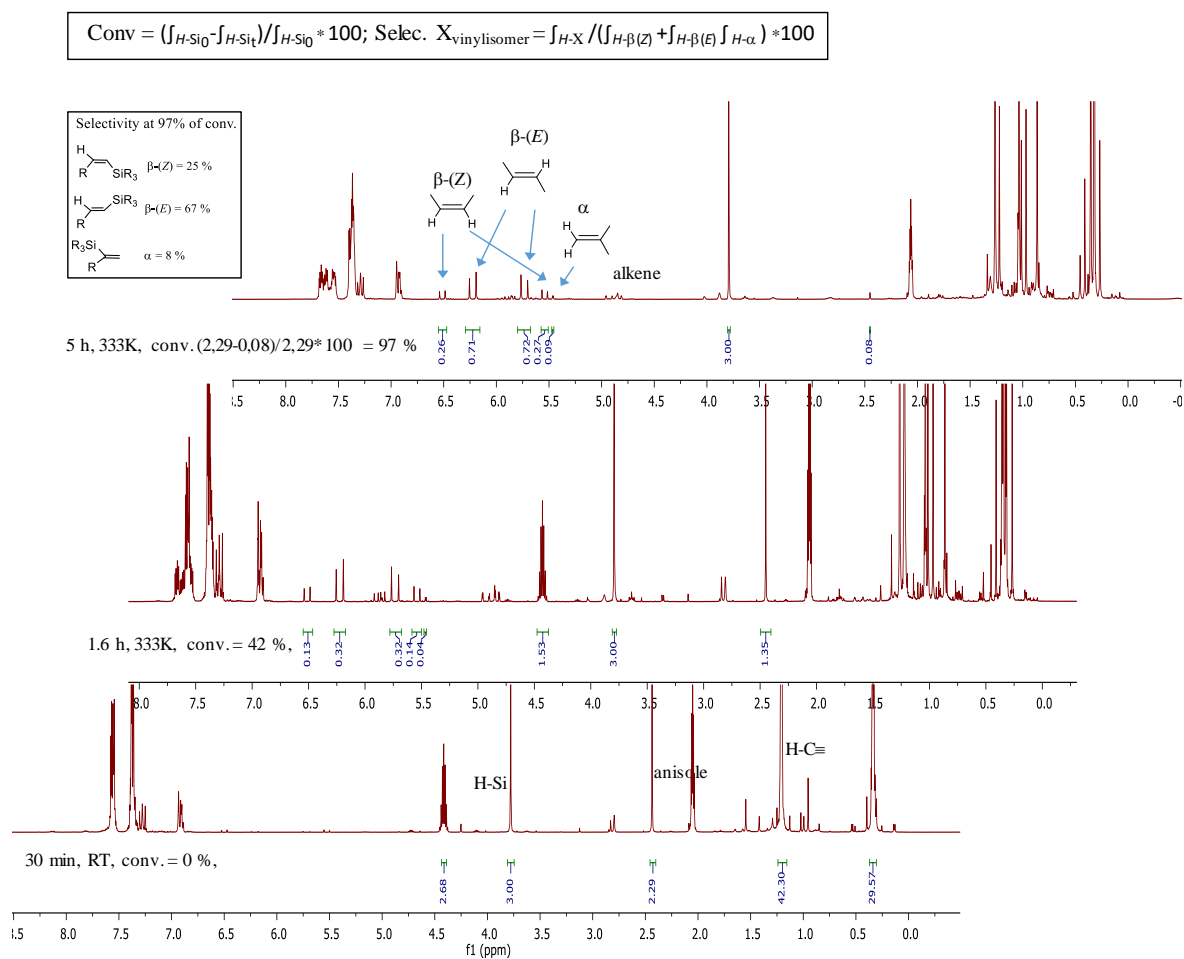


Figura A1.65. ^1H RMN (acetona- d_6 , 333 K) de la hidrosililación de 3,3-dimetil-1-butino con HSiMe_2Ph catalizada por TRGO-400-Triaz-Rh(III).

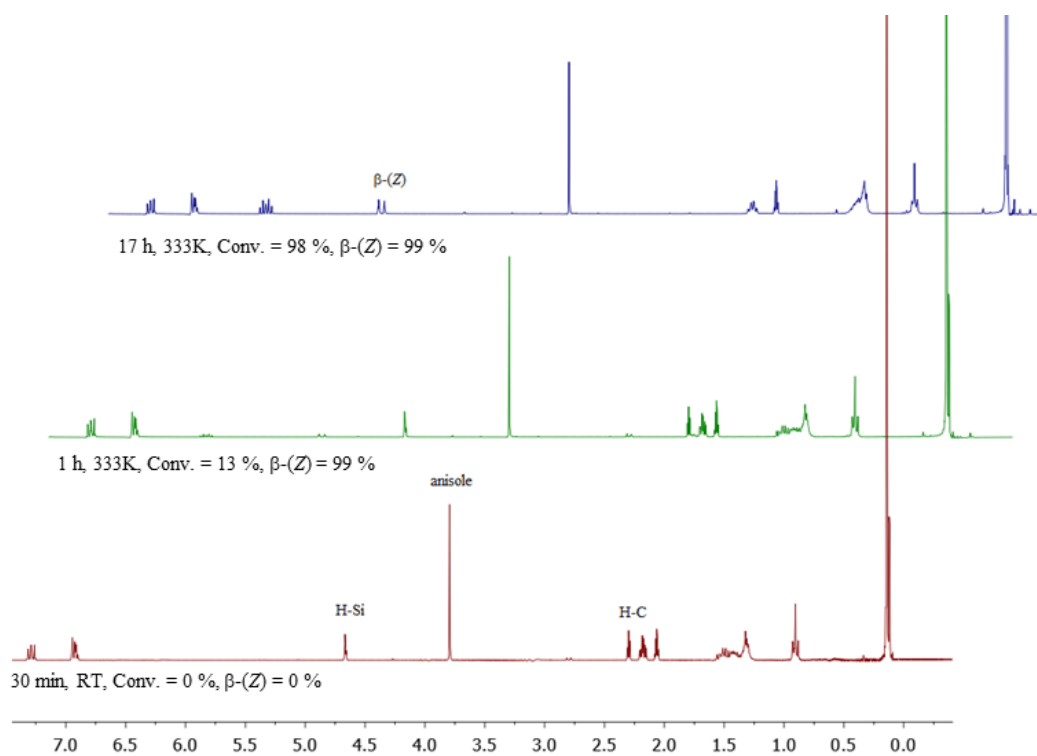


Figura A1.66. ^1H RMN (acetona- d_6 , 333 K) de la hidrosilación de 1-octino con heptametiltrisiloxano (HMTS) catalizada por $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C,C}')\text{-Triaz}]$.

8.4. Perfil de reacción de la hidrosilación de derivados sustituidos de fenilacetileno catalizada por TRGO-400-Triaz-Rh(III) y gráfica de Hammett.

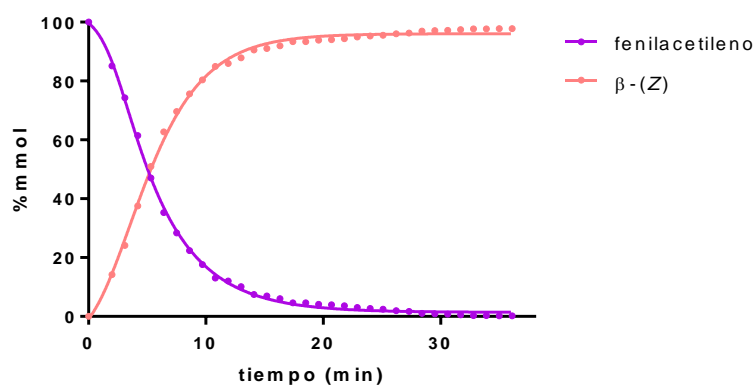


Figura A1.67. Perfil de reacción de la hidrosilación de fenilacetileno con HSiMe_2Ph (1:1) en acetona- d_6 (0.5 mL) a 60 °C catalizada por TRGO-400-Triaz-Rh(III).

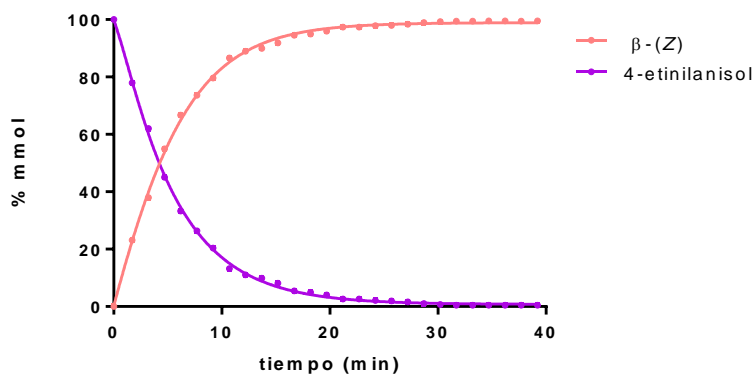


Figura A1.68. Perfil de reacción de la hidrosililación de 4-etinilnisol con HSiMe₂Ph (1:1) en acetona-*d*₆ (0.5 mL) a 60 °C catalizada por TRGO-400-Triaz-Rh(III).

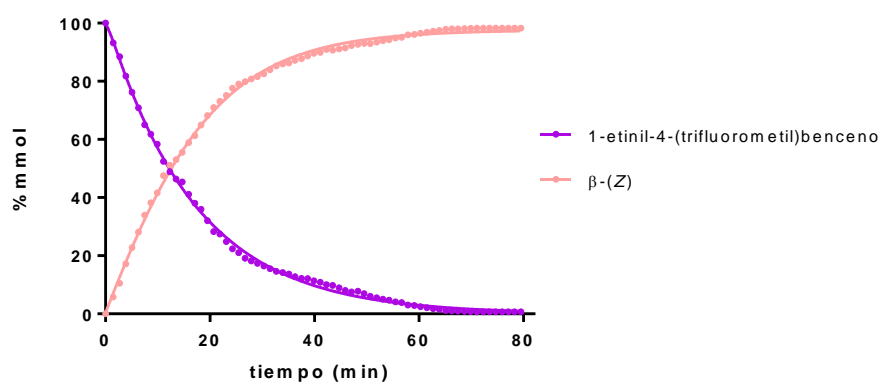


Figura A1.69. Perfil de reacción para la hidrosililación de 1-etinil-4-(trifluorometil)benceno con HSiMe₂Ph (1:1) en acetona-*d*₆ (0.5 mL) a 60 °C catalizada por TRGO-400-Triaz-Rh(III).

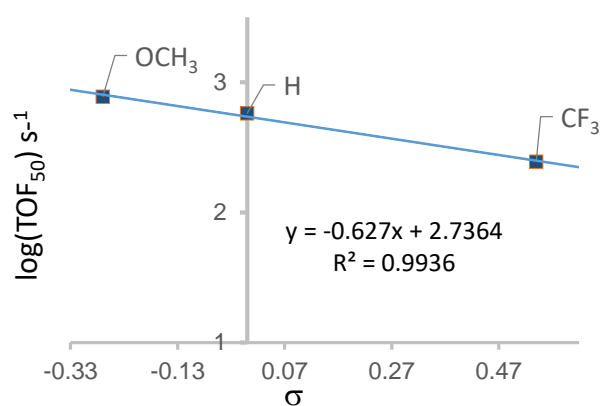
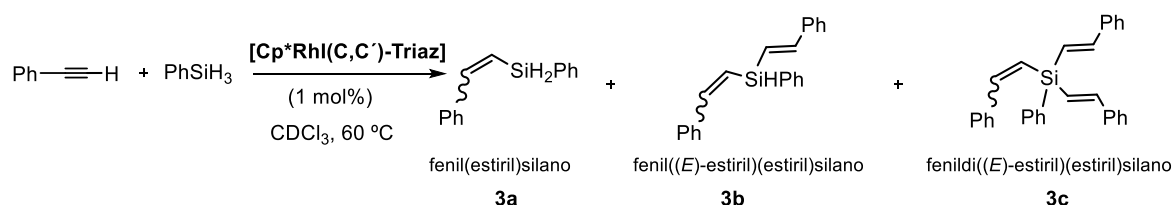


Figura A1.70. Gráfica de Hammett en la hidrosililación de alquinos aromáticos para-sustituidos con HSiMe₂Ph (1:1) en acetona-*d*₆ (0.5 mL) a 60 °C catalizada por TRGO-400-Triaz-Rh(III).

8.5. Hidrosililación de fenilacetileno con Ph₂SiH₂ y PhSiH₃ catalizada con [Cp*Rh(C,C')-Triaz].

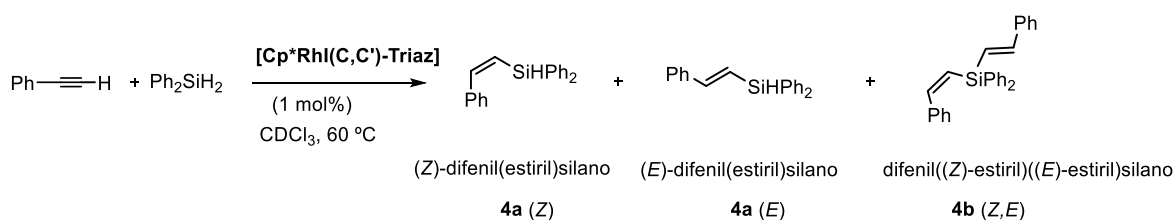
Protocolo general. Un tubo de RMN se cargó bajo atmósfera de argón con el catalizador [Cp*Rh(C,C')-Triaz] (1x10⁻³ mmol, 1 mol%), CDCl₃ (0.5 mL), fenilacetileno (0.1 mmol), anisol (0.01 mmol), como estándar interno, y Ph₂SiH₂ o PhSiH₃. Las disoluciones se mantuvieron en un baño termostatizado a 60 °C y se controlaron por espectroscopía de ¹H RMN hasta el consumo de fenilacetileno. Los productos de la reacción, estirilsilano derivados, se caracterizaron en base a las constantes de acoplamiento de los protones vinílicos en los espectros de ¹H RMN y la comparación posterior con los valores de la bibliografía cuando estaban disponibles. Los valores de *J* varían de 17 a 19 Hz para β-(*E*), y de 13 a 16 Hz para β-(*Z*).

Tabla A1.5. Hidrosililación de fenilacetileno con PhSiH₃ catalizada por [Cp*Rh(C,C')-Triaz].



Entrada	ratio (PhC≡CH/PhSiH ₃)	t (min)	3a (%)		3b (%)		3c (%)	
			Z	E	ZE	EE	ZEE	EEE
1	1:1	300	36	30	17	17	-	-
2	3:1	240	-	-	13		53	34

Tabla A1.6. Hidrosililación de fenilacetileno con Ph₂SiH₂ catalizada por [Cp*Rh(C,C')-Triaz].



Entrada	Ratio (PhC≡CH/Ph ₂ SiH ₂)	t (min)	4a (%)		4b (%)	
			Z	E	ZE	EE
1	1:1	30	39	22	39	-
2	2:1	40	47	-	53	-

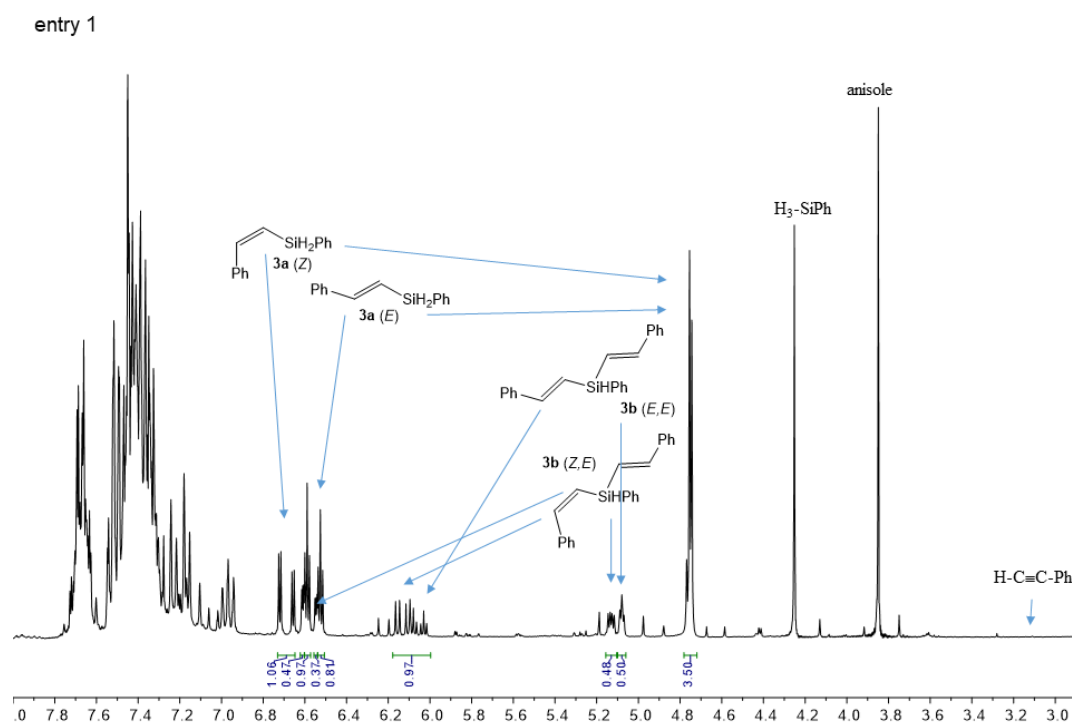


Figura A1.71. 1H RMN ($CDCl_3$, 333 K) de la hidrosililación de fenilacetileno y $PhSiH_3$ (1:1) catalizada por $[Cp^*Rh(C,C')-Triaz]$ (1 mol%).

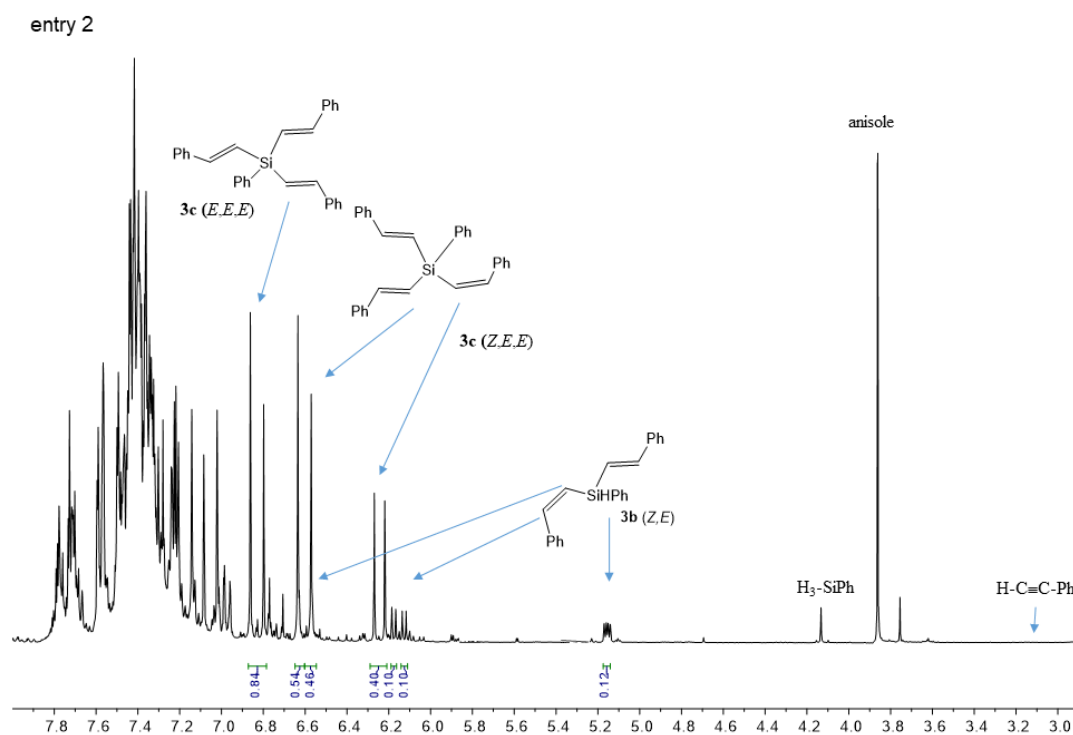
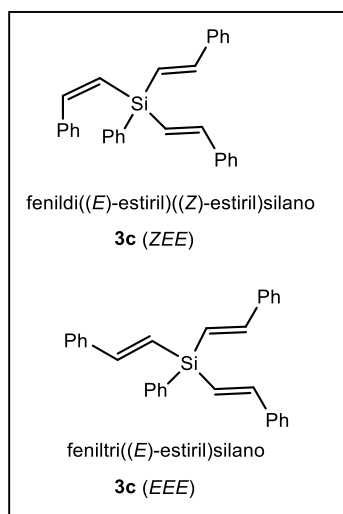
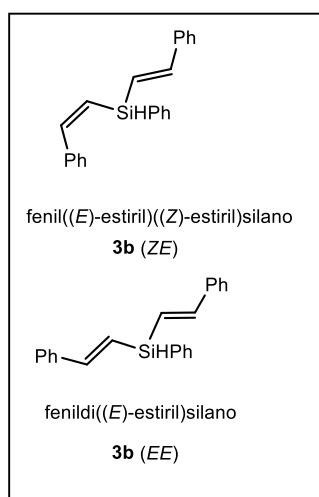


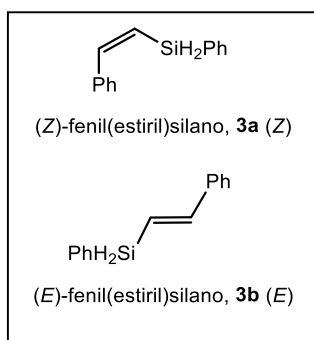
Figura A1.72. 1H RMN ($CDCl_3$, 333 K) de la hidrosililación de fenilacetileno con $PhSiH_3$ (3:1), catalizada por $[Cp^*Rh(C,C')-Triaz]$ (1 mol%).



Fenildi((*E*)-estiril)(estiril)silano (3c).² Mezcla de isómeros: **3c (ZEE)** y **3c (EEE)**. ¹H RMN (CDCl₃, 298 K): δ 7.8-7.0 (m, H_{Ph}) 7.75 (d, *J*_{H-H} = 15.1, 1H, CH, *ZEE*), 7.17 (d, *J*_{H-H} = 19.4, 3H, CH, *EEE*), 7.06 (d, *J*_{H-H} = 19.1, 2H, CH, *ZEE*), 6.83 (d, *J*_{H-H} = 19.4, 3H, CH, *EEE*), 6.60 (d, *J*_{H-H} = 19.1, 2H, CH, *ZEE*), 6.24 (d, *J*_{H-H} = 15.1, 1H, CH, *ZEE*). ¹³C{¹H} RMN (75 MHz, 298 K, CDCl₃) δ: 149.4 (CH, *ZEE*), 148.3 (CH, *EEE*), 147.5 (CH, *ZEE*), 139.3, 138.2, 138.1, 136.0 (C_{Ph}), 135.4 (CH_{Ph}), 127.3 (CH, *ZEE*) 130.2-125.8 (CH_{Ph}) 124.1 (CH, *ZEE*), 123.4 (CH, *EEE*). HRMS (ESI+, CH₃CN, *m/z*): Calc. para C₃₀H₂₆Si: 414.18, [M]⁺. Encontrado para C₃₀H₂₅Si: 413.2, [M-H]⁺, C₂₄H₂₁Si: 337.2, [M-Ph]⁺.



Fenil((*E*)-estiril)((*Z*)-estiril)silano (3b).³ Resonancias representativas. ¹H RMN (CDCl₃, 298 K): δ 7.72 (1H, CH, señales enmascaradas por Ph), 6.60 (dd, *J*_{H-H} = 18.3, enmascarado *J*, 1H, CH, *ZE*), 7.21 (1H, CH, enmascarado por las señales de Ph), 6.15 (dd, *J*_{H-H} = 14.6, 5.7, *ZE*), 6.06 (dt, *J*_{H-H} = 18.9, 3.0, 1H, CH, *EE*), 5.16 (dd, *J*_{H-H} = 5.7, 3.2, 1H, SiH, *ZE*), 5.08 (t, *J*_{H-H} = 3.0, 1H, SiH, *EE*).



Fenil(estiril)silano (3a).³ Señales representativas. ¹H RMN (CDCl₃, 298 K): δ 6.69 (dd, *J*_{H-H} = 19.1, 3.0, 1H, CH, *E*), 6.56 (dd, *J*_{H-H} = 19.1, 3.2, 1H, CH, *Z*), 4.75 (d, *J*_{H-H} = 3.2, 2H, SiH).

entry 1

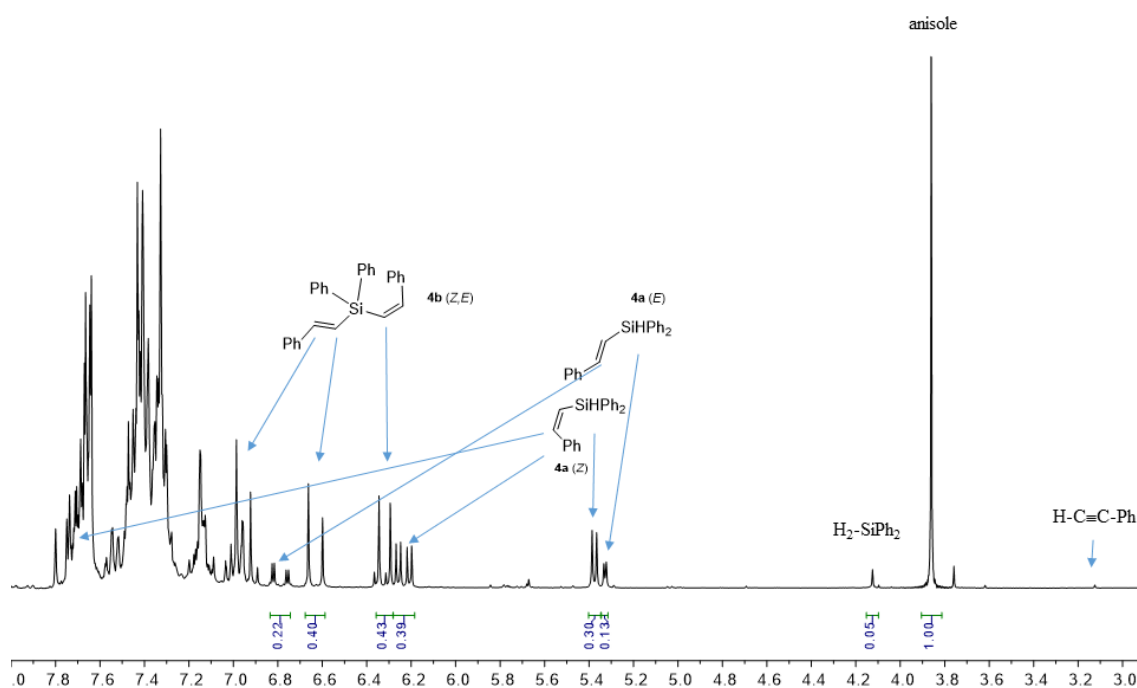


Figura A1.73. ^1H RMN (CDCl_3 , 333 K) de la hidrosililación de fenilacetileno con Ph_2SiH_2 (1:1) catalizada por $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ (1 mol%) en CDCl_3 (0.5 mL) a 60 °C.

entry 2

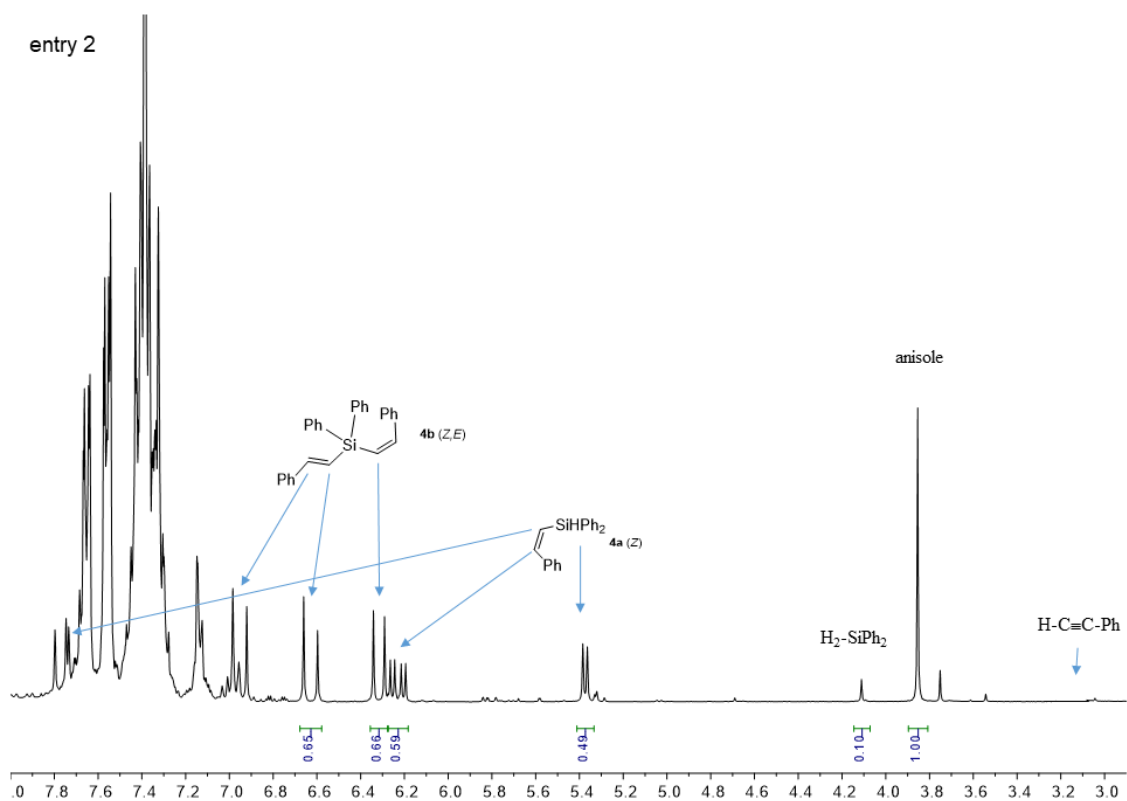
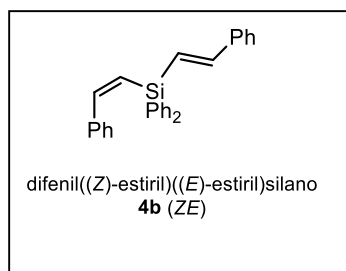
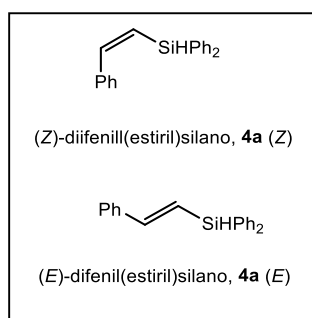


Figura A1.74. ^1H RMN (CDCl_3 , 333 K) de la hidrosililación de fenilacetileno con Ph_2SiH_2 (2:1) catalizada por $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C},\text{C}')\text{-Triaz}]$ (1 mol%) en CDCl_3 (0.5 mL) a 60 °C.



Difenil((E)-estiril)((Z)-estiril)silano (4b).⁴Estereoisómero **4b** (ZE), señales significativas. ¹H NMR (CDCl₃, 298 K): δ 7.77 (d, $J_{H-H} = 15.3$, 1H, CH), 6.95 (d, $J_{H-H} = 18.7$, 1H, CH), 6.62 (d, $J_{H-H} = 18.7$, 1H, CH), 6.31 (d, $J_{H-H} = 15.3$, 1H, CH). ¹³C{¹H} RMN (75 MHz, 298 K, CDCl₃) δ: 150.1 (CH, Z), 148,0 (CH, E), 138.8, 138.2, 135.7, 134.5 (C_{Ph}), 135.4, 129.9-127.6 (CH_{Ph}), 127,31 (CH, Z), 126.8 (CH, E).



Difenil(estiril)silano (4a). Estereoisómeros **4a** (Z)⁵ y **4a** (E)⁶ Señales significativas. ¹H RMN (CDCl₃, 298 K): δ 7.70 (d, enmascarado con las señales Ph, 1H, CH, Z), 7.16 (d, esmascarado por las señales, 1H, CH, E), 6.79 (d, $J_{H-H} = 19.1$, 3.2, 1H, CH, E), 6.23 (dd, $J_{H-H} = 14.8$, 6.2, 1H, CH, Z), 5.37 (d, $J_{H-H} = 6.2$, 1H, SiH, Z), 5.33 (d, $J_{H-H} = 3.2$, 1H, SiH, E).

8.6. Reciclado de TRGO-400-Triaz-Rh(III) en la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh₂.

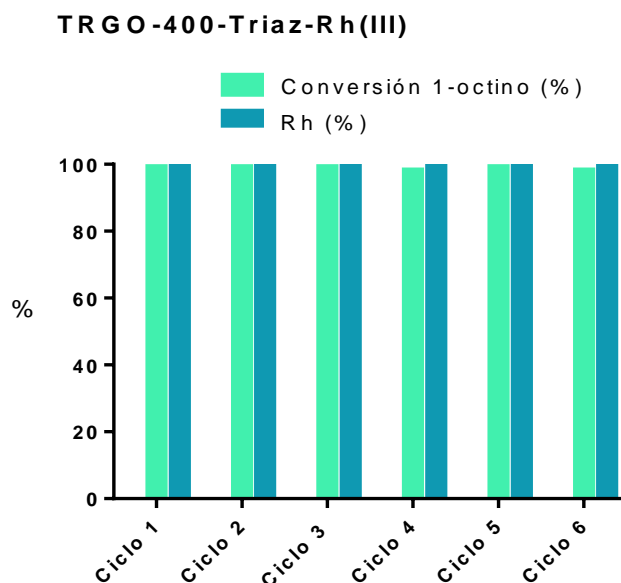


Figura A1.75. Reciclado de TRGO-400-Triaz-Rh(III) en la hidrosililación de 1-octino con HSiMePh₂ en acetona-*d*₆ por seis ciclos consecutivos (tiempo de reacción: 0.8 h a 60 °C). Conversión de 1-octino y porcentaje de Rh en el material reciclado en base al contenido en rodio, analizado por ICP/MS, en el filtrado y lavados en cada en cada ciclo.

9. Cálculos teóricos.

9.1. Datos de energía DFT de las estructuras derivadas de [Cp*Rh(C,C')-Triaz].

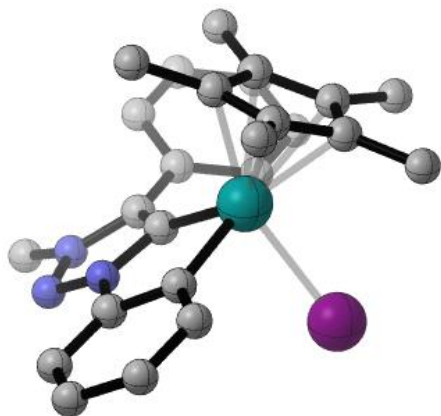
Tabla A1.7. Optimizaciones geométricas y correcciones termoquímicas con la base def2-SVP, E(DZ), y refinamiento mejorado mediante cálculos de un solo punto con def2-TZVP, E(TZ). G y G_{trans} son las correcciones de energía libre de Gibbs, con y sin contribución translacional a la energía, respectivamente. Las energías absolutas están en a.u. y las energías relativas (con respecto a D') en kcal.mol⁻¹.

	E (DZ)	Corr. G	Corr. G _{trans}	E (TZ)	G (TZ) _{trans}	ΔG (TZ) _{trans}
A	-1540.9660	0.4022	0.4236	-1542.2239	-1541.8002	-6.3
B	-2142.2910	0.5595	0.5812	-2143.9885	-2143.4073	8.0
C	-1844.3325	0.5672	0.5886	-1846.0195	-1845.4309	1.1
TS-CD	-1844.3223	0.5668	0.5882	-1846.0077	-1845.4195	8.2
D	-1844.3303	0.5670	0.5884	-1846.0173	-1845.4289	2.3
D'	-2445.6915	0.7348	0.7565	-2447.8191	-2447.0626	0.0
D''	-2152.5506	0.6762	0.6979	-2154.5682	-2153.8704	2.4
TS-DE	-2152.5348	0.6778	0.6994	-2154.5509	-2153.8515	14.3
E	-2152.5775	0.6750	0.6967	-2154.5961	-2153.8994	-15.9
E'	-2753.9172	0.8418	0.8636	-2756.3739	-2755.5102	-3.8
TS-ED	-2753.8961	0.8383	0.8602	-2756.3517	-2755.4915	7.9
D'+ β -(E)	-2445.6915	0.7348	0.7565	-2447.8191	-2447.0626	-42.8
TS-EC	-2152.5504	0.6705	0.6921	-2154.5659	-2153.8738	0.2
C+ β -(E)	-1844.3325	0.5672	0.5886	-1846.0195	-1845.4309	-41.8
F	-2152.5641	0.6756	0.6972	-2154.5813	-2153.8841	-6.2
G	-2152.5857	0.6720	0.6936	-2154.6044	-2153.9108	-23.0
TS-GC	-2152.5651	0.6699	0.6915	-2154.5813	-2153.8898	-9.8
TS-GD	-2753.9292	0.8405	0.8624	-2756.3842	-2755.5218	-11.0
D'+ β -(Z)	-2445.6915	0.7348	0.7565	-2447.8191	-2447.0626	-39.2
C+ β -(Z)	-1844.3325	0.5672	0.5886	-1846.0195	-1845.4309	-38.2
I	-297.9720	-0.0168	0.0024	-297.98994	-297.9876	
HSiMe ₂ Ph	-601.3423	0.1381	0.1574	-601.78741	-601.6300	
HC \equiv CPh	-308.2037	0.0793	0.0982	-308.53983	-308.4416	
β -(Z) ^a	-909.6219	0.2434	0.2635	-910.39766	-910.1341	
β -(E) ^b	-909.6235	0.2400	0.2601	-910.39995	-910.1398	

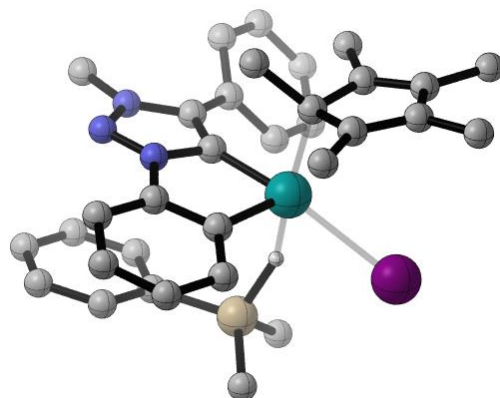
a) β -(E):(E)-dimetil(fenil)(estiril)silano

b) β -(Z):(Z)-dimetil(fenil)(estiril)silano

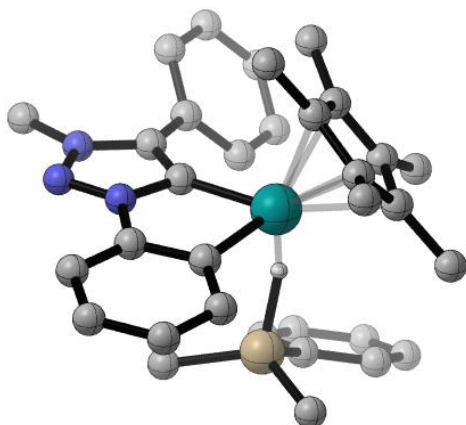
9.2. Geometrías optimizadas del mecanismo propuesto de la reacción de hidrosililación de fenilacetileno y HSiMe₂Ph catalizada por [Cp*RhI(C,C')-Triaz].



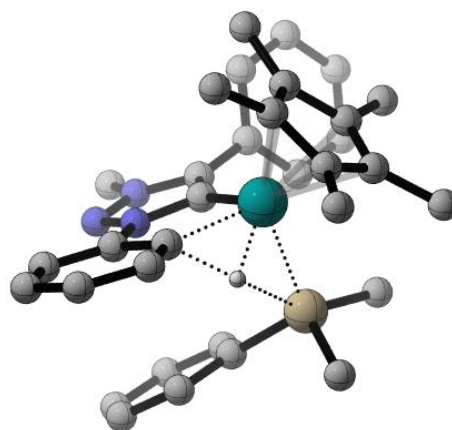
A



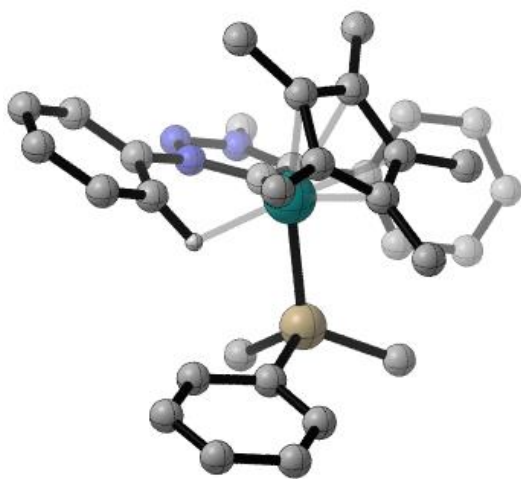
B



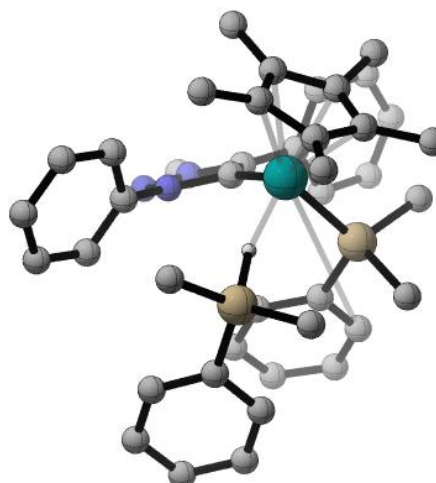
C



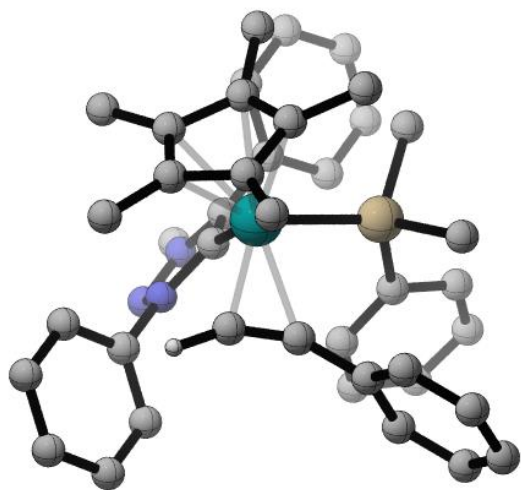
TS-CD



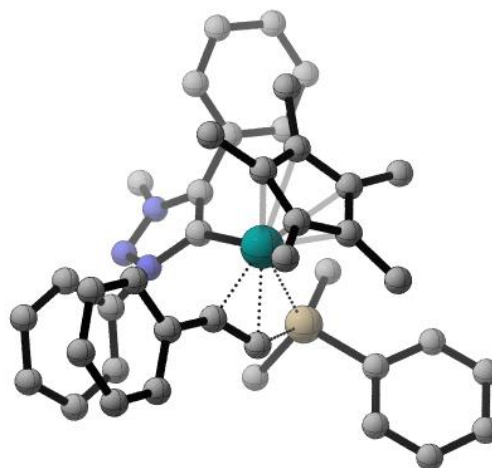
D



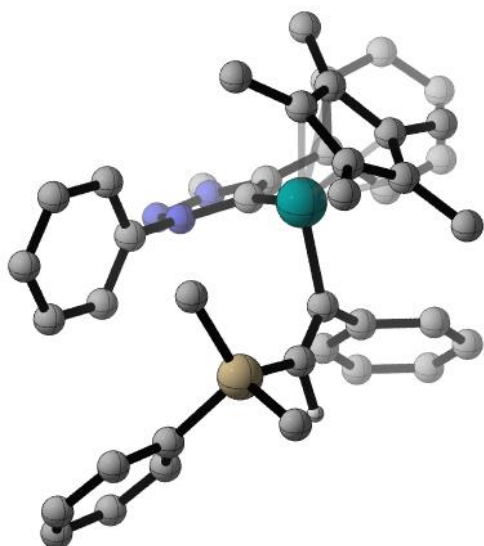
D'



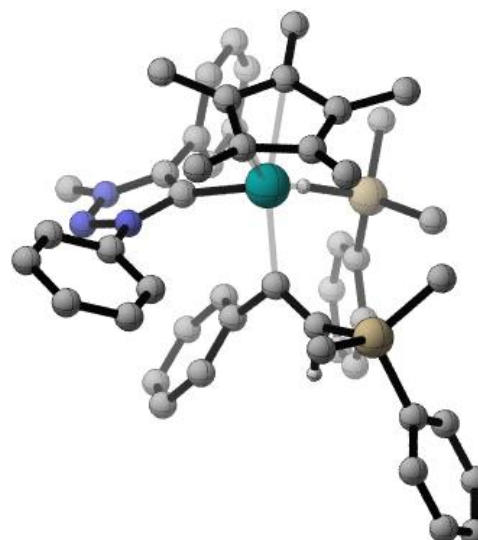
D''



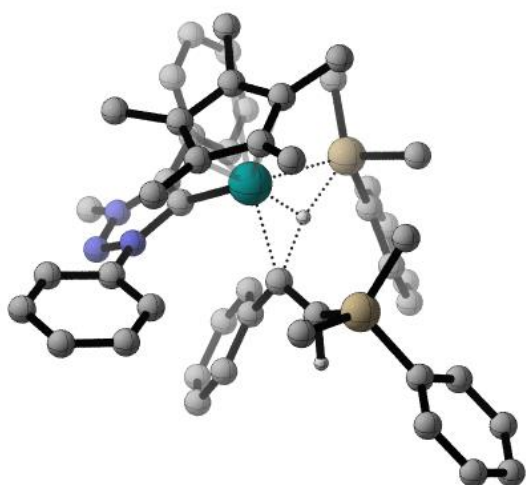
TS-DE



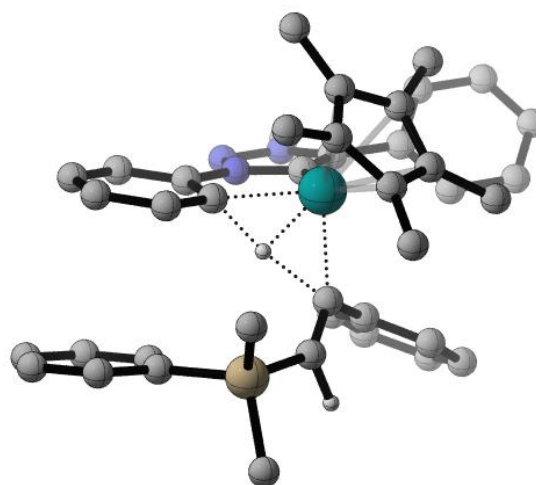
E



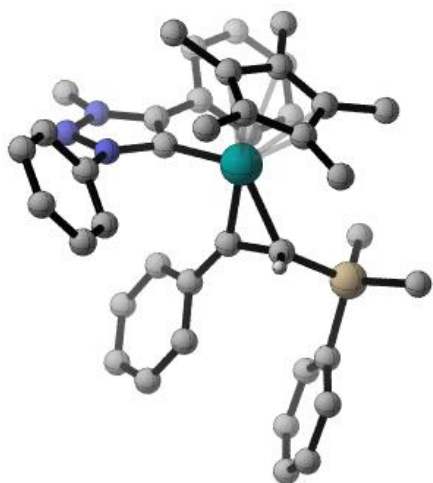
E'



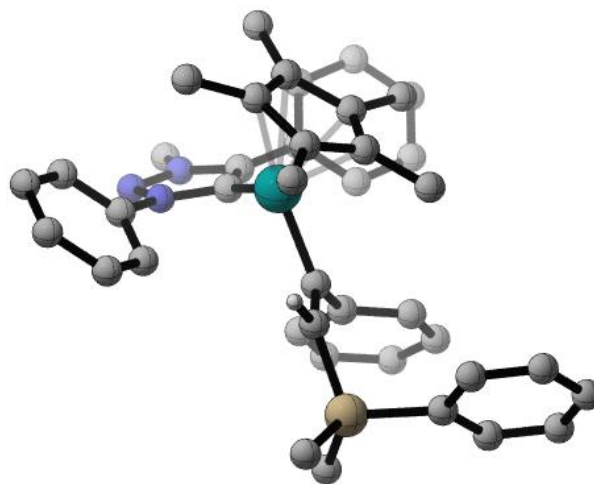
TS-ED



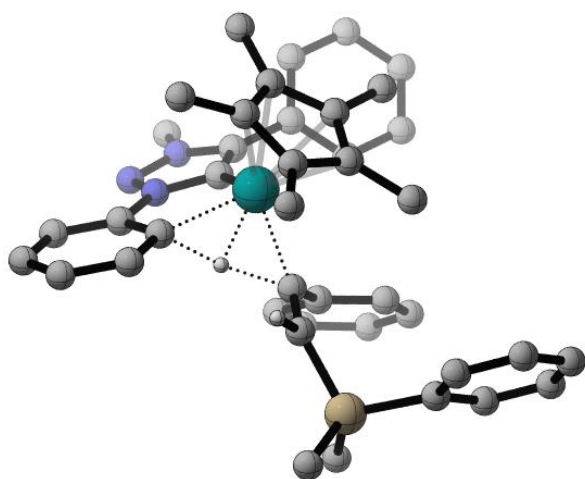
TS-EC



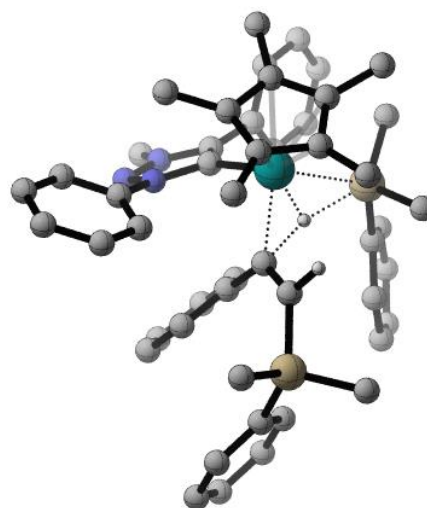
F



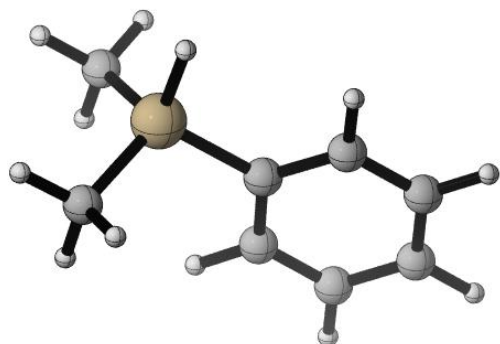
G



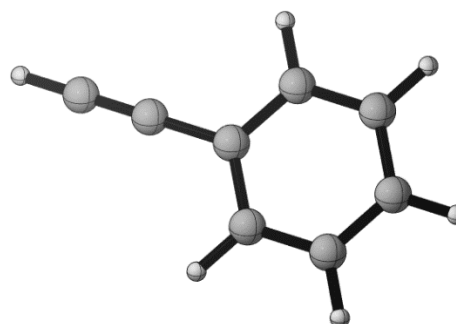
TS-GC



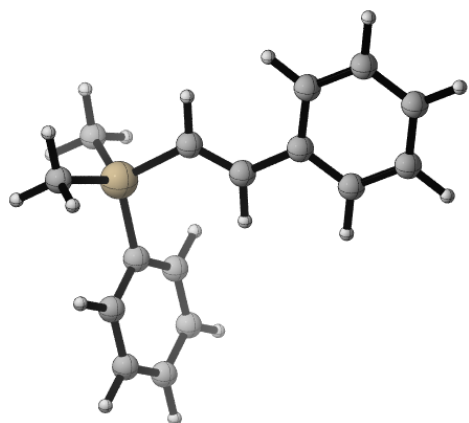
TS-GD



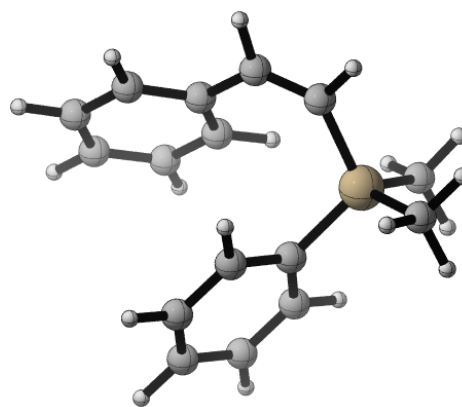
HSiMe₂Ph



HC≡CPh



β -(*E*)-dimetil(fenil)(estiril)silano



β -(*Z*)-dimetil(fenil)(estiril)silano

Figura A1.76. Geometrías optimizadas por DFT de los intermedios y estructuras de transición involucradas en el mecanismo propuesto de la hidrosililación de fenilacetileno con HSiMe₂Ph catalizada por [Cp***Rh**(C,C')-Triaz].

9.3. Perfil de energía libre de Gibbs para la reacción de hidrosililación de fenilacetileno y HSiMe₂Ph catalizada por [Cp**Rh*(C,C')-Triaz-Me].

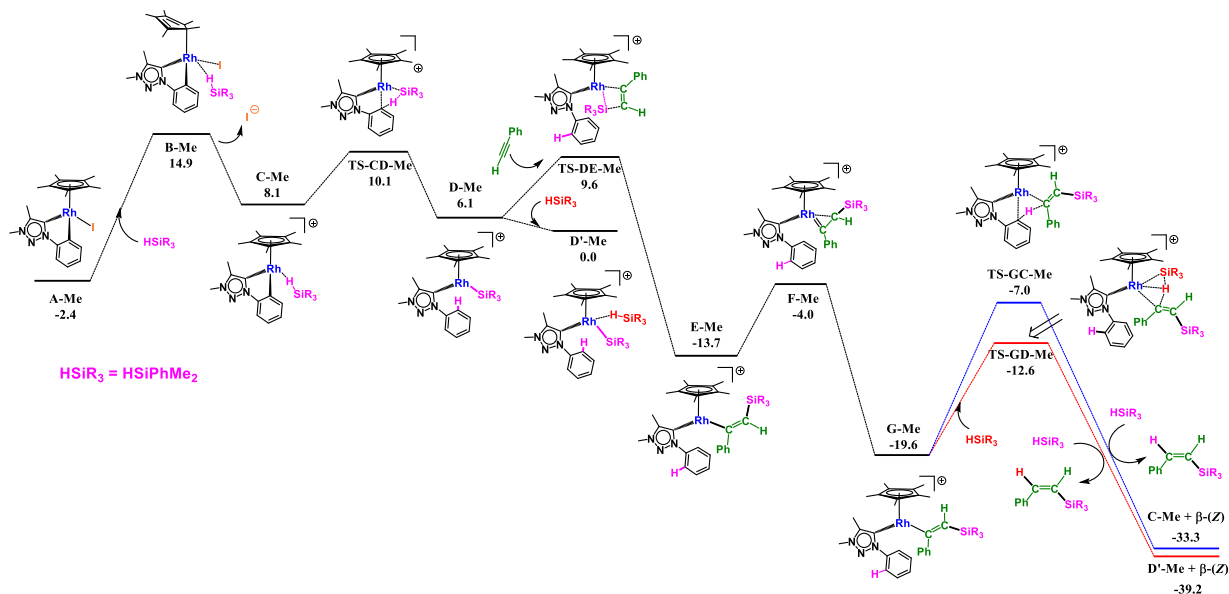


Figura A1.77. Perfil de energía libre de Gibbs calculado por DFT (energías relativas a D'-Me y moléculas aisladas, en kcal·mol⁻¹) de la hidrosililación de fenilacetileno con HSiMe₂Ph catalizada por [Cp**Rh*(C,C')-Triaz-Me] (A-Me).

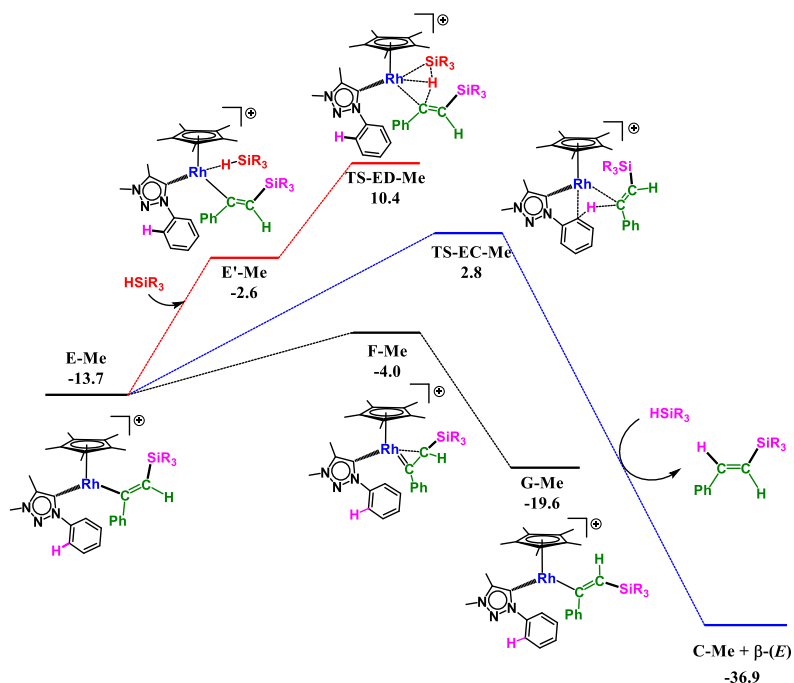


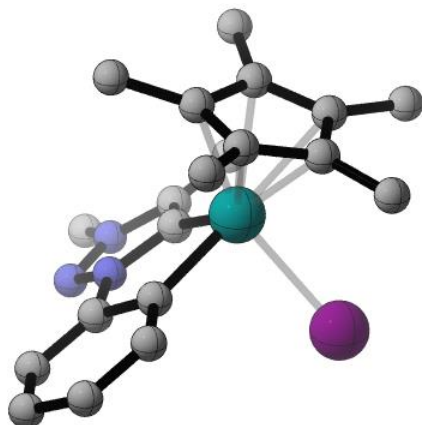
Figura A1.78. Posibles vías de reacción para el intermedio E-Me (expresadas en kcal·mol⁻¹ y relativas a D'-Me y moléculas aisladas).

9.4. Datos de energía DFT de las estructuras derivadas de [Cp*Rh(C,C')-Triaz-Me].

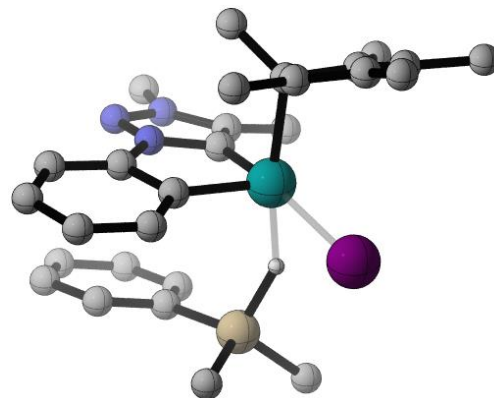
Tabla A1.8. Optimizaciones geométricas y correcciones termoquímicas con el conjunto de bases def2-SVP, E (DZ), y refinamiento mejorado mediante cálculos de un solo punto con def2 TZVP, E (TZ). G y G_{trans} son correcciones de energía libre de Gibbs, con y sin contribución translacional a la energía, respectivamente. Las energías absolutas están en a.u. y las energías relativas (con respecto a D'-Me) en kcal·mol⁻¹.

	E (DZ)	Corr. G	Corr. G_{trans}	E (TZ)	G (TZ) _{trans}	ΔG (TZ) _{trans}
A-Me	-1349.3376	0.3503	0.3715	-1350.3942	-1350.0227	-2.4
B-Me	-1950.6632	0.5127	0.5342	-1952.1593	-1951.6251	14.9
C-Me	-1652.7033	0.5161	0.5374	-1654.1892	-1653.6518	6.0
TS-CD-Me	-1652.7011	0.5182	0.5395	-1654.1847	-1653.6452	10.1
D-Me	-1652.7082	0.5204	0.5417	-1654.1933	-1653.6516	6.1
D'-Me	-2254.0707	0.6830	0.7046	-2255.9960	-2255.2913	0.0
TS-DE-Me	-1960.9216	0.6275	0.6490	-1962.7366	-1962.0876	9.6
E-Me	-1960.9553	0.6258	0.6473	-1962.7721	-1962.1248	-13.7
E'-Me	-2562.2947	0.7916	0.8134	-2564.5503	-2563.7370	-2.6
TS-ED-Me	-2562.2738	0.7896	0.8114	-2564.5278	-2563.7164	10.4
TS-EC-Me	-1960.9276	0.6214	0.6429	-1962.7414	-1962.0985	2.8
C-Me+β-(E)	-1652.7033	0.5161	0.5374	-1654.1892	-1653.6518	-36.9
F-Me	-1960.9397	0.6250	0.6465	-1962.7557	-1962.1092	-4.0
G-Me	-1960.9628	0.6236	0.6452	-1962.7793	-1962.1341	-19.6
TS-GC-Me	-1960.9403	0.6193	0.6408	-1962.7548	-1962.1140	-7.0
TS-GD-Me	-2562.3104	0.7892	0.8110	-2564.5640	-2563.7530	-12.6
C-Me+β-(Z)	-1652.7033	0.5161	0.5374	-1654.1892	-1653.6518	-33.3
D'-Me+β-(Z)	-2254.0707	0.6830	0.7046	-2255.9960	-2255.2913	-39.2

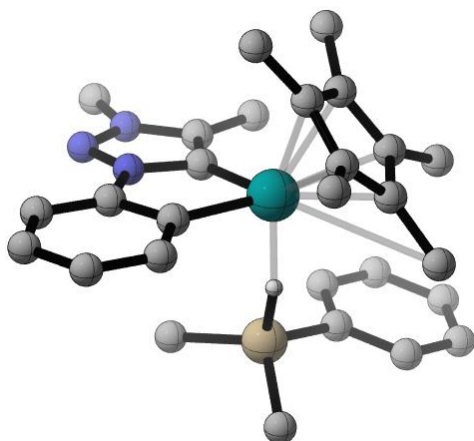
9.5. Geometrías optimizadas del mecanismo propuesto de la reacción de hidrosililación catalizada por $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C,C}')\text{-Triaz-Me}]$.



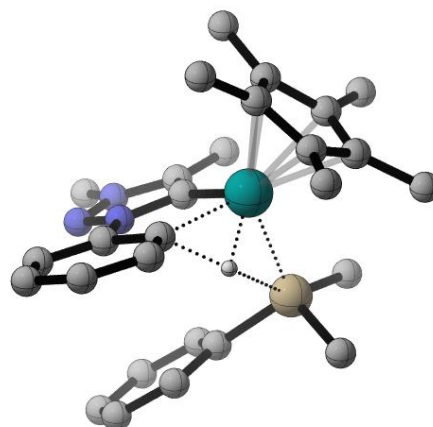
A-Me



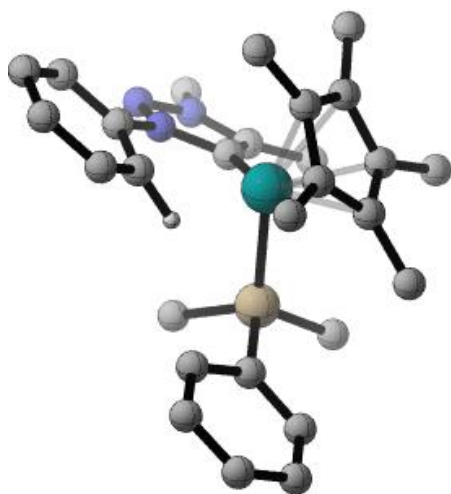
B-Me



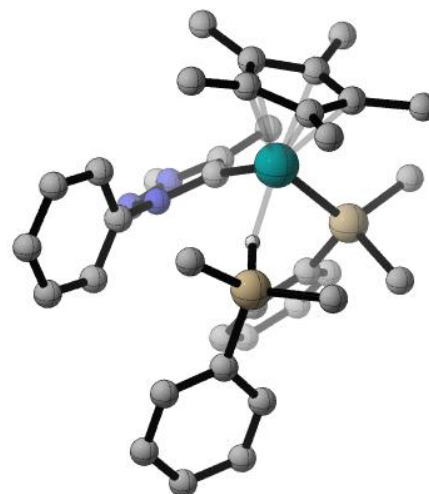
C-Me



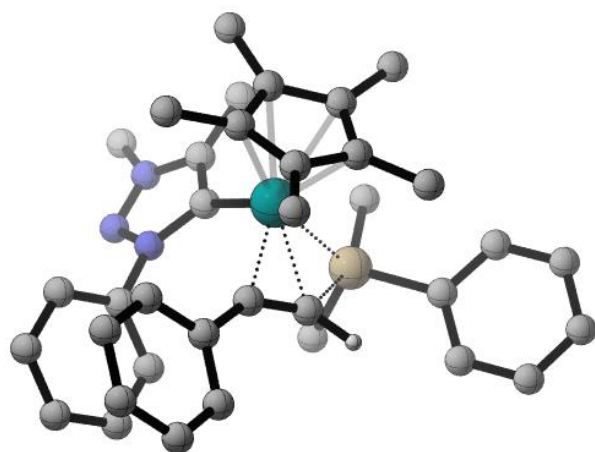
TS-CD-Me



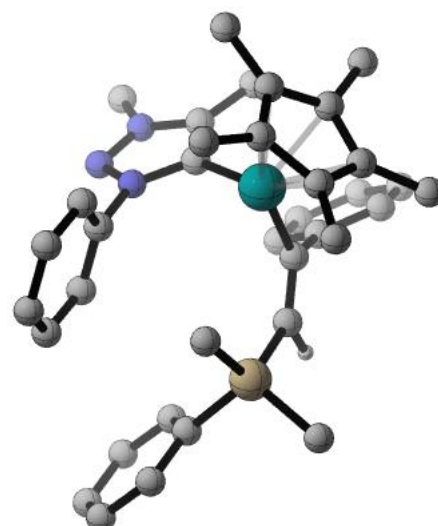
D-Me



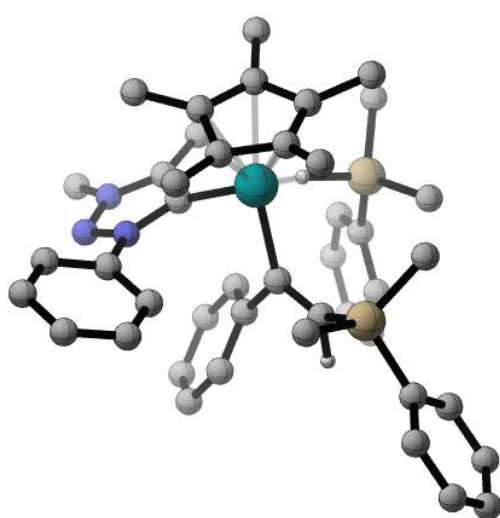
D'-Me



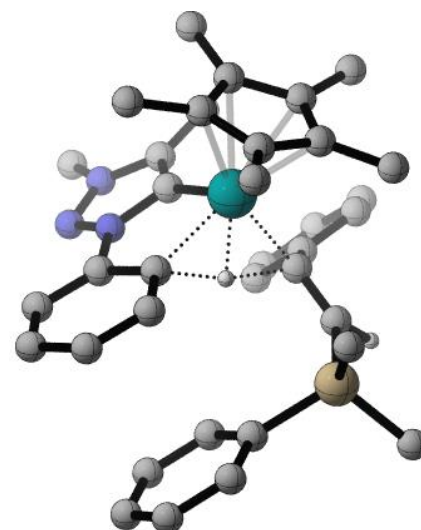
TS-DE-Me



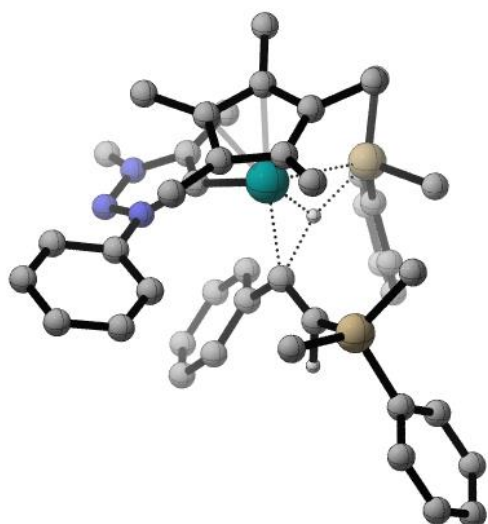
E-Me



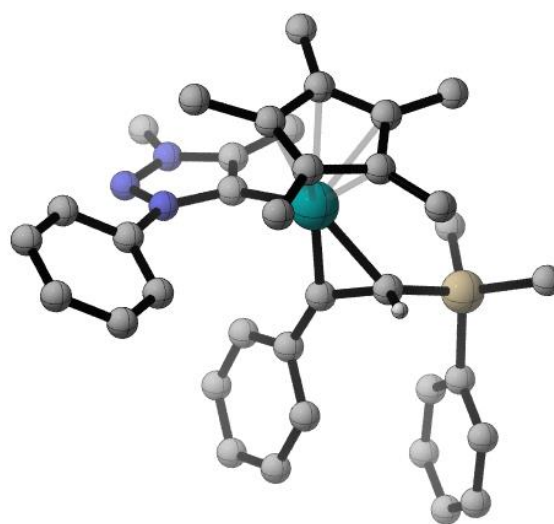
E'-Me



TS-EC-Me



TS-ED-Me



F-Me

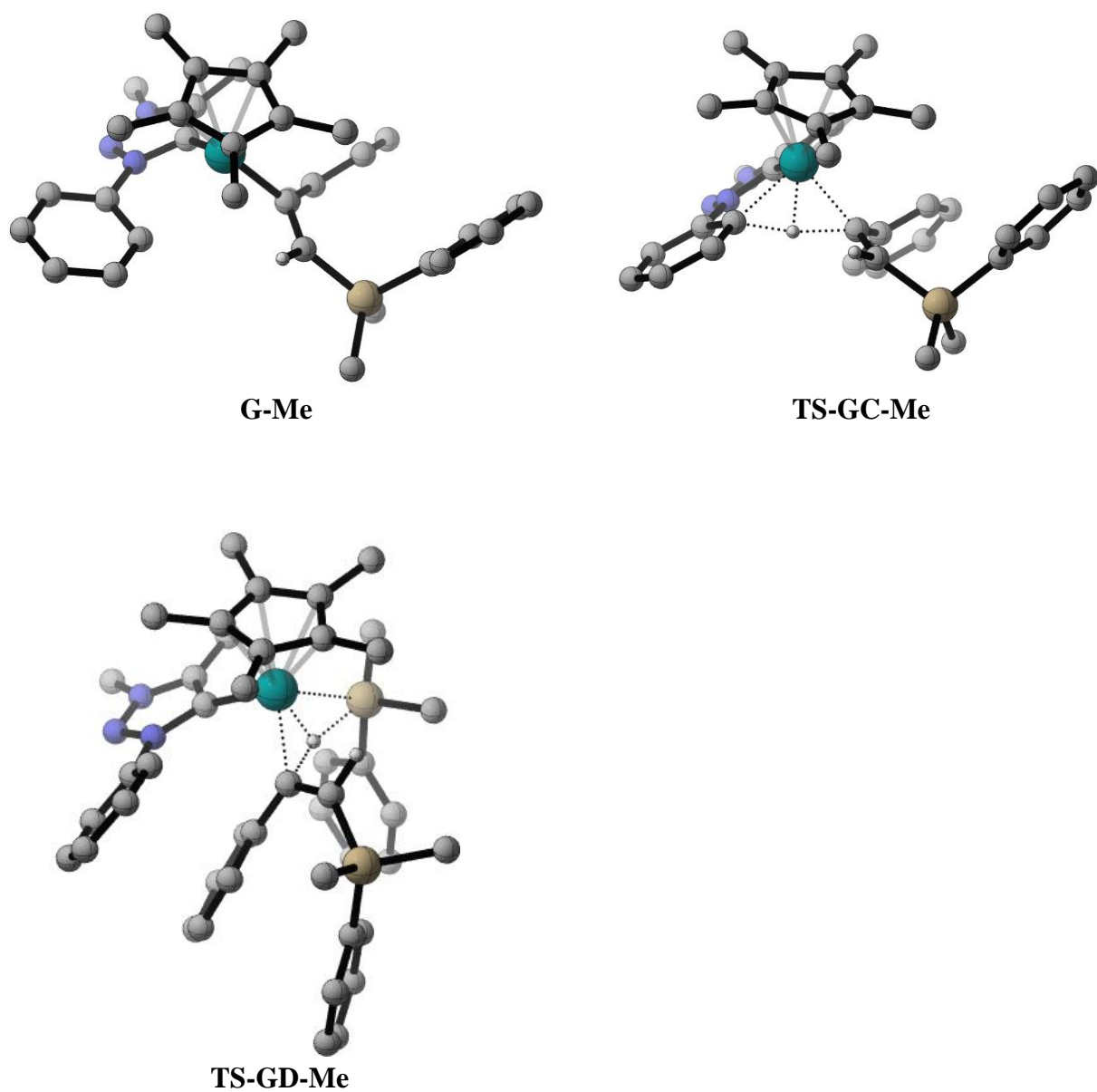


Figura A1.79. Geometrías optimizadas por DFT de los intermedios y estructuras de transición involucradas en el mecanismo propuesto de hidrosililación de fenilacetileno con HSiMe₂Ph catalizada por [Cp***Rh**(C,C')-Triaz-Me]

10. Anexo A1. Referencias.

- (1) Las distancias interatómicas se han calculado con el programa PARST (Nardelli, M. J. *Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 659) del paquete WinGX (Farrugia, L. J. *Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838).
- (2) Yamashita, H.; Uchimaru, Y. Highly Efficient Palladium Catalyst System for Addition of Trihydrosilanes to Acetylenes and its Application to Thermally Stable Polycarbosilane Synthesis. *Chem. Commun.* **1999**, 1763–1764.
- (3) a) Wu, C.; Teo, W. J.; Ge, S. Cobalt-Catalyzed (*E*)-Selective anti-Markovnikov Hydrosilylation of Terminal Alkynes. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5896–5900. b) Zhou, Y-B.; Liu, Z-K.; Fan, X-Y.; Li, R-H.; Zhang, G-L.; Chen, L.; Pan, Y-M.; Tang, H-T.; Zeng, J-H.; Zhan, Z-P. Porous Organic Polymer as a Heterogeneous Ligand for Highly Regio- and Stereoselective Nickel-Catalyzed Hydrosilylation of Alkyne. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7748–7752.
- (4) Isómero *EE*: Krochmal, E. Jr.; O'Brien, D. H.; Mariano, P. S. Photochemistry of Di-trisilanes. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1137–1142.
- (5) Teo, W. J.; Wang, C.; Tan, Y. W.; Ge, S. Cobalt-Catalyzed *Z*-Selective Hydrosilylation of Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *129*, 4392–4396.
- (6) Wu, G.; Chakraborty, U.; Wangelin, A. J. von. Regiocontrol in the Cobalt-Catalyzed Hydrosilylation of Alkynes. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12322–12325.

7.2. Anexo 2.

Anexo 2A. Actividad catalítica mejorada por catalizadores híbridos de iridio basados en nanotubos de carbono con ligandos NHC funcionalizados con sulfonato en la oxidación química y electroquímica de agua.

2A.1. Espectros RMN e IR de los complejos organometálicos, $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$ y $\text{Ir}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}$, y CNT-2.

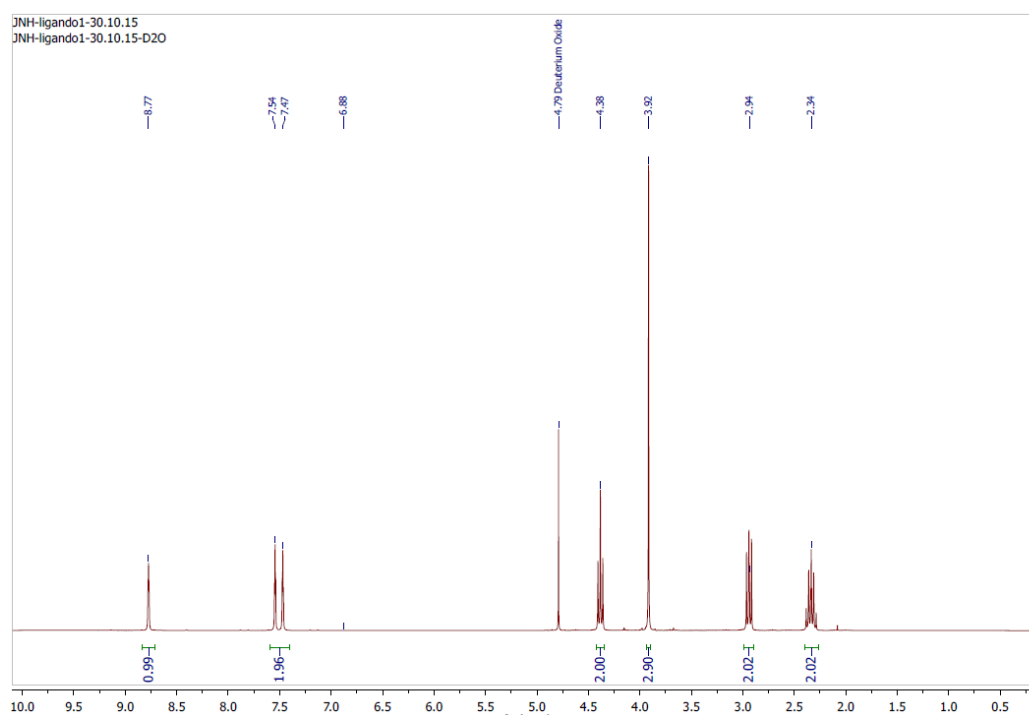


Figura A2A.1. ^1H RMN (D_2O , 298 K) de cloruro 1-(3-hidroxiopropil)-3-metil-1*H*-imidazol-3-io, $[\text{MeImH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}]\text{Cl}$.¹

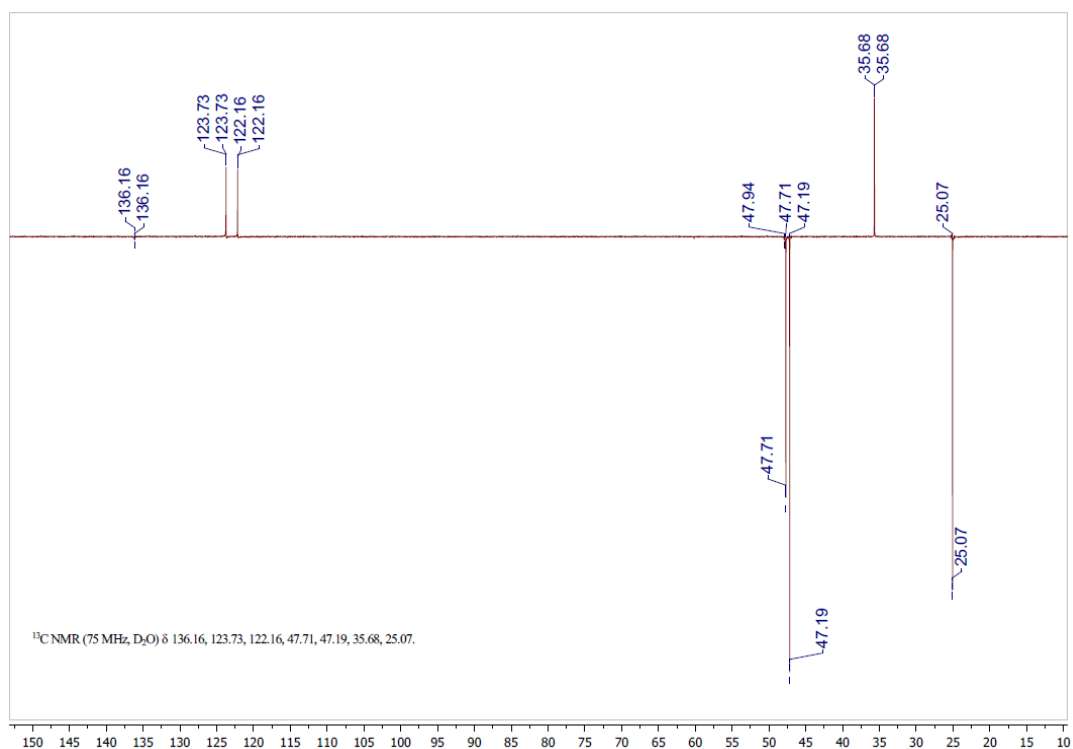


Figura A2A.2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (D_2O , 298 K) de cloruro 1-(3-hidroxiopropil)-3-metil-1*H*-imidazol-3-io, $[\text{MeImH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}]\text{Cl}$.

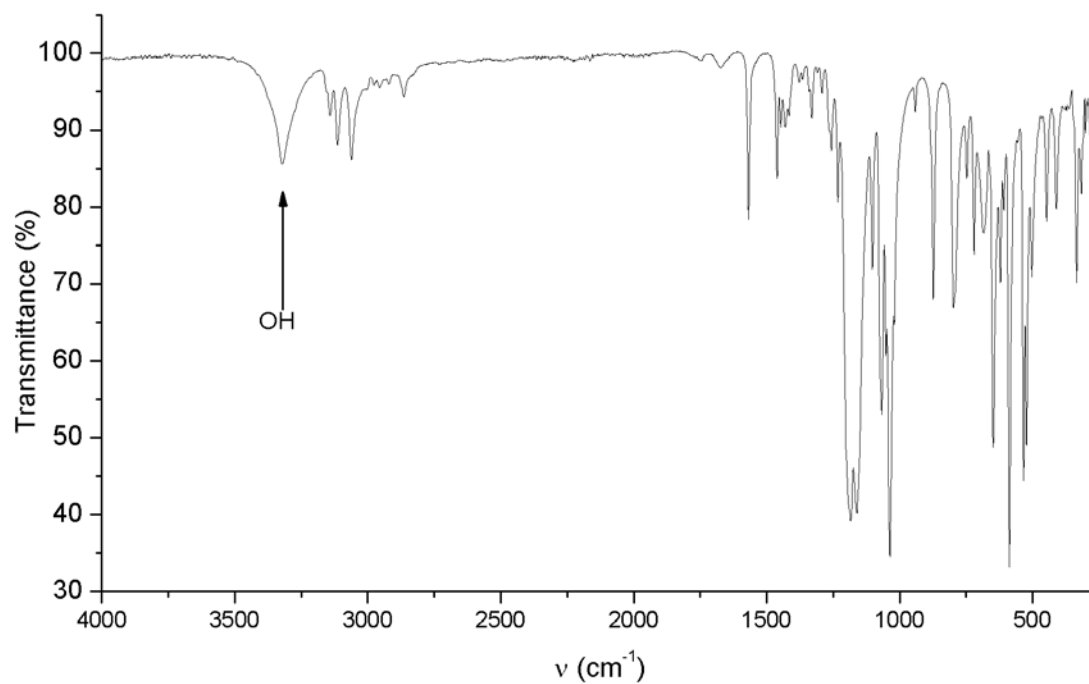


Figura A2A.3. Espectro IR de 3-(1-(2-hidroxietyl)-1*H*-imidazol-3-io-3-il)propano-1-sulfonato, $[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{ImH}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3]^{.2}$

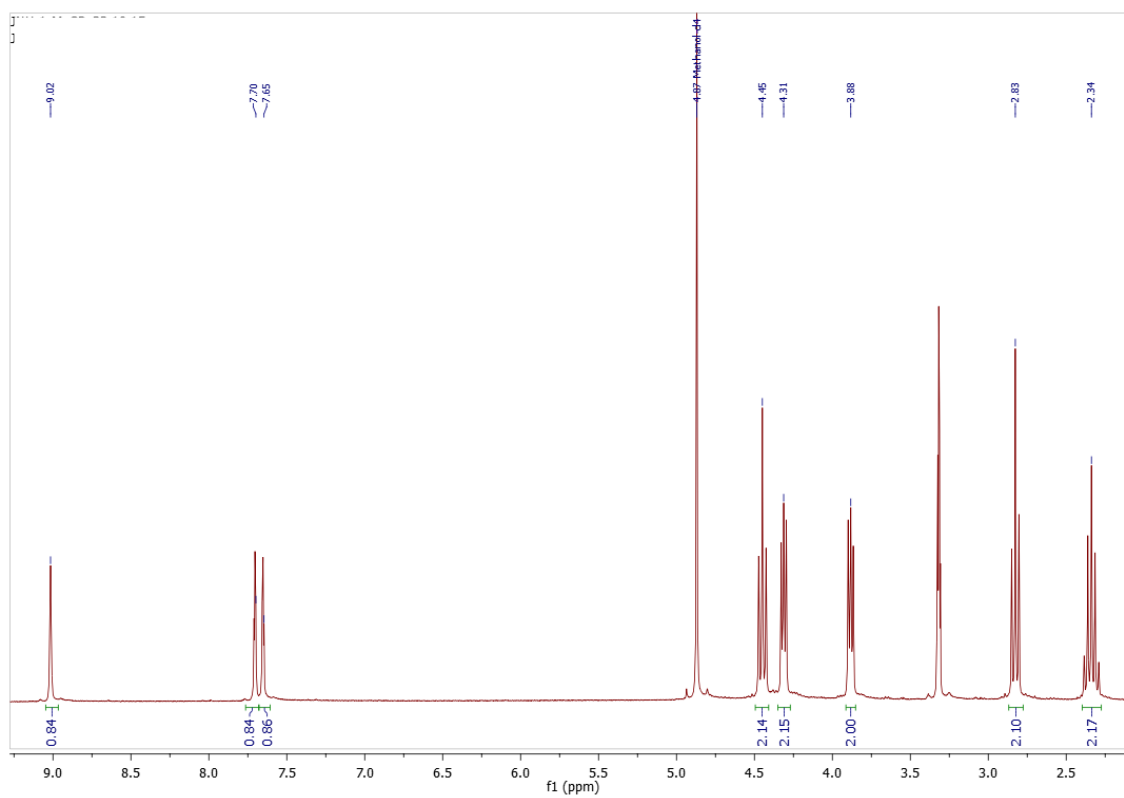


Figura A2A.4. ^1H RMN (metanol- d_4 , 298 K) de $[\text{MeImH}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3]$.

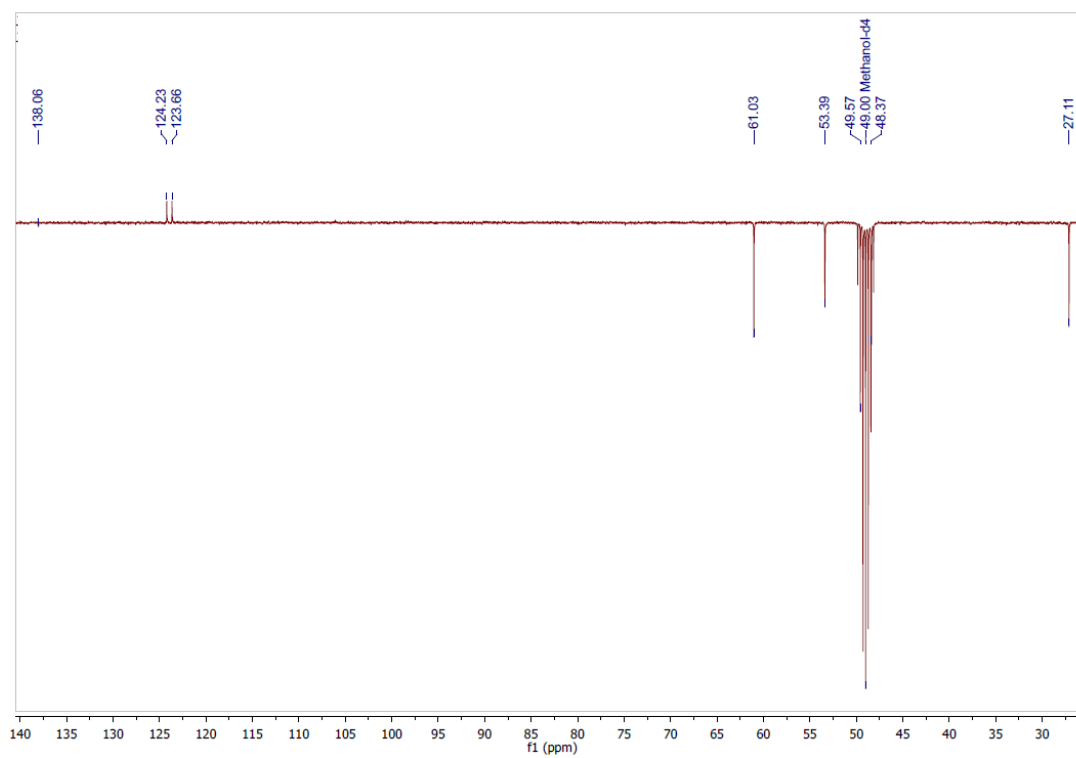


Figura A2A.5. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT NMR (metanol- d_4 , 298 K) de $[\text{MeImH}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3]$.

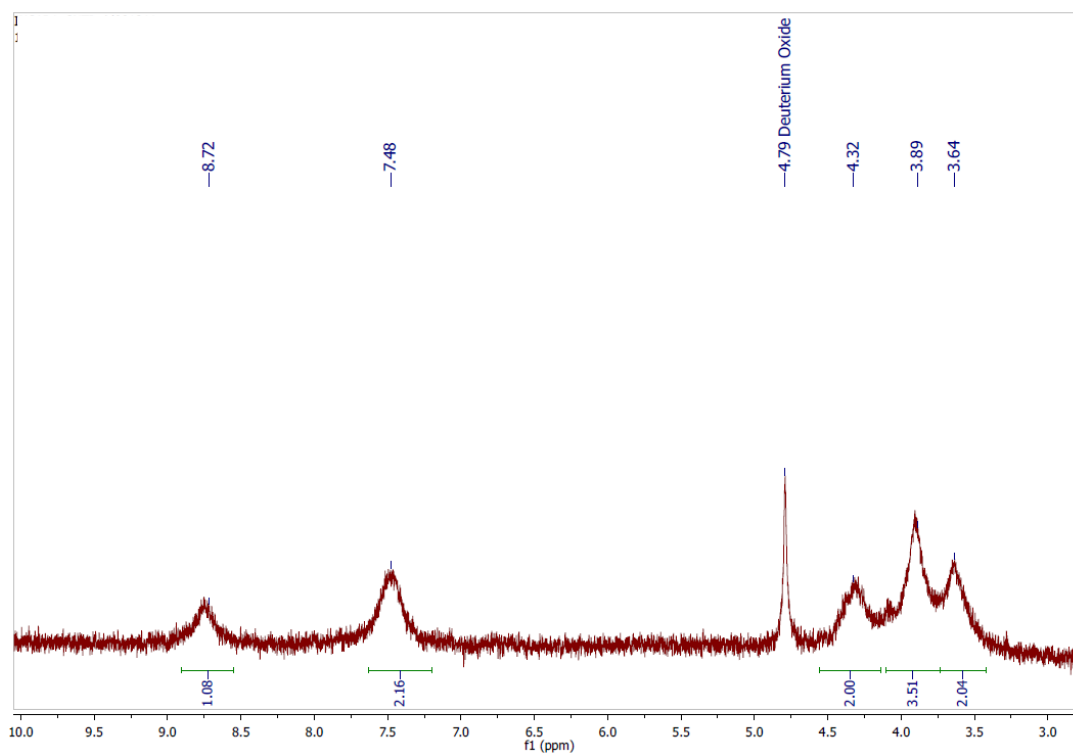


Figura A2A.6. ^1H RMN (acetona- d_6 , 298 K) de CNT-1.

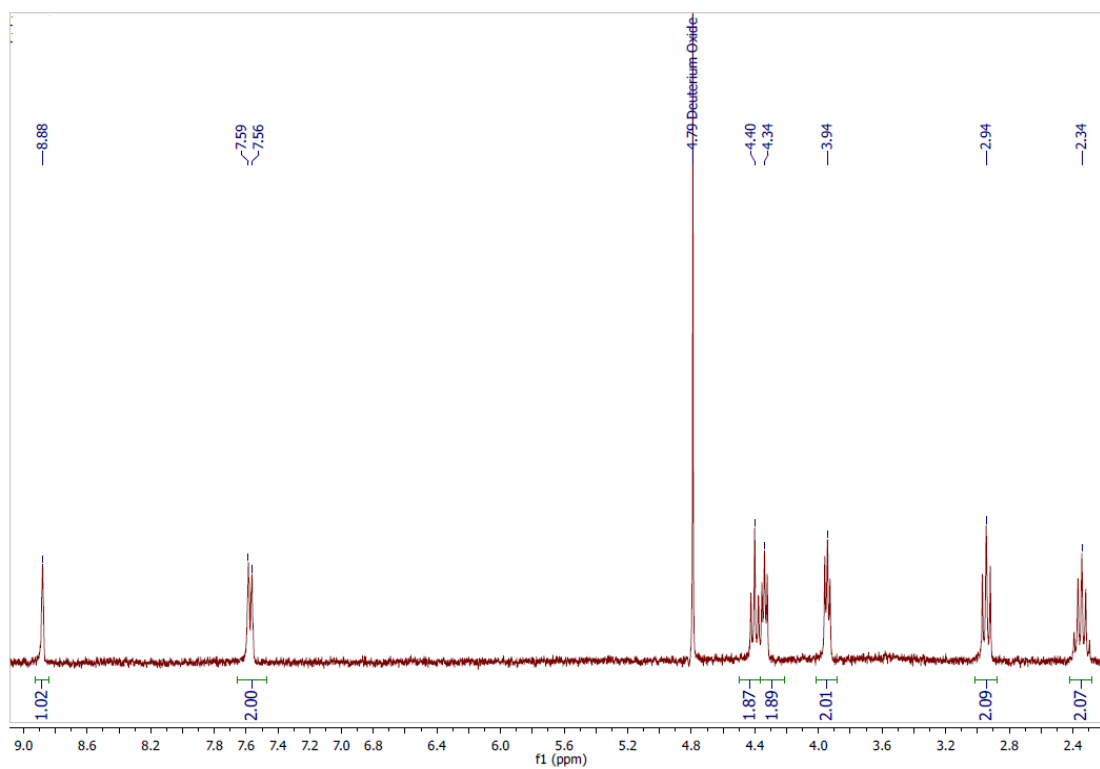


Figura A2A.7. ^1H RMN (D_2O , 298 K) de CNT-2.

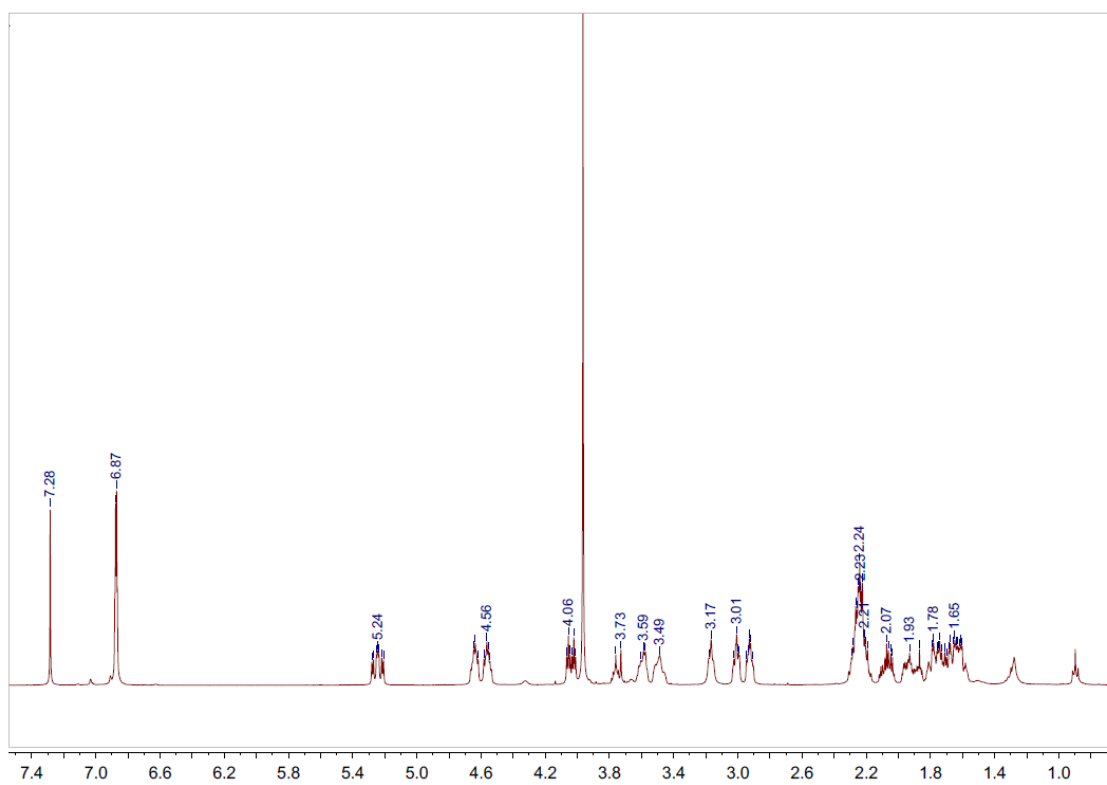


Figura A2A.8. ^1H RMN (CDCl_3 , 298 K) de $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$.

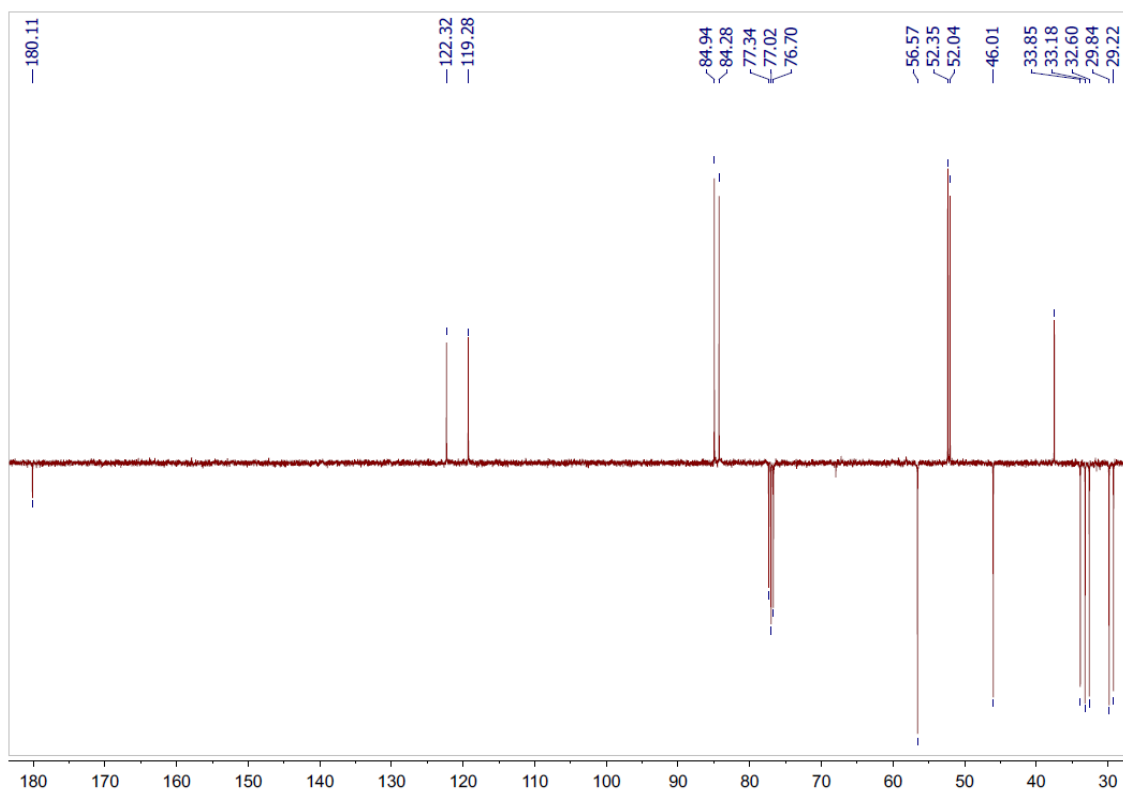


Figura A2A.9. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 298 K) de $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]$.

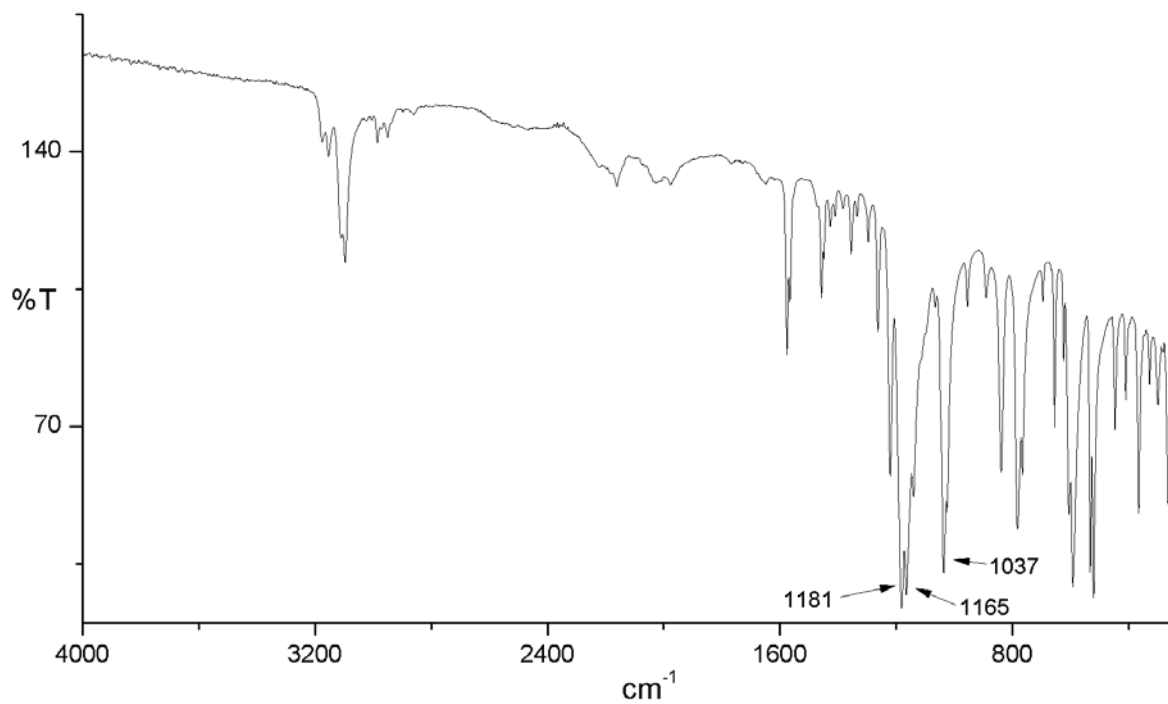


Figura A2A.10. Espectro IR de $[(\text{CH}_3)\text{ImH}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3]$.

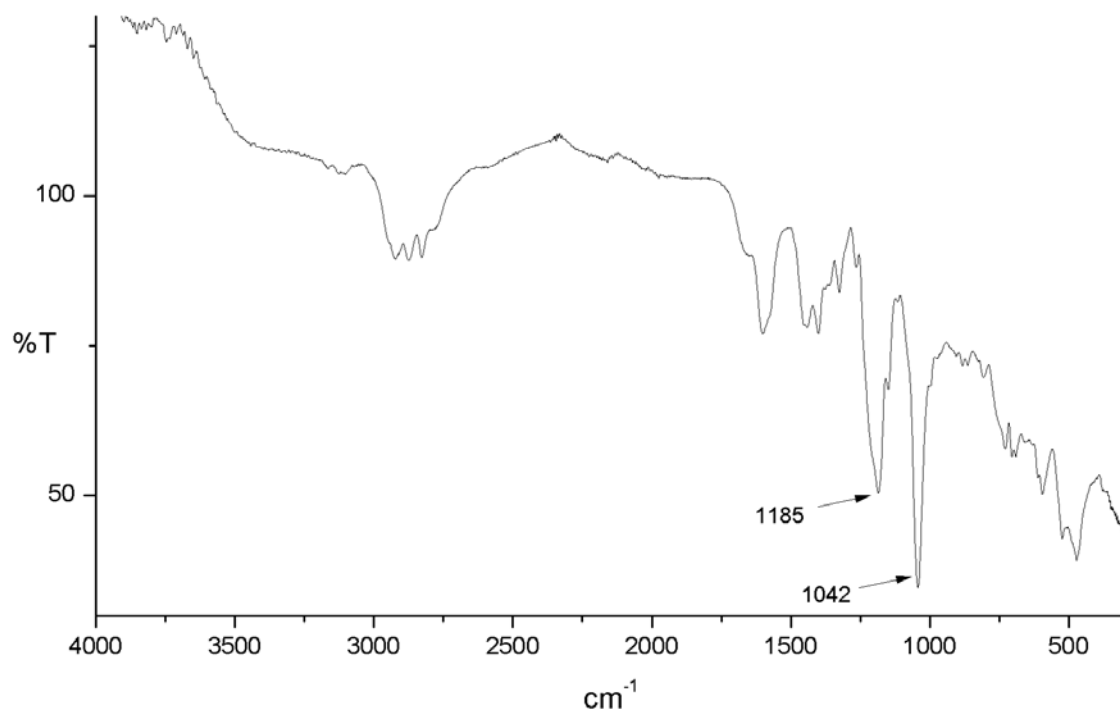


Figura A2A.11. Espectro IR de $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$.

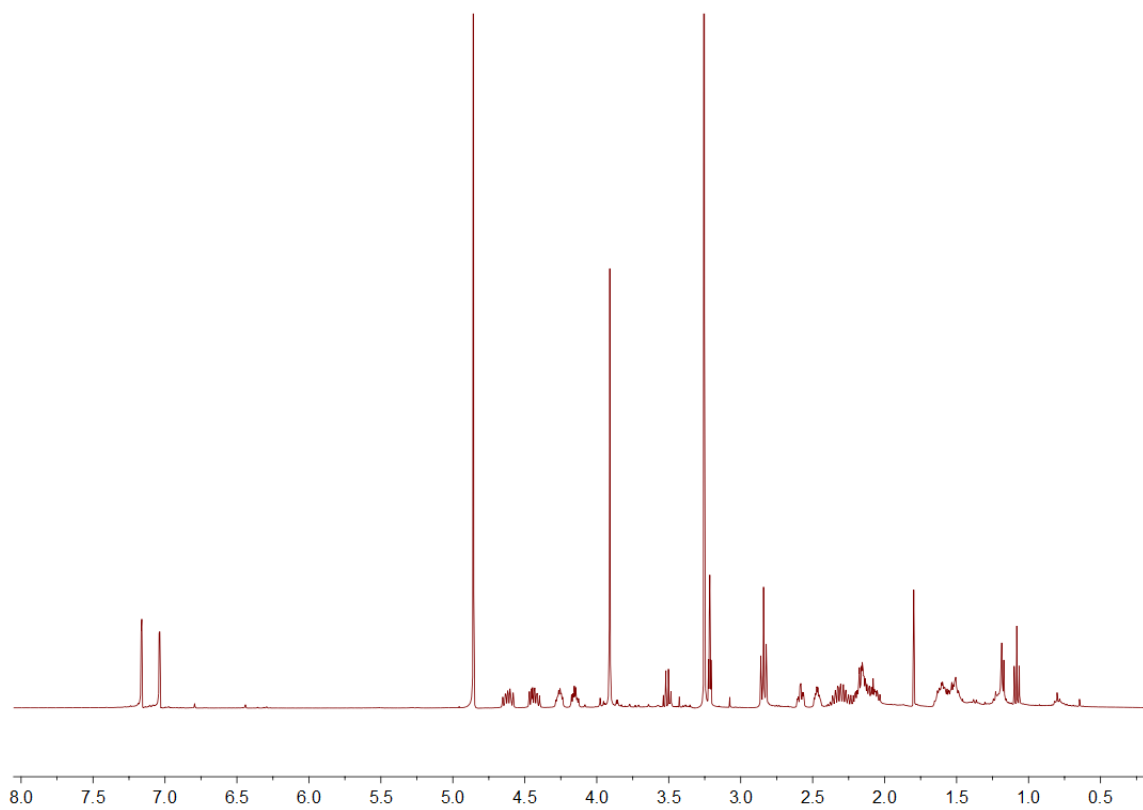


Figura A2A.12. ^1H RMN (metanol- d_4 , 298 K) de $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$.

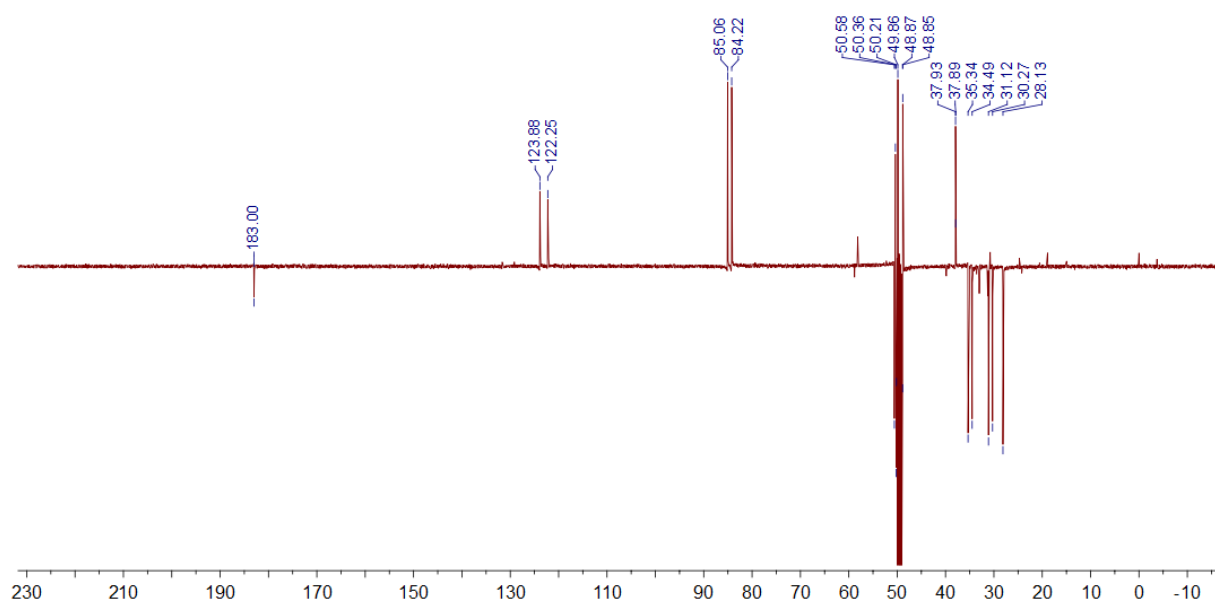


Figura A2A.13. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (metanol- d_4 , 298 K) de $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$.

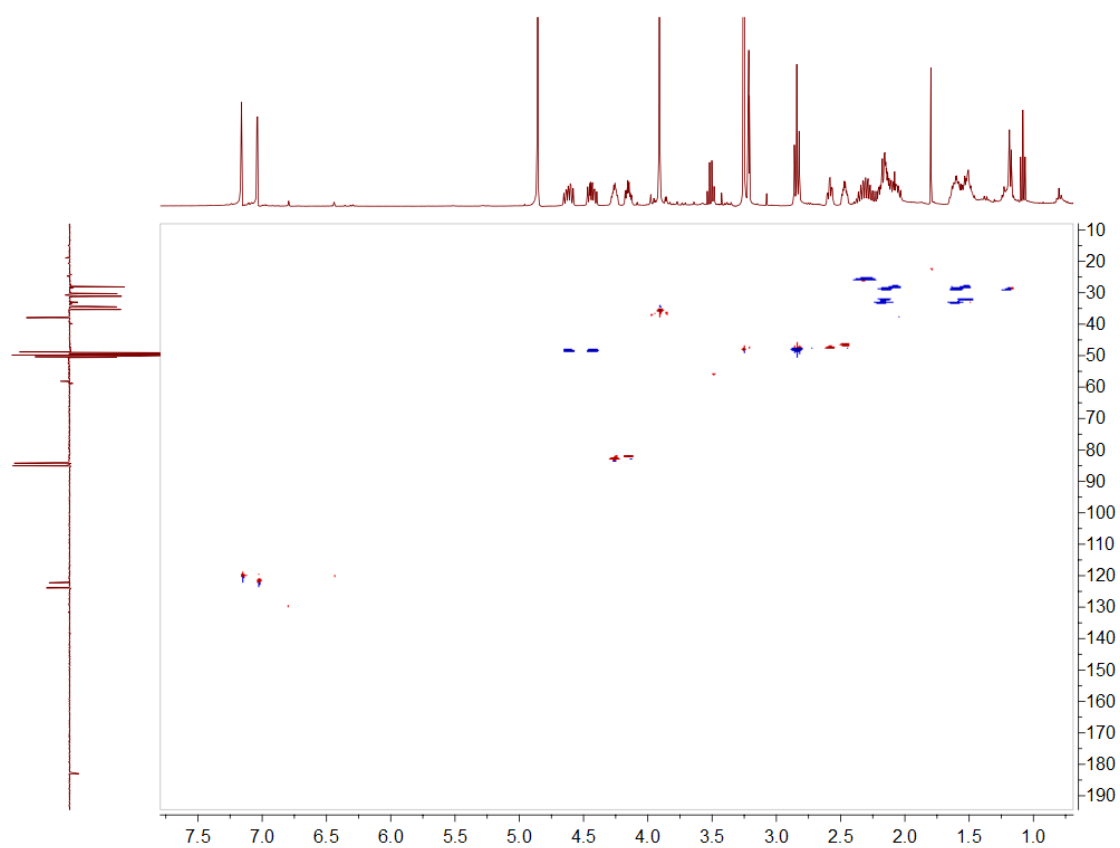


Figura A2A.14. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC RMN (metanol- d_4 , 298 K) de $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\}]$.

2A.2. Espectros XPS y EDX, imágenes TEM y análisis TGA de los materiales funcionalizados CNT-1, CNT-2, CNT-1-Ir y CNT-2-Ir.

Espectros generales de XPS de los materiales CNT-1 y CNT-2.

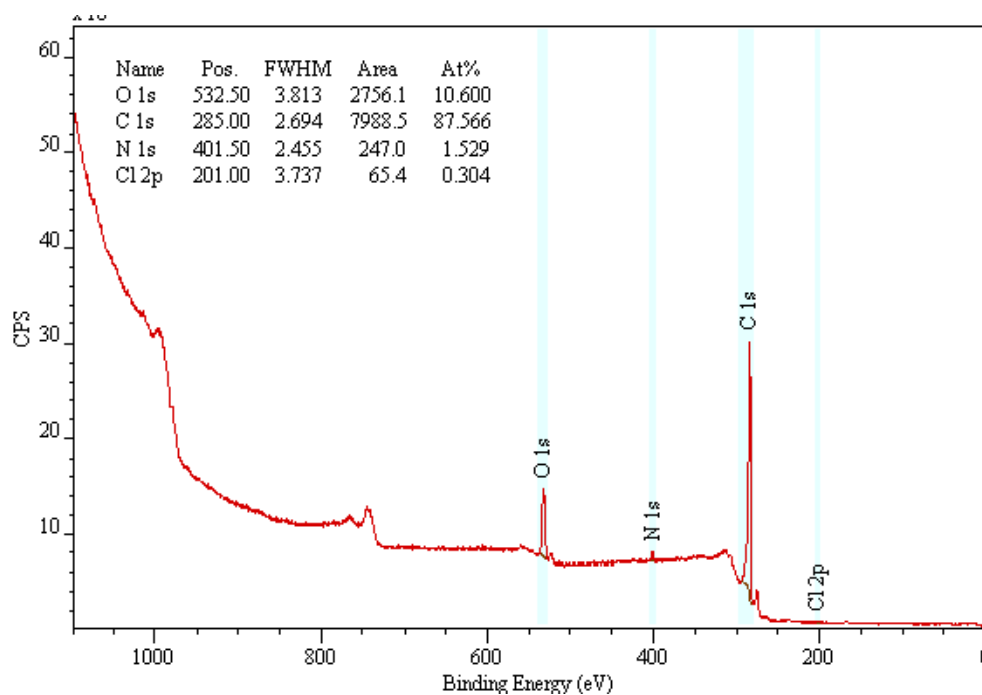


Figura A2A.15. Espectro general de XPS de CNT-1.

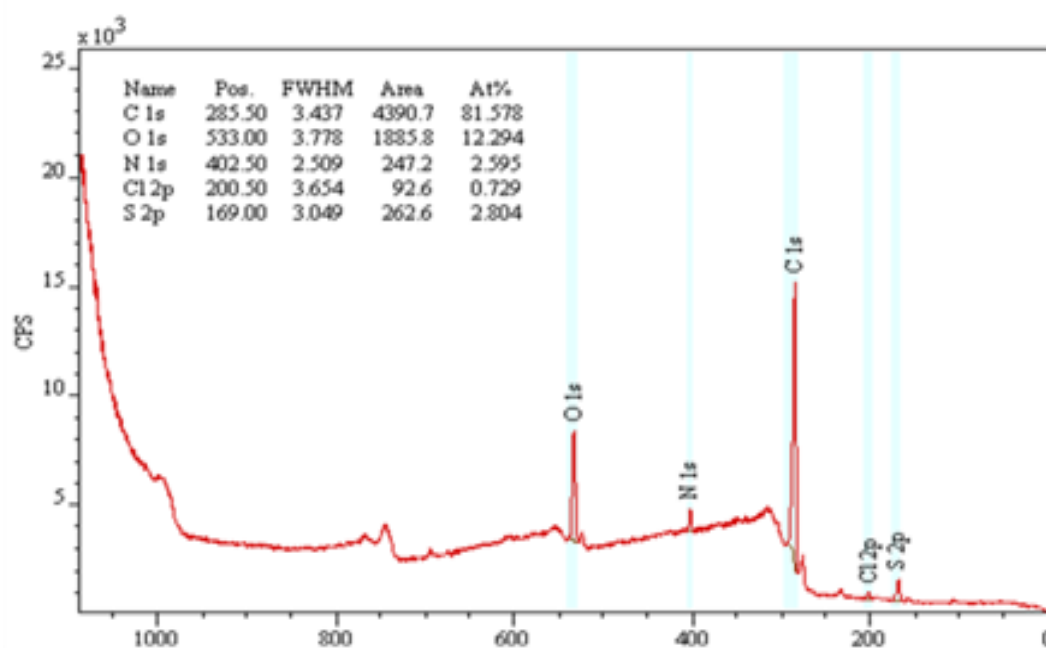


Figura A2A.16. Espectro general de XPS de CNT-2.

Espectros de XPS de alta resolución de los materiales CNT-1 y CNT-2.

La deconvolución de los perfiles de energía se realizó de la siguiente manera: estructuras no dañadas de carbono con hibridación sp^2 (284.5 eV), estructuras dañadas o carbono con hibridación sp^3 (285.5 eV), grupos CO (286.5 eV), grupos C = O (287.7 eV) y COOH grupos (288.7 eV).³

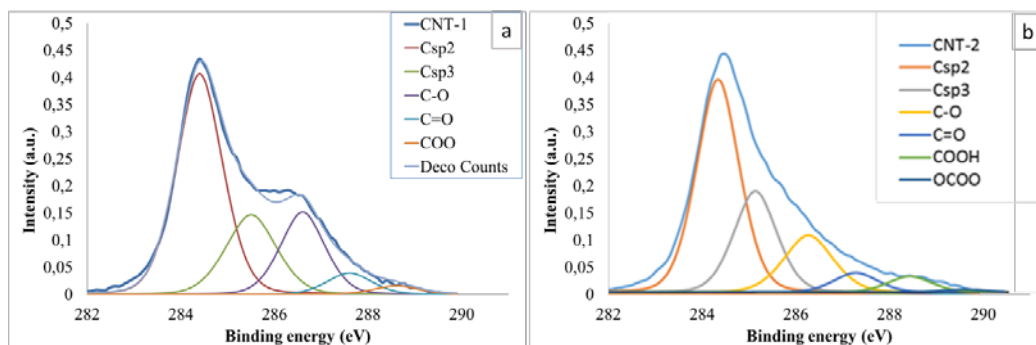


Figura A2A.17. Deconvolución de los espectros XPS C1s de CNT-1 y CNT-2.

TGA de los materiales CNT-1, CNT-2 y CNT-2-Ir.

Los análisis termogravimétricos (TGA) de los materiales se realizaron en una termobalanza TA SDT 2960. El procedimiento fue el siguiente: se calentó 5 mg de muestra en la termobalanza a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ con un flujo de nitrógeno: aire (1:1) de 200 mL min^{-1} . El porcentaje molar de imidazol introducido en los nanomateriales de carbono puede estimarse cuantificando, a partir de los perfiles de TGA, el porcentaje de pérdida de peso en el rango inferior a $400\text{ }^\circ\text{C}$, según el método descrito en la literatura.⁴

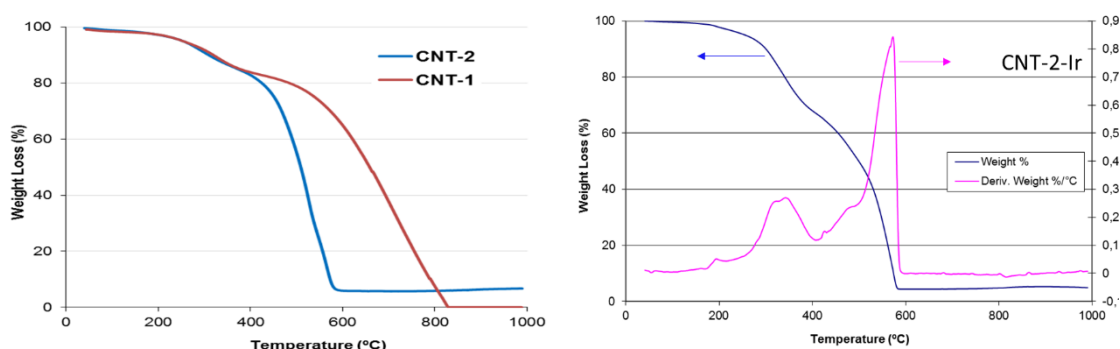


Figura A2A.18. Curva TGA de CNT-1, CNT-2 (izquierda) y CNT-2-Ir (derecha).

Imágenes TEM de los materiales CNT, CNT-1-Ir, CNT-2-Ir.

Las muestras se prepararon vertiendo unas gotas de suspensiones de las muestras en etanol ($1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) sobre las rejillas de carbón. Para minimizar la exposición de las muestras al aire, las suspensiones se transfirieron a la rejilla y al soporte TEM en una caja seca minimizando el tiempo necesario para introducirlo en el microscopio.

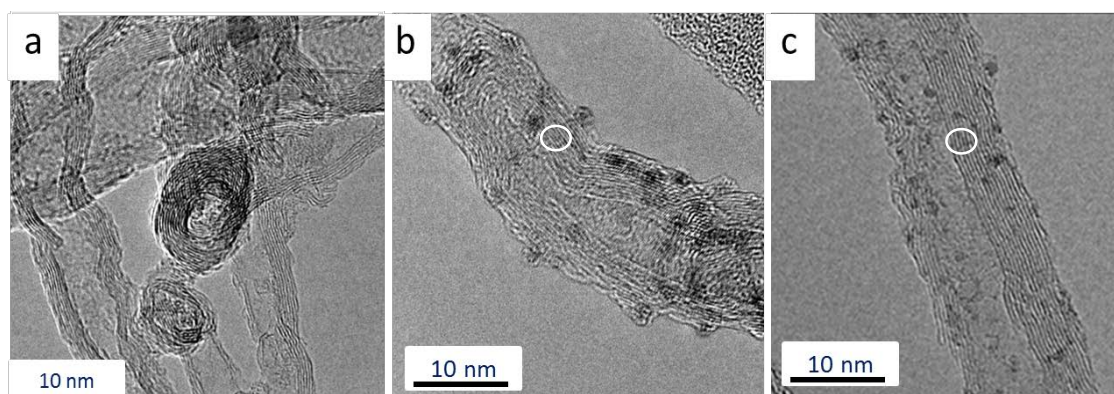


Figura A2A.19. Imágenes TEM de **CNT** (izquierda), **CNT-1-Ir** (centro) y **CNT-2-Ir** (derecha).

Espectros generales de XPS de los catalizadores híbridos CNT-1-Ir y CNT-2-Ir.

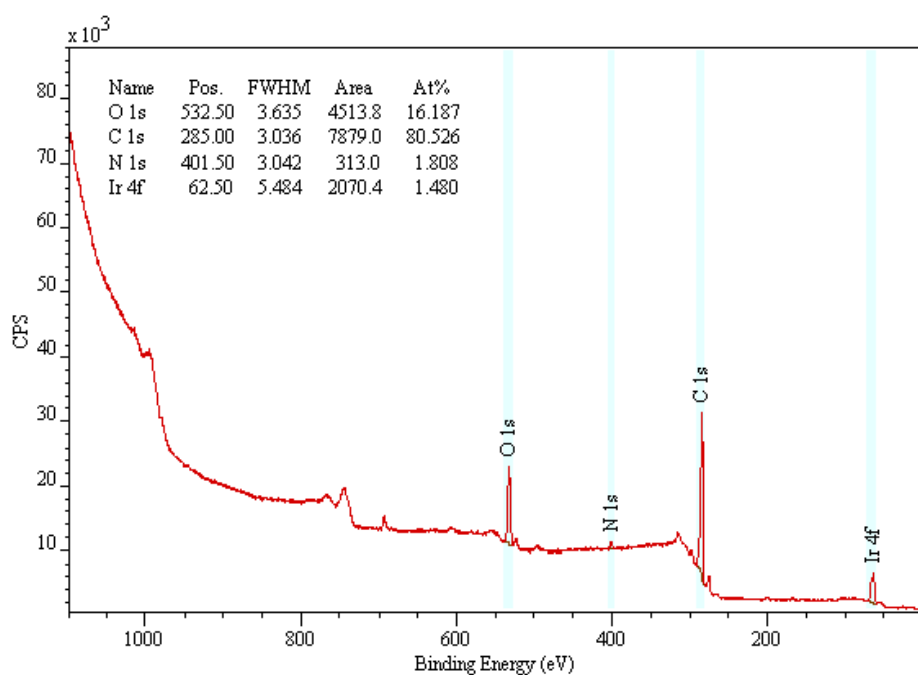


Figura A2A.20. Espectro general de XPS de **CNT-1-Ir**.

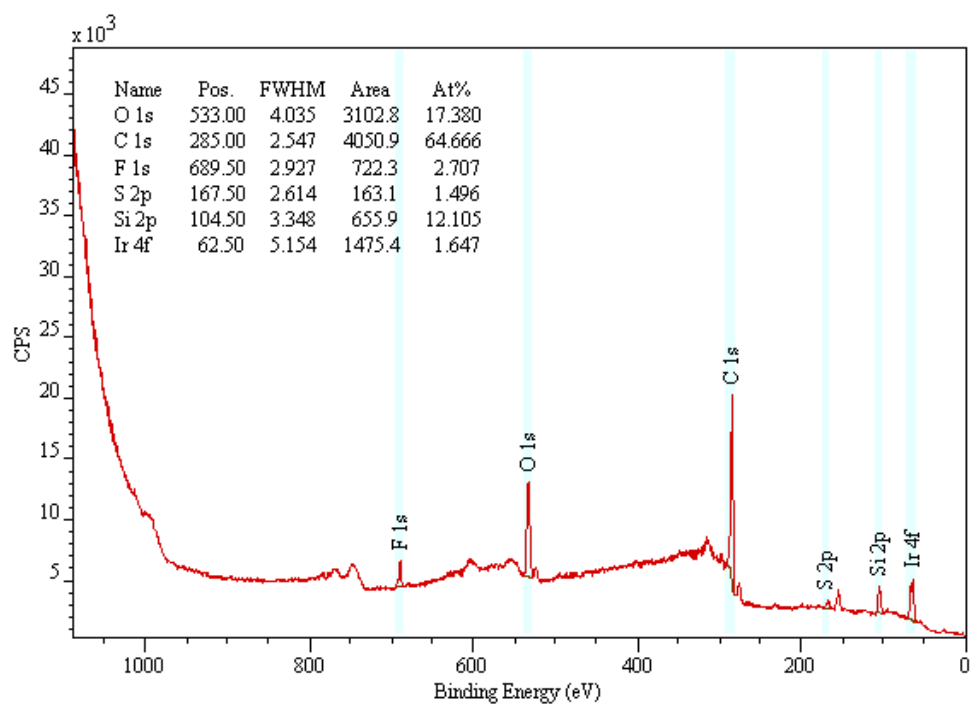


Figura A2A.21. Espectro general de XPS de CNT-2-Ir.

Espectros XPS de alta resolución de los catalizadores híbridos CNT-1-Ir y CNT-2-Ir.

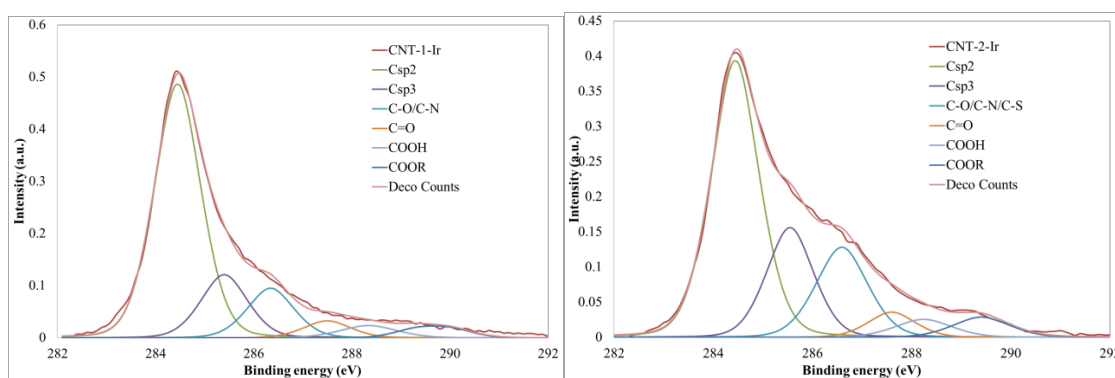


Figura A2A.22. Deconvolución de los espectros XPS 1Cs de CNT-1-Ir (izquierda) y CNT-2-Ir (derecha).

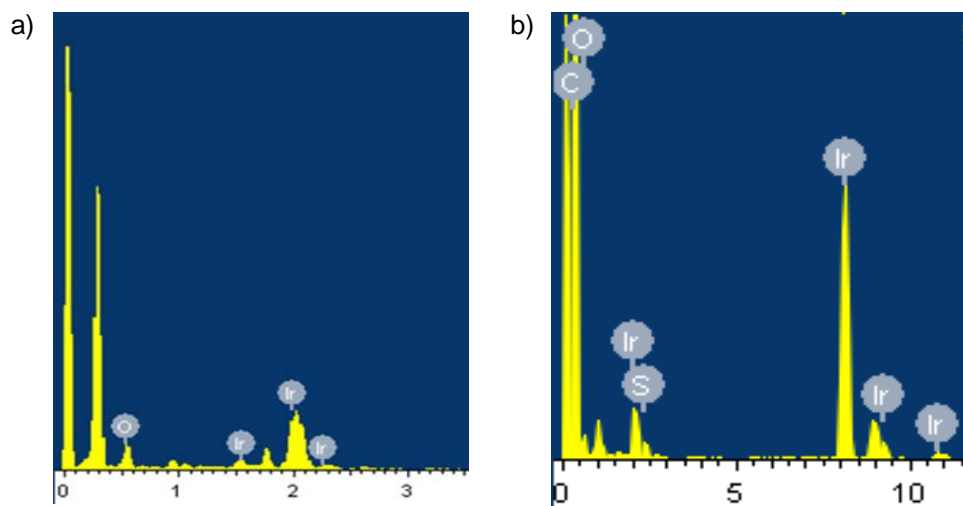
Espectro EDX de los catalizadores híbridos CNT-1-Ir y CNT-2-Ir.

Figura A2A.23. a) Espectro EDX de CNT-1-Ir. b) Espectro EDX de CNT-2-Ir.

2A.3. Experimentos electrocatalíticos de oxidación de agua.

Experimentos de voltametría cíclica (CV) y cronoamperometría (CA).

Los experimentos de CV y CA se realizaron en una celda de tres electrodos de Teflón.



Figura A2A.24. Celda de tres electrodos utilizada en los experimentos electrocatalítico.

Los experimentos de CV se registraron de 0 V to + 1.4 V a una velocidad de barrido, v_{scan} , de 20 mVs^{-1} . Los CA se registraron a un potencial aplicado de +1.4 V (frente a Ag / AgCL / KCl 3,5 M) durante 1 h.

Los valores de TOF en los experimentos de electrocatálisis se calcularon a partir de la siguiente ecuación: $\text{TOF} = - (I_a \cdot \eta) / (n \cdot F \cdot \gamma)$

donde I_a es la densidad de corriente, η es la eficiencia de Faraday, F es la constante de Faraday, γ es la concentración superficial del catalizador y n es el número de electrones transferidos para la producción de una molécula de oxígeno ($n = 4$).⁵ Se ha asumido que toda la carga transferida se usa para catalizar la oxidación del agua ($\eta = 100 \%$).

Medidas de evolución de oxígeno.

La evolución de oxígeno durante las mediciones experimentales (V_{O_2} , μL) se determinó por cromatografía de gases en un cromatógrafo HP 5890. La cuantificación de la cantidad de oxígeno producido se realizó mediante la siguiente curva de calibración:

$$A_{O_2} = 75930 V_{O_2} + 1926.1$$

Sin embargo, esta metodología presenta algunas limitaciones debido a la formación de burbujas en el electrodo de trabajo durante la electrólisis (Figura A2A.25). El equilibrio entre el oxígeno en las burbujas, la disolución y el espacio de cabeza complica la detección de oxígeno. Por lo tanto, la cuantificación de la evolución de oxígeno mediante esta metodología solo debe utilizarse con fines cualitativos.

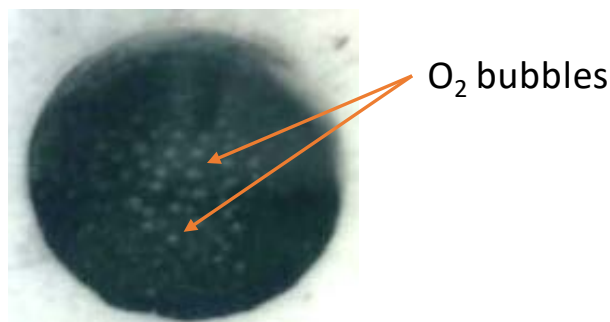


Figura A2A.25. Imagen del electrodo durante la reacción electrocatalítica en un experimento de CA en la que se observa la formación de burbujas de oxígeno.

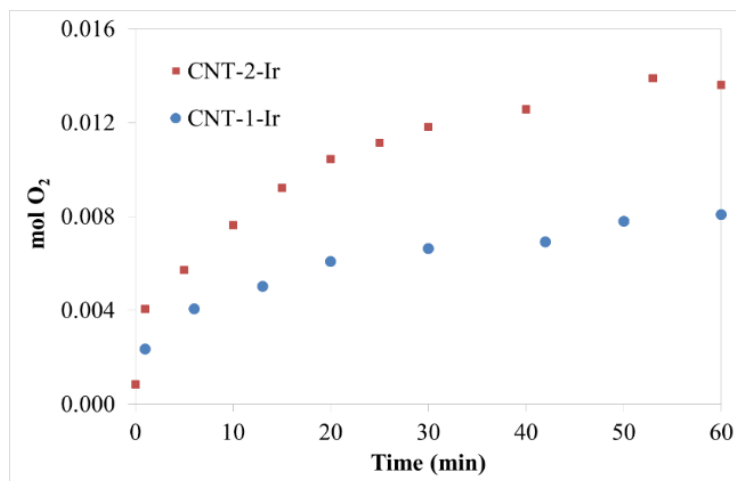


Figura A2A.26. Evolución del oxígeno, medida por cromatografía de gases, en función del tiempo durante las medidas de cronoamperimetría con los catalizadores **CNT-1-Ir** y **CNT-2-Ir**.

Estabilidad del electrodo de iridio/grafeno durante los experimentos de CA.

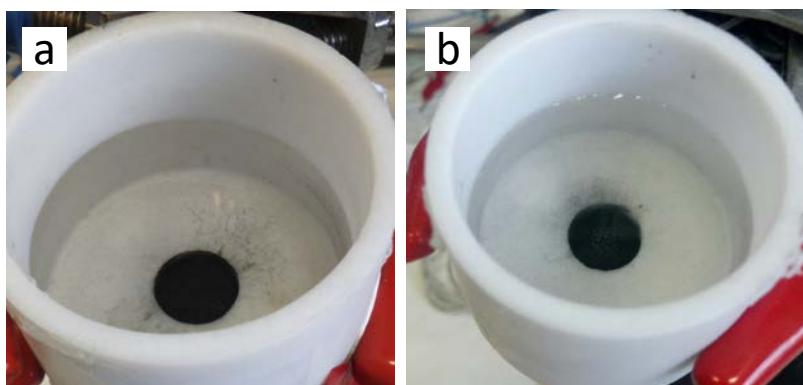


Figura A2A.27. Imagen de la celda después de los experimentos de CA con: (a) **CNT-1-Ir** y (b) **CNT-2-Ir**.

2A.4. Caracterización EXAFS.

La Figura A2.28 muestra los ajustes de las señales EXAFS para **CNT-1-Ir** y **CNT-2-Ir-PC** (las de **CNT-2-Ir** se muestran en la Memoria). La Tabla 2A.1 resume los datos refinados de la primera capa de coordinación para las tres muestras.

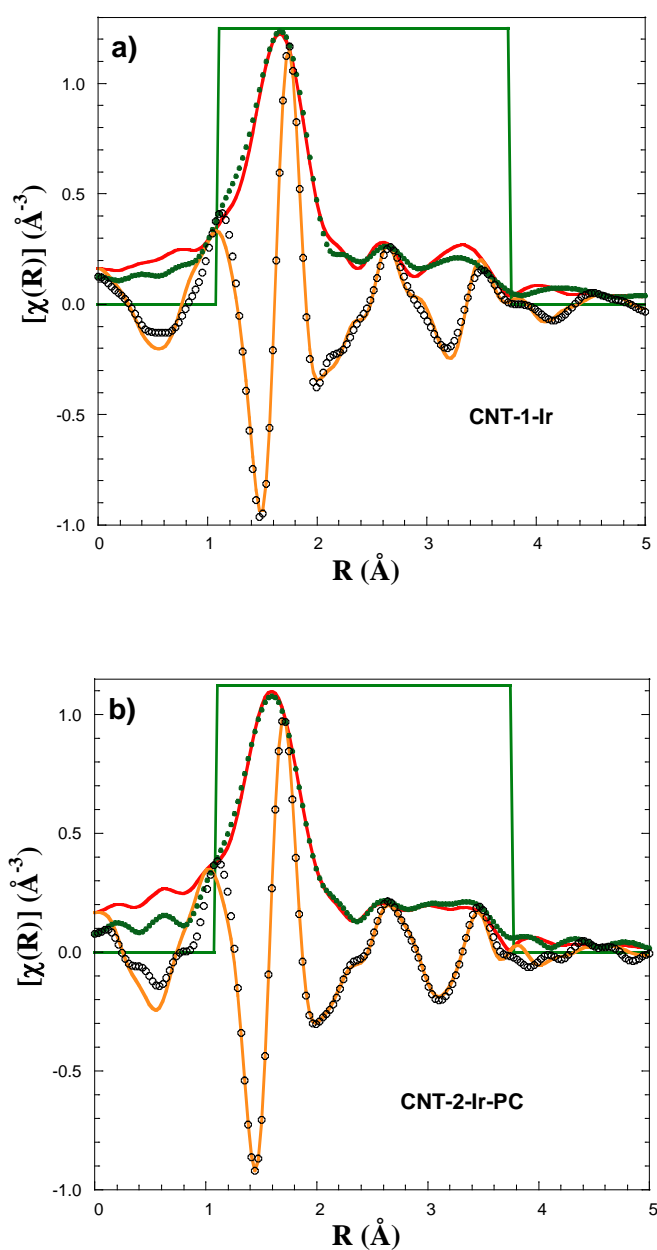


Figura A2.28. Mejores ajustes (líneas) y experimental (puntos de la transformada de Fourier (módulo y parte real) de la señal EXAFS pesada en k^2 de: (a) **CNT-1-Ir** y (b) **CNT-2-Ir-PC**. También se incluyen las ventanas de Hanning utilizadas para filtrar las señales.

Tabla 2A.1. Parámetros estructurales obtenidos de los mejores ajustes (corrección de potencial interno promedio (ΔE_0), longitudes de enlace y factor Debye-Waller promedio) y el factor residual (R_F) para la primera capa de coordinación de catalizadores híbridos seleccionados en el borde Ir L3. R_1 significa longitudes de enlace Ir-C₁ e Ir-O₁ (aproximadas al mismo valor, ver Figura. 2A.24).^{a,b}

Muestra	ΔE_0	$R_1(\text{\AA})$	Ir-C ₂ (\AA)	Ir-C ₃ (\AA)	$\sigma^2(10^{-3}\text{\AA}^{-2})$	R_F^a
CNT1-Ir	4.9(9)	2.026(7)	2.117(7)	2.176(7)	1.9(8)	0.011
CNT-2-Ir	8.0(9)	2.023(7)	2.126(7)	2.152(7)	2.3(9)	0.009
CNT2-Ir-PC	4.8(10)	1.989(8)	2.063(8)	2.148(8)	3.9(12)	0.008

^a R_F da cuenta de las discrepancias entre los datos reales y los cálculos teóricos.^b Los números entre paréntesis son los errores estimados en los últimos dígitos significativos.

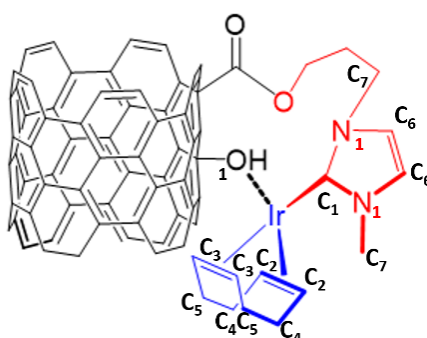


Figura A2A.29. Estructura del catalizador híbrido CNT-1-Ir anclado al CNT con la agrupación de átomos en el entorno local de Iridio utilizada para modelar los espectros EXAFS

Detalles técnicos de los refinamientos

El factor de atenuación S_0^2 se fijó en 1 para todos los compuestos de acuerdo con el valor encontrado en las referencias seleccionadas (Ir e IrO₂). Se refinó un único potencial interno, ΔE_0 , para todos los caminos. Con el fin de minimizar los parámetros, se utilizó un modelo de Debye para correlacionar los factores de Debye-Waller en todos los ajustes. Los átomos se agruparon como se indica en la Figura A2A.29. Además, varios caminos se vieron restringidos a desplazarse la misma distancia, ΔR .

- CNT-1-Ir.

Puntos Independientes: 14.025
 Números de variables: 7
 k-rango: 2.0 – 12.4
 R-rango: 1.1 -3.75
 k-ventana: Hanning
 Espacio de ajuste: R
 R-factor: 0.011
 E₀: 4.946 +/- 0.953
 S₀²: 1
 Temperatura: 300 K
 T_{Debye}: 1728 +/- 689 K

Path	N	R(Å)	$\sigma^2 (\text{Å}^{-2}) \times 10^{-3}$
Ir-C ₁	1	2.026(7)	1.95
Ir-O ₁	1	2.026(7)	1.78
Ir-C ₂	2	2.117(7)	1.96
Ir-C ₃	2	2.176(7)	1.96
Ir-C ₄	2	2.583(33)	1.95
Ir-N ₁	2	3.058(17)	1.84
Ir-C ₁ -N ₁	4	3.308(17)	1.96
Ir-C ₇	2	3.738(24)	1.95
Ir-C ₆	2	4.038(24)	1.96

- CNT-2-Ir.

Puntos Independientes: 12.950
 Numero de variables: 7
 k-rango: 2.0 – 11.5
 R-rango: 1.15 -3.90
 k-ventana: Hanning
 Espacio de ajuste: R
 R-factor: 0.009
 E₀: 8.080 +/- 0.924
 S₀²: 1
 Temperatura: 300 K
 T_{Debye}: 1395 +/- 352 K

Path	N	R(Å)	$\sigma^2 (\text{Å}^{-2}) \times 10^{-3}$
Ir-C ₁	1	2.023(7)	2.14
Ir-O ₁	1	2.023(7)	1.63
Ir-C ₂	2	2.126(7)	2.15
Ir-C ₃	2	2.152(7)	2.15
Ir-C ₄	2	2.611(66)	2.16
Ir-C ₅	2	2.993(66)	2.16
Ir-N ₁	2	3.136(12)	1.86
Ir-C ₁ -N ₁	4	3.217(12)	2.15
Ir-C ₆	2	4.164(33)	2.02
Ir-C ₇	2	4.056(33)	3.47

- CNT-2-Ir-PC.

Puntos Independientes: 12.850
 Numero de variables: 7
 k-rango: 2.0 – 11.7
 R-rango: 1.1 -3.75
 k-ventana: Hanning
 Espacio de ajuste: R
 R-factor: 0.008
 E₀: 4.778 # +/- 1.021
 S₀²: 1
 Temperatura: 300 K
 T_{Debye}: 1034 +/- 124 K

Path	N	R(Å)	$\sigma^2 (\text{Å}^{-2}) \times 10^{-3}$
Ir-C ₁	1	1.989(8)	3.72
Ir-O ₁	1	1.989(8)	2.82
Ir-C ₂	2	2.063(8)	3.74
Ir-C ₃	2	2.148(8)	3.78
Ir-C ₄	2	2.623(42)	3.78
Ir-C ₅	2	2.900(28)	2.15
Ir-N ₁	2	3.062(28)	3.25
Ir-C ₁ -N ₁	4	3.184(12)	3.52
Ir-C ₇	2	4.009(33)	6.02
Ir-C ₆	2	4.066(33)	6.90

La Figura A2A.30 compara los espectros EXAFS del compuesto molecular, los catalizadores híbridos **CNT-1-Ir** y **CNT-2-Ir**, y IrO_2 . Algunos autores sugieren que la presencia de partículas de IrO_2 podría ser la causa de la actividad catalítica de estos compuestos. Esta figura muestra cuán diferente es el espectro EXAFS de IrO_2 con fuertes oscilaciones que se mantienen a un valor alto de k debido a las rutas Ir-Ir. Estas oscilaciones están ausentes en los CNT, descartando una presencia significativa de estas partículas en los catalizadores híbridos.

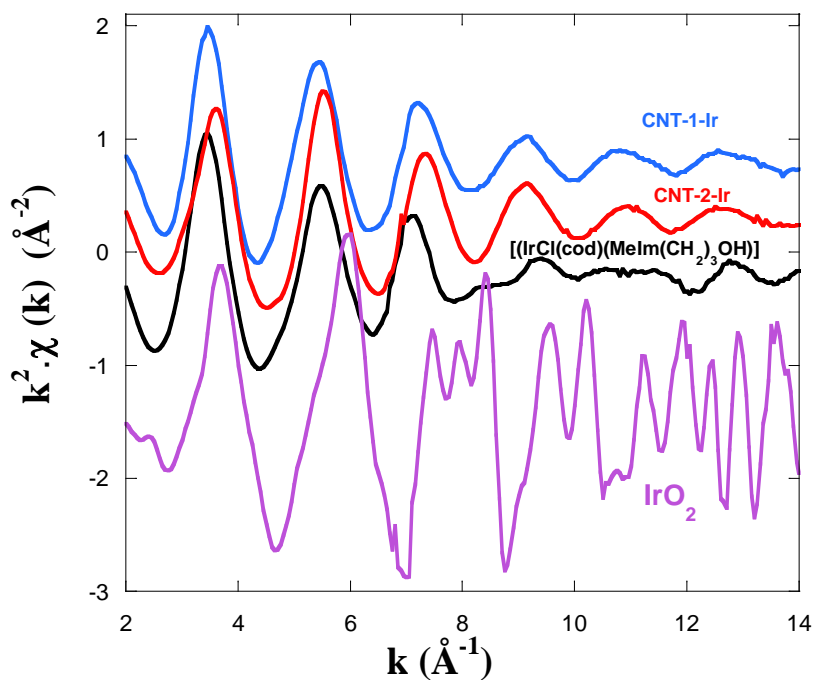


Figura A2A.30. Espectros EXAFS pesados en k^2 de los catalizadores híbridos, **CNT-1-Ir** y **CNT-2-Ir**, el compuesto de referencia **[IrCl(cod){MeIm(CH₂)₃OH}]**, y IrO_2 . Los datos se desplazan en la escala vertical a efectos de comparación.

Anexo 2B. Influencia de las propiedades de las láminas de grafeno como soporte de compuestos Ir-NHC en materiales híbridos para la oxidación electrocatalítica de agua.

2B.1. Análisis AFM de los óxidos de grafeno GO-1 y GO-2.

Los óxidos de grafeno **GO-1** y **GO-2** se caracterizaron mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) utilizando un microscopio Nanotec Electronica™. Las suspensiones de los materiales se depositaron sobre sustratos de mica mediante la metodología drop-casting. Las imágenes de las muestras se registraron en condiciones idénticas. Se utilizó un Nanosensor™ PPP-NCH PointProbe Plus para obtener imágenes de las láminas GO-X en modo de amplitud modulada. Los resultados indican un tamaño de hoja más grande para **GO-1**, ~ 450 nm, frente a un tamaño de hoja de ~ 300 nm para **GO-2**.

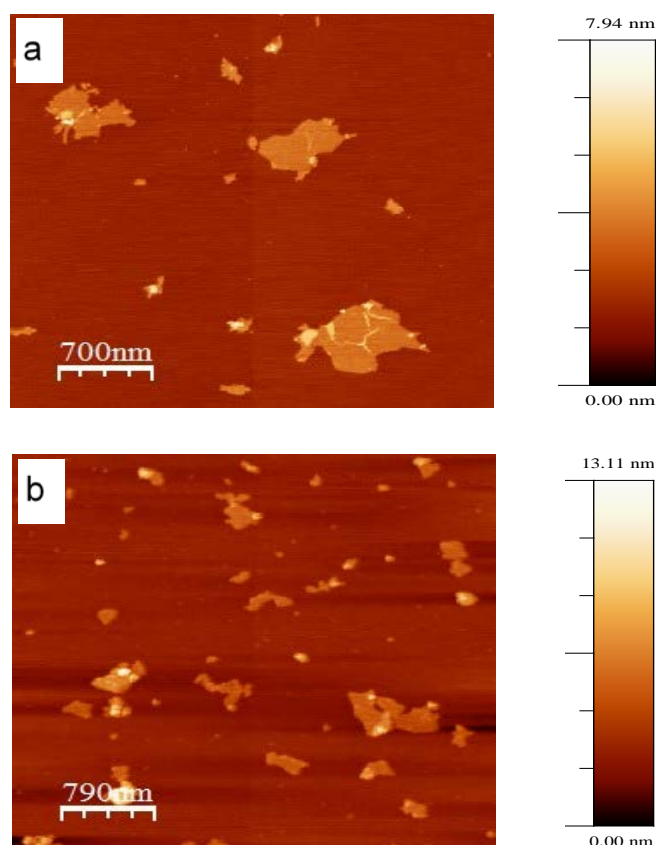


Figura A2B.1. Imágenes AFM de: a) GO-1 y b) GO-2.

2B.2. Espectros XPS de alta resolución de los catalizadores híbridos TRGO-1-500 y TRGO-2-500.

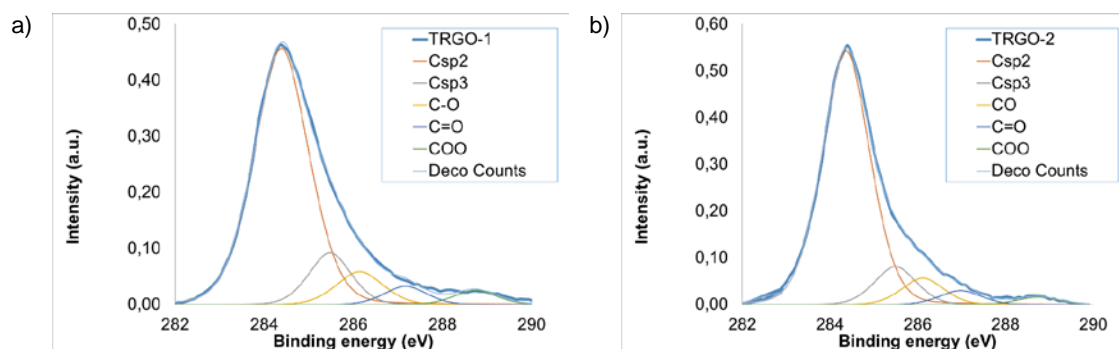


Figura A2B.2. Deconvolución de los espectros XPS C1s para: a) TRGO-1-500 (en la figura TRGO-1) y b) TRGO-2-500 (en la figura TRGO-2).

2B.3. Imágenes HRTEM y análisis EDX de TRGO-2-500-Ir.

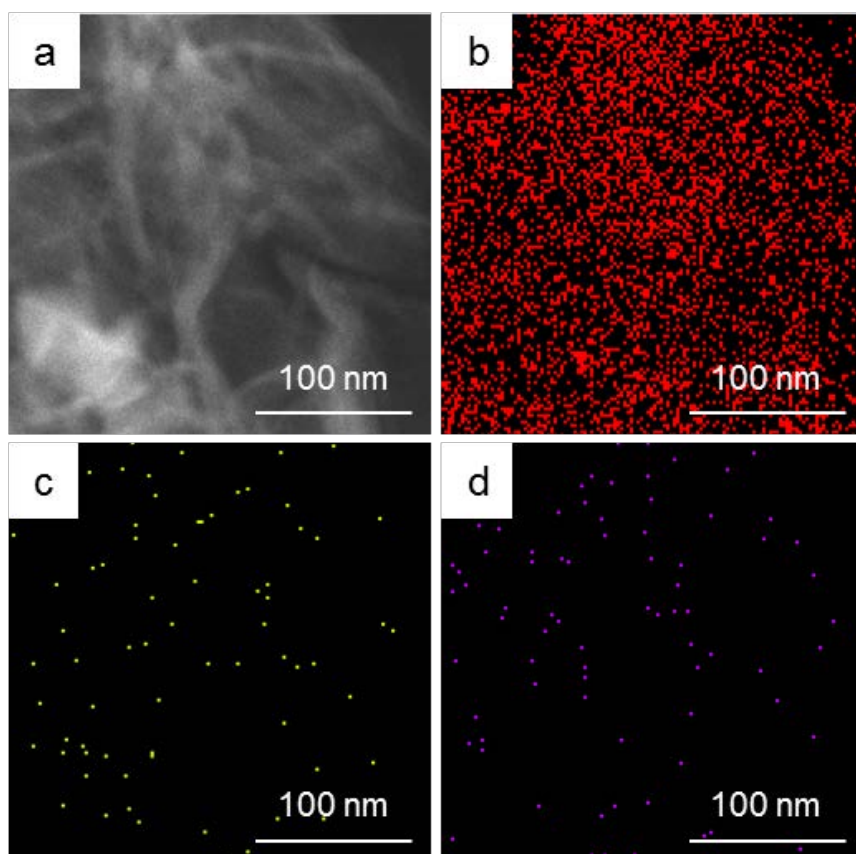


Figura A2B.3. a) Imagen HRTEM y mapas de alta resolución obtenidos mediante EDX de TRGO-2-500-Ir: b) de carbono, c) de nitrógeno y d) de iridio.

2B.4. Caracterización electroquímica.

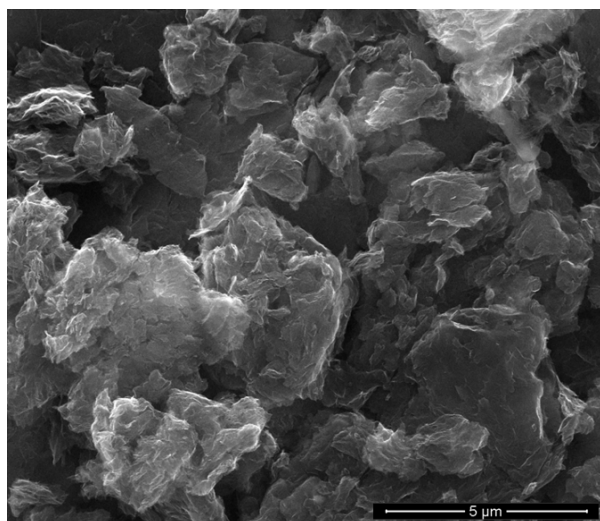


Figura A2B.4. Imagen SEM del electrodo TRGO-2-500-Ir.

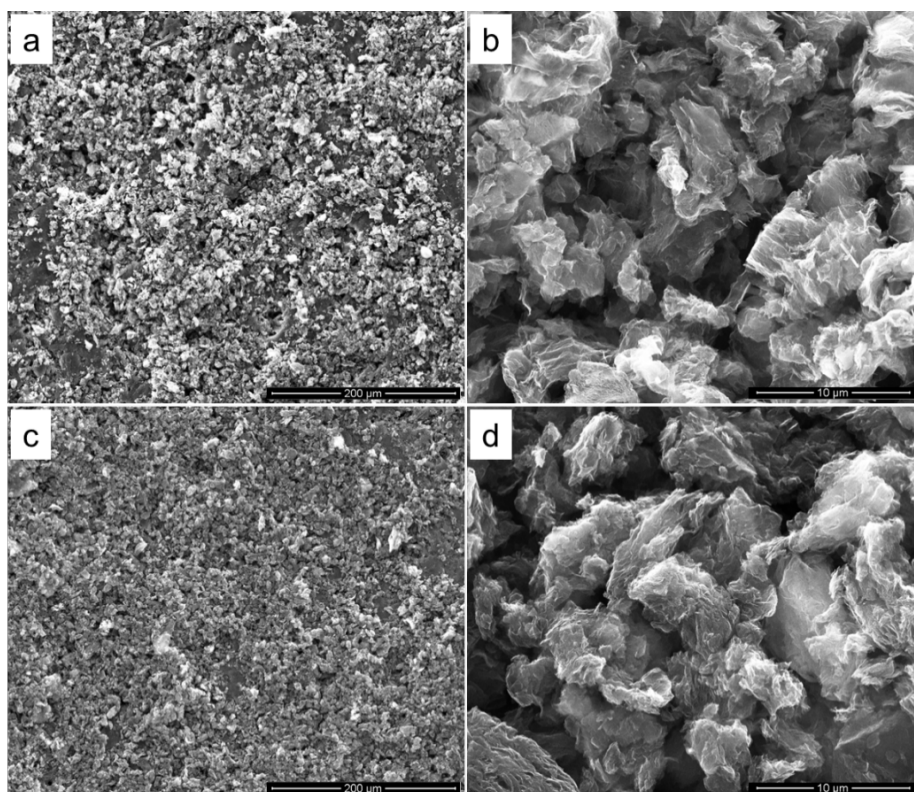


Figura A2B.5. Imágenes SEM de la superficie del electrodo después de un ciclo de catálisis (CA, 10 min) del electrodo TRGO-1-500-Ir (a y b) y del electrodo TRGO-2-500-Ir (c y d).

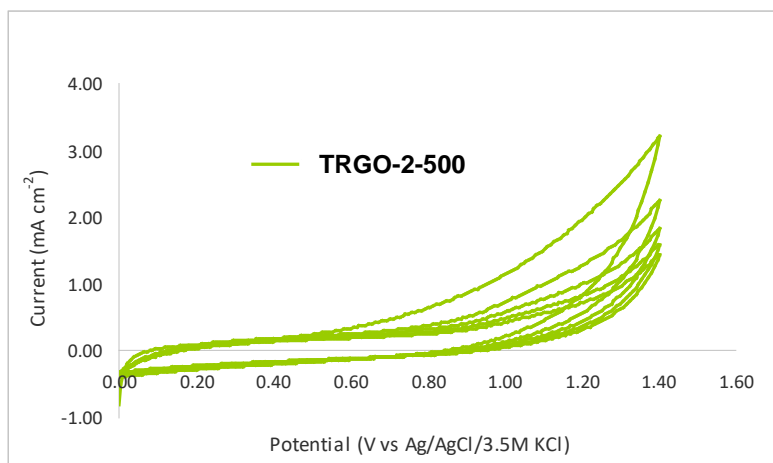
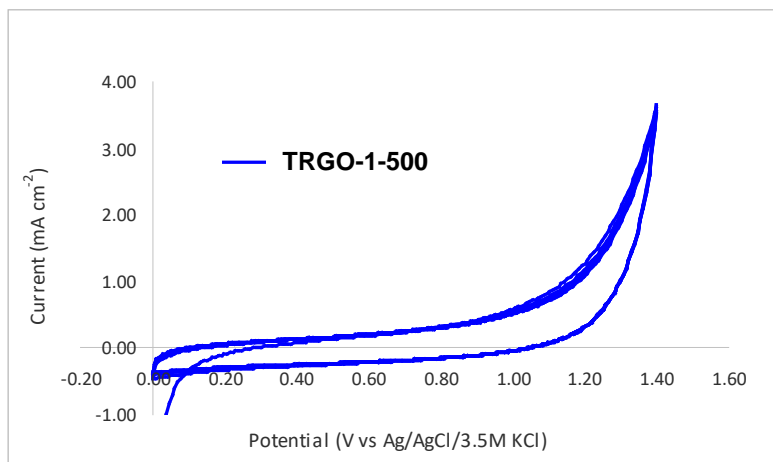


Figura A2B.6. CV secuenciales registrados a una velocidad de barrido de 20 mV/s a pH 7 para los electrodos: **TRGO-1-500** (arriba) y **TRGO-2-500** (abajo).

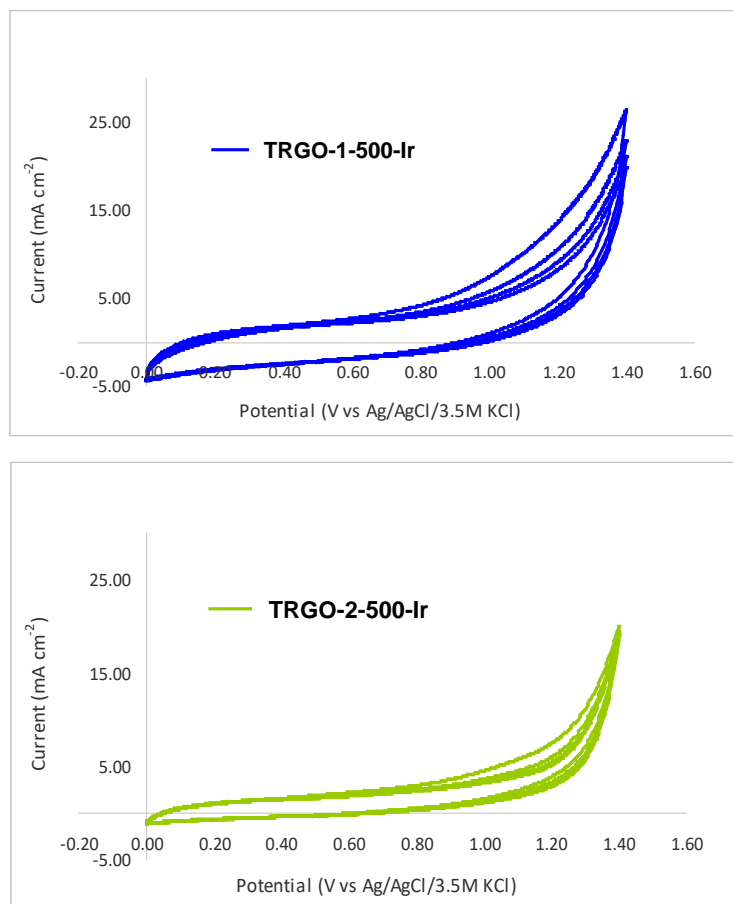


Figura A2B.7. CV secuenciales registrados a una velocidad de barrido de 20 mV/s a pH 7 para los electrodos: a) TRGO-1-500-Ir y b) TRGO-2-500-Ir.

Anexo A2. Referencias.

- (1) Bekhouche, M.; Blum, L. J.; Doumèche, B. Ionic Liquid-Inspired Cations Covalently Bound to Formate Dehydrogenase Improve its Stability and Activity in Ionic Liquids. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 875–882.
- (2) Azúa, A.; Sanz, S.; Peris, E. Sulfonate-Functionalized NHC-Based Ruthenium Catalysts for the Isomerization of Allylic Alcohols in Water. Recyclability Studies. *Organometallics* **2010**, *29*, 3661–3664.
- (3) Sherwood, P. M. A. Practical Surface Analysis in Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Vol. 1. Briggs, D.; Seah, M. P. (Eds.). Wiley: New York. **1990**, pp. 574.
- (4) Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Jiménez, M. V.; Blasco, J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Menéndez, R. Enhanced Hydrogen-Transfer Catalytic Activity of Iridium NHeterocyclic Carbenes by Covalent Attachment on Carbon Nanotubes. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1307–1317.
- (5) Zhou, X.; Zhang, T.; Abney, C.W.; Li, Z.; Lin, W. Graphene-Immobilized Monomeric Bipyridine- M^{x+} ($M^{x+} = Fe^{3+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , or Cu^{2+}) Complexes for Electrocatalytic Water Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 18475–18479.