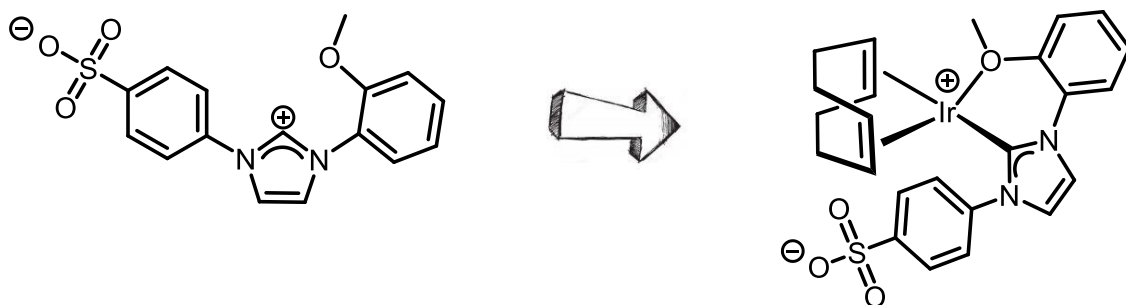


TRABAJO FIN DE GRADO EN QUÍMICA

Conversión de energía solar en energía química:

Oxidación catalítica del agua



Universidad
Zaragoza

Sergio Angoy Benabarre



Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea

Directora: María Victoria Jiménez Rupérez

Departamento de Química Inorgánica

Junio 2020

Resumen

El presente trabajo comienza con una extensa introducción que repasa puntos importantes de la oxidación catalítica del agua (WOC) así como de los tipos de catalizadores utilizados para la misma. Se presta especial atención a los catalizadores homogéneos y catalizadores moleculares soportados que serán los que están más relacionados con este TFG. Concretamente, el trabajo se centra en la síntesis de precursores de catalizador de iridio de los que destacamos dos características comunes a todos ellos: i) ambos poseen ligandos carbeno N-heterocíclicos (NHCs) ya que así se incrementa su estabilidad y ii) presencia del grupo sulfonato que favorece su solubilidad en agua.

La parte experimental se divide en dos partes, la primera consiste en las síntesis de dos ligandos N-heterocíclicos que se emplearán en la segunda parte para la síntesis de dos complejos organometálicos con características prometedoras como WOCs. Se utilizó una síntesis novedosa para el ligando ya conocido sulfonato de N-(p-fenil)-N'-metil-imidazol-2-io (**1**) que nos servirá de modelo para sintetizar el segundo, sulfonato de N-(p-fenil)-N'-(o-metoxifenil)-imidazol-2-io (**2**) que es inédito y puede presentar características hemilábiles. El ligando **1** se utilizó para sintetizar el complejo $[\text{Ir}(\text{cod})\{(\text{Me}-\text{Im}-(\text{p}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_3)\}_2]$ (**3**) mientras que el ligando **2** se empleó para la síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{cod})\{\kappa^2\text{-C,O-Me-(o-C}_6\text{H}_4\text{)-Im-(p-(C}_6\text{H}_4\text{)-SO}_3)\}]$ (**4**) que se abordó por dos procedimientos diferentes. Si las condiciones experimentales para desarrollar este TFG hubieran sido las normales, el trabajo se debería de haber completado soportando los complejos **3** y **4** en grafeno y probando la actividad catalítica de ambos tipos de catalizadores, por lo tanto, el trabajo se finaliza con un esquema del trabajo futuro a realizar con estos dos compuestos.

Abstract

This work begins with an extensive introduction that reviews important points of water oxidation catalysis (WOC) as well as the types of catalysts used. Special attention is given to homogeneous catalysts and supported molecular catalysts which will be the most closely related to this TFG. In particular, the work focuses on the synthesis of iridium catalysts precursors highlighting two common characteristics to both of them: i) both possess N-heterocyclic carbene ligands (NHCs) as it increases its stability and ii) presence of the sulfonate group that promotes its solubility in water.

The experimental part is divided into two parts, the first being the synthesis of two N-heterocyclic ligands to be used in the second part for the synthesis of two organometallic complexes with promising characteristics as WOCs. A novel synthesis was used for the known sulfonate of N-(p-phenyl)-N'-methyl-imidazol-2-ium (**1**) which will serve as a model to synthesize the second, sulfonate of N-(p-phenyl)-N'-(o-metoxiphenyl)-imidazol-2-ium (**2**) which is unpublished and may have hemilabile feature. Ligand **1** was used to synthesize the complex $[\text{Ir}(\text{cod})\{(\text{Me}-\text{Im}-(\text{p}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_3))_2\}]$ (**3**) while ligand **2** was used for the synthesis of the complex $[\text{Ir}(\text{cod})\{\kappa^2\text{-C,O-Me-(o-C}_6\text{H}_4\text{)-Im-(p-(C}_6\text{H}_4\text{)-SO}_3)\}]$ (**4**) which was obtained by two different procedures. If the experimental conditions for developing this TFG would had been normal, the work should have been completed by supporting the complexes **3** y **4** in graphene, and testing the catalytic activity of both types of catalysts, therefore, the work is finished with a scheme of the future work to be performed with these two compounds.

Índice

| | |
|--|----|
| 1. Introducción..... | 1 |
| 1.1. Fotosíntesis como modelo para WOC | 2 |
| 1.2. Tipos de catalizadores utilizados en WOC | 4 |
| 1.3. Ligandos N-Heterocíclicos..... | 5 |
| 1.4. Mecanismos y actividad catalítica en WOC..... | 8 |
| 1.5. Celdas PEC..... | 11 |
| 1.6. Diseño de los ánodos. | 12 |
| 2. Objetivos..... | 15 |
| 3. Resultados y Discusión..... | 15 |
| 3.1. Síntesis de sulfonato de N-(p-fenil)-N'-metil-imidazol-2-io (1). | 16 |
| 3.2. Síntesis de sulfonato de N-(p-fenil)-N'-(o-metoxifenil)-imidazol-2-io (2)..... | 17 |
| 3.3. Síntesis del complejo [Ir(cod){(Me-Im-(p-(C ₆ H ₄)-SO ₃)) ₂ }] (3). ¡Error! Marcador no definido. | |
| 3.4. Síntesis del complejo [Ir(cod){κ ² -C,O-Me-(o-C ₆ H ₄)-Im-(p-(C ₆ H ₄)-SO ₃))}] (4). | 18 |
| 4. Parte Experimental | 19 |
| 4.1. Técnicas Experimentales..... | 19 |
| 4.2. Metodología de trabajo | 20 |
| 4.3. Síntesis de las sales de imidazolio precursoras de ligandos NHC-sulfonato. .. | 20 |
| 4.3.1. Síntesis de sulfonato de N-(p-fenil)-N'-metil-imidazol-2-io (1). | 20 |
| 4.3.2. Síntesis de sulfonato de N-(p-fenil)-N'-(o-metoxifenil)-imidazol-2-io (2) .. | 20 |
| 4.4. Síntesis de complejos..... | 21 |
| 4.4.1. Síntesis de [Ir(cod){(Me-Im-(p-(C ₆ H ₄)-SO ₃)) ₂ }] (3). | 21 |
| 4.4.2. Síntesis de [Ir(cod){κ ² -C,O-Me-(o-C ₆ H ₄)-Im-(p-(C ₆ H ₄)-SO ₃))}] (4)..... | 21 |
| 5. Conclusiones..... | 22 |
| 6. Bibliografía..... | 22 |

1. Introducción

En los últimos años las consecuencias medioambientales negativas derivadas del gran desarrollo económico y del crecimiento de la población mundial han ido acrecentándose y particularmente, las consecuencias derivadas de la contaminación comienzan a ser alarmantes. Ante esta situación, el aprovechamiento sostenible de los recursos naturales se vuelve imprescindible. En septiembre de 2015, la Asamblea General de las Naciones Unidas adoptó la “Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible”. Esta Agenda aborda 17 objetivos para el desarrollo sostenible (Objetivos ODS). Los objetivos ODS son de aplicación general en diferentes ámbitos, ya que persiguen asegurar la seguridad del planeta y nuestra prosperidad como sociedad. De entre todos ellos, el objetivo número siete, el número nueve y el número doce referidos a fuentes de energía sostenibles y no contaminantes, industria, innovación e infraestructuras y producción y consumo responsable, son en los que la química sostenible ha de jugar un papel clave en los próximos años. La Química Sostenible tiene como objetivo primordial el desarrollo de procesos industriales basados en reacciones limpias y seguras tanto para las personas como para el planeta, y que por lo tanto reduzcan o eliminen la generación de sustancias contaminantes.

Centrándonos en el objetivo número siete, su principal meta es garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna para todas las personas. Este ODS busca garantizar el acceso universal a una energía asequible, segura, sostenible y moderna y esta inmediatamente relacionado con el ODS trece que se ocupa de adoptar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos garantizando el acceso a energía como un servicio asequible a toda la ciudadanía. El principal causante del cambio climático es el aumento en la atmósfera de la concentración de dióxido de carbono por la combustión de combustibles fósiles, emisiones de gases de efecto invernadero. La preocupación en la preservación del medioambiente, unida a la creciente demanda energética global hacen que la búsqueda de alternativas energéticas sostenibles libres de carbono sea uno de los campos de investigación estratégico en la actualidad ya que la descarbonización sistemática y profunda del sistema energético es el horizonte político prioritario a lograr en el siglo XXI.

Existen varias líneas de investigación a este respecto, siendo la oxidación catalítica del agua (WOC, eq.1) la que se abordará en este trabajo. En esta reacción, se busca aprovechar la energía solar como fuente de energía inagotable para oxidar el agua, generando oxígeno molecular y protones, que serán reducidos en una etapa posterior a hidrógeno. La oxidación catalítica del agua ha llamado mucho la atención como método de obtención de energía verde y sostenible, pero este proceso es mucho más complicado que la reducción de agua a hidrógeno ya que es un proceso endotérmico ($\Delta G = 113.4 \text{ Kcal mol}^{-1}$, $E^{\circ}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} (\text{V}) = 1.23 - (0.025 \times \text{pH})$) que necesita un aceptor de cuatro electrones por cada molécula de oxígeno producida.



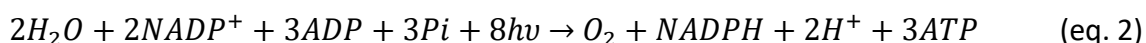
El hidrógeno producido en la reducción de los portones se acumula para su uso posterior como combustible, permitiendo almacenar la energía solar en forma de energía química. Tanto la liberación de oxígeno como la combustión de hidrógeno son procesos limpios que no suponen ningún tipo de contaminación, siendo coherentes con los principios de la química verde. El desarrollo de esta alternativa fue inspirado por la fotosíntesis vegetal, en la que los organismos vegetales utilizan la energía solar para sintetizar nutrientes.

1.1. Fotosíntesis como modelo para WOC

Para entender mejor cómo funciona la WOC resulta instructivo pararse a comprender el proceso en el que se inspira. Para ser más precisos, la parte del proceso que nos interesa es la que se produce en el fotosistema II donde sucede la fotólisis del agua a partir de energía solar.

La fotosíntesis natural se realiza en los cloroplastos, más concretamente en las membranas de los tilacoides. El proceso comienza cuando la luz del sol es absorbida por la clorofila proporcionando energía para oxidar el agua en el fotosistema II (PSII) produciendo oxígeno como producto secundario junto con protones y electrones. Estos últimos, se combinan con CO₂ en el fotosistema I (PSI), por medio del Ciclo de Calvin, formando carbohidratos. En definitiva, los organismos fotosintéticos almacenan la energía solar como energía química a través de este proceso.

El balance de las reacciones que se suceden en el PSII es:



A partir de dos moléculas de agua y 8 fotones se forma 1 molécula de oxígeno molecular que se libera a la atmósfera, dos protones que generan un gradiente de potencial en la membrana permitiendo la conversión de ADP en ATP y los electrones que reducen la plastoquinona (NADP⁺) en plastoquinol (NADPH). Tanto el ATP como el NADPH intervienen en diferentes procesos metabólicos, asegurando en el mantenimiento del homeostasis celular.

El mecanismo comienza cuando la luz induce una separación de carga entre clorofila (P₆₈₀) y feofitina (Pheo_A) seguido de un intercambio de electrones a una plastoquina (Q_A), siendo el restablecimiento de la P₆₈₀⁺ de nuevo en P₆₈₀ la etapa que nos interesa. Biológicamente la oxidación del agua esta catalizada por el clúster Mn₄CaO₅, Figura 1b, el cual es progresivamente oxidado por medio de un residuo de Tirosina (Y₂) que transfiere un electrón entre el clúster y la P₆₈₀⁺ reduciéndose P₆₈₀, pudiéndose comenzar de nuevo el mecanismo antes mencionado. Después de cuatro eliminaciones

de electrones se ha acumulado el suficiente potencial para que el clúster oxide el agua, restableciéndose de nuevo para otro ciclo¹.

a)



b)

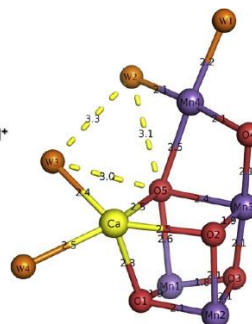


Figura 1. a) Esquema general de la fotosíntesis. b) Clúster Mn_4CaO_5 .

La mayor desventaja que presentan las tecnologías que transforman la energía solar es que no tienen la capacidad para almacenar la energía producida, dado que la convierten directamente en electricidad. Este problema puede ser solventado utilizando la fotosíntesis artificial, para producir hidrógeno que puede ser almacenado para un uso posterior².

En el proceso natural los electrones se utilizan para reducir diferentes nucleótidos, con el símil “artificial” se pretende hacer uso de ellos para reducir los protones para formar hidrógeno molecular que servirá de combustible. Por tanto, un sistema fotosintético artificial enlaza la oxidación del agua para producir electrones que reducirán a los protones generados en la producción de hidrógeno. Las reacciones que tienen que sucederse son:



Los dispositivos diseñados para este fin han de tener, como mínimo, un absorbente de luz para comenzar el ciclo catalítico, un catalizador que facilite las reacciones redox, un electrolito que permita el transporte de iones entre electrodos y una membrana entre el ánodo y del cátodo que permita la separación de cargas y el almacenado de los productos. Los diseños se pueden dividir en tres categorías (Figura 2): los módulos fotovoltaicos conectados a electrolizadores que son eficientes, pero de precio elevado; coloides acuosos fotocatalíticos, que son más económicos y las celdas fotoelectroquímicas integradas (PEC), una mezcla de los anteriores aunando la eficiencia del primero y la simplicidad del segundo. Siendo estas últimas, la alternativa más prometedora.

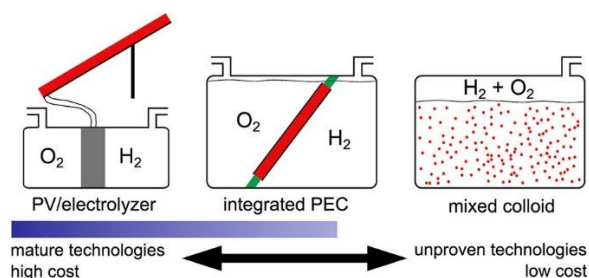


Figura 2. Representación de los diferentes tipos de celdas para WOC.

1.2. Tipos de catalizadores utilizados en WOC

A lo largo de los años se han probado diferentes tipos de metales en WOC que pueden clasificarse en metales de la primera serie de transición y metales nobles. Los primeros presentan la ventaja de que son más abundantes y por tanto más económicos resultando más viables para su uso a gran escala. En esta clase entrarían hierro, manganeso, cobalto, níquel o cobre³. Sin embargo, los metales nobles como platino, rutenio o iridio, aunque más escasos y costosos, tienen una mayor eficiencia y prestaciones que los anteriores⁴. De ellos, el más estudiado y el que mejores resultados ha aportado es el rutenio, pero también se han obtenido buenos resultados utilizando iridio, siendo el metal que se empleará en este trabajo.

En cuanto a requerimientos energéticos, la oxidación catalítica del agua requiere la transferencia de protones y electrones además de la formación del enlace O-O. Es un proceso muy complejo que además posee una cinética lenta con una energía de activación elevada, por ello el uso de catalizadores es indispensable. Un catalizador efectivo debe estabilizar los intermedios de reacción, disminuyendo la energía de activación y permitiendo la rápida formación de los productos. Además, de ser eficiente, también tiene que ser estable durante varios ciclos catalíticos⁵. Con estas premisas, en WOC se han investigado diferentes posibilidades que serán resumidas en las siguientes líneas.

Desde un punto de vista práctico, el uso de catalizadores en fase homogénea resulta útil para dilucidar los mecanismos de reacción del catalizador e identificar las especies activas que intervienen en el ciclo. Sin embargo, en las duras condiciones oxidantes que se dan en WOC su uso a gran escala no es muy viable, ya que son susceptibles de descomponerse, desactivarse y, además, dar reacciones secundarias. Por ello, los catalizadores en fase heterogénea son los preferidos para un uso a gran escala, siendo más estables, más duraderos y permitiendo una fácil separación del medio de reacción⁶. Aunque no presentan tanta accesibilidad para los sustratos como los homogéneos, en los últimos años además de utilizar directamente los óxidos metálicos, se han desarrollado diferentes soportes como zeolitas o MOFs que dan acceso a una gran área superficial aumentando su efectividad.

En este sentido, el empleo de complejos organometálicos como catalizadores homogéneos soportados en los electrodos, es decir heterogeneizados, resulta muy atractivo. Su síntesis podría ser relativamente sencilla y sus propiedades se pueden modular con mayor o menor facilidad sustituyendo los ligandos o cambiando los grupos funcionales de éstos.

Otra ventaja adicional a la utilización de estos sistemas heterogeneizados es que en las primeras etapas de la investigación del catalizador WOC se utilizan éstos como modelos de la reacción como catalizadores homogéneos, facilitando el estudio de su viabilidad con la ayuda de oxidantes de sacrificio como CAN, estudios espectroscópicos, pruebas voltamétricas etc. Adicionalmente, como se ha mencionado antes, resulta más sencillo elucidar los mecanismos de reacción que junto con la fácil modulación de sus ligandos contribuye a la optimización del catalizador. Estos catalizadores moleculares se utilizarán en una segunda fase en catálisis heterogénea, ya que pueden ser anclados a los electrodos utilizando como soportes nanotubos de carbono, grafenos, MOFs, etc. Este proceso aumenta las posibilidades de que el catalizador pueda ser usado a escala industrial para la construcción de dispositivos que generen hidrógeno a partir de la energía solar. La combinación de las ventajas que nos brindan este tipo de catalizadores nos ha decidido a centrar este trabajo en este tipo de catalizadores.

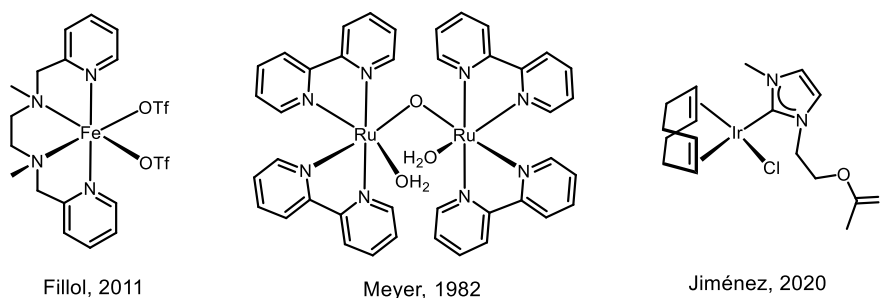


Figura 3. Ejemplos de catalizadores homogéneos utilizados en WOC^{7,8,9}.

1.3. Ligandos N-heterocíclicos

La estrategia más utilizada en el desarrollo de nuevos catalizadores es la de utilizar ligandos con estructuras fácilmente modulables, que confieran al complejo las propiedades electrónicas y estéricas necesarias. Los ligandos que van a ser utilizados en este trabajo son carbenos N-heterocíclicos, un tipo de compuestos que desde el aislamiento del primero por Arduengo y col.¹⁰ han acaparado gran interés, hasta convertirse en compuestos de gran importancia tanto en química orgánica como organometálica. Los ligandos carbenos N-heterocíclicos (NHCs), bis(amino)carbeno cíclicos, han representado un papel muy destacado en la química sostenible reciente, de hecho, son ligandos fundamentales en dos reacciones galardonadas con dos premios Nobel recientes de Química, 2005 y 2010, la metátesis de olefinas catalizada por rutenio¹¹ y las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio¹²

respectivamente. Los ligandos NHCs pertenecen a la familia de los carbenos de Fischer y desde su aparición, se han preparado multitud de NHCs con diferentes sustituyentes y tamaños de anillo que se han estudiado en profundidad desde los puntos de vista de la química orgánica, inorgánica y teórica. Sus aplicaciones han sido tan numerosas y variadas, particularmente las del imidazol-2-ilideno^{13,14,15}, que este tipo de compuestos ha marcado, sin duda, un antes y un después en la química moderna¹⁶.

Un carbeno es un compuesto neutro que tiene un carbono divalente con seis electrones en su capa de valencia. Debido a su octeto incompleto y a un entorno coordinativo poco saturado, son especies muy reactivas e inestables, siendo muy difícil su aislamiento. Por tanto, es necesario que el entorno del carbono divalente contribuya a aumentar su estabilidad. Con su incorporación en N-heterociclos se elimina este problema, gracias a dos factores. Electrónicamente, el carbeno se puede representar con un orbital híbrido sp^2 , conteniendo el par de electrones libre y otro orbital p desocupado. Ambos, son estabilizados gracias a los nitrógenos del ciclo, tanto de forma inductiva, actuando como σ -aceptores reduciendo la energía del orbital sp^2 , como conjugando sus pares libres con el orbital p desocupado (efecto mesomérico), cediendo densidad electrónica, Figura 6. El segundo factor está relacionado con los sustituyentes que pueden tener los grupos N que, por lo general, son voluminosos. Esto crea cierto impedimento estérico, lo que dificulta la dimerización del carbeno para formar olefinas¹⁷. Cabe destacar que los N-heterociclos con propiedades aromáticas presentan mayor capacidad de estabilización, permitiendo el uso de sustituyentes menos voluminosos, un buen ejemplo de ello es el 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno.

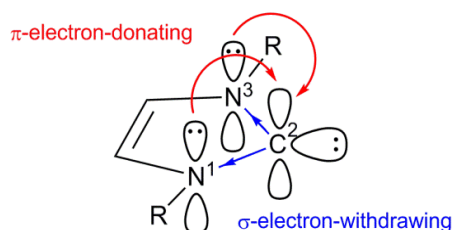


Figura 6. Representación de los efectos estabilizantes en carbenos N-Heterocíclicos.

Las aplicaciones de estos compuestos se pueden dividir en tres áreas, en organocatálisis, coordinados a elementos del bloque p de la tabla periódica y como ligandos de metales de transición¹⁴. Siendo esta última, la relevante para este trabajo. La importancia que tienen estos ligandos en química organometálica es debida al fuerte carácter σ -donor del par libre situado en el orbital sp^2 híbrido, que junto con la contribución mesomérica de los átomos de nitrógeno del ciclo generan enlaces muy estables con el metal. A pesar de estas dos contribuciones el enlace metal-ligando se representa como uno simple y la contribución π -donora deslocalizada entre los átomos N-C-N. Esto representa más fielmente la realidad, ya que diferentes estudios han demostrado que los carbenos tienen el potencial de rotar sobre el enlace. Esta rotación

resulta útil, ya que el ligando puede rotar para adoptar una conformación en la que sus grupos voluminosos no interfieran estéricamente con los de otro ligando. Todos estos efectos contribuyen a aumentar la estabilidad del catalizador, reduciendo su tendencia a descomponer incrementado su actividad.

A día de hoy, existen multitud de carbenos N-heterocíclicos con una gran variedad de topologías y características electrónicas y estéricas diferentes entre sí. Los NHCs poseen al menos un átomo de nitrógeno con un par electrónico libre adyacente al carbono que estabiliza el orbital libre del carbono. En esta gran familia de compuestos se engloban los clásicos carbenos de Arduengo (1,3-imidazol-2-ilideno), triazolil-5-ilidenos, heteroaminocarbenos (como los 1,3-oxazo-2-ilidino), diaminocarbenos cíclicos y acíclicos, hasta incluso, carbenos N-heterocíclicos aniónicos. Una de las clasificaciones más interesantes que se han hecho sobre este tipo compuestos es la propuesta por Eduardo Peris¹⁸, que engloba a una familia de ligandos sobre los que se pueden modificar sus propiedades estéricas o electrónicas según los requerimientos del proceso catalítico. Ligandos “inteligentes” (*smart* en inglés) es el término elegido para definir esta familia de compuestos, resultando muy adecuado ya que de su intervención o modificación se puede controlar y favorecer el devenir de una reacción. Estos ligandos “inteligentes” se clasifican en dos grupos bien definidos: i) ligandos conmutable y ii) ligandos multifuncionales.

Por el término conmutable se entiende una especie que puede cambiar la actividad de un catalizador al ser expuesta a diferentes estímulos o condiciones de reacción, ya sea al aplicar luz, cambiar el pH, procesos redox o mediante postfuncionalización, ya sea de su superficie o coordinando fragmentos metálicos, actúan a modo de interruptor en el catalizador, permitiendo controlar la reacción. Por ejemplo, algunos ligandos fotosensibles se pueden transformar en sus isómeros, pasando entre las configuraciones E-Z o con el cierre o apertura de ciclos, lo que les confiere propiedades diferentes, Figura 7.

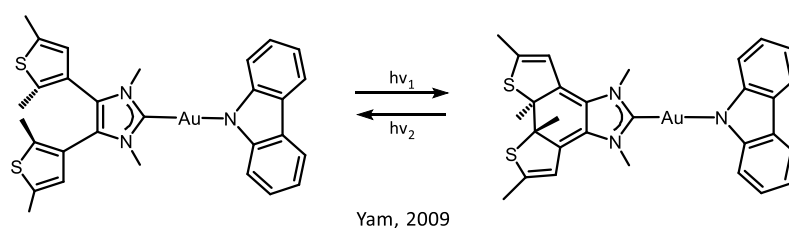


Figura 7. Complejo fotosensible en el que la luz induce la apertura o el cierre del ciclo¹⁹.

Por otro lado, están los multifuncionales que presentan más de una utilidad que puede favorecer la catálisis. A diferencia de los primeros, su reactividad depende de la interacción con el sustrato, formando parte del ciclo catalítico. Ya sea interaccionando o generando vacantes coordinativas, su papel es muy importante, ya que facilitan la

entrada y reacción del sustrato en el catalizador. Ejemplos de este grupo son los ligandos hemilábiles, que presentan grupos con átomos de O, N o C-donores como alquenilos que pueden ser desplazados de la esfera de coordinación para favorecer la entrada o la salida del sustrato, o los bifuncionales, con grupos que pueden dar interacciones N-H, O-H, C-H o vía aromatización/desaromatización interaccionando con el sustrato facilitando su reacción, Figura 8.

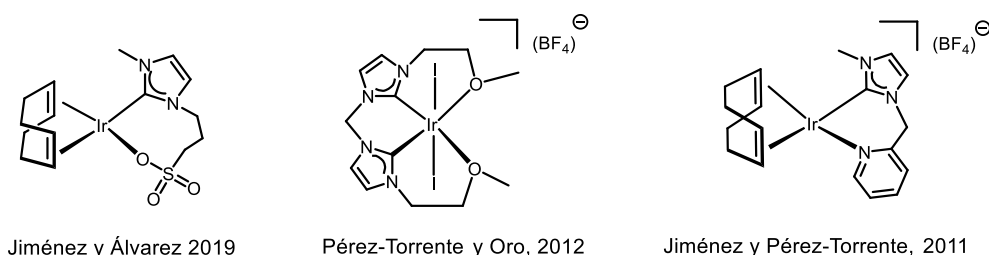
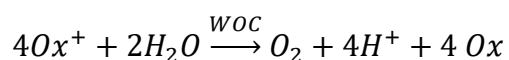


Figura 8. Ejemplos de complejos con ligandos N-heterocíclicos hemilábiles^{20,21,22}.

1.4. Mecanismos y actividad catalítica en WOC

Aunque el fin último de un catalizador para WOC es su viabilidad como electrodo de una celda electro- o fotoquímica, su desarrollo requiere disponer de métodos que permitan comprobar y optimizar la actividad de los centros activos. A este respecto, la utilización de oxidantes de sacrificio para comprobar la efectividad de un catalizador homogéneo es un método muy usado en catálisis. El requisito principal para un oxidante de sacrificio es tener un potencial de oxidación mayor que el WOC en estudio por lo que lo oxida y éste a su vez oxida al agua catalíticamente, aunque el oxidante de sacrificio se consume estequiométricamente y es el reactivo limitante de la reacción (Esquema 1). La medida del oxígeno formado en presencia del oxidante de sacrificio posibilita la determinación de la frecuencia de repetición (TOF = moles de O₂ por mol de catalizador y por unidad de tiempo) o número de repetición (TON = moles de O₂ por mol de catalizador), que son formas de expresar la actividad de un catalizador en la reacción de oxidación del agua. Hay que tener en cuenta que el medio y las condiciones en las que se produce la reacción no son iguales a las del dispositivo final, por lo que los resultados han de tomarse de forma orientativa. Para paliar esta limitación se ha hecho uso de diferentes oxidantes de sacrificio, cada uno con sus ventajas y limitaciones²³.

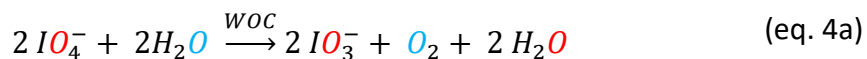


Esquema 1. Oxidación del agua catalizada por WOC con la ayuda de un oxidante de sacrificio (Ox) genérico.

De todos los oxidantes de sacrificio disponibles, el nitrato cerio (IV) y amonio (CAN), (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, es el más utilizado para analizar la actividad de los posibles candidatos a catalizadores en la oxidación del agua (WOCs). Entre sus ventajas encontramos su fácil disponibilidad, ya puede ser adquirido comercialmente; una banda

de absorción muy característica en la región UV²⁴ que ayuda a monitorizar su consumo obteniendo como resultado valores cuantificados de TON o TOF; por otro lado, su reacción con los catalizadores es monoelectrónica ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+} + e^-$) lo que simplifica su mecanismo y, por último, su elevada estabilidad en disoluciones acuosas ácidas. De esta última ventaja surge también un inconveniente, ya que el uso de CAN solo es posible a pH muy bajos, en torno a 0,9. Esto supone un problema para caracterizar los catalizadores que son sensibles en condiciones muy ácidas, además, las celdas preparadas para la fotosíntesis artificial suelen trabajar en un rango de pH entre alcalino y neutro. Aunque esto último no resulta tan crítico, dado que una gran cantidad de los WOCs que demuestran ser funcionales con CAN son también activos electroquímicamente a mayores pH, generalmente neutro. Adicionalmente, tiene tendencia a formar óxidos de cerio (III) insolubles a pH mayores que 3, que es paramagnético²⁵ con lo que su pueden complicar estudios en RMN y, además, puede participar en los mecanismos de reacción de WOCs complicando la identificación de las verdaderas especies activas²⁶.

Existen otros oxidantes de sacrificio con unas características que solventan algunos de los problemas que tiene el uso de CAN, pero que también tienen sus propios inconvenientes. Aunque existen más, aquí se nombrarán dos a modo de ejemplo. El primero es la combinación de peroxodisulfato de sodio, $Na_2S_2O_8$, con tris(bispiridina) rutenio (III), $[Ru(bpy)_3]^{3+}$, que permite eliminar algunos de los problemas que tiene el uso del complejo de rutenio como oxidante de sacrificio en solitario (problemas de estabilidad, bajo potencial de reducción e inestabilidad a $pH < 4$). Así pues, el uso de este oxidante de sacrificio, permite la evaluación de WOCs inestables en condiciones ácidas, siendo el aumento en complejidad del sistema catalítico su mayor desventaja. El segundo es el peryodato de sodio²⁷, $NaIO_4$, con un intervalo de estabilidad en pH de entre 2 y 7 que permite la caracterización de los candidatos a WOCs en condiciones neutras, semejantes a las del dispositivo final. Es una alternativa interesante a CAN ya que es un oxidante más débil que éste (el potencial redox de CAN es 1.8 V a pH 0, mientras que para el IO_4^- es 1.2 V a pH 7). Además, su reducción a yodato requiere un protón por electrón como sucede en la oxidación del agua, simplificando la evaluación del catalizador (eq. 4a) Entre sus desventajas, están su posible descomposición (eq. 4b) y su rápido intercambio de grupos oxo con el agua en el equilibrio de las formas orto-meta del peryodato (eq. 4c) y que complica determinar el origen del oxígeno producido en el sistema²⁸.



Habiendo explicado lo anterior, intentaremos comprender como se produce la transferencia de electrones y que mecanismos operan entre catalizador y sustrato. En primer lugar, los intercambios los podemos clasificar según se transfiera únicamente un electrón (ET) o un protón junto con un electrón (PCET)²⁹. Vía ET los electrones se toman de los ligandos del complejo, lo que genera una diferencia de carga con el centro metálico que se resuelve cediendo un electrón. La diferencia de carga producida en esta variante hace aumentar la energía del proceso, por lo que la estabilización de los estados de oxidación más altos del metal se complica. Por otro lado, está la PCET, en la que la abstracción de un electrón se compensa con el retiro de un protón. Así, se evita la formación de diferencias de carga con lo que las transferencias redox requieren menos energía, favoreciéndose la reacción. Dado que en PCET intervienen protones el pH del medio es un parámetro a tener en cuenta, pues cuanto más ácido sea el medio, más complicado será el intercambio de protones aumentando la energía requerida en el proceso. La Figura 4, refleja las dos posibles situaciones energéticas utilizando dos complejos de Ru como ejemplo.

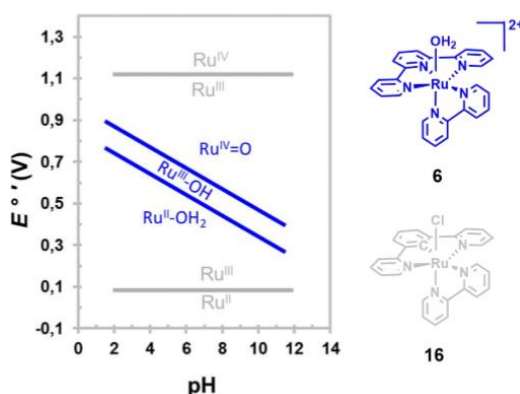


Figura 4. Comparación energética entre PCET y ET, en complejos de Ru.

Con el uso de diferentes técnicas analíticas, espectroscópicas y estudios computacionales se han racionalizado diferentes mecanismos para los catalizadores que intervienen en la oxidación química del agua. En líneas generales, se han postulado dos mecanismos ampliamente aceptados para la formación del enlace O-O que se diferencian en la intervención de la molécula de agua: i) por ataque nucleofílico del agua (WNA) o ii) por interacción de dos unidades radicalarias M-O (I2M)³⁰, Figura 5.

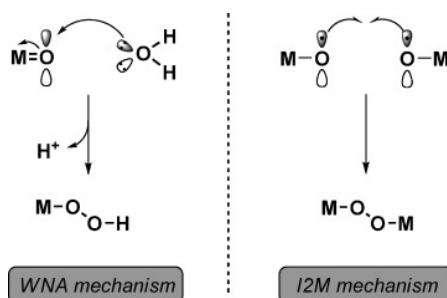


Figura 5. Reacciones generales en WNA y I2M.

En el mecanismo WNA³¹, una especie oxo $M=O$ en un estado de oxidación alto sufre el ataque nucleofílico de una molécula de agua dando como resultado una especie de tipo hidro-peroxo $M-O-O-H$ tras la pérdida de un protón. Para que se pueda producir, el complejo tiene que poder facilitar los altos estados de oxidación que se alcanzan en las especies oxo, para ello el empleo de ligandos que donen mucha densidad electrónica al metal se hace indispensable. Tanto la formación del peróxido como la liberación de oxígeno requieren de sucesivas etapas PCET que culminan con el ataque nucleofílico de otra molécula de agua que comienza el ciclo de nuevo.

El segundo mecanismo, I2M, requiere el acoplamiento de dos unidades $M-O$ formandose una especie del tipo $M-O-O-M$. Este acoplamiento podría surgir a través de dos radicales $M-O^\bullet$ y tras la formación del puente peroxo se liberaría oxígeno incorporandose una molécula de agua en cada centro metálico, comenzando de nuevo el mecanismo. Este se puede dar tanto intra como intermolecularmente, dependiendo de si los dos complejos son capaces de interaccionar entre ellos dando especies bimoleculares (intra) o no (inter). La formación de estas especies se puede favorecer con ligandos que puedan dar interacción $\pi-\pi$ como los hidrocarburos policíclicos aromáticos o utilizando directamente un complejo dinuclear. A su vez, los ligandos flexibles que puedan dar enlaces hemilábiles con el metal también favorecen este tipo de mecanismos, ya que pueden adaptarse a las necesidades electrónicas del metal en cada etapa.

1.5. Celdas PEC

Las celdas fotoelectroquímicas (PEC) integradas representan la tecnología más viable para realizar la reacción de oxidación catalítica del agua. Estas celdas se pueden desglosar en tres componentes³², un fotoánodo (con el catalizador para WOC y material semiconductor de tipo n), un fotocátodo (con un catalizador para la reducción de hidrógeno y material semiconductor tipo p) y una membrana, Figura 9. Para entender la función de cada constituyente es conveniente explicar los pasos que se suceden en cada ciclo de reacción.

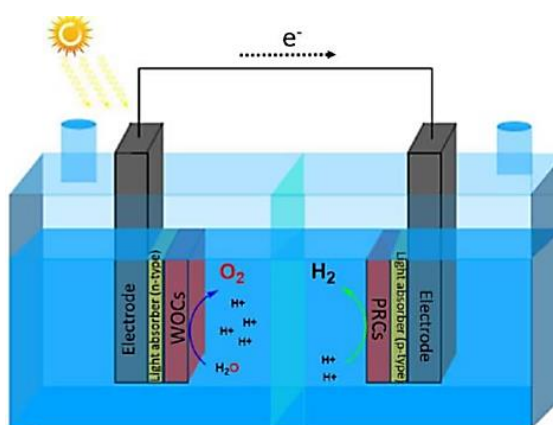


Figura 9. Esquema de una celda PEC integrada.

El proceso comienza cuando la absorción de un fotón por parte del material semiconductor de tipo n, genera en éste una vacante electrónica. Los semiconductores de tipo n están dopados con elementos que proporcionan electrones libres, favoreciéndose la formación de “huecos”, ejemplos de este tipo de materiales son BiVO₄ y GaAs. La vacante se elimina trasvasando un electrón desde el catalizador, que tras repetir el proceso 4 veces, ha alcanzado el suficiente potencial, o lo que es lo mismo es suficientemente oxidante como para llevar a cabo la oxidación del agua que se realizará en la superficie del ánodo. Por otro lado, los electrones retirados del ánodo, por la absorción de fotones, se transportan por cable hasta el cátodo, donde pasan al material semiconductor de tipo p. Los semiconductores de tipo p están dopados con elemento que generan “huecos”, sirviendo como portadores de carga en el electrodo, ejemplos de este tipo de materiales son CdTe y CIGS. Finalmente, los electrones pasan al catalizador produciéndose la reducción de protones en hidrógeno. La membrana tiene una doble función, por un lado, permite obtener por separado los productos formados en cada compartimento, oxígeno en el anódico e hidrógeno en el catódico, además de ser permeable al paso de protones, formados a partir del agua, para su reducción en el cátodo.

1.6. Diseño de los ánodos.

Visto el funcionamiento general de una celda PEC integrada, queda profundizar sobre el componente más crítico del sistema, el ánodo, que determina la eficiencia de la misma. Dada la importancia y dificultad encontrada en este punto, no es de extrañar que las investigaciones sobre las diferentes variables que pueden influir sean numerosas. Hay tres factores de los que depende su viabilidad: i) la absorción de fotones, ii) la electrocatálisis y iii) la correcta integración de estas dos. Para el primero, como se ha explicado antes, se necesita un material semiconductor de tipo n. El funcionamiento de los semiconductores está determinado por su gap de banda, la diferencia de energía existente entre su banda de valencia y la de conducción. Para que el material sea viable, tiene que tener un gap de banda que permita el flujo de electrones entre bandas con la energía que le proporcionan los fotones de luz, actuando de fuerza impulsora para la reacción del catalizador. A este respecto, existe un criterio para evaluar los materiales, su gap de banda ha de ser lo suficientemente bajo para absorber los fotones del sol (<3.0 eV) y lo suficientemente alto para proveer de energía en la catálisis (>1.23 eV). Ya que lo concerniente a la electrocatálisis ya ha sido en los puntos 1.2. y 1.4., queda discutir la integración de ambos puntos. El factor clave es que la unión entre catalizador y el material semiconductor permita el aprovechamiento de las diferencias de carga creadas por el segundo, para llevar a cabo la reacción en el primero. Un factor a tener en cuenta, es la capa o cantidad de catalizador que se añade al electrodo, ya que, si no es lo suficientemente fina o transparente para permitir el paso de fotones, el material semiconductor no podrá ser estimulado³³.

Óxidos metálicos como TiO_2 o ITO, MOFs y los materiales nanoestructurados de carbono suelen ser los materiales utilizados para anclar catalizadores moleculares en los ánodos. El anclaje en óxidos metálicos es el que resulta más simple. Existen varios óxidos que están ya en uso como el óxido de titanio dopado con flúor (FTO), óxido de indio dopado con estaño (ITO) o el óxido de titanio (IV)³⁴. Existen varias formas de anclar los catalizadores a la superficie del óxido, pero si el soporte se produce por enlace covalente el complejo organometálico o de coordinación necesita de una funcionalización para permitir la unión entre el catalizador y el soporte, pudiéndose realizar con diferentes grupos funcionales como por ejemplo grupos carboxilato, fosfonato o silicato. El anclaje de los dos primeros se realiza mediante condensación, mientras que los silicatos suelen estar protegidos, por lo que el enlace se produce mediante ataque nucleofílico a grupos hidroxilo de la superficie. Debido a que estos grupos poseen varios átomos de oxígeno, el anclaje puede ser mono-, bi-, o tridentado³⁴, Figura 10. Por la naturaleza del enlace, esta variante resulta ser la menos estable y la que más sensible es a las condiciones de reacción, sobre todo al pH.

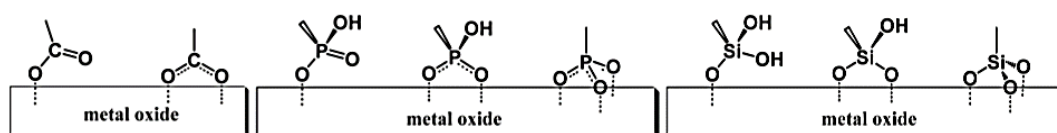


Figura 10. Tipos de anclaje posibles en óxidos metálicos según el grupo funcional.

Los compuestos metal-orgánicos MOFs^{35,36} son polímeros de coordinación constituidos por nodos metálicos enlazados por ligandos orgánicos. Presentan gran porosidad, cristalinidad, una distribución de poros muy ordenada y grandes áreas superficiales. Además, todas estas características se pueden modular fácilmente cambiando las “piezas” (nodos y ligandos) de la red. El anclaje de los catalizadores se realiza a través de la funcionalización de sus ligandos, Figura 11, y se puede realizar vía síntesis solvotermal o por procesos post-sintéticos de intercambio (PSE). La principal ventaja que presentan los MOFs es su gran área superficial, que permite incorporar una gran cantidad de sitios activos en el electrodo. El mayor inconveniente de estos soportes es su baja conductividad, que dificulta el transporte de cargas entre el catalizador y el electrodo. Por tanto, su desarrollo como soportes queda supeditado a los avances en este aspecto.

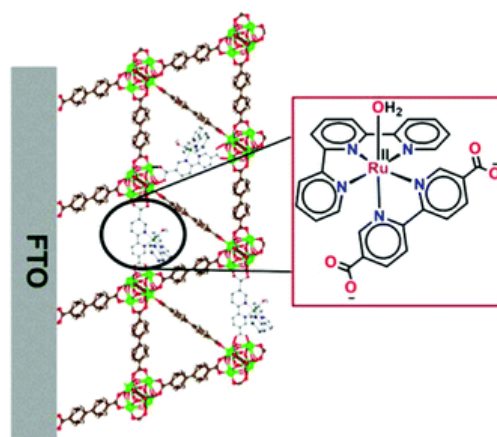


Figura 11. Ejemplo de anclaje de un complejo organometálico en MOFs³⁶.

Por último, los materiales nanoestructurados de carbono se presentan como la mejor alternativa de las explicadas. Entre sus características podemos destacar su buena conductividad eléctrica y su gran resistencia³⁷. Su variante más común son los materiales oxidados donde los átomos de oxígeno tienen doble función, por un lado, mejoran el transporte de cargas y por otro, pueden servir como punto de anclaje para el catalizador. El grafeno, material 2D y los nanotubos de carbono (CNTs) son los materiales nanoestructurados de carbono más utilizados en WOC. El primero se compone de varias capas de grafeno superpuestas, soportados sobre un electrodo de carbón vítreo. Existen varios métodos para el anclaje de los catalizadores en estos materiales: i) vía interacciones no covalentes como el π - π stacking o interacciones CH- π y ii) vía enlaces covalentes donde una de las técnicas más utilizadas es la de *diazonium grafting*³⁸, para la cual es necesario que el catalizador disponga de un grupo amino en su estructura, Figura 12.

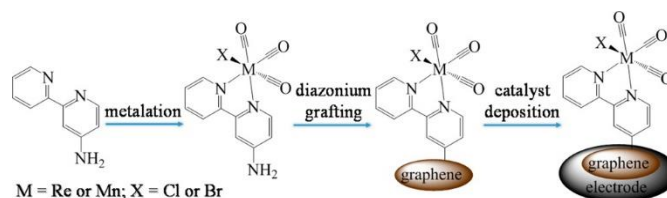


Figura 12. Esquema de formación del electrodo con grafeno 2D³⁸.

Por otro lado, los CNTs²² son materiales formados por una capa o varias de grafeno pero que se encuentran enrolladas en forma de tubo. Tienen la ventaja de presentar una mayor área superficial que los dispuestos en el plano, dentro y fuera del tubo. Los nanotubos se soportan sobre electrodos de grafito, y el anclaje de los complejos se puede realizar mediante la funcionalización del nanotubo con grupos amido, éster o acetilo. Se puede realizar por pasos, primero anclando un ligando y después sintetizando el complejo in situ, Figura 13.

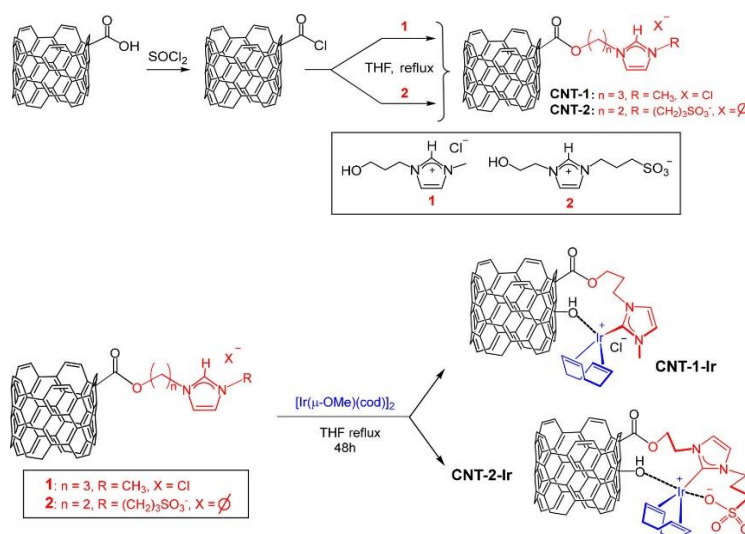


Figura 13. Ejemplo de anclaje de un catalizador en CNTs²².

Además, de para ejemplificar el anclaje en CNTs, la Figura 13 también sirve para introducir una de las características más reseñables del catalizador que se presentará en el trabajo, su grupo sulfonato. Dado que el medio de reacción en WOC es acuoso, el uso de complejos hidrosolubles favorece en gran medida el desarrollo de la reacción, al incrementar la interacción con el agua. La carga negativa del grupo sulfonato junto con la carga positiva del metal, hace del complejo una especie zwitteriónica, posibilitando su solubilidad en agua, mejorando su efectividad.

2. Objetivos

El objetivo general de este trabajo es la introducción al ámbito de la investigación científica tanto en el aspecto práctico como en la búsqueda y consulta bibliográfica complementaria y redacción de la Memoria final del trabajo. Concretamente, se busca la familiarización con las técnicas experimentales y procedimientos más comunes empleados en química organometálica homogénea que exigen manipulaciones en atmósfera inerte y condiciones anhidras. Esto conlleva el empleo de cajas secas, sistemas de destilación de disolventes bajo atmósfera inerte de argón o utilización del sistema de purificación de disolvente SPS y el uso de líneas de vacío/Ar. Además, se hará uso de diferentes técnicas de caracterización en disolución, fundamentalmente espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas (MS), para determinar la estructura de los productos de reacción.

El objetivo científico del trabajo es la síntesis y caracterización de varios compuestos organometálicos que podrían servir como catalizadores en WOC. Para ello, el trabajo se estructura en:

1.- Síntesis novedosa del ligando, ya conocido, sulfonato de N-(p-fenil)-N'-metilimidazol-2-io, cuya reacción servirá de modelo en la síntesis del ligando inédito sulfonato de N-(p-fenil)-N'-(o-metoxifenil)-imidazol-2-io.

2.- Síntesis de los complejos organometálicos de iridio(I) con los dos ligandos carbeno NHC-sulfonato.

3.- Soporte de los complejos de iridio(I)-NHC-sulfonato en grafeno.

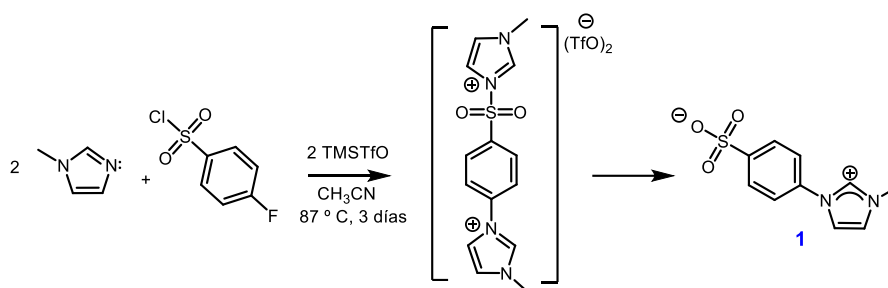
3. Resultados y Discusión

Todos los compuestos sintetizados en este trabajo presentan la característica de ser zwitteriónicos, especies que tienen cargas formales positivas y negativas sobre átomos diferentes dentro de la molécula y su característica más importante es su solubilidad en agua. Además, los ligandos empleados para la síntesis del complejo organometálico son carbenos N-heterocíclicos lo que pretende aportar una gran estabilidad a los compuestos organometálicos sintetizados, característica necesaria para poder ser precursores de catalizadores en la oxidación del agua.

A continuación, se presentan y analizan los resultados más relevantes, relativos a la síntesis de los diferentes compuestos obtenidos durante el transcurso de este trabajo.

3.1. Síntesis de sulfonato de N-(p-fenil)-N'-metil-imidazol-2-io (1).

La síntesis de este ligando se realizó según el método utilizado por Weiss y Pühlhofer³⁹. Para la reacción, se propone un mecanismo S_N2 en el que dos 1-metilimidazol sustituyen los dos grupos halógeno del compuesto cloruro de 4-fluorobencenosulfonilo, la salida de los grupos halógeno se lleva a cabo gracias a la acción del TMSOTf que actúa como deshalogenante. En esta primera etapa se forma un intermedio de reacción con dos grupos metilimidazol en el que tras hidrólisis del que se encuentra enlazado al grupo sulfonato se forma el producto final.



Esquema 2. Síntesis del compuesto **1**.

En el espectro ¹H-RMN del compuesto **1**, Figura 14, se observan dos dobletes a 7.94 y 7.68 ppm (*J*_{HH} = 8.5) correspondientes a los hidrógenos del grupo bencilo para-di-substituido. Los dos dobletes a 7.85 y 7.57 ppm (*J*_{HH} = 1.8) se corresponden con los dos hidrógenos del doble enlace C=C del imidazol. Cabe destacar la ausencia de señal por parte del hidrógeno -N-CH-N- lo que probablemente sea debido a su carácter ácido y al uso de agua deuterada como disolvente que produce la sustitución por deuterio del disolvente en este tipo de protones.

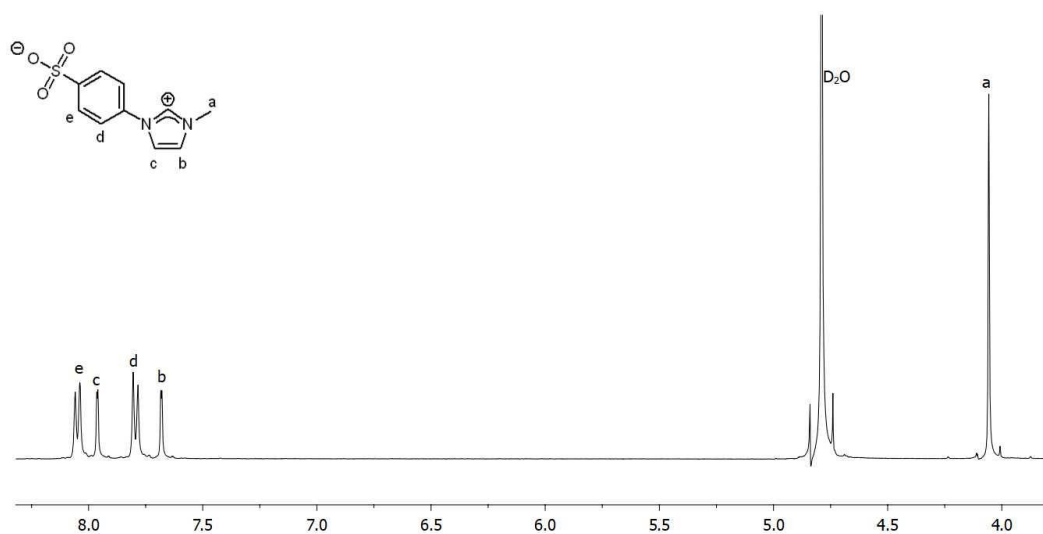
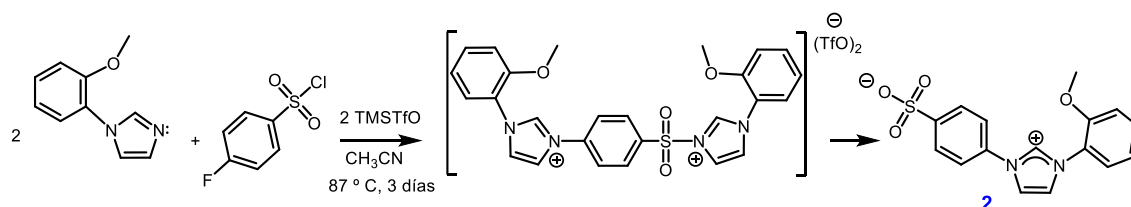


Figura 14. ¹H-RMN (D₂O, 298 K) del compuesto **1**.

3.2. Síntesis de sulfonato de N-(p-fenil)-N'-(o-metoxifenil)-imidazol-2-io (2).

La síntesis de este ligando se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento que en el caso del compuesto **1**, pero cambiando el reactivo de partida 1-metilimidazol por 1-(o-metoxifenil)-imidazol,⁴⁰ Esquema 3.



Esquema 3. Síntesis del compuesto **2**.

En el espectro ¹H-RMN del compuesto **2**, Figura 15, se observan los dos dobletes del sistema AB del grupo aril-sulfonato a 7.40 y 7.10 ppm ($J_{HH} = 7.3$ Hz), dos singletes un poco anchos de los dos hidrógenos del doble enlace C=C del imidazol a 7.62 y 7.42 ppm y la señal del hidrógeno N-CH-N que, en este caso, sí se aprecia a 8.96 ppm. Hay que notar que aquí no se ha producido el intercambio de este protón con el deuterio del disolvente porque se utiliza CDCl₃, un disolvente que no es prótico. Las señales debidas a los hidrógenos del anisol aparecen como cuatro triplete a 7.87, 7.48, 7.06 y 6.99 ppm ($J_{HH} = 7.6$ ppm) y el singlete del metilo a 3.86 ppm. En el análisis MS realizado a este compuesto se detectaron los picos relacionados con la molécula $[M - OH]^+$, $[M - SO_3 + H]^+$ y $[M - C_6H_4SO_3 + H]^+$ a una relación m/z de 313.3, 249.0, 175.1 respectivamente.

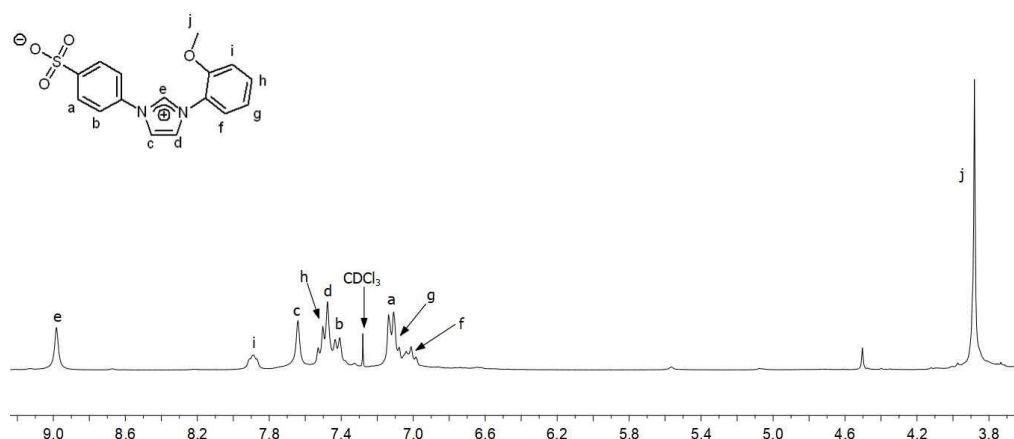
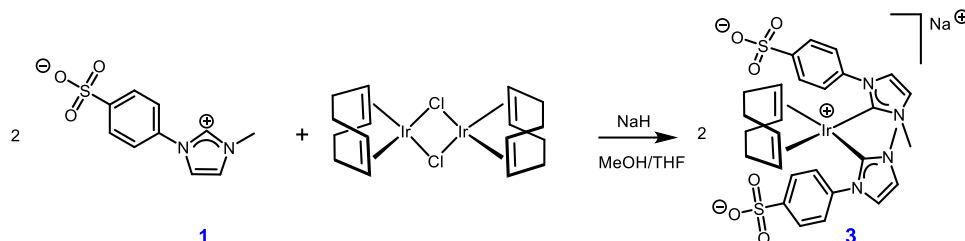


Figura 15. ¹H-RMN (CDCl₃, 298 K) del compuesto **2**.

3.3. Síntesis del complejo [Ir(cod){(Me-Im-(p-(C₆H₄)-SO₃))₂}] (3).

La síntesis de este complejo se realiza por reacción del compuesto **1** con [Ir(μ-Cl)(cod)]₂. Se utilizó una mezcla MeOH/THF para asegurar la disolución de ambas

especies. El NaH actúa como base generando aniones MeO^- que desprotonan a la sal de imidazolio generando los carbenos que se enlazan al centro metálico.



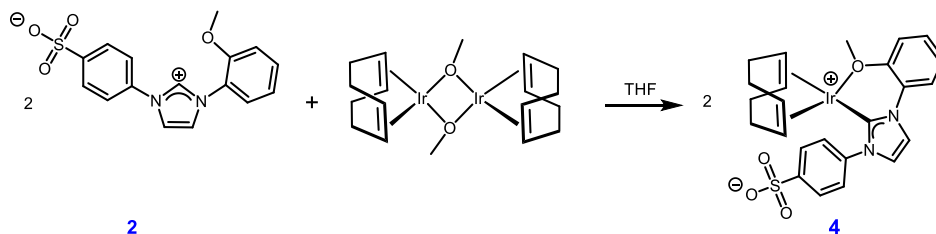
Esquema 4. Síntesis del compuesto **3**.

En este caso, el espectro protón-RMN, Figura A9, presenta prácticamente las mismas señales que el compuesto **1** excepto la del protón ácido que se ha eliminado, aunque a ligeros desplazamientos químicos diferentes. El compuesto presenta un espectro de simetría muy sencillo por lo que debe de poseer simetría C_{2v} y se corresponde con el descrito previamente por Voutchkova-Kostal y col⁴¹. Los dos dobletes del sistema AB se encuentran a 7.97 y 7.32 ppm ($J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz), los dobletes correspondientes a los hidrógenos del enlace $\text{C}=\text{C}$ del imidazol están a 7.21 y 7.11 ppm ($J_{\text{HH}} = 1.7$) y el singlete del metilo a 3.19. En este caso, la ausencia de la señal del hidrógeno N-CH-N denota la formación del enlace metal-carbeno. Por último, los protones vinílicos ($=\text{CH}$) del ligando 1,5-ciclooctadieno resuenan a 4.71 y 3.59 ppm y los metilénicos ($>\text{CH}_2$) a 2.39, 2.24, 2.06 y 1.64 ppm.

3.4. Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{cod})\{\kappa^2\text{-C,O-Me-(o-C}_6\text{H}_4\text{)-Im-(p-(C}_6\text{H}_4\text{)-SO}_3\text{)}\}]$ (**4**).

Para la síntesis del complejo **4** se han utilizado dos procedimientos diferentes:

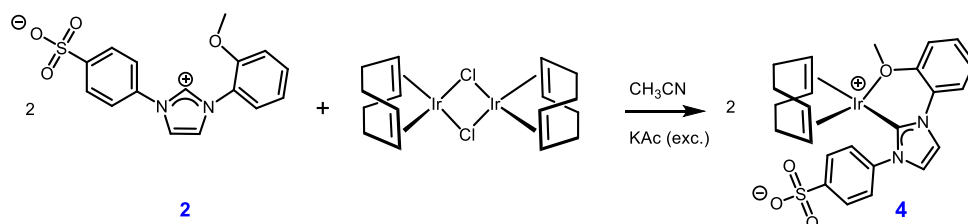
i) El compuesto **2** se hace reaccionar con $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$ en un primer procedimiento. La reacción transcurre gracias a que los grupos metóxido del complejo dinuclear actúan de base interna generando el carbeno del compuesto **2**, el cual se enlaza al centro metálico. En este caso el producto se obtiene con cierta suciedad que impide su completa caracterización por este método de obtención.



Esquema 5. Síntesis i) del compuesto **4**.

ii) Alternativamente el compuesto **2** se hace reaccionar con $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ en un segundo procedimiento. En esta reacción, el KAcO es el que actúa como base

desprotonando el protón ácido imidazólico del compuesto **2** formando el carbeno in situ.



Esquema 6. Síntesis ii) del complejo **4**.

En el compuesto **3**, el ligando carbeno NHC derivado de la desprotonación del compuesto **2** actúa como un ligando bidentado ($\kappa^2\text{-C,O}$), enlace metal-carbeno y enlace metal-oxígeno con el grupo metóxido del grupo anisol. En la zona aromática, 7.5-6.5 ppm, del espectro ^1H -RMN, Figura A10, se encuentran las señales debidas a la presencia del ligando carbeno-sulfonato con cierto solapamiento entre ellas, destacando la resonancia como singletes anchos de los hidrógenos del sistema AB seguramente debido a procesos de equilibrio de libre rotación de este grupo en el complejo, lo que también explicaría su mala relajación en espectro ^{13}C -APT, Figura A12. Además, los multipletes debidos a la presencia del ligando 1,5-ciclooctadieno en la molécula son los grupos de señales a desplazamientos 4.48, 3.55 y 2.19, 1.61. 1.27 ppm, para los protones $=\text{CH}$ y $>\text{CH}_2$, respectivamente. La señal a 175.47 ppm del espectro ^{13}C -APT, Figura A12, posiblemente se corresponda con la del carbono carbénico enlazado al centro metálico ya que es debida a un carbono cuaternario y se encuentra en una zona típica para este tipo de carbonos. Por último, en el análisis MS realizado a este compuesto se detectaron los picos relacionados con la molécula $[\text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$ y $[\text{2} - \text{H} - \text{OH}]^+$ a una relación m/z de 649.2 y 313.1, respectivamente.

4. Parte Experimental

4.1. Técnicas Experimentales

La caracterización de ligandos y complejos se ha realizado con instrumentación del Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH-CSIC) y del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza. Todos los experimentos se han realizado con ayuda de un investigador.

- *Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN):* se han empleado diversos espectrómetros, Bruker ARX y Bruker AV-300 que operan a 300.08 MHz. Los experimentos realizados con estos espectrómetros son de RMN de protón (unidimensional ^1H y bidimensional ^1H - ^1H COSY) y de carbono (unidimensional ^{13}C APT y bidimensional ^1H - ^{13}C HSQC), utilizando la señal residual del disolvente deuterado como referencia interna. Los valores del desplazamiento químico (δ) se expresaron en ppm y

las constantes de acoplamiento (J) en Hz. Como disolventes deuterados se utilizaron agua, metanol, diclorometano y cloroformo (D_2O , CD_3OD , CD_2Cl_2 y $CDCl_3$).

- *Espectroscopía de masas (MS)*: el espectro de masas se ha realizado en el espectrómetro Bruker Esquire 3000+, utilizando la técnica Maldi-ToF. Los valores se expresan según la relación m/z y la abundancia se da en %.

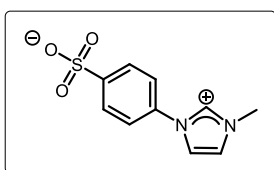
4.2. Metodología de trabajo

Consideraciones generales: Todos los procedimientos experimentales se realizaron bajo atmósfera de argón utilizando schlenk. Los disolventes fueron secados mediante diversos procedimientos utilizando los desecantes apropiados; destilados bajo atmósfera de Ar, y desoxigenados antes de utilizarse, o se cogieron bajo atmósfera de Ar de un sistema de purificación de disolventes (SPS, PS-400-6). El $CDCl_3$, CD_2Cl_2 empleados en los espectros de RMN se secaron previamente utilizando un tamiz molecular en atmósfera inerte y tanto el D_2O como el CD_3OD se tomaron directamente como productos comerciales.

Materiales de partida: Se utilizaron los procedimientos descritos en la literatura para preparar los materiales de partida $[Ir(\mu-OMe)(cod)]_2$ ⁴², $[Ir(\mu-Cl)(cod)]_2$ ⁴³ y 1-(2-metoxifenil)imidazol⁴⁰. Los reactivos trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, 1-metilimidazol y cloruro de 4-fluorobencenosulfonilo se adquirieron comercialmente en Sigma-Aldrich y se utilizaron sin ser purificados.

4.3. Síntesis de las sales de imidazolio precursoras de los ligandos NHC-sulfonato

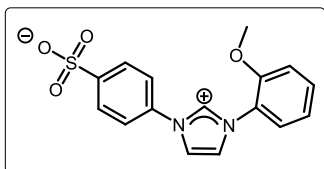
4.3.1. Síntesis de sulfonato de N-(p-fenil)-N'-metil-imidazol-2-io (1).



A un schlenk que contiene 20 ml de CH_3CN bajo atmósfera inerte de argón se adicionan con agitación cloruro de 4-fluorobencenosulfonilo (379 mg, 1.95 mmol) y 1-metilimidazol (0.5 ml, 6.83 mmol). Esta disolución se canula con fuerte agitación y bajo atmósfera de argón a otro schlenk que contiene trifluorometanosulfonato de trimetilsililo (0.9 ml, 4.87 mmol). La disolución blanquecina resultante se agita a la temperatura de reflujo a reflujo, 84 °C, durante 3 días. Transcurrido este tiempo, se añade un poco de agua (1mL) y se refluye otros 2 días y el disolvente se elimina por evaporación a vacío y el residuo blanco se lava sucesivamente con acetonitrilo (1x5ml), con diclorometano (3x5ml) y se seca a vacío, obteniéndose un sólido blanco. Rendimiento 40%.

¹H-RMN (298K, 300 MHz, D_2O): δ : 7.94 (d, J_{HH} = 8.5, 2H, =CH Ar), 7.85 (d, J_{HH} = 1.8, 1H, =CH Im), 7.68 (d, J_{HH} = 8.5, 2H, =CH Ar), 7.57 (d, J_{HH} = 1.8, 1H, =CH Im), 3.95 (s, 3H, N- CH_3).

4.3.2. Síntesis de sulfonato de N-(p-fenil)-N'-(o-metoxifenil)-imidazol-2-io (2).



A un schlenk que contiene 20 ml de CH₃CN bajo atmósfera inerte de argon se adicionan con agitación cloruro de 4-fluorobencenosulfonilo (379 mg, 1.95 mmol) y 1-(o-metoxifenil)-imidazol (679 mg, 3.90 mmol). Esta disolución

se canula con fuerte agitación y bajo atmósfera de argon a otro schlenk que contiene trifluorometanosulfonato de trimetilsililo (0.9 ml, 4.87 mmol). La disolución oscura resultante se agita a la temperatura de reflujo, 84 °C, durante 3 días. Transcurrido este tiempo, se añade un poco de agua (1ml) y se refluye otros 2 días y el disolvente se elimina por evaporación a vacío y el residuo marrón se lava con dietil éter (3x5ml) y se seca a vacío, obteniéndose un líquido iónico de color marrón parduzco. Rend. 36%.

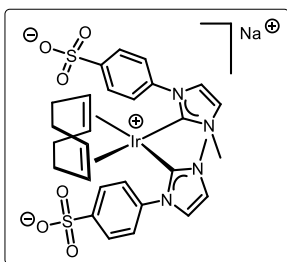
¹H-RMN (298K, 300 MHz, CDCl₃): δ: 8.96 (s, 1H, CH Im), 7.87 (t, J_{HH} = 7.6, 1H, =CH Ar-OMe), 7.62 (d, 1H, =CH Im), 7.48 (t, J_{HH} = 7.6, 1H, =CH Ar-OMe), 7.46 (d, 1H, =CH Im), 7.40 (d, J_{HH} = 7.3, 2H, =CH Ar-SO₃), 7.10 (d, J_{HH} = 7.3, 2H, =CH Ar-SO₃), 7.06 (t, J_{HH} = 7.6, 1H, =CH Ar-OMe), 6.99 (t, J_{HH} = 7.6, 1H, =CH Ar-OMe), 3.86 (s, 3H, OCH₃).

¹³C{¹H}-RMN (298K, 75.5 MHz, CDCl₃): δ: 152.14 (C-OMe), 143.16 (C-SO₃), 135.75 (C N-Ar-OMe), 131.92 (=CH Ar-SO₃), 128.42 (=CH Ar-OMe), 125.47 (=CH Ar-OMe), 123.25 (C N-Ar-SO₃), 122.52 (=CH Im), 121.57 (=CH Ar-OMe), 120.22 (CH Im); 119.99 (=CH Im), 115.22 (=CH Ar-OMe), 112.78 (=CH Ar-SO₃), 56.19 (OCH₃).

MS (Maldi-ToF): m/z = 313.2 ([M - OH]⁺, 9.7%), 249.0 ([M-SO₃ + H]⁺, 2.0%), 175.1 ([M - C₆H₄SO₃ + H]⁺, 98.8%).

4.4. Síntesis de complejos

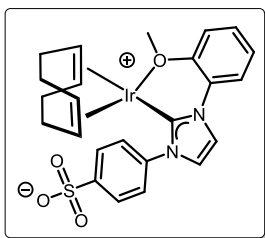
4.4.1. Síntesis de [Ir(cod){(Me-Im-(p-(C₆H₄)-SO₃))₂}] (3).



En un schlenk bajo atmósfera de argon que contiene una disolución de N-(p-fenil)-N'-metil-imidazol-2-io (40 mg, 0.17 mmol) en 6 ml de CH₃OH, se añade NaH (8 mg; 0.33mmol) y se mantiene bajo agitación durante 8 minutos. Transcurrido este tiempo se añaden 4 ml de THF y seguidamente [Ir(μ-OMe)(cod)]₂ (56 mg, 0.09 mmol) manteniendo la mezcla bajo agitación a temperatura ambiente durante 1 día. Transcurrido este tiempo, se evapora el disolvente a vacío y se lava con éter (3x5ml). Se obtiene un sólido rojo que se seca a vacío. Rendimiento 38%.

¹H-RMN (298K, 300 MHz, CD₃OD): δ: 7.97 (d, J_{HH} = 8.3, 4H, =CH Ar), 7.32 (d, J_{HH} = 8.3, 4H, =CH Ar), 7.21 (d, J_{HH} = 1.7, 2H, =CH Im), 7.11 (d, J_{HH} = 1.7, 2H, =CH Im), 4.71 (m, 2H, =CH cod), 3.59 (m, 2H, =CH cod), 3.19 (s, 6H, N-CH₃), 2.39 (m, 2H, CH₂ cod), 2.24 (m, 2H, CH₂ cod), 2.06 (m, 2H, CH₂ cod), 1.64 (m, 2H, CH₂ cod).

4.4.2. Síntesis de [Ir(cod){κ²-C,O-Me-(o-C₆H₄)-Im-(p-(C₆H₄)-SO₃))}] (4).



Método i: En un schlenk bajo atmósfera de argon con 20 ml de THF se añade N-(p-fenil)-N'-(o-metoxifenil)-imidazol-2-io (130 mg, 0.39 mmol) con agitación. Una vez disuelto el ligando se añade $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$ (130.6 mg, 0.20 mmol), observándose un cambio progresivo de color de marrón claro a rojo en la disolución que se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 1 día. Transcurrido este tiempo, se evapora el disolvente a vacío y el aceite resultante se lava con éter (3x5ml) llevándose a sequedad a vacío. Debido a la suciedad del compuesto no se puede precipitar, obteniéndose un sólido aceitoso marrón parduzco. Rendimiento 53%.

Método ii: En un schlenk con una disolución de sulfonato de N-(p-fenil)-N'-(o-metoxifenil)-imidazol-2-io (100 mg, 0.30 mmol) en 30 mL de CH_3CN se añaden secuencialmente $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ (101.76 mg, 0.15 mmol), KI (100.60 mg, 0.61 mmol) y CH_3COOK (59.86 mg, 0.61 mmol) manteniendo la mezcla a reflujo durante 48h con agitación bajo argon. Transcurrido este tiempo, se filtran y se eliminan las sales inorgánicas insolubles y la disolución se lleva a sequedad evaporando el disolvente a vacío. El producto se obtiene como un sólido naranja por extracción con CH_2Cl_2 (2 x 5mL) y disgregación del residuo sólido obtenido por fuerte agitación con dietiléter cuando se lleva esta disolución a sequedad. El sólido se decanta y se seca a vacío. Rend.: 56%.

^1H -RMN (298K, 300 MHz, CD_2Cl_2): δ : 7.44 (t, $J_{\text{HH}} = 6.8$, 1H, =CH Ar-OMe), 7.33 (d, $J_{\text{HH}} = 1.6$, 1H, =CH Im), 7.31 (t, $J_{\text{HH}} = 6.8$, 1H, =CH Ar-OMe), 7.31 (d, $J_{\text{HH}} = 0.9$, 2H, =CH Ar- SO_3), 7.30 (d, $J_{\text{HH}} = 1.6$, 1H, =CH Im), 7.26 (d, $J_{\text{HH}} = 0.9$, 2H, =CH Ar- SO_3), 7.12 (t, $J_{\text{HH}} = 6.8$, 1H, =CH Ar-OMe), 7.10 (t, $J_{\text{HH}} = 6.8$, 1H, =CH Ar-OMe), 4.48 (m, 2H, =CH cod), 3.89 (s, 3H, OCH_3), 3.55 (m, 2H, =CH cod), 2.19 (m, 2H, CH_2 cod), 1.61 (m, 2H, CH_2 cod), 1.27 (m, 4H, CH_2 cod).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (298K, 75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ : 175.47 (N-C-N), 152.78 (C-OMe), 143.00 (C- SO_3), 137.01 (C N-Ar-OMe), 130.69 (=CH Ar-OMe), 128.42 (=CH Ar- SO_3), 125.84 (=CH Im), 125.66 (=CH Ar-OMe), 125.31 (=CH Im), 121.61 (=CH Ar-OMe), 121.48 (=CH Ar- SO_3), 119.95 (C N-Ar- SO_3), 113.06 (=CH Ar-OMe), 65.98 (=CH cod), 62.39 (=CH cod), 56.30 (OCH_3), 32.21 (- CH_2 cod), 31.79 (- CH_2 cod), (29.91 (- CH_2 cod).

MS (Maldi-ToF): $m/z = 649.2$ ($[\text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$, 100%), 313.1 ($[\text{2} - \text{H} - \text{OH}]^+$, 12.4%).

5. Conclusiones

De acuerdo con los objetivos definidos al comienzo de este trabajo, se ha realizado una introducción seria al trabajo de investigación científica utilizando las técnicas experimentales y procedimientos más comunes empleados en química organometálica homogénea así como interpretación de diferentes técnicas de caracterización en disolución, fundamentalmente espectroscopía de resonancia

magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas (MS), para determinar la estructura de los productos de reacción. Siguiendo los procedimientos diseñados, se ha llevado a cabo la síntesis de dos sales imidazolio-sulfonato que serán las sales precursoras de los ligandos carbeno NHC-sulfonato y complejos de iridio(I). Se han sintetizado y caracterizado dos complejos $[(cod)Ir(NHC-SO_3)]$ que muestran la estabilidad y solubilidad en agua buscada inicialmente. Estas características podrían hacer que fueran catalizadores muy prometedores en oxidación catalítica del agua tal como hemos visto en la extensa introducción presentada en esta Memoria.

Por las circunstancias extraordinarias acaecidas durante este año no ha sido posible llevar a cabo los experimentos para comprobar la actividad catalítica de los diferentes catalizadores presentados. Aunque no se puedan comentar estos resultados sí que se puede explicar cómo habría sido el proceso que se hubiera empleado para heterogeneizar los diferentes catalizadores obtenidos. En primer lugar, se procedería con la coordinación del ligando 4-amino-bipiridina que en teoría desplazaría a la diolefina 1,5-ciclooctadieno coordinado en los precursores de catalizador **3** y **4** descritos en esta Memoria. Posteriormente, se llevaría a cabo el proceso de *diazonium grafting* con los compuestos derivados de **3** y **4** (Figura 19) y que consiste en la formación de una sal de diazonio que al eliminar nitrógeno molecular generará un radical que está descrito que forme enlaces covalentes C-C del complejo molecular con la superficie del grafeno tal como ha mostrado el Prof. Lin y col.³⁸

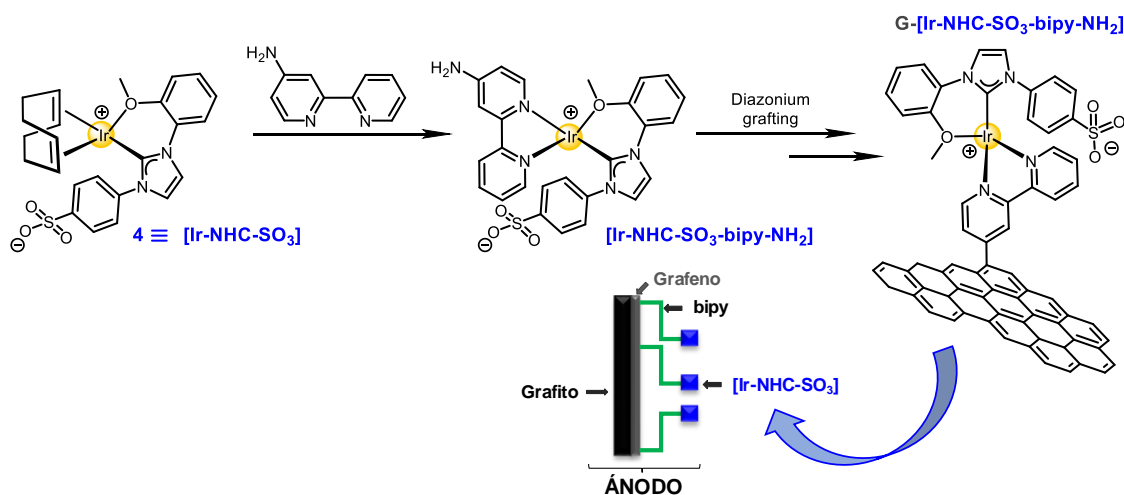


Figura 16. Procedimiento de heterogeneización a través de enlaces C-C del compuesto **4** con una superficie gráfica y esquema de un ánodo.

6.- Bibliografía

- 1 Blakenmore, J.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12974-13005.
- 2 Zhang, B.; Sun, L. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2216.
- 3 Wang, N.; Zheng, H.; Zhang, W.; Cao, R. *Chin. J. of Cat.* **2018**, *39*, 228.
- 4 Macchioni, A. *Eur. J. Of Chem.* **2019**, 7-17.
- 5 Fukuzumi, S.; Hong, D. *Eur. J. Of Chem.* **2014**, 645-659.
- 6 Ye, S.; Ding, C.; Liu, M.; Wang, A.; Huang, Q.; Li, C. *Ad. Mater.* **2019**, *31*, 1902069.
- 7 Fillol, J. L.; Codolà, Z.; Garcia-Bosch, I.; Gómez, L.; Pla, J. J.; Costas, M. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 807-813.
- 8 Gersten, S. W.; Samuels, G. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4029-4030.
- 9 Sánchez-Page, B.; Pérez-Mas, A. M.; González-Ingelmo, M.; Fernández, L.; González, Z.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J.; Blasco, J.; Subías, G.; Álvarez, P.; Granda, M.; Menéndez, R. *J. Of Org. Chem.* **2020**, *919*, 121334.
- 10 Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- 11 Vougioukalakis, G. C.; Grubbs; R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746-1787.
- 12 E. Assen, B. Kantchev, C. J. O' Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768-2813.
- 13 Nelson, D. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2012-2027.
- 14 Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature*, **2014**, *510*, 485-496.
- 15 Martin, D.; Melaimi, M.; Soleilhavoup, N.; Bertrand, G. *Organometallics*, **2011**, *30*, 5304-5313.
- 16 Singha, S.; Serrano, E.; Mondal, S.; Daniliuc, C. G.; Glorius, F. *Nat. Cat.* **2020**, *3*, 48-54.
- 17 Hann, F. E.; Janhke, M. C.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- 18 Peris, E. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9988-100031.
- 19 Yam, V. W.-W.; Lee, J. K.-W.; Ko, C.-C.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 912-913.
- 20 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. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 3283-3296.
- 21 Iglesias, M.; Pérez-Nicolas, M.; Sanz, P. J.; Polo, V.; Fernández-Álvarez, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 9480-9482.
- 22 Jiménez, M. V.; Fernández-Tornos, J.; Pérez-Torrente, J. J.; Modrego, F. J.; Winterle, S.; Cunchillos, C.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Organometallics*, **2011**, *30*, 5493-5508.
- 23 Parent, A. R.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2247-2252.

- 24 Hong, D.; Murakami, M.; Yamada, Y.; Fukuzumi, S. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5708-5716.
- 25 Puerta-Oteo, R.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 1437-1450.
- 26 Bucci, A.; Menendez Rodríguez, G.; Bellachioma, G.; Zuccaccia, C.; Poater, A.; Cavallo, L.; Macchioni, A. *ACS Cat.* **2016**, *6*, 4559-4563.
- 27 Parent, A. R.; Brewster, T. P.; De Wolf, W.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6147-6152.
- 28 Hetterscheid, D. G. H.; Reek, N. H. *Europ. J. Inorg. Chem.* **2014**, *4*, 742-749.
- 29 a) Molecular Water Oxidation Catalysis: A Key Topic for New Sustainable Energy. Ed: Llobet, A. *John Wiley & Sons*, **2014**, Chichester, UK. b) Hoque, A. Tesis Doctoral: A Journey towards Efficient Molecular WOCs: From Mononuclear to Polynuclear Complexes; *Universitat Rovira i Virgili*, **2019**.
- 30 Laine, T. M.; Kaerkaes, M. D.; Liao, R.; Siegbahn, Per. E. M., Aakermark, B. *Chem. A Eur. J.* **2015**, *21*, 10039-10048.
- 31 Wu, X.; Li, F.; Zhang, B.; Sun, L. *J. Photochem. Photobiol.* **2015**, *25*, 71-89.
- 32 Bosserez, T.; Ronge, J.; van Humbeeck, J.; Haussener, S.; Martens, J. *Oil & Gas Scien. Tech.* **2015**, *70*, 877-889.
- 33 Montoya, J. H.; Seitz, L. C.; Chakthranont, P.; Vojvodic, A.; Jaramillo, T. F.; Noerskov, J. K. *Nat. Mat.* **2016**, *16*, 70-81.
- 34 Zahran, Z. N.; Tsubonouchi, Y.; Mohamed, E. A.; Yagi, M. *ChemSusChem*, **2019**, *12*, 1775-1793.
- 35 Lin, S.; Pineda-Galvan, Y.; Maza, W. A.; Epley, C. C.; Zhu, J.; Kessinger, M. C.; Pushkar, Y.; Morris, A. J. *ChemSusChem*, **2017**, *10*, 514-522.
- 36 Johnson, B. A.; Bhunia, A.; Ott, S. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1382-1388.
- 37 Stergiou, A.; Cantón-Vitoria, R.; Psarrou, M.N.; Economopoulos, S.P.; Tagmatarchis, N. *Progress in Material Science*, **2020**, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100683.
- 38 Zhou, X.; Micheroni, D.; Lin, Z.; Poon, C.; Li, Z.; Lin, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*, 4192-4198.
- 39 Weiss, R.; Pühlhofer, F. Z. *Naturforsch.* **2001**, *56*, 1360-1368.
- 40 Liu, J.; Chen, J.; Zhao, J.; Zhao, Y.; Li, L.; Zhang, H. *Synthesis*, **2003**, *17*, 2661-2666.
- 41 Finn, M.; Ridenour, J. A.; Heltzel, J.; Cahill, C.; Voutchkova-Kostal, A. *Organometallics*, **2018**, *37*, 1400-1409.
- 42 Usón, R.; Oro, L. A.; Cabeza, J. A. *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 126-130.
- 43 G. Giordano, R. H. Crabtree, R. M. Heintz, D. F.; Morris, D. E. *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 21

Anexos

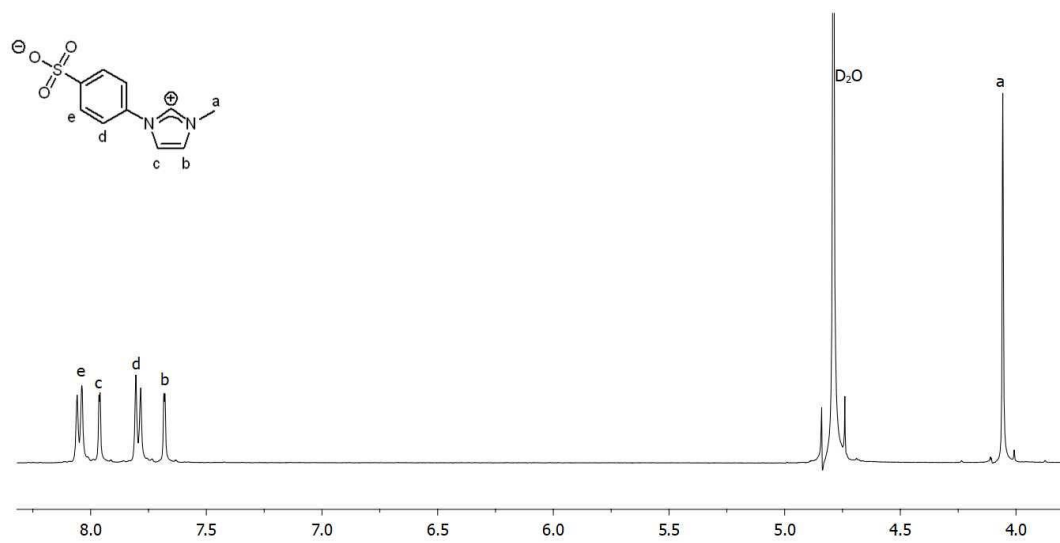


Figura A1. ^1H -RMN (D_2O , 298 K) del compuesto 1.

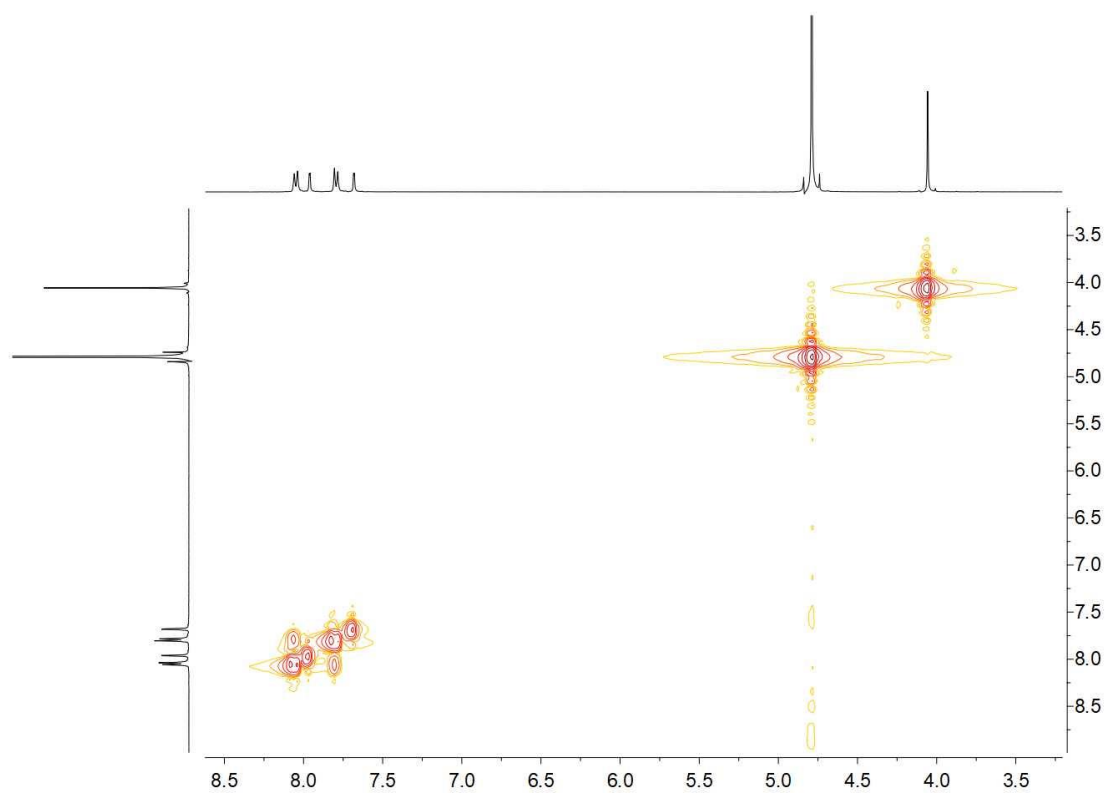


Figura A2. Espectro bidimensional ^1H - ^1H COSY del compuesto 1 (D_2O , 298 K).

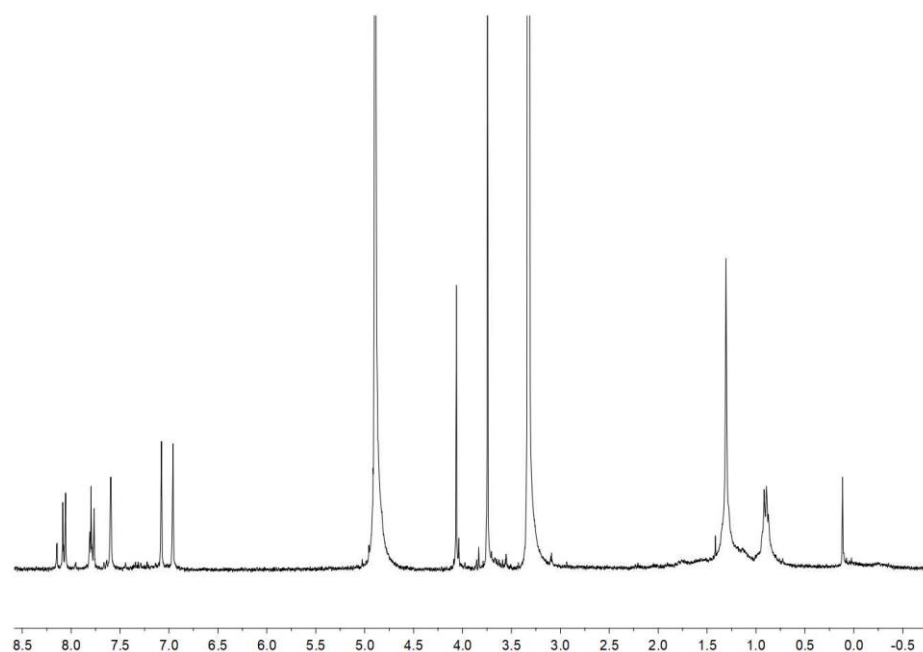


Figura A3. Espectro ^1H -RMN de la prueba de aislamiento del carbeno del compuesto **1**.

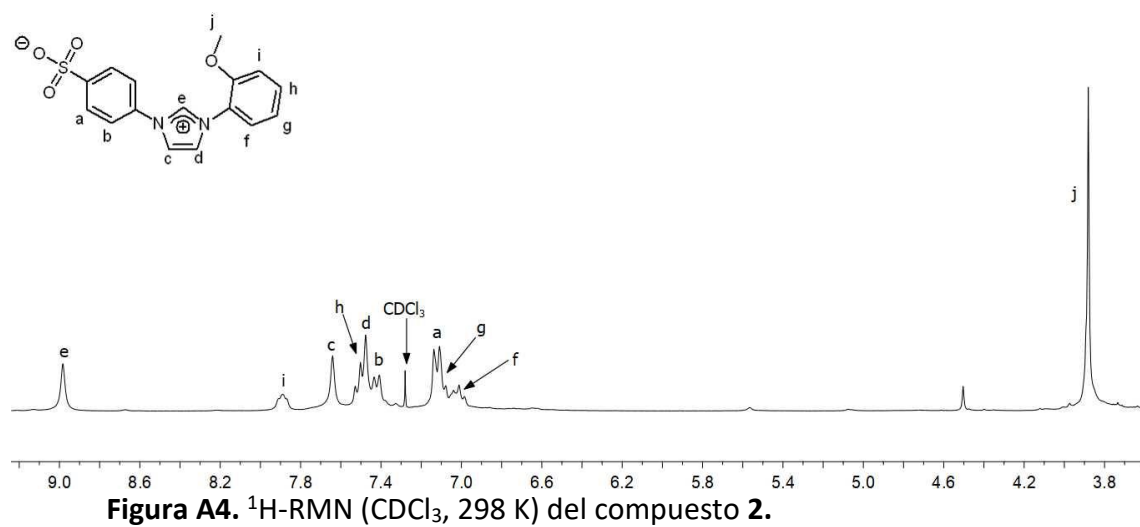


Figura A4. ^1H -RMN (CDCl_3 , 298 K) del compuesto **2**.

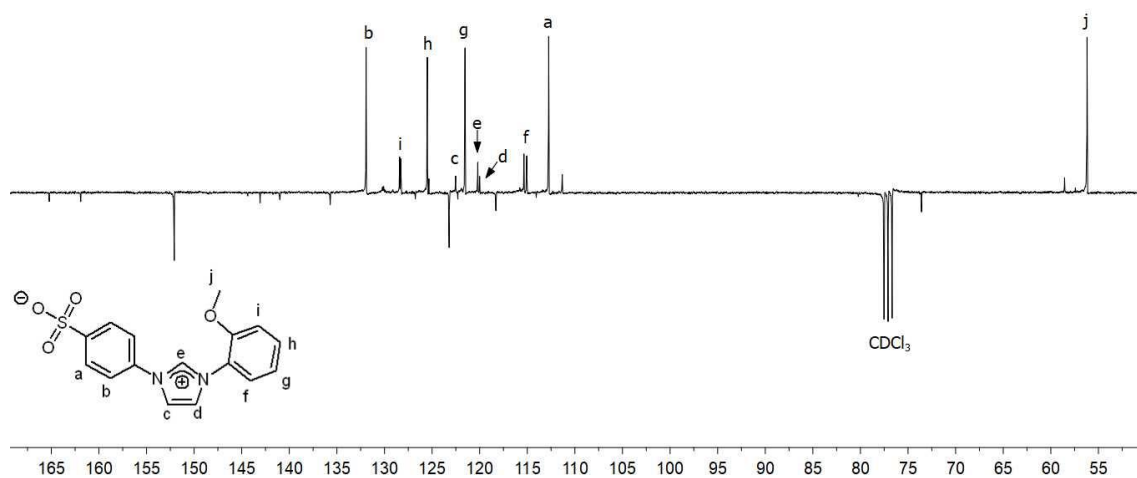


Figura A5. Espectro C-APT del compuesto **2** (CDCl₃, 298 K).

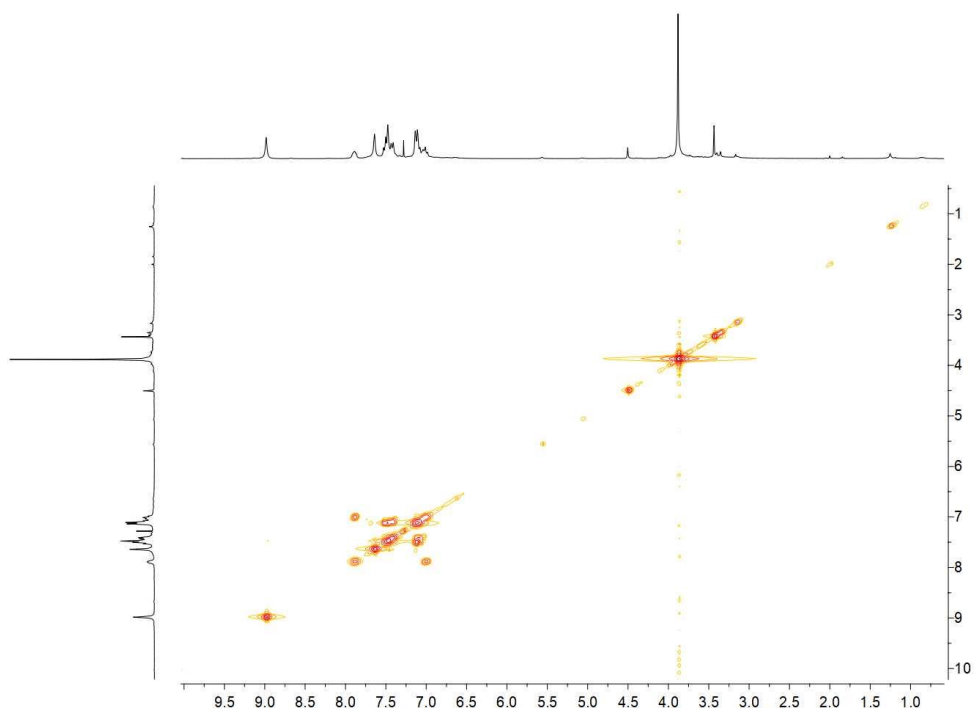


Figura A6. Espectro bidimensional ¹H-¹H COSY del compuesto **2** (CDCl₃, 298 K).

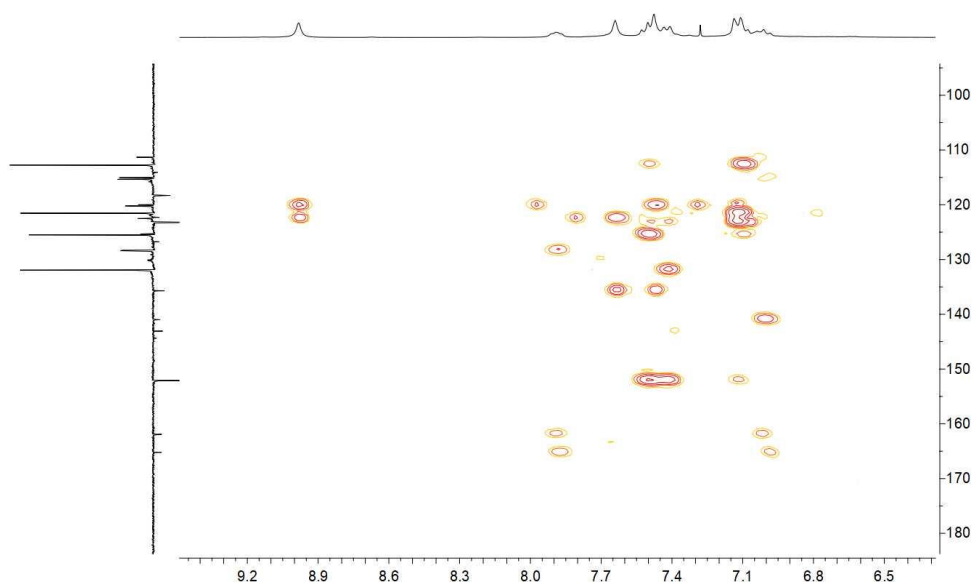


Figura A7. Espectro bidimensional ^1H - ^{13}C HSQC del compuesto **2** (CDCl_3 , 298 K).

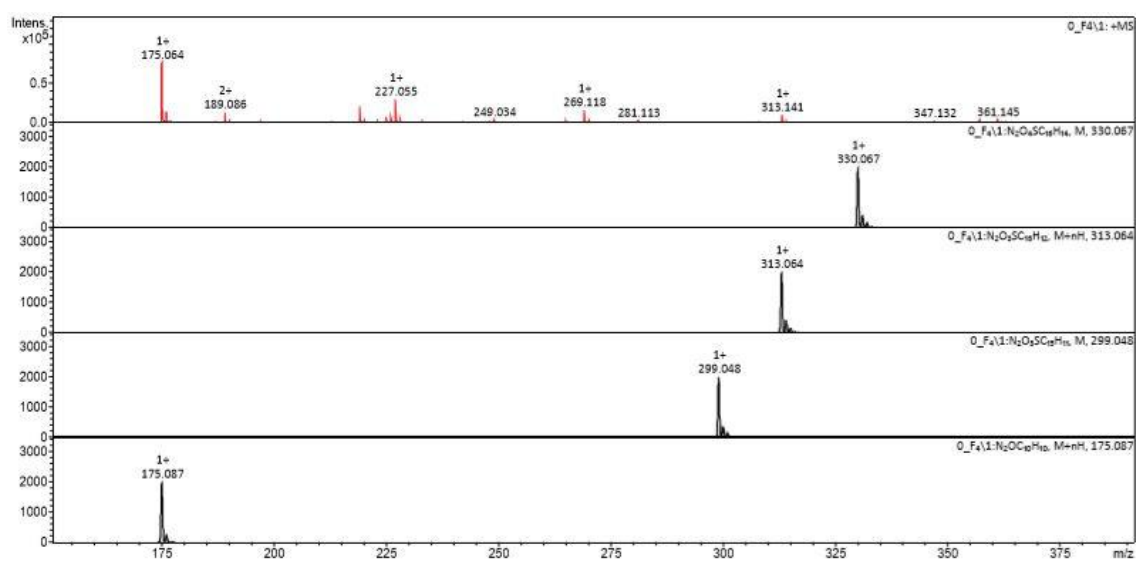


Figura A8. Espectro de masas (Maldi-ToF) del compuesto **2**.

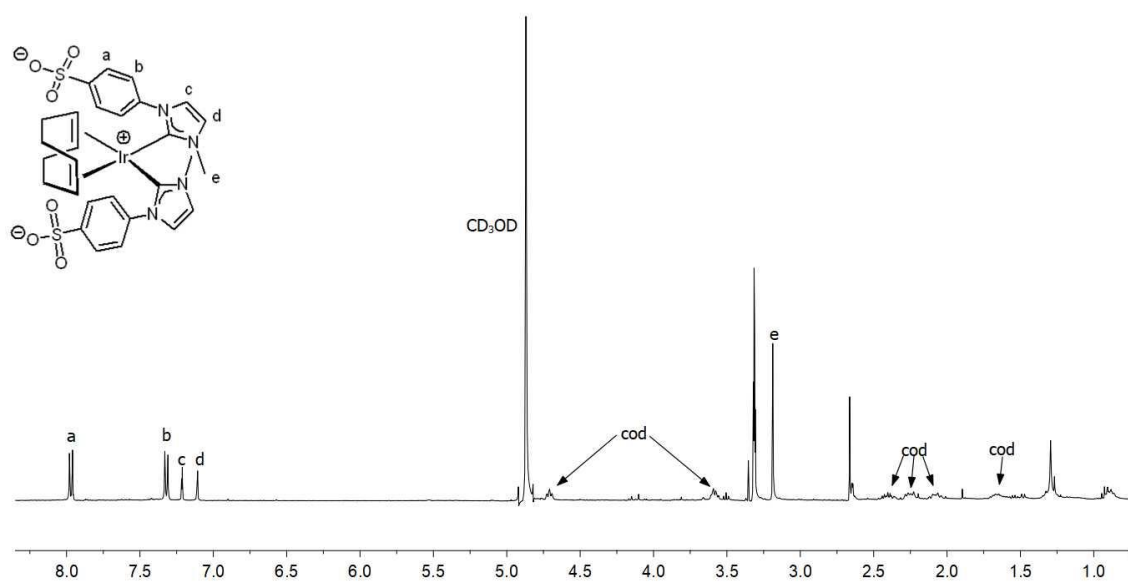


Figura A9. ¹H-RMN (CD₃OD, 298 K) del compuesto **3**.

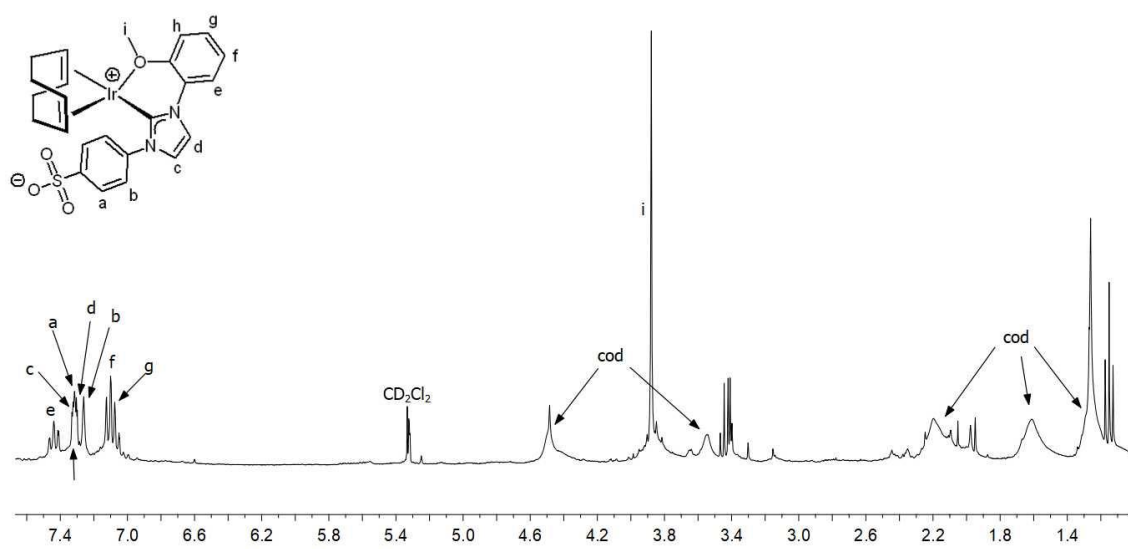


Figura A10. ¹H-RMN (CD₂Cl₂, 298 K) del compuesto **4**.

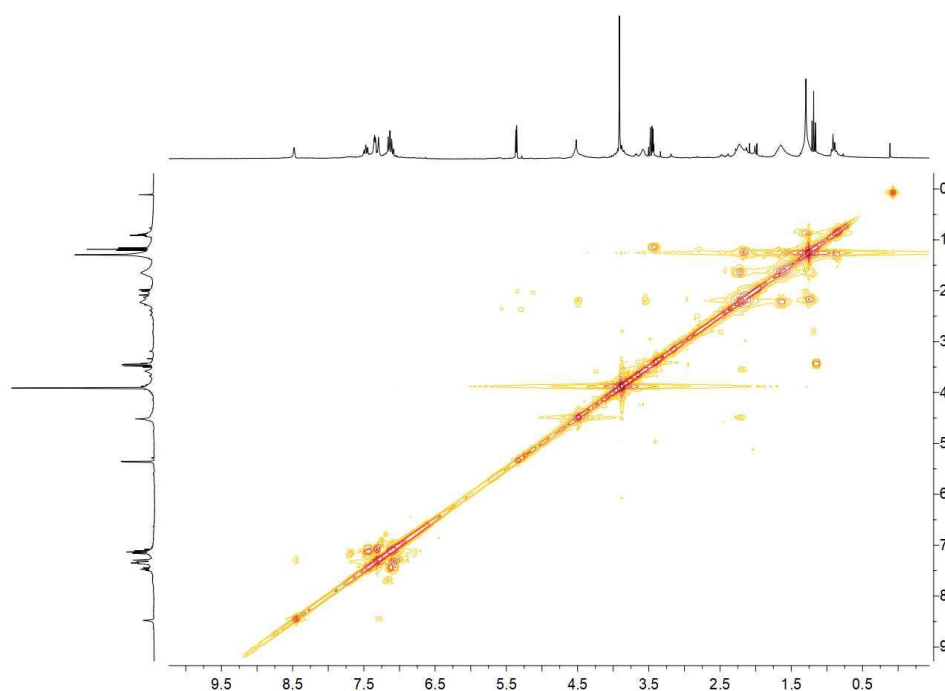


Figura A11. Espectro bidimensional ^1H - ^1H COSY del compuesto **4** (CD_2Cl_2 , 298 K).

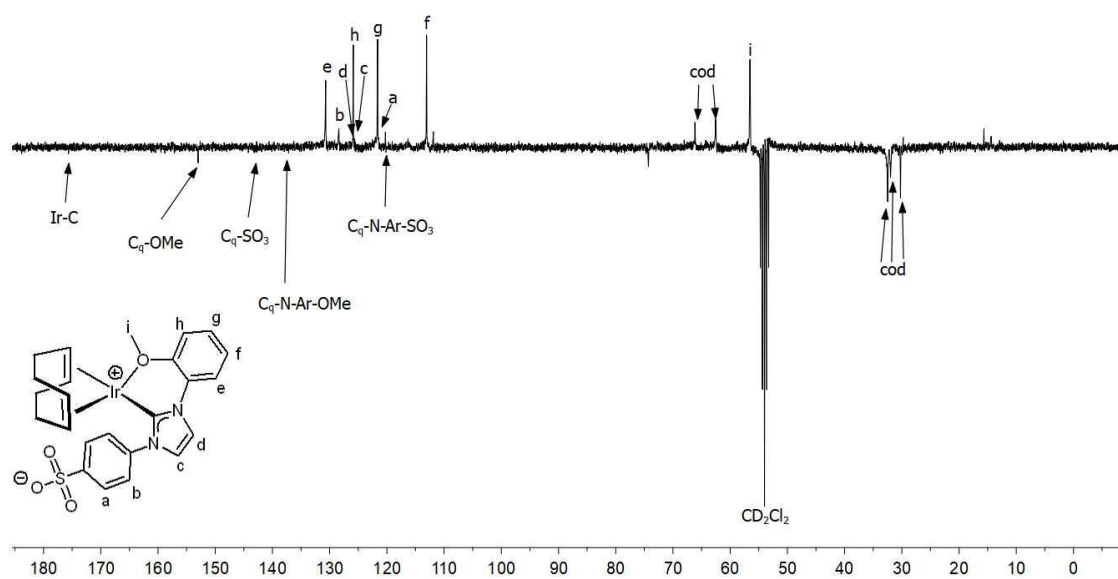


Figura A12. Espectro ^{13}C -APT del compuesto **4** (CD_2Cl_2 , 298 K).

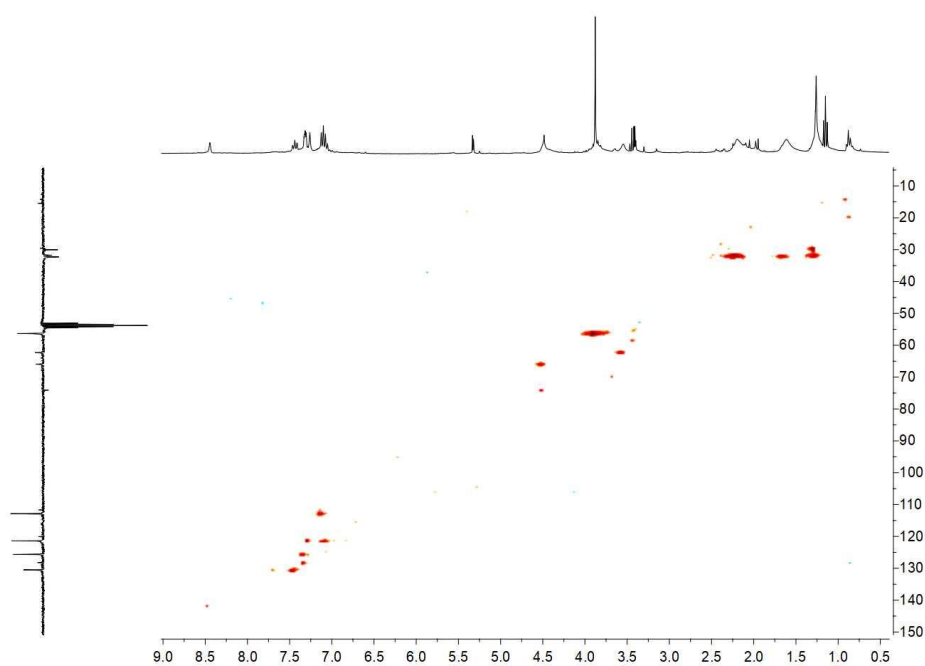


Figura A13. Espectro bidimensional ^1H - ^{13}C HSQC del compuesto **4** (CD_2Cl_2 , 298 K).

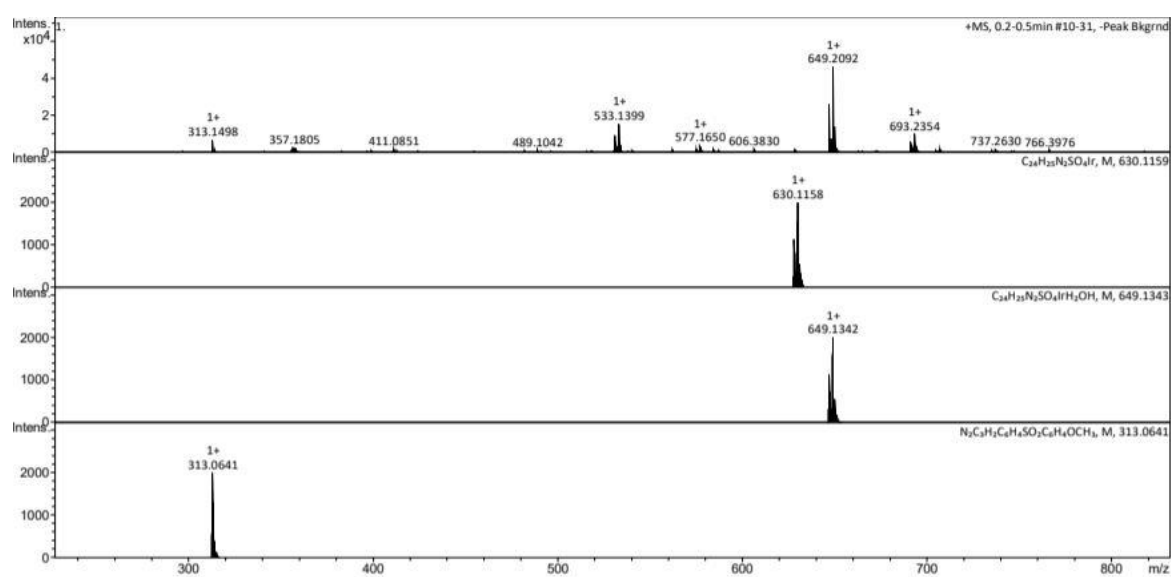


Figura A14. Espectro de masas (Maldi-ToF) del compuesto **4**.