Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis Doctoral

# Electrocatálisis y fotocatálisis para la producción de hidrógeno a partir de agua, utilizando metalocorrolatos y metalopofirinas

Morales Vásquez, Miguel Angel

2016-03-18

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Morales Vásquez, Miguel Angel. (2016-03-18). Electrocatálisis y fotocatálisis para la producción de hidrógeno a partir de agua, utilizando metalocorrolatos y metalopofirinas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:
Morales Vásquez, Miguel Angel. "Electrocatálisis y fotocatálisis para la producción de hidrógeno a partir de agua, utilizando metalocorrolatos y metalopofirinas". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016-03-18.

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

**Dirección:** Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

**Contacto:** digital@bl.fcen.uba.ar

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

# Electrocatálisis y fotocatálisis para la producción de hidrógeno a partir de agua, utilizando metalocorrolatos y metaloporfirinas

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área de Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Autor: **Lic. Miguel Ángel Morales Vásquez**

Director de Tesis: **Dr. Fabio A. Doctorovich**

Consejero de Estudios: **Dr. Damián Scherlis**

**Lugar de trabajo**: Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. INQUIMAE-CONICET.

Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2016

Fecha de defensa: 18 de Marzo de 2016

# I. Resumen

## Electrocatálisis y fotocatálisis para la producción de hidrógeno a partir de agua, utilizando metalocorrolatos y metaloporfirinas

Debido al incremento de la población mundial y la creciente industrialización de muchos países, el desarrollo de fuentes de energía renovable se ha vuelto un campo científico y tecnológico muy importante. Entre las diversas tecnologías (solar, eólica, hidroeléctrica, biocombustibles), la producción de $H_2$ a partir de $H_2O$ es muy atractiva como método de almacenamiento de energía provista por cualquiera de las otras fuentes, incluyendo la conversión directa de energía lumínica en energía química en la forma de $H_2$.

En la fotosíntesis natural, la energía de la luz solar se utiliza para reorganizar los enlaces presentes en el agua para producir oxígeno e hidrógeno. Los distintos sistemas artificiales que realizan disociación del agua requieren catalizadores que ayudan a la producción de hidrógeno a partir de agua, sin el uso de un potencial de reducción excesivo.

Todos estos esquemas que existen para el almacenamiento de energía por la reducción electroquímica o fotoquímica del agua a hidrógeno requieren de un catalizador, dada la energía de activación necesaria para la ruptura del enlace O-H. El platino es un excelente catalizador para este fin y es ampliamente utilizado en estudios de ruptura de agua. Pero el platino es un metal muy costoso y también puede ser fácilmente envenenado por los contaminantes en el agua, tales como moléculas que contienen azufre.

Las metaloporfirinas han sido ampliamente estudiadas para el uso en aplicaciones técnicas como, sensores de gas y catálisis acoplados a superficies, a diferencia de sus “primos”; los metalocorroles, que son moléculas que han sido

estudiadas muy poco en el campo de la catálisis, y presentan una gran oportunidad para usarlos como catalizadores para la obtención de hidrógeno ($H_2$) a partir de agua.

Es por ello que decidimos estudiar el uso de metalocorrolatos y metaloporfirinas con centros metálicos de Fe y Co para la producción de hidrógeno a partir de agua por vías electroquímicas y/o fotoquímicas, en solución, ancladas y/o adsorbidas sobre superficies, en presencia de trietilamina (TEA) como donor de electrones y *p*-terfenilo (TP), como sensibilizador, mostrando una excelente actividad en la producción de hidrógeno y una alta capacidad catalítica. Esto se logró mediante la reducción de los catalizadores promovida por la irradiación con una lámpara UV, asi como electroquímicamente y fotoelectroquímicamente. En algunos casos estos procesos son $M^{III}P \rightarrow M^{II}P$ y en otros $M^{II}P \rightarrow M^{I}P$; siendo estas las cuplas que dan pie a la formación de $H_2$, el cual se detectó y cuantificó y por distintos métodos.

***Palabras claves:*** *metalocorroles, corroles, metaloporfirinas, porfirinas, hidrógeno, catálisis, catalizador, fotocatálisis, fotoquímica, electroquímica, electrocatálisis, fotoelectroquímica, fotoelectrocatálisis, hierro y cobalto.*

# II. Abstract

## Electrocatalysis and photocatalysis to produce hydrogen from water using metallocorrolates and metalloporphyrins

Due to the increase in world population and the industrialization of many countries, the development of renewable energy sources has become an important scientific and technological field. Among the available technologies (solar, wind, hydroelectricity, biofuels), producing $H_2$ from $H_2O$ is very attractive as a method of storing energy provided by any other sources, including direct conversion of light energy into chemical energy

In natural photosynthesis, the energy from sunlight is used to rearrange the bonds present in water to produce oxygen and hydrogen. Artificial systems that perform water splitting require catalysts that assist hydrogen production from water without using an excessive reduction potential.

All of these schemes that exist for storing energy by electrochemical or photochemical reduction of water to hydrogen require a catalyst, given the activation energy needed for breaking the O-H bond. Platinum is an excellent catalyst for this purpose and it is widely used in water-splitting studies However, platinum is a very expensive metal and can be easily contaminated by pollutants in water, such as sulfur-containing molecules.

Metalloporphyrins have been extensively studied for their many technical applications such as gas sensors and catalysis coupled surfaces. This is not the case for their "cousins", the metallocorrols, which are molecules that have few or no studies in the field of catalysis. Therefore they present a great opportunity to be used as catalysts for the production of hydrogen ($H_2$) from water.

That is why we decided to take advantage of metallocorrols and metalloporphyrins with Fe and Co centers to produce hydrogen from water by electrochemical and/or photochemical pathways, in solution, anchored and/or adsorbed

on surfaces in the presence of triethylamine (TEA) as an electron donor, and *p*-terphenyl (TP), as a sensitizer. Both compounds have shown excellent activity in the production of hydrogen and high catalytic ability. This was achieved by reducing the catalyst by irradiation with an UV-lamp, electro or photochemically. In some cases these processes are $M^{III}P \rightarrow M^{II}P$ and in others $M^{II}P \rightarrow M^{I}P$. These are the couples that give rise to the formation of $H_2$, which is in turn detected and quantified by different methods.

***Keywords:*** *metallocorrols, corrol, metalloporphyrins, porphyrins, hydrogen, catalysis, catalyst, photocatalysis, photochemistry, electrochemistry, electrocatalysis, photoelectrochemical, photoelectrocatalysis,iron and cobalt.*

Dedicatoria:

Este trabajo está dedicado, a mi madre Asunción, quien ha dado todo para hacerme el hombre que soy hoy y a mi novia, Raquel, quien ha estado allí presente apoyándome y dándome fuerzas, ¡Te Amo mi musa!

AGRADECIMIENTOS:

En primer lugar a Fabio, por creer en mi sin conocerme, brindarme esa confianza y ser uno de los mejores mentores que he tenido en mi vida, por apoyarme cuando lo necesite y hacerme creer en mí mismo para poder realizar este trabajo tan hermoso, por no solo ser mi director si no también ser mi amigo.

A Dios, por permitirme llegar hasta aquí y lograr otra meta más en mi vida, hasta hoy la más importante en mi trayectoria profesional. A mi madre, una mujer espectacular, que con su ímpetu y alegría han sido el motor en mi desarrollo como persona, Te Amo más de lo que todas las palabras en el mundo pudieran expresar. A la mujer más importante en mi vida, mi confidente, mi amiga, mi compañera, mi apoyo, en fin, mi todo, no alcanzan las palabras para agradecerte por siempre estar ahí apoyándome, dándome fuerzas y creyendo en mi cuando caigo y dándome ese amor tan hermoso y puro, sobrevivimos a la distancia y aquí seguimos, ¡Te Amo mi musa! A mi familia materna, sobre todo a mi Abuela Alcira y a mis Alcides y Edgar por darme ánimo, credibilidad y apoyarme en la distancia mientras realizaba mi tesis, son los mejores.

A la ilustre Universidad de Buenos Aires, la cual me brindó la oportunidad de estudiar en sus aulas y también de enseñar, de ser parte de esa gran familia académica y ser fuente de inspiración, retos y experiencias inolvidables durante mi estadia.

Al CONICET y al INQUIMAE, por brindarme no solo el apoyo económico sin el cual no hubiera podido realizar mi tesis sino también por brindarme el espacio para desarrollar mí trabajo y conocer a toda esa maravillosa gente que hoy en día se han convertido en grandes amigos.

Al Dr. Ricardo R. Contreras, uno de mis profesores más queridos y el que me inculco ese amor a la química de coordinación, gracias profe por siempre estar presente en mi vida académica no solo enseñándome si no también aconsejándome.

A las Secretarias del departamento, Ale, sin ella no hubiera podido hacer ningún trámite, nunca me hubiera recibido, es impresionante la capacidad de trabajo que tiene, ¡gracias Ale por tu ayuda!

A las otras secretarias, Lili, Marianita, Cin, Graciela y Andre, siempre dispuestas a ayudarme con todos los pedidos y trámites referentes al Conicet o de reactivos, siempre siendo dulces y amables, son las mejores chicas, si ustedes no avanzarían el instituto.

A Jorgito un gran amigo, siempre haciendo su trabajo con dedicación y sin quejarse, un ejemplo a seguir de responsabilidad y buen trato, te quiero mucho mi pana. A Juanita, que siempre está allí pendiente de que todo esté en orden, gracias Juani, por estar allí pendiente de hacer las cosas bien.

A Eli, que es como mi madre putativa, una persona hermosa, dedicada a su trabajo y meticulosa como ninguna, siempre estuviste ahí apoyándome y ayudándome cuando lo necesite, eres una mujer grandiosa.

A Seba que ser convirtió en un gran amigo, que siempre estuvo presente en todos los momentos difíciles, gracias por todo mi querido pana.

A Juancito, no solo un gran amigo, sino un gran científico, que además de estar ahí enseñándome sobre ciencia, también me aconsejaba y junto con Cari, me hicieron parte de su familia haciéndome sentir como en casa, permitiéndome compartir con sus dos tesoros, Tomi y Luz, que son unos niños maravillosos. Gracias también por estar en esos momentos duros de mi vida como doctorando, y por convertirse en esos amigos maravillosos que son, los quiero un montón.

A Olga, mi querida y hermosa amiga, mi hermanita menor, que se convirtió en parte importante de mi vida, con la cual comparto muchos momentos difíciles y muchos momentos hermosos, que nos hemos dado apoyo el uno al otro y si ella este trabajo no sería igual.

A Mariana Hamer, no solo una gran científica sino una gran amiga de la cual aprendí un montón, siempre me apoyo en el aspecto académico y siempre estuvo allí para orientarme en muchos aspectos, gracias Marian. A Nico, que estuvo allí pendiente del trabajo y que sufrió al igual que yo las síntesis y nos ayudamos un montón, siempre discutiendo sobre las propiedades y compartiendo no solo lo académico sino la amistad.

A mi querida liga extranjera jejeje, mis amigos multiculturales, Juan, Lore, Yeral, Nelson, Fede, Andy, Diana y Sophie, con los cuales compartí esos momentos de salida y de almuerzos, que me hacen reír y disfrutar de la vida, que me entienden ya que ellos también están lejos de los suyos, por brindarme su amistad, los quiero mucho.

A mis compañeros de Labo, Ana, Marti, Ceci, Agos, Ben y Lu, que siempre me acompañaron durante mi transcurso del doctorado, por esos momentos únicos y que el día a día fuera mucho más fácil.

A Flor Di Salvo y a Damian Bikiel, por los consejos y la ayuda para desarrollar mi trabajo, gracias.

A los grandes amigos que hice en el INQUIMAE, Pablo que me brindo su gran amistad y buenos momentos siempre pendiente de cómo estaba, a Leito que siempre con sus bromas me hace reír, a Rolo una de las mejores personas que he conocido en mi vida un gran amigo que me brindó su apoyo en los momentos más difíciles, A Juancito (Agiolini) con sus ocurrencias y bromas siempre presente ¡¡¡gracias chicos!!!

A Nati, por escucharme siempre, por apoyarme y darme animo cuando más lo necesite, por creer en mí y estar ahí cuando más lo necesité, ¡¡¡Te quiero un montón mi Nati bella!!! A Pao, que siempre me hizo reír, gracias por los lindos momentos. A Silvi, por ser como eres, increíble.

A Virgi, siempre tan maternal y dando esas palabras de aliento para seguir siempre.Al Dr. Horacio Bogo y Andres Hunt, por enseñarme tanto y ayudarme con las medidas, estar siempre dispuestos y que todo fuese tan ameno como fue.

A mis compañeros del INQUIMAE, Bea, Meli, Ana L, Ana T, Bruno, Lu, Ale, Guille, Vicki, por el día a día.A Vicente, que siempre me hacia reír y por las buenas conversas.

A Fer, uno de mis mejores amigos, siempre apoyándome, siempre dándome ánimo, brindándome su amistad, por esos partidos de futbol y esos asados increíbles, gracias mi pana querido.

A mi grandes amigos de la banda, Pela, Adri, Lali, Nico, por su amistad, apoyo y por permitirme hacer música con ustedes, algo que en mi vida es una de las cosas más importantes, gracias por los hermosos momentos que me han dado y que seguiremos teniendo. A Tincho una gran persona y gran amigo, gracias por estar allí.

A Tute, no solo un gran amigo si no un científico que no se da por vencido, que no importa lo mal que estén las cosas él siempre está ahí al pie del cañón, de él aprendí a nunca rendirme y es uno de los mejores amigos que he hecho en este doctorado, ¡Gracias Tute!

A una gran amiga a la cual adoro y quiero demasiado, Vane, esa hermosa y gran mujer, luchadora que nunca se rinde, por estar allí por quererme tanto y por ser como eres, gracias por quedarte siempre a mi lado, Te quiero un montón.

A Chechu, una hermosa personay una gran amiga. A Nahí y Chela, mis primeras amigas acá en Argentina, siempre estando allí y apoyándome dándome aliento, acompañándome en cada cumple lejos de mi familia, son las mejores, las quiero mucho.

A mis panas, Parra, Belu, Flori, Eli, Fede, Martin, Carlita y Herno, por su hermosa amistad.

# ÍNDICE GENERAL

I. Resumen ...2
II. Abstract...4
III. Abreviaturas ...10
IV. Índice de Esquemas y Figuras ...12
V. Índice de Tablas ...15
VI. Índice de Ecuaciones ...16

1. Introducción general ... 22
1.1. Ruptura de Agua (*water splitting*) ... 23
1.2. Electrocatálisis y fotocatálisis ... 25
- Electrocatálisis ... 26
- Fotocatálisis ... 26
1.3. Corroles y porfirinas ... 27
1.3.1. Vías sintéticas para la obtención de porfirinas y corroles ... 32
1.3.2. Características ... 34
1.4. Estructura de la tesis ... 37
1.5. Objetivos ... 40
1.5.1. Objetivos generales ... 40
1.5.2. Objetivos específicos ... 40
2. Metodología ... 41
2.1. Parte Experimental ... 41
2.1.1. Consideraciones generales ... 41
2.1.2. Preparación de los metalocorroles adsorbidos sobre los nanotubos (MWNT) ... 42
2.1.2.1. Cálculo de obtención para la cantidad de corrol en los nanotubos. .. 43
2.1.3. Instrumentación ... 43

- Espectroscopia RMN $^{1}H$ y $^{13}C$ ..... 44
- Espectroscopia RAMAN ..... 44
- Espectroscopia UV-Vis ..... 44
- Voltametría cíclica y amperometría ..... 45
- Espectroelectroquímica UV-Vis ..... 46
- Medición de volumen de gases utilizando una bureta ..... 48
- Detección de gases por espectrometría de masas ..... 49
- Cromatografía de gases ..... 49
- Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) ..... 50
- Lámpara UV para fotocatálisis ..... 51

3. Estudio electrocatalítico con porfirinas inmovilizadas ..... 53

3.1. Prefacio ..... 53

3.2. Resultados y discusión ..... 55

3.2.1. Metalación de la [Co-P] ..... 55

3.2.2. Estudio electroquímico del electrodo modificado Auº-[Co-P] en solventes orgánicos ($CH_3CN$ y DMSO) ..... 55

3.2.3. Estudio electroquímico del electrodo modificado Auº-[Co-P] en medio acuoso (diferentes valores de pH). ..... 61

3.2.4. Estudio electrocatalítico del Auº-[Co-P] (Cálculos de Tafel) ..... 64

3.2.5. Eficiencia de [Co-P]-Auº para formar hidrógeno a partir de agua (determinación de los parámetros catalíticos TON y TOF) ..... 68

3.4. Conclusiones ..... 71

4. Estudio fotocatalítico con metalocorroles y metaloporfirinas ..... 73

4.1. Prefacio ..... 73

4.2. Resultados y discusión ..... 74

4.2.1. Síntesis de metalocorroles y metaloporfirinas ..... 74

4.2.1.1. Síntesis de los corroles ..... 74

4.2.1.2. Síntesis de porfirinas ..... 79

4.2.1.3. Síntesis de metalocorroles y metaloporfirinas ..... 80

- Síntesis de metalocorroles ..... 80
- Síntesis de Metaloporfirinas ..... 82

4.2.2. Reacciones fotocatalíticas en solución con metalocorroles y metaloporfirinas ..... 87

4.2.2.1. Generación de hidrógeno ..... 87

4.2.2.2. Detección del hidrógeno ..... 92

4.2.2.3. Mecanismo catalítico ..... 93

4.3. Conclusiones ..... 95

5. Estudio fotocatalítico y electrofotocatalítico con metalocorroles y metaloporfirinas en superficies. ..... 96

5.1. Prefacio ..... 96

5.2. Resultados y discusión ..... 99

5.2.1. Estudio fotoelectroquímico de [Co-P]-Auº ..... 99

5.2.2. Estudio de los metalocorroles adsorbidos sobre nanotubos de carbono. 101

5.2.2.1. Caracterización de los metalocorroles adsorbidos sobre los MWNT 101

- Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) ..... 101
- Espectroscopía UV-Vis ..... 102
- Espectroscopía RAMAN ..... 104
- Voltametría cíclica ..... 105

5.2.2.2. Seguimiento en el tiempo por espectroscopía UV-Vis ..... 106

5.2.2.3. Producción de hidrógeno ..... 107

- Columna de gases ..... 107
- Detección por cromatógrafo de gases ..... 108

5.2.2.4. Fotoelectroquímica del MWNT-$NO_2$-Cor-Co ..... 109

5.3. Conclusiones ..... 110

6. Conclusiones ..... 113

7. Proyecciones a futuro ..... 116

8. Bibliografía ..... 117

9. Publicaciones científicas ..... 127

# III. Abreviaturas

- **RC:** Centro de reacción (por siglas en inglés).
- **PSII:** Fotosistema II.
- **HER:** Reacción de evolución de hidrógeno (por sus siglas en inglés).
- **(Por) ó [P]:** Porfirina.
- **(Cor):** Corrol.
- **IC:** Conversión intersistemas (por sus siglas en inglés).
- **ISC:** Cruce entre sistemas (por sus siglas en inglés).
- **T:** Triplete.
- **S:** Singlete.
- **TP:** *p*-cloranil (tetracloro-*p*-benzoquinona).
- **DDQ:** Dicloro-diciano-benzoquinona.
- **TEA:** Trietilamina.
- **MeOH:** Metanol.
- **AcCN:** Acetonitrilo.
- **RMN:** Resonancia magnética nuclear.
- **TON:** TurnOver Number.
- **TOF:** TurnOver Frecuency.
- **MWNT:** Multi walled nanotube.
- **SWNT:** Single walled nanotubes.
- **DMF:** Dimetilformamida.
- **DMSO:** Dimetilsulfoxido.
- **EPR:** Resonancia paramagnética electrónica (por sus siglas en inglés).
- **IR:** Infrarojo.
- **UV-Vis**: Espectroscopía ultravioleta visible.
- **MS**: Espectrómetro de masa (por sus siglas en inglés).
- **SEM**: Microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés).
- **TEM**: Microscopía electrónica de transmisión (por sus siglas en inglés).
- **[Co-P]:** ({cobalto$^{II}$-5,10,15,20-tetrakis[3-(p-acetiltiopropoxi) fenil]porfirina)}.
- **[Co-P]-Au$^{o}$:** Porfirina ([Co-P]) unida covalentemente al electrodo de oro, electrodo modificado.

- **SCE:** Electrodo estándar de calomel (por sus siglas en inglés).
- **$Ag^o$/AgCl:** Electrodo estándar de plata/cloruro de plata.
- **NHE:** Electrodo estándar de hidrógeno (por sus siglas en inglés).
- **Fc:** Ferroceno.
- ***i*:** Corriente.
- **TPP:** Tetrafenil porfirina.
- **[$H_2D$]:** Donor de electrones.
- **[A]:** Receptor de electrones.
- **E:** Potencial de reducción.
- **η:** Sobrepotencial.
- ***j*:** Densidad de corriente.
- **PC:** Computadora.
- **t:** Tiempo.
- **T:** Temperatura.
- **Q:** Carga.
- **TFCor:** *tris*-(1,10,15-*meso*-fenil)corrol.
- ***p*-$NO_2$-Cor:** *tris*-(1,10,15-*meso*-*p*-nitrofenil)corrol.
- ***p*-MeO-Cor:** *tris*-(1,10,15-*meso*-*p*-metoxifenil)corrol.
- **dicloro-Cor:** *tris*-(1,10,15-*meso*-2,6-diclorofenil)corrol.
- **TFCor-Co:** *tris*-(1,10,15-*meso*-fenil)corrol cobalto.
- ***p*-$NO_2$-Cor-Co:** *tris*-(1,10,15-*meso*-*p*-nitrofenil)corrol cobalto.
- ***p*-MeO-Cor-Co:** *tris*-(1,10,15-*meso*-*p*-metoxifenil)corrol cobalto.
- **dicloro-Cor-Co:** *tris*-(1,10,15-*meso*-2,6-diclorofenil)corrol cobalto.
- **TFCor-Fe:** *tris*-(1,10,15-*meso*-fenil)corrol de hierro.
- ***p*-$NO_2$-Cor-Fe:** *tris*-(1,10,15-*meso*-*p*-nitrofenil)corrol de hierro.
- ***p*-MeO-Cor-Fe:** *tris*-(1,10,15-*meso*-*p*-metoxifenil)corrol de hierro.
- **dicloro-Cor-Fe:** *tris*-(1,10,15-*meso*-2,6-diclorofenil)corrol de hierro.
- **MWNT-$NO_2$-Cor-Co:** Nanotubos de paredes multiples/*tris*-(1,10,15-*meso*-*p*-nitrofenil)corrol cobalto (por sus siglas en inglés).
- **MWNT-MeO-Cor-Co:** Nanotubos de paredes multiples/*tris*-(1,10,15-*meso*-*p*-metoxifenil)corrol cobalto (por sus siglas en inglés).
- **CG-Masa**: Cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masa.
- **Ref:** Referencia.

# IV. Índice de Esquemas y Figuras

## - Esquemas:

**Esquema 1.** Esquema general de la ruptura del agua *"water splitting"*..... 23
**Esquema 2.** Esquema general del funcionamiento del Fotosistema II. ..... 24
**Esquema 3.** Cambios de energía relacionados con las transiciones de Cor y Por..... 28
**Esquema 4.** Mecanismo propuesto para la producción de $H_2$ por fotocatalísis..... 94

## - Figuras:

**Figura 1.** Representación de los distintos macrociclos polipirrólicos ..... 29
**Figura 2.** Representación de las distintas sustituciones de los or y las Por ..... 30
**Figura 3**. Comparación de los orbitales de valencia de $Cor^{3-}$ y $Por^{2-}$ ..... 31
**Figura 4.** Representación de la síntesis por condensación de Cor y Por ..... 32
**Figura 5.** Mecanismo de formación de la aromaticidad del Cor a partir de tetrapirrol. 33
**Figura 6.** Síntesis del corrol $A_2B$ a partir de dipirrometanos. ..... 33
**Figura 7.** Espectro UV-Vis típico de un metalocorrol..... 35
**Figura 8.** Estructura más estable de una porfirina ..... 35
**Figura 9.** Estructura para la deslocalización electrónica de las porfirinas ..... 36
**Figura 10.** Estructura de deslocalización electrónica en el corrol ..... 37
**Figura 11.** Línea de vacío y gas inerte (argón y/o nitrógeno). ..... 42
**Figura 12.** Cubetas de cuarzo para mediciones en UV-Visible..... 45
**Figura 13.** Celdas Schlenk para mediciones electroquímicas. ..... 46
**Figura 14.** Celda OTTLE para medidas en UV-Vis, NIR e IR. ..... 47
**Figura 15.** Columna de mercurio ($Hg^o$) para la medición de gases..... 48
**Figura 16.** Espectrómetro de Masa para gases. ..... 49
**Figura 17.** Lámparas de mercurio de baja presión para fotólisis..... 51
**Figura 18.** Estructura de la [Co-P] y de la [Co-P]-$Au^o$..... 54
**Figura 19.** Voltamogramas de una solución de [Co-P] en $CH_2Cl_2$..... 56
**Figura 20.** Voltametría cíclica del [Co-P]-$Ag^o$..... 57
**Figura 21.** Voltametría cíclica del [Co-P]-$Au^o$con y sin agua..... 58
**Figura 22.** Voltametría ciclica en AcCN y DMSO [Co-P]-$Au^o$ ..... 59

**Figura 23.** Voltametría cíclica en DMSO con distintas concentraciones de agua..... 60
**Figura 24.** Setup experimental para el estudio electroquímico en medio acuoso usando el electrodo modificado [Co-P]-Auº. ..... 61
**Figura 25.** Voltametría cíclica en buffer formiato del electrodo de oro modificado y sin modificar..... 62
**Figura 26.** Mecanismo propuesto para producción catalítica de $H_2$ a partir de agua utilizando el electrodo modificado de [Co-P]-Auº. ..... 64
**Figura 27.** Gráficos Tafel ..... 67
**Figura 28.** Grafico de la actividad de los catalizadores para HER..... 67
**Figura 29.** Setup para la cuantificación de $H_2$ por vía electroquímica. ..... 68
**Figura 30.** Experimentos amperométricos que se llevaron a cabo para determinar la cantidad de $H_2$ producido. ..... 70
**Figura 31.** Fotografía del electrodo [Co-P] durante la electrocatalísis..... 71
**Figura 32.** Corroles sintetizados ..... 75
**Figura 33.** Síntesis de corroles a partir de la metodología de Gryko. ..... 75
**Figura 34.** RMN $^1$H del MeO-Cor recién sintetizado y purificado, y después de una semana ..... 76
**Figura 35.** Síntesis del $NO_2$-Cor a partir de la metodología de Paolesse ..... 77
**Figura 36.** Voltamogramas de una solución de dicloro-Cor..... 79
**Figura 37.** Síntesis de la TPP a partir de la metodología de Paolesse ..... 80
**Figura 38.** Síntesis de metalocorroles de cobalto vía Guilard ..... 81
**Figura 39.** Síntesis de metalocorroles de hierro vía Walker..... 81
**Figura 40.** Síntesis para metaloporfirinas de cobalto vía Guilard ..... 82
**Figura 41.** Síntesis para metaporfirina de hierro según la vía sintética de Walker ..... 83
**Figura 42.** Espectroelectroquímica UV-Vis del MeO-Cor-Co..... 84
**Figura 43.** EPR del MeO-Cor-Co. ..... 85
**Figura 44.** Voltagramas del MeO-Cor-Co y $NO_2$-Cor-Co ..... 86
**Figura 45.** Setup para medir y cuantificar el $H_2$ durante la fotocatálisis..... 88
**Figura 46.** Setup para observar cambios en los espectros UV-Vis..... 88
**Figura 47.** Trazas temporales de los espectros de UV-Vis tomados durante la fotocatálisis usando MeO-Cor-Co como catalizador y evolución del volumen del gas formado durante la fotocatálisis usando MeO-Cor-Co y Dicloro-Cor-Co ..... 91
**Figura 48.** Evolución del volumen del gas formado durante la fotocatálisis en presencia de TP y usando $NO_2$-Cor-Co como catalizador ..... 91

**Figura 49.** Detección y seguimiento del gas formado durante la fotocatálisis ..... 93
**Figura 50.** Setup para observar cambios en los espectros UV-Vis de los catalizadores durante la fotocatálisis ..... 99
**Figura 51.** Amperometría del [Co-P]-Auº en buffer, con y sin irradiación ..... 100
**Figura 52.** Imágenes tomadas con el microscopio electrónico de transmisión (TEM). (A) MWNT. (B) MWNT-$NO_2$-Cor-Co. (C) MWNT-MeO-Cor-Co. ..... 102
**Figura 53.** Imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido (SEM) del MWNT, MWNT-MeO-Cor-Co y MWNT-$NO_2$-Cor-Co..... 102
**Figura 54.** UV-Vis del MWNT, MWNT-$NO_2$-Cor-Co y MWNT-MeO-Cor-Co. ..... 103
**Figura 55.** Raman de MWNT, MWNT-$NO_2$-Cor-Co y MWNT-MeO-Cor-Co..... 104
**Figura 56.** Voltagramas cíclicos de MWNT-MeO-Cor-Co y MWNT-$NO_2$-Cor-Co .. 106
**Figura 57.** Trazas temporales de los espectros UV-Vis tomados durante la fotocatálisis del MWNT-MeO-Cor-Co..... 107
**Figura 58.** Setup para medir y cuantificar el $H_2$ en el CG-Masa ..... 108
**Figura 59.** Voltagramas de la fotoelectroquímica de MWNT-$NO_2$-Cor-Co en buffer .. 109
**Figura 60.** Amperometrías realizadas a -450 mV de MWNT-$NO_2$-Cor-Co ..... 110
**Figura 61.** Gráfico de parámetros catalíticos obtenidos de los catalizadores..... 115

# V. Índice de Tablas

**Tabla 1.** Valores de potenciales redox obtenidos de voltamogramas cíclicos para electrodos de oro y plata modificados con [Co-P] en DMSO y AcCN ..... 56
**Tabla 2.** Potenciales de [Co-P]-Auº en DMSO y AcCN con 2% de agua. ..... 59
**Tabla 3.** Valores de potenciales redox obtenidos de voltametrías cíclicas con electrodos de oro y plata modificados con [Co-P] a distintos valores de pH ..... 62
**Tabla 4.** Eluyente y mezclas de eluyentes utilizados para la purificación por columna de sílca gel para los distintos ligandos libres (corroles base libre). ..... 77
**Tabla 5.** Longitudes de onda ($\lambda_{nm}$) y coeficientes de extinción molar (**ε**), para los corroles (base libre) sintetizados. ..... 78
**Tabla 6.** Desplazamientos (δ) en ppm de los corroles (base libre) sintetizados. ..... 78
**Tabla 7.** Valores de potenciales redox obtenidos de voltamogramas cíclicos de los ligandos..... 78
**Tabla 8.** Longitudes de onda ($\lambda_{nm}$) y coeficientes de extinción molar (**ε**), para los metalocorroles y metaloporfirinas sintetizados. ..... 83
**Tabla 9.** Valores de potenciales redox (V) obtenidos de voltamogramas cíclicos de los metalocorroles y metaloporfirinas ..... 86
**Tabla 10.** Resultados de la producción de hidrógeno en presencia de TP. ..... 90
**Tabla 11.** Resultados de la producción de hidrógeno en ausencia de TP. ..... 92
**Tabla 12.** Complejos no-platínicos reportados para la electrocatálisis de $H_2$ producido en medio acuoso. ..... 97
**Tabla 13.** Parámetros catalíticos obtenidos para [Co-P]-Auº utilizando electrocatálisis y electrofotocatálisis. ..... 100
**Tabla 14.** Desplazamientos Raman ($cm^{-1}$) de los MWNT y MWNT-Cor-Co..... 105
**Tabla 15.** Parámetros catalíticos de los MWNT-Cor utilizando fotocatálisis ..... 107
**Tabla 16.** Parámetros catalíticos obtenidos para los distintos experimentos..... 111
**Tabla 17.** Parámetros catalíticos obtenidos para la fotoelectrocatálisis. ..... 111

# VI. Índice de Ecuaciones

**Ecuación 1.** Disociación del agua…….……..23
**Ecuación 2.** Hemirreacción del $H_2$ ..... 26
**Ecuación 3.** Hemirreacción del $O_2$. ..... 26
**Ecuación 4.** Ley de Lambert-Beer. ..... 43
**Ecuación 5.** 1era reducción de la [Co-P]. ..... 55
**Ecuación 6.** 2da reducción de la [Co-P]. ..... 55
**Ecuación 7.** 3era reducción de la [Co-P]. ..... 55
**Ecuación 8.** 1era reducción de la [Co-P]. sobre el metal ..... 55
**Ecuación 9.** 2da reducción de la [Co-P]. sobre el metal ..... 55
**Ecuación 10.** Ecuación de Nernst ..... 63
**Ecuación 11.** Ecuación de Tafel…….65
**Ecuación 12.** Reducción de la [Co(II)-P] (evaluación de velocidad) ..... 65
**Ecuación 13.** Ley de velocidad final para la reducción de la [Co(II)-P] ..... 66
**Ecuación 14.** Ley de velocidad inical para la reducción de la [Co(II)-P] ..... 66
**Ecuación 15.** Ley de velocidad neta para la reducción de la [Co(II)-P] ..... 66
**Ecuación 16.** Ecuacion de Tafel con densidad de corriente (*j*) ..... 66
**Ecuación 17.** Ley de gases ideales ..... 69
**Ecuación 18.** Ley de Hendersioon-Hasselbalch ..... 69
**Ecuación 19.** Ley de Faraday ..... 69
**Ecuación 20.** Ecuación del TurnOver Number (TON) ..... 70
**Ecuación 21.** Ecuación del TurnOver Frecuency (TOF) ..... 70
**Ecuación 22.** 1era reacción de fotoreducción del *p*-terfenilo (TP) y (TEA) con los catalizadores [M-Cor] ..... 89
**Ecuación 23.** 2da reacción de fotoreducción del p-terfenilo (TP) y (TEA) con los catalizadores [M-Cor] ..... 89
**Ecuación 24.** 3era reacción de fotoreducción del p-terfenilo (TP) y (TEA) con los catalizadores [M-Cor] ..... 89
**Ecuación 25.** 4ta reacción de fotoreducción del p-terfenilo (TP) y (TEA) con los catalizadores [M-Cor] ..... 89

**Ecuación 26.** 5ta reacción de fotoreducción del p-terfenilo (TP) y (TEA) con los catalizadores [M-Cor]..... 89
**Ecuación 27.** 6ta reacción de fotoreducción del p-terfenilo (TP) y (TEA) con los catalizadores [M-Cor]..... 89
**Ecuación 28.** 7ma reacción de fotoreducción del p-terfenilo (TP) y (TEA) con los catalizadores [M-Cor]..... 89
**Ecuación 29.** 8va reacción de fotoreducción del p-terfenilo (TP) y (TEA) con los catalizadores [M-Cor]..... 89

# Capítulo 1

## 1. Introducción general

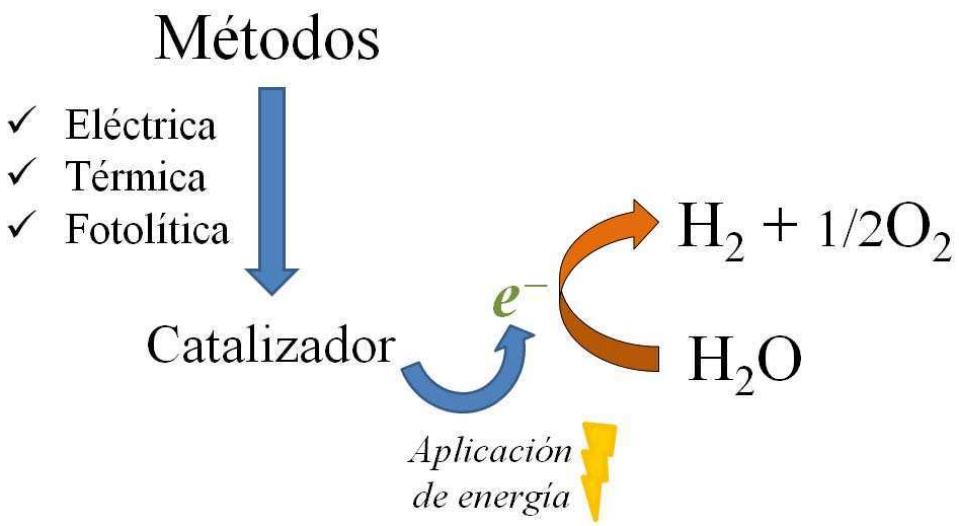
El interés por el hidrógeno como combustible sintético comenzó a aumentar en la década de 1970 [1-3]. La principal motivación original fue la preocupación por el agotamiento de las reservas de petróleo, pero más tarde se sumó el problema de las emisiones de $CO_2$ y el calentamiento global antropogénico como un adicional, tal vez incluso como el tema más relevante. La idea detrás de la utilización del hidrógeno como vector de energía [4] es simple: (i) hidrógeno es uno de los elementos más abundantes en la tierra; (ii) la combustión de hidrógeno con oxígeno molecular produce calor; (iii) la combinación de hidrógeno y oxígeno molecular en una célula de combustible genera electricidad y calor; (iv) el único subproducto de tales procesos de producción de energía es el agua. Por lo tanto, si el hidrógeno puede ser producido a partir de agua limpia, utilizando una fuente de energía renovable, tanto la energía y los problemas ambientales de nuestro planeta podrían resolverse [5-7]. Entre las fuentes de energía renovables disponibles, la energía solar es evidentemente la más atractiva debido a su abundancia, la distribución uniforme, y la accesibilidad (el problema de la intermitencia se resuelve automáticamente por conversión en un combustible). Aunque el hidrógeno puede, en principio, ser producido por la energía solar de forma indirecta, es decir, la energía solar fotovoltaica, junto con la electrólisis del agua, la conversión fotoelectroquímica directa de la energía solar en hidrógeno por disociación del agua ("water splitting"), aunque difícil, es mucho más atractiva. En este capítulo enmarcaremos todas las definiciones que son necesarias conocer para entender todo lo mostrado en esta tesis, así como también describir los catalizadores usados. El tipo de estudios realizados en este trabajo, permiten dividir esta tesis en tres partes: una enmarcada en el estudio electrocatalítico, otro en el estudio fotocatalítico y el ultimo una combinación de ambos (electrofotocatalítico).

La primera está enfocada en el análisis de los metalocorroles y metaloporfirinas ancladas o adsorbidas en superficies, ya sean de oro y plata para la producción de $H_2$ a

partir de agua, aplicando un potencial (capítulos 3), en la segunda se hizo uso de la luz para realizar la catálisis en los metalocorroles y metaloporfirinas en solución (capítulo 4) y la tercera se utilizó una combinación de las dos técnicas anteriores para realizar los estudios sobre superficies, ya sea en los electrodos antes mencionados como en nanotubos dispersos en solución (capítulo 5).

## 1.1. Ruptura de Agua (*water splitting*)

Es el término general para una reacción química en la que se separa el agua en oxígeno e hidrógeno (Ecuación 1), como se observa en el Esquema 1. La eficiente disociación del agua sería un componente clave de la tecnología para la formación de hidrógeno. Se han creado diversas técnicas de ruptura de la molécula del agua las cuales han sido patentadas [8]. En la fotosíntesis, el *water splitting*, produce electrones para alimentar la cadena de transporte de electrones en el fotosistema II (PSII, por sus siglas en ingles).



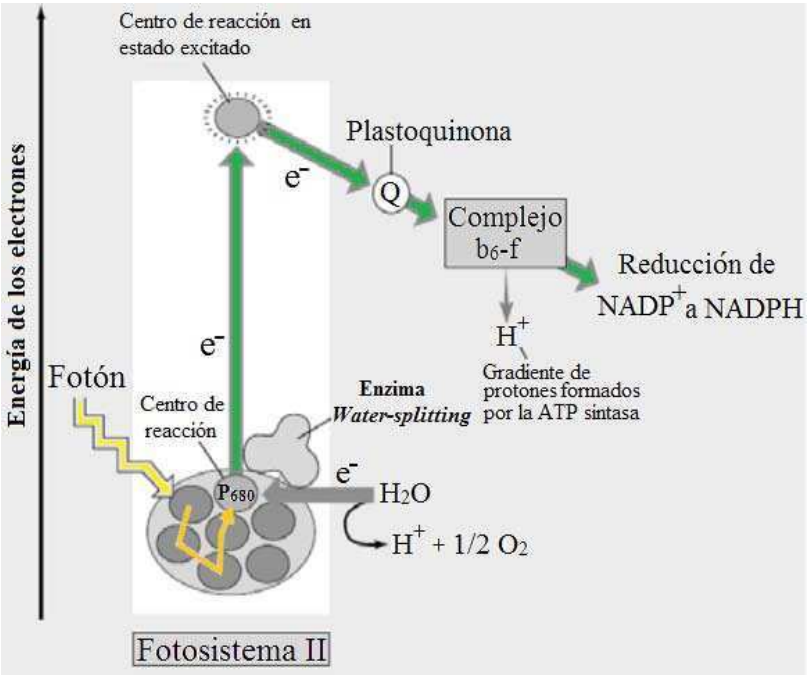

**Esquema 1.** Esquema general de la ruptura del agua *"water splitting"*.

$$2H_2O(l) \xrightleftharpoons{\text{reacción}} 2H_2(g) + O_2(g) \qquad \text{(Ec. 1)}$$

En el caso del fotosistema II, la maquinaria natural más eficiente para realizar la ruptura del agua, es un complejo de proteínas de múltiples subunidades situada en las membranas tilacoides de todos los tipos de plantas, algas y cianobacterias. En su núcleo

se encuentra el centro de reacción (RC), donde la energía lumínica se convierte por vía electroquímica en energía potencial la cual se encarga de producir la reacción de disociación del agua. La forma en que el PSII utiliza la energía de la luz para generar un potencial electroquímico en la forma de un estado de transferencia de carga es esencialmente la misma que para otros tipos de sistemas fotosintéticos. Las moléculas de clorofila y otros pigmentos (por ejemplo, β-caroteno) capturan la luz para energizar los electrones que se transfieren luego a través de una variedad de coenzimas y cofactores para reducir la plastoquinona a plastoquinol. Los electrones energizados permiten oxidación de agua para formar protones y oxígeno molecular. [4].

Los protones generados por la oxidación de agua ayudan a crear un gradiente de protones que son utilizados por la ATP-sintasa para generar ATP. Los electrones energizados transferidos a la plastoquinona se utilizan en última instancia para reducir $NADP^+$ a NADPH o se utilizan en la fotofosforilación cíclica, como se ve en el Esquema 2. [5]




**Esquema 2.** Esquema general del funcionamiento del Fotosistema II.

La división de agua en sus elementos, $H_2$ y $O_2$, se puede considerar una de las últimas propuestas para el almacenamiento de energía en forma de enlaces químicos estables que aún son reactivos. Una vez obtenido, el $H_2$ puede ser utilizado en pilas de

combustible como una posible vía limpia y sostenible para satisfacer la necesidad mundial cada vez mayor de energía. Muchas de las técnicas para la producción de $H_2$ son a partir de gas natural, metanol, biomasa y otros materiales no renovables que existen, pero generar de manera eficiente hidrógeno del agua sigue siendo el problema para una economía basada en los hidrocarburos. Lo que ha frenado este desarrollo durante décadas es que los catalizadores eficaces para la reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés) se basan en metales nobles, caros y raros (principalmente Pt). [9]

Algunos métodos para lograr la ruptura de agua es la descomposición térmica o también llamada termólisis en la cual se usan temperaturas altas (por arriba de los 2800 ºC) [9]. La ruptura del agua por vía térmica para la producción de hidrógeno se ha investigado desde la década del 60 [9]; pero las altas temperaturas necesarias para obtener cantidades sustanciales de hidrógeno imponen condiciones severas en los catalizadores utilizados, degradándolos y/o limitando el rendimiento de la reacción [10].

Otros métodos térmicos existentes son los solares, los cuales explicaremos en la siguiente sección, y por métodos de energía nuclear (térmica-nuclear). También existen métodos electroquímicos y métodos fotoquímicos y la combinación de ambos (paneles solares mixtos).

## 1.2. Electrocatálisis y fotocatálisis

Podemos iniciar definiendo que la catálisis es el proceso por el cual aumentamos la velocidad de una reacción, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador. El término "catalizador" es ambiguo y su uso requiere cautela. En las reacciones heterogéneas, en las cuales, se hace pasar una mezcla de gases sobre un sólido que, evidentemente, no experimenta ningún cambio, el término puede tener algún sentido ya que significa una sustancia añadida para acelerar una reacción. Sin embargo, las reacciones catalíticas homogéneas en solución por lo común son muy complejas y se llevan a cabo mediante reacciones químicas enlazadas, en un ciclo cerrado que implica diferentes especies metálicas. El concepto de una especie en particular como "catalizador", aun cuando sea la que se añade para iniciar o acelerar la reacción en realidad carece de validez. Es conveniente, aunque impreciso, llamar "catalizador" a

una sustancia que se agrega para acelerar una reacción en solución, siempre que se reconozca que de verdad ocurre en ella un ciclo catalítico de reacciones enlazadas. [11].

Ahora bien, existen dos métodos más, diferentes a los que nombramos anteriormente, que permiten la obtención de hidrógeno a partir de agua, uno es la electrocatálisis y el otro es la fotocatálisis.

- *Electrocatálisis*

Es una reacción electroquímica en la cual se usa un catalizador (electrocatalizador), al cual se le aplica una diferencia de potencial para realizar la catálisis a un sistema que se encuentra en un ambiente ya sea heterogéneo (por ejemplo, un electrodo modificado) u homogéneo (en solución), para lograr la ruptura de agua; dependiendo del potencial aplicado (ver ecuaciones 2 y 3) podemos obtener hidrógeno u oxígeno.

| Hemi-reacción | Eº (V) vs. NHE | |
|---|---|---|
| $H_2(g) \rightleftharpoons H^+(ac) + 2e^-$ | 0 | (Ec. 2) |
| $O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \rightleftharpoons 2\ H_2O(l)$ | +1,23 | (Ec. 3) |

Un electrocatalizador puede ser heterogéneo, tal como una superficie de platino o nanopartículas, u homogéneo, como un complejo metálico o una enzima.

El electrocatalizador ayuda en la transferencia de electrones entre el electrodo de trabajo y los reactivos, y/o facilita la transformación química intermedia descrita por una hemi-reación completa [12].

- *Fotocatálisis*

Es una reacción que involucra luz (llamadas también fotorreacción), ya sea solar, de un láser o una lámpara. Durante una reacción fotocatalítica, tal como se explica más adelante, ocurren tanto reacciones de oxidación como de reducción; por ende se puede usar la fotocatálisis para obtener productos a partir de la reducción y/u oxidación de un catalizador.

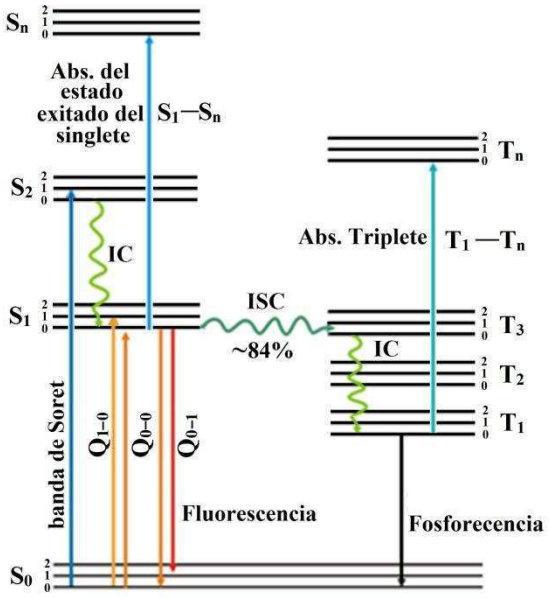
Los macrociclos polipirrólicos pueden ser referidos como los colectores de energía de la naturaleza, como por ejemplo, la clorofila que permite que las plantas puedan almacenar la energía solar la cual es la fuente de energía gratis en la tierra. Las hemoporfirinas de hierro son el ingrediente activo de la hemoglobina en la sangre, así como también la parte funcional de las enzimas hepáticas, e incluso de las bacterias metanogénicas. También están presentes, hasta en el estómago de la mayoría de los mamíferos (incluidos los humanos), una porfirina de níquel muy inusual, que participa en la digestión. [13]

De los compuestos que presentan interesantes propiedades fotoquímicas, se encuentran los metalocorroles y metaloporfirinas. Estos compuestos tienen aplicaciones importantes tanto en fotosistemas naturales como artificiales, como por ejemplo, los porfirinoides amfifílicos, que se consideran como los fotosensibilizadores más prometedores para la formación de oxígeno singlete [14]. No obstante los factores estructurales (tipo de sustituyentes) y la fuerte tendencia a la agregación de estos macrociclos, modifican la eficiencia fotoquímica, sin que se hayan definido adecuadamente cuales son estos factores y especialmente como afecta la agregación. En particular, la formación de agregados cambia su espectro de absorción, rendimiento cuántico, tiempo de vida de los estados singlete y triplete. Como se mostrará más adelante, tanto el espectro de UV-Vis de las porfirinas y corroles así como el de los metalocorroles y metaloporfirinas se caracterizan por tener una banda Soret alrededor de 400-450 nm, y bandas Q entre 500-700 nm, los cuales determinan sus características fotoquímicas y fotofísicas. [14]

Los metalocorroles y metaloporfirinas presentan una estructura rígida, que como consecuencia causa un corrimiento de Stokes de a lo sumo unos pocos de cientos de números de onda entre los máximos de absorción y emisión de sus bandas $S_1$-$S_0$; lo que causa una superposición de los espectros de absorción y emisión, pero la ε en la banda Q es mucho menor y esto causaría la autoabsorción. Igualmente poseen una enorme fuerza de oscilador que sumado a una banda de absorción (banda Soret) muy intensa ($\varepsilon_{max} \approx 5\times10^5$ $M^{-1}$ $cm^{-1}$), da como resultado una extensa reabsorción de emisiones, por lo que es difícil medir los espectros de fluorescencia sin distorsiones y obtener valores de transiciones del $S_2$-$S_0$ y rendimientos cuánticos de fluorescencia con la precisión habitual. La reabsorción también puede conducir a artefactos en la medición de las

emisiones temporales y constantes de los espectros de absorción y desintegración transitorios. [15]

El origen de las bandas (Soret y Q) se debe a transiciones π – π* (mezcla de los orbitales π de la porfirina con los del *d* del metal) en ambos casos. Como se puede ver en la Esquema 3, esto debería generar dos bandas Q, pero al introducir un metal de transición $d^6$-$d^9$, surgen interacciones que llevan a la degeneración de los niveles de energía que involucran dichas transiciones.




**Esquema 3**. Cambios de energía relacionados con las transiciones de corroles y porfirinas.

## 1.3. Corroles y porfirinas

Los corroles y las porfirinas son macrociclos tetrapirrólicos que juegan un importante papel en el metabolismo de los organismos vivos, como por ejemplo las hemoproteínas (complejos de hierro), clorofilas (complejos de magnesio) y vitaminas (complejo de cobalto en la vitamina $B_{12}$).

En el caso de las porfirinas el macrociclo está formado por cuatro pirroles unidos por cuatro puentes metinos (=CH-), llamados carbonos *"meso"*, (ver Figura 1, *Por*). Esta configuración forma un sistema muy estable que posee un elevado carácter aromático ya que según la ley de Hückel's posee 4n+2 electrones π deslocalizados en el macrociclo.

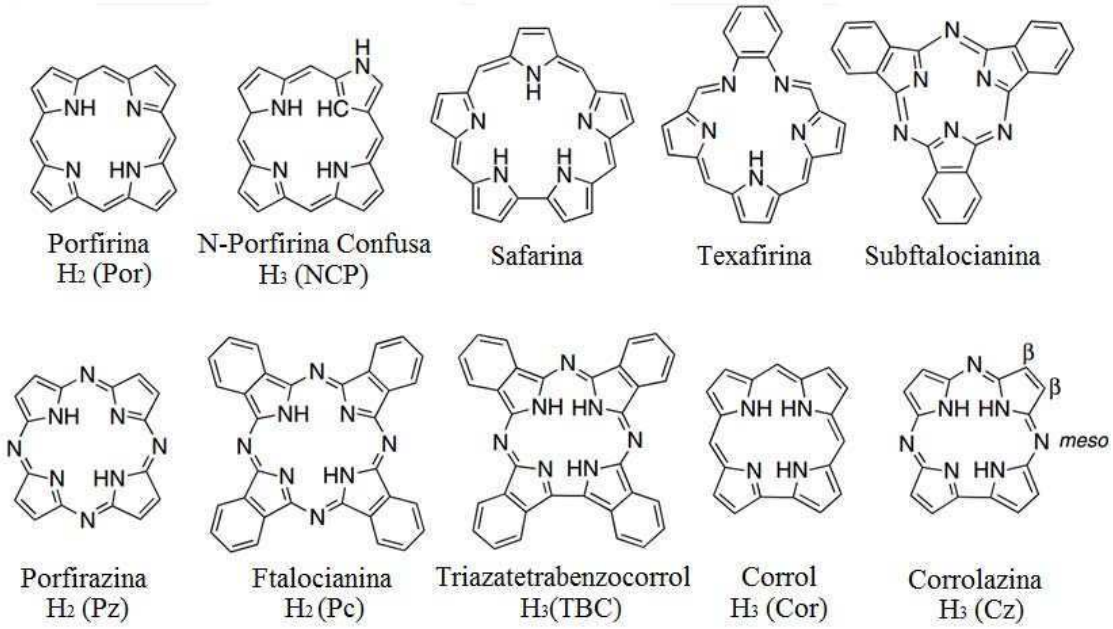



**Figura 1.** Representación de los distintos macrociclos polipirrólicos. [16]

La porfirina sintética más simple que se conoce y que fue sintetizada por primera vez en 1935 por Hans Fischer y Gleim es la mostrada en la Figura 1 (*$H_2$ Por*). Los corroles (Figura 1, *Cor*) son una clase interesante de porfirinoides con un anillo contraído por el hecho de que no posee uno de los carbonos "*meso*". Estos macrociclos han atraído un intenso interés debido a su capacidad de estabilizar metales de alto estado de oxidación, que por lo general sólo se detectan en complejos metaloporfirínicos como intermediarios con un tiempo de vida muy corto. [17,18] Se tiene conocimiento de los corroles (*Cor*) desde hace ya cuarenta años [19]; pero recientemente se desarrollaron diferentes síntesis principalmente por Gross y Paolesse, [20,21] las cuales son muy prácticas, de bajo costo y relativamente de fácil preparación, pero de difícil purificación y bajo rendimiento (≈20%). Aunque el corrol conserva el núcleo aromático de electrones 18π de una porfirina, el macrociclo está reducido por un átomo menos en el núcleo, como mencionamos anteriormente y esto tiene el efecto de hacer que el ligando al estar totalmente deprotonado sea trianiónico, en contraposición a la porfirina que es dianiónica. Esto crea un campo ligante altamente donante que ha sido demostrado previamente como un factor importante en la estabilización de iones de metales de transición de alto estado de oxidación; [22-25] los ejemplos más relevantes de los metales de transición son los de la primera fila, que incluyen metalocorroles de $Cr^{IV}$, $Fe^{IV}$, $Co^{IV}$, e incluso de $Co^{V}$. [18]

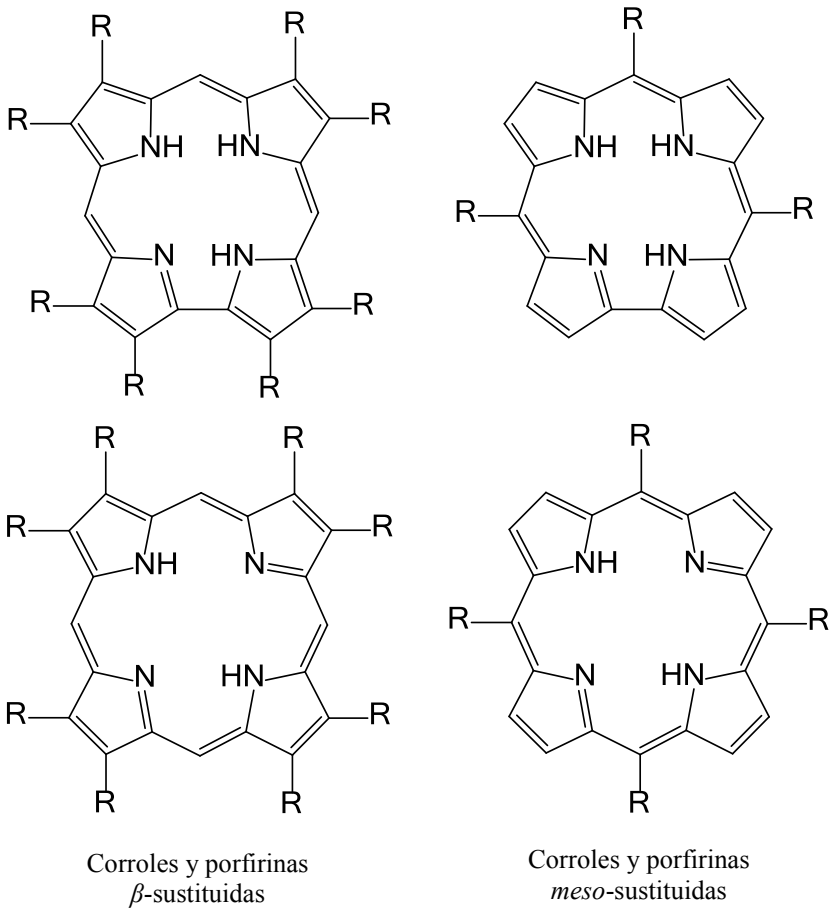



**Figura 2.** Representación de las distintas sustituciones de los corroles y las porfirinas.

Solomon y colaboradores [26] calcularon los distintos niveles de energía asociados a las porfirinas y a los corroles. Realizaron una buena aproximación para porfirina donde mostraron que posee una simetría $D_{4h}$ y el corrol, una simetría $C_{2V}$, la cual es debida al anillo contraído. Los dos macrociclos y sus orientaciones en sus respectivos simetrías ($D_{4h}$, porfirina, y $C_{2V}$, corrol) con relación a un conjunto apropiado de coordenadas cartesianas se muestran en la parte superior de la Figura 3. La porfirina tiene cuatro conjuntos de orbitales de valencia capaces de interaccionar con el metal: un orbital $b_{2g}$ ocupado ($6b_{2g}$) capaz de donar vía $\zeta$ al orbital $d_{x^2-y^2}$ de un metal ($d^6$-$d^9$), un orbital $a_{1g}$ ocupado ($7a_{1g}$) capaz de donar vía $\zeta$ al orbital $d_{z^2}$, un conjunto de orbitales $3_e$ doblemente degenerados y ocupados capaces de donar vía $\pi$ a los orbitales desocupados $d_{xz}/d_{yz}$, y el orbital $4_e$ doblemente degenerado y desocupado adecuado para aceptar electrones-$\pi$ de los orbitales ocupados $d_{xz}/d_{yz}$ de metales como por ejemplo el Fe o Co. Los niveles de energía asociados con estos orbitales se dan en negro a la izquierda en la

Figura 3 (las líneas en gris indican una simetría orbital que no interacciona con el metal a menos que se reduzca la simetría $D_{4h}$). [26]

Al correlacionar los orbitales de la porfirina $D_{4h}$ a la simetría $C_{2V}$ del corrol, la degeneración del conjunto $3_{eg}$ se divide en dos niveles: uno $a_2$ y el otro de simetría $b_2$. El $b_2$ es el orbital $6_{b2}$ (Figura 3) y puede interactuar por ejemplo vía π con el orbital ($d_{yz}$-$d_{xz}$) del Fe o Co. El orbital $a_2$ del conjunto se mezcla con otros dos orbitales $a_2$ formados a partir de los orbitales de la porfirina $b_{1u}$ y $a_{1u}$ formando tres orbitales $a_2$ de simetría, $4_{a2}$, $5_{a2}$ y $6_{a2}$, de los cuales el $6_{a2}$ y las $4_{a2}$ son orbitales del corrol que pueden interactuar por ejemplo con los orbitales ($d_{xz}$+$d_{yz}$) del Co. Estos orbitales son donantes π y se separan en energía aproximadamente por ~1,2 eV. El $7a_{1g}$ de la porfirina es aproximadamente equivalente al $21a_1$ lo que permite que el corrol puede interactuar con el orbital $d_z^2$ de un metal ($d^6$-$d^9$). [26]

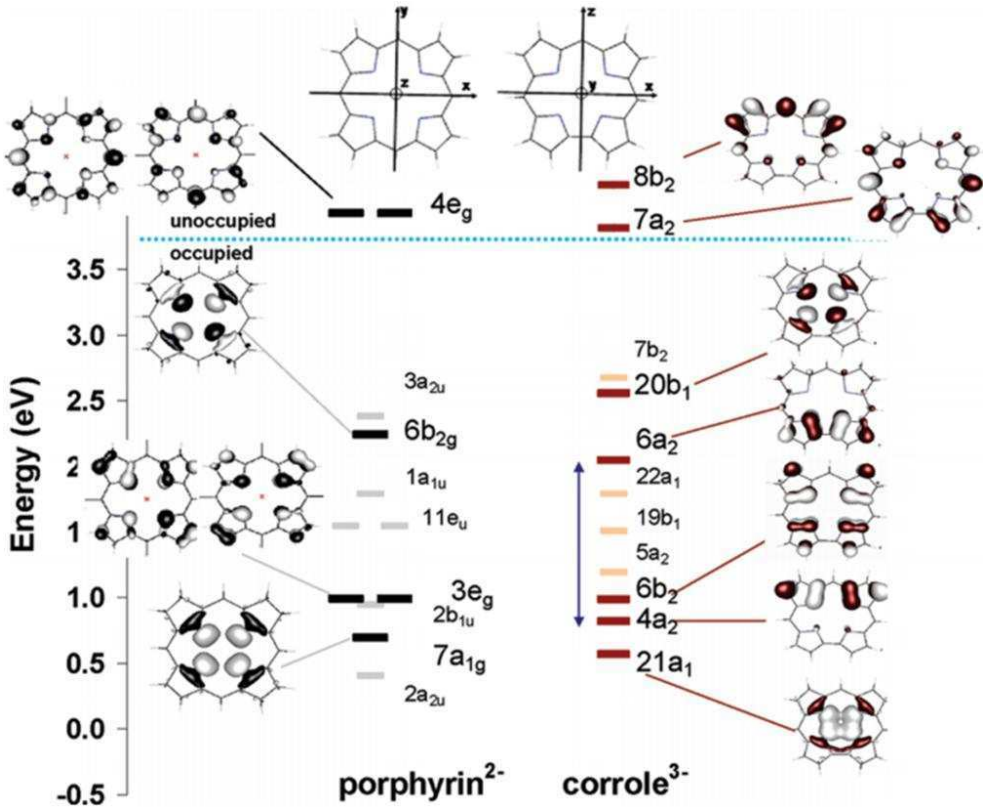



**Figura 3**. Comparación de los orbitales de valencia de corrol$^{3-}$ y porfirina$^{2-}$. Se muestran las escalas de energía que están alineadas con el orbital C(1s). En cada caso, se orienta la molécula de manera que el eje de rotación principal es z. Los orbitales de color oscuro (negro para la porfirina y marrón para el corrol) son aquellos que interactúan con el metal, y orbitales de color claro (gris para la porfirina y blanco para el corrol) son aquellos que no pueden hacerlo. [26]

Estos estudios realizados por Solomon, permitieron observar que la diferencia entre la covalencia ζ del corrol y porfirina con metales de transición $d^6$-$d^9$ son atribuidas a la contribución del orbital $21_{a1}$ del corrol (en relación con el $7a_{1g}$ en la porfirina, Figura 3). Esta donación ζ en el centro del corrol hacia el orbital $d_z^2$ del metal es causada por las cortas longitudes de enlace N-C, y permiten disminuir en algunos casos los potenciales de reducción, como veremos más adelante. [26]

### 1.3.1. Vías sintéticas para la obtención de porfirinas y corroles

Como dijimos anteriormente, las porfirinas y los corroles son macrociclos polipirrolicos que pueden estar sustituidas en los carbonos *"meso"* o en los carbonos *"β"* (ver Figura 2). Para lograr estas sustituciones y la formación de las distintas porfirinas y los corroles, se han desarrollado varias vías de síntesis. Entre las más comunes se encuentra la vía de condensación, donde se parte de pirrol y un aldehído (tetramerización de monopirrol), formando un intermediario tetrapirrólico abierto llamado bilano o tetrapirrol, que por la adición de un agente oxidante como el *p*-cloranil (tetracloro-*p*-benzoquinona) o el DDQ (dicloro-diciano-benzoquinona), da pie a la formación del corrol o si se agrega un equivalente más del aldehído se obtiene la porfirina (Figura 4) [27, 28].

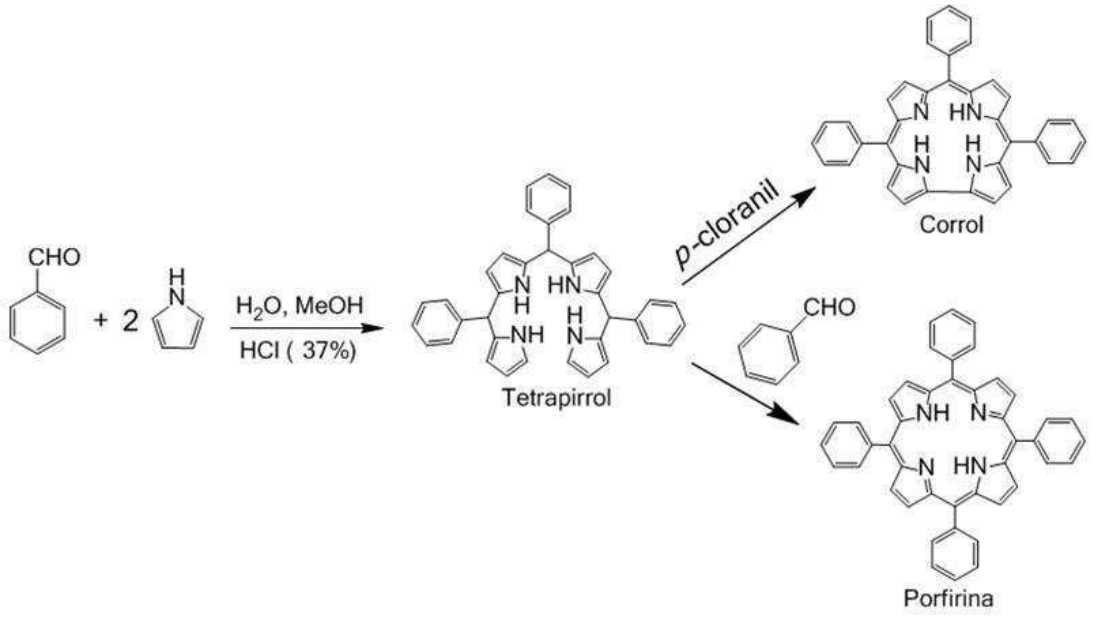



**Figura 4.** Representación de la síntesis por condensación de corrol y porfirina.

El mecanismo para la formación del corrol, se da por la eliminación de un hidrógeno que da como consecuencia la oxidación de uno de los carbonos alfa y consecuentemente por la acción del *p*-cloranil da pie a la formación de la aromaticidad que conlleva como resultado la formación del corrol (ver Figura 5).

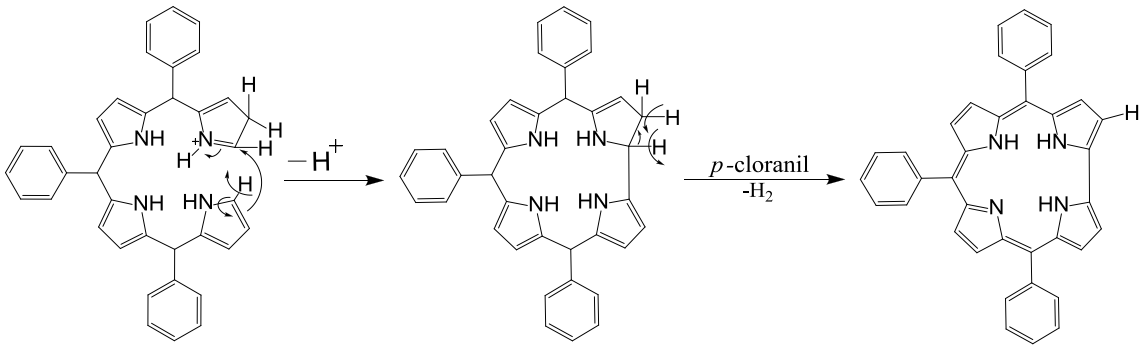



**Figura 5**. Mecanismo de formación de la aromaticidad del corrol a partir del tetrapirrol.

Otras síntesis existentes para las porfirinas y corroles son las que parten de un precursor como son los dipirrometanos, en los cuales por ejemplo, se pueden obtener corroles tipo $A_2B$ y porfirinas $A_2B_2$.

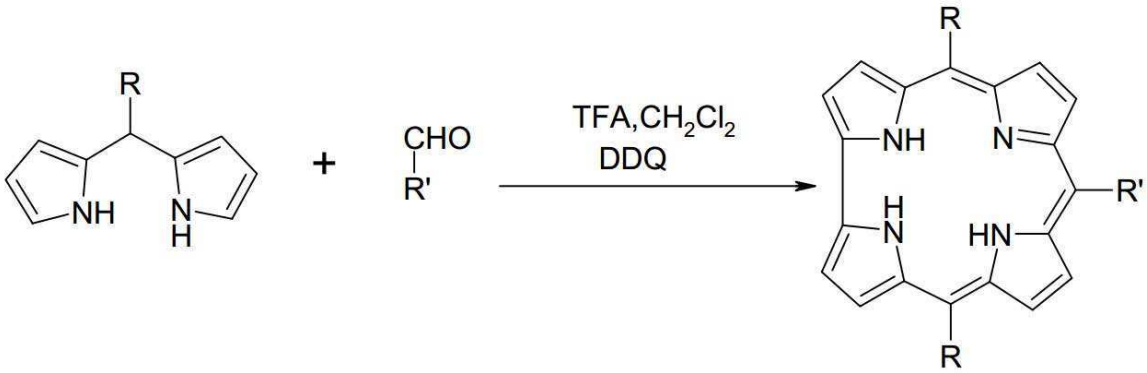



**Figura 6**. Síntesis del corrol $A_2B$ a partir de dipirrometanos.

La nomenclatura AB para las porfirinas y corroles se refiere a la sustitución en la posición "*meso*" del macrociclo, por ejemplo, los corroles $A_3$, son aquellos que sus sustituyentes meso son todos iguales, mientras que para las porfirina sería $A_4$. En los casos donde decimos que un corrol es del tipo $A_2B$, dos de sus sustituyentes meso son iguales y uno diferente como se ve en la Figura 6.

Existen muchas otras vías de preparación de porfirinas como por ejemplo por degradación natural de pigmentos como los que poseen hemoglobina o clorofila [29]; pero nos centraremos en la condensación que se nombró al principio, que fue la usada en este trabajo para sintetizar los corroles. Se mostrarán más adelante las síntesis en detalle y las distintas caracterizaciones realizadas para corroborar los productos obtenidos.

### 1.3.2. Características

Los metalocorroles y metaloporfirinas reúnen una serie de características químicas y físicas que las hacen muy atractivas como cromóforos y compuestos de transferencia electrónica. Muchos compuestos pertenecientes a la familia de estos macrociclos, presentan fluorescencia, y actividad redox y fotoquímicas. Las cuales son particulares principalmente porque estos compuestos poseen un importante sistema π-conjugado, lo que deriva en muchos casos en una alta eficiencia cuántica, de los procesos $S_1$-$S_0$ y en consecuencia, poseen propiedades ópticas y electroquímicas muy características que pueden ser fácilmente moduladas a través de variaciones en la simetría de la molécula, la coordinación del metal central, el momento dipolar, y el grado de conjugación de los sistemas π. [30, 31]

Las metaloporfirinas y metalocorroles exhiben intensas bandas de absorción en la región visible del espectro, como se mencionó anteriormente: una banda definida y muy intensa en la zona comprendida entre 400-450 nm, denominada banda de "Soret", y otras más débiles ubicadas entre los 500-700 nm, llamadas bandas "Q", como se muestra en la Figura 7.

La banda de Soret usualmente se emplea para la determinación y seguimiento espectrofotométrico de estos macrociclos por su alto coeficiente de absorción molar (en el orden de $10^4$-$10^5$), mientras que las bandas Q aportan información importante acerca de la configuración de los nitrógenos pirrólicos, relacionada con la coordinación de metales y la presencia de ligandos axiales. [32] Al mismo tiempo, estas macromoléculas orgánicas presentan gran diversidad y selectividad intrínseca hacia la incorporación de ligandos axiales. La estructura molecular de estos ofrece una amplia gama de mecanismos de interacción para favorecer la unión de ligandos axiales: interacciones

débiles de Van der Waals, enlaces de puente de hidrógeno, interacciones π, y la coordinación con el ion metálico central. [33]

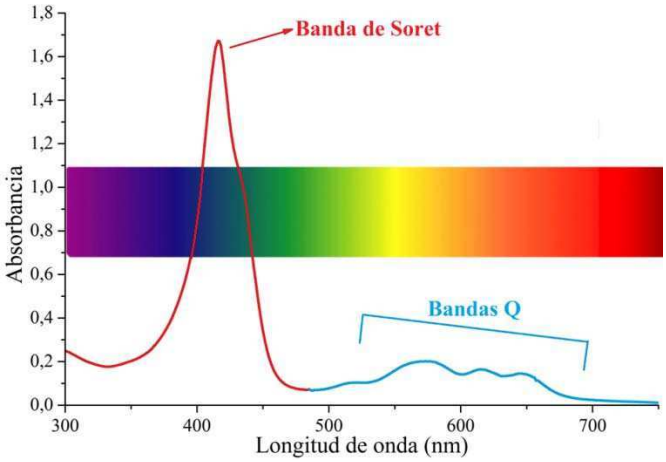



**Figura 7.** Espectro UV-Vis típico de un metalocorrol.

Esta riqueza de características resulta muy atractiva para el diseño de dispositivos de análisis electroquímicos y/u ópticos en el campo de la química analítica, dada la capacidad de reconocimiento molecular que implica. A modo de ejemplo las porfirinas han ocupado un papel protagónico en el escenario de los sensores químicos. [34] Relacionado con lo anterior, las aplicaciones electroanalíticas de las porfirinas pueden ser encontradas en diversas técnicas de medición, tales como potenciometrías, voltametrías, amperometrías, sensores y biosensores electroquímicos. [35]

Entre las características mostradas en el $^{1}$H RMN (valores promedio) $H_a$ = 9,92, $H_b$ = 11,22 (depende de los sustituyentes *meso* y *β*) y $H_{int}$ ≈ –4,40 ppm (N-H), (Figura 8). El extraordinario apantallamiento del N–H es una de las más claras demostraciones de apantallamiento en un compuesto aromático. [36]

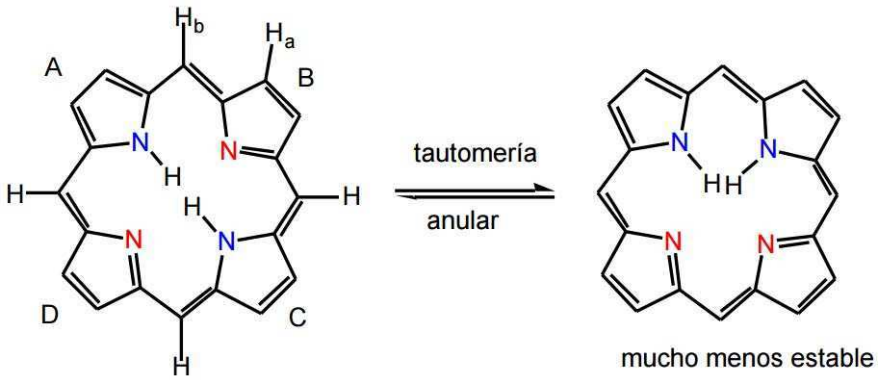



**Figura 8.** Estructura más estable de una porfirina (la que mayormente se ve en el $^{1}$H RMN) [36].

En cuanto qué partes de la molécula intervienen en la deslocalización (fragmentos marcados en azul de la Figura 9 y 10) responsable de sus propiedades electrónicas, se han propuesto al menos tres estructuras:

**I** **II** **III**

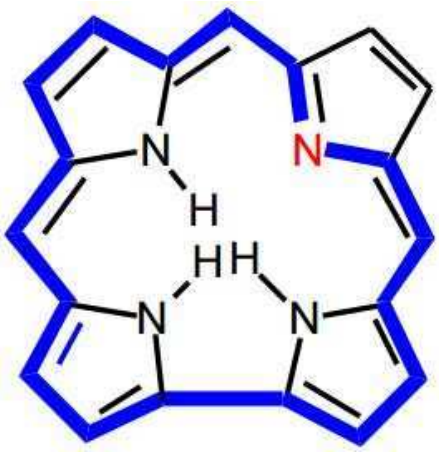
**Figura 9.** Estructura para la deslocalización electrónica que da pie a las propiedades en las porfirinas. [36]

La mayoría de los autores prefieren la estructura "**II**" Esta estructura corresponde a un anillo central aromático rodeado de cuatro puentes etilénicos. Los rayos X muestran mayormente dicha representación. [36] Sin los puentes, el anillo central sería un di-radical para el cual no se pueden describir formas de resonancia aromáticas. Esto permite ver en el $^{1}$H RMN picos en las zonas aromáticas, y cuando no están metalados los "N" se pueden ver señales en valores de desplazamientos negativos. Al metalar, los picos en la zona aromática sufren corrimiento hacia desplazamientos más positivos. [36]

La Figura 10 muestra la fracción en las que están deslocalizados los electrones, que dan pie a las propiedades electrónicas de los corroles. En el caso de los corroles, al ser compuestos asimétricos, presentan espectros $^{1}$H RMN más complejos que las porfirinas, e igualmente que las porfirinas presentan señales negativas entre -5 a -2 ppm cuando no están metalados, correspondientes a los nitrógenos pirrólicos.

Otra de las características que poseen los corroles es que dependiendo del metal y los otros ligandos intervinientes en la estructura, pueden presentar espines altos o bajos. En la presente tesis, los metales que se usaron para metalar los corroles fueron hierro y cobalto. Para el cobalto (Co), los corroles obtenidos son de $Co^{III}$; estos

metalocorroles presenta estructuras de alto espín, lo cual deforma las señales. [34] Esto se puede evitar al agregar un solvente coordinante como piridina-$d_5$, lo cual permite




obtener una estructura de bajo espín y un $^1$H RMN limpio y con señales definidas.

**Figura 10.** Estructura de deslocalización electrónica en el corrol. [36]

Para los metalocorroles de hierro, el estado de oxidación del centro metálico al metalar es $Fe^{IV}$, lo que trae un problema a la hora de la caracterización por $^1$H RMN, ya que los compuestos paramagnéticos no dan señales claras (en general producen espectros con señales muy anchas y extendidas decenas de ppm en $^1$H-RMN). Pero esto no es del todo malo, ya que al realizar el espectro de estos metalocorroles, presentan una huella espectral única. Paolesse y colaboradores [34], demostraron que los espectros $^1$H RMN, de metalocorroles de hierro, muestran señales que se corren a desplazamientos muy negativos y muy positivos, tanto que la amplitud del espectro es de entre 30 a -50 ppm. El corrimiento es tan intenso que los hidrógenos enlazados a los anillos pirrolícos aparecen entre -40 a -48 ppm. Esto demuestra que las propiedades electrónicas de los metalocorroles muestran un comportamiento muy atractivo que más adelante dará pie a resultados muy interesantes.

## 1.4. Estructura de la tesis

Se comentó al principio de este manuscrito el interés de proporcionar alguna vía catalítica utilizando macrociclos pirrolícos, basados en metalocorroles y metaloporfirinas, que permitan la obtención de hidrógeno a partir de agua. Es por ello

que describiremos en este trabajo tanto la síntesis como la caracterización y estudios electrocatalíticos y fotocatalíticos que permitirán el desarrollo del trabajo. La tesis se divide en 6 capítulos. El primer capítulo contiene todo el segmento y bases teóricas necesarias para entender el desarrollo y explicaciones de los capítulos siguientes.

El capítulo 2 muestra toda la metodología experimental utilizada, así como también el equipamiento necesario para desarrollar los capítulos de resultados (Capítulos 3, 4 y 5). En el capítulo 6 mostraremos las conclusiones generales de la tesis y las perspectivas a futuro del trabajo realizado hasta ahora. Toda la bibliografía consultada se encuentra agrupada al final del manuscrito.

A continuación se presentará un muy breve resumen de los capítulos de resultados (Capítulos 3, 4 y 5):

- **Capítulo 3. <u>Estudio electrocatalítico con porfirinas inmovilizadas</u>**:

El objetivo principal en este capítulo es estudiar la producción electrocatalítica de $H_2$ a partir de $H_2O$ utilizando una metaloporfirina de cobalto anclada covalentemente a una superficie, ya sea oro o plata. Para ello se utilizarán distintos solventes, tanto orgánicos como acuosos, lo que permitirá adquirir los parámetros catalíticos necesarios en distintos ambientes para comparar con otros catalizadores soportados sobre superficies y demostrar si el catalizador es viable para este tipo de catálisis.

- **Capítulo 4. <u>Estudio fotocatalítico con metalocorroles y metaloporfirinas</u>**

En este capítulo se mostrarán en detalle las vías de síntesis de los corroles y porfirinas que se utilizaron en este trabajo, además de las distintas caracterizaciones y propiedades que estos poseen. También se describirán las vías sintéticas de metalación y las distintas caracterizaciones realizadas. El objetivo principal de este capítulo es realizar los estudios sobre las propiedades de los metalocorroles y metaloporfirinas como fotocatalizadores en solución, y obtener los valores catalíticos de las reacciones de fotocatálisis de las cuales se obtiene hidrógeno a partir de agua.

- **Capítulo 5. <u>Estudio fotocatalítico y electrofotocatalítico con metalocorroles y metaloporfirinas inmovilizadas sobre superficies</u>**

Se estudiarán varios tipos de experimentos, ensamblando los dos capítulos anteriores (Capítulos 3 y 4). Primero, el efecto de utilizar la electrofotocatálisis con la metaloporfirina anclada covalentemente sobre la superficie de oro, para obtener los parámetros catalíticos de este nuevo estudio y compararlo con el estudio anterior. Luego realizaremos la caracterización y estudio de las propiedades de los metalocorroles más eficientes soportados sobre nanotubos, es decir, los que mejores parámetros catalíticos hayan mostrado en el estudio de fotocatálisis en solución (Capítulo 4). Se desarrollarán los distintos experimentos de fotocatálisis y electrofotocatálisis, para obtener los parámetros catalíticos y compararlos con los estudios anteriores y con otros catalizadores estudiados por otros autores. Al final de este capítulo se mostrará un cuadro en el cual se compararán los mejores catalizadores obtenidos en este trabajo contra un catalizadores de estructura similar estudiado por otros autores.

## 1.5. Objetivos

Para esta tesis, el principal objetivo es el de obtener hidrógeno a partir de agua utilizando metalocorroles y metaloporfirinas por vía electrocatalítica, fotocatalítica y electrofotocatalítica, para ello se desarrollarán los siguientes objetivos generales y específicos.

### 1.5.1. Objetivos generales

- Activación de $H_2O$ utilizando metalocorrolatos y metaloporfirinatos.

- Diseño de sistemas electrocatalíticos y fotocatalíticos que realicen la reducción de agua.

- Estudio de la capacidad fotocatalítica y/o electrocatalítica de los metalocorroles y las metaloporfirinas tanto inmovilizadas (en electrodos de oro y plata u otras superficies) como en solución.

### 1.5.2. Objetivos específicos

- Obtención y caracterización de corroles.

- Obtención y caracterización de metalocorroles y metaloporfirinas.

- Estudio mecanístico de las reacciones electrocatalíticas y/o fotocatalíticas.

- Optimización de las condiciones de reacción para la reducción de agua.

- Diseñar distintos "setup" experimentales para el estudio catalítico de la reducción de agua.

- Obtención y optimización de parámetros catalíticos (TON y TOF).

# Capítulo 2

## 2. Metodología

### 2.1. Parte Experimental

#### 2.1.1. Consideraciones generales

Fue necesario el empleo de cuidados especiales para poder llevar a cabo los estudios presentados en este trabajo de tesis, a fines de lograr la reducción del centro metálico de los distintos metalocorroles y metaloporfirinas, por vía electroquímica, fotoquímica o ambas, ya que estos estados reducidos son sensibles a oxidarse muy fácilmente en presencia de aire. También se consideró la humedad, ya que para obtener parámetros óptimos a partir de la cantidad de agua agregada, todo el material de vidrio se secó en estufa a 120 ºC y se enfrió al vacío. Las jeringas se secaron sólo unos minutos con aire caliente, se purgaron con gas inerte y se enjuagaron con solvente seco previo a su uso. El agua que se usó para la catálisis fue grado milli Q, gaseada con argón.

Todos los experimentos se realizaron en línea de vacío con gas inerte (nitrógeno y/o argón) como se muestra en la Figura 11, utilizando técnicas de Schlenk. Por otro lado se debió acondicionar los solventes con los que se trabajó mediante su secado, cuando fuera necesario, y realizando posteriormente su destilación fraccionada bajo atmosfera inerte. Para ello se siguieron los procedimientos recomendados en bibliografía según cada tipo de solvente. Como agente secante se utilizó $CaH_2$ para acetonitrilo y $CaCl_2$ para el diclorometano. En el caso de 1,4-dioxano, ciclohexano y *n*-hexano se usó sodio-benzofenona; mientras que el metanol se secó con magnesio-iodo. Los solventes que fueron purificados de esta manera se almacenaron en balones Schlenk para ser usados en las líneas de vacío, donde se sometieron a ciclos de

congelamiento-vacío-descongelamiento y llenado con argón para eliminar exhaustivamente el oxígeno disuelto.

En general los reactivos se utilizaron tal como se recibieron, a excepción del benzaldehído, dimetilformamida (DMF) y DMSO, fueron destilados al vacío bajo atmosfera inerte. Los nanotubos de carbono fueron donados por el grupo de la Dra. Irene Rezzano.

**Figura 11.** Línea de vacío y gas inerte (argón y/o nitrógeno).

### 2.1.2. Preparación de los metalocorroles adsorbidos sobre los nanotubos (MWNT).

Se pesó 10 mg de MWNT y se sonicó en una solución de 25 mL de ácido nítrico (35% en volumen), durante 20 min y después se calentó a 60 °C durante 12 h. A continuación, la suspensión se enfrió, se filtró a través de una membrana de PTFE (politetrafluoroetileno) de 0,2 micrones y se lavó con agua. Los nanotubos se redispersaron en el sonicador en una solucion de 100 mL de NaOH 2 M durante 10 min y luego se filtraron y se lavaron con agua deionizada, y luego con una solución de HCl 1 M seguido de agua deionizada hasta que el filtrado era neutro.

Luego el MWNT se centrifugó y se dispersó por sonicación en la solución de *p*-MeO-Cor-Co o la de *p*-$NO_2$-Cor-Co en diclorometano. Después de 12 h el MWNT-Cor-Co se separó por centrifugación y se lavó con diclorometano para eliminar las moléculas de corrol que no se adsorbieron en la superficie de los nanotubos.

#### 2.1.2.1. Cálculo de obtención para la cantidad de corrol en los nanotubos.

Los valores obtenidos, se discuten en el Capítulo 5.

Muestra del cálculo:

Ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon . l . [C] \qquad \text{(Ec. 4)}$$

Datos:

$Abs_{\lambda=414nm} = 0{,}048$
$\varepsilon = 101{,}4 \times 10^{3}\ M \times cm^{-1}$
$l = 1$ cm
$V = 2{,}5$ mL
$Mr_{MeO\text{-}Cor\text{-}Co} = 672{,}63$ g/mol

La concentracion obtenida a partir de Lamber-Beer es:

$$[C] = 4{,}73 \times 10^{-8}\ M$$

Los moles de corrol es:

$$\eta = 1{,}18 \times 10^{-10}\ mol$$

Se repitio 3 veces, y el promedio de los tres valores obtenidos:

$$\bar{\eta} = (1{,}22 \pm 0{,}13) \times 10^{-10}\ mol$$

### 2.1.3. Instrumentación

A continuación se presentan las diferentes técnicas instrumentales utilizadas a lo largo del desarrollo de la tesis. En la parte experimental de cada capítulo puede encontrarse información más específica sobre las mismas.

- *Espectroscopia RMN $^{1}H$ y $^{13}C$*

Los espectros de RMN $^{1}H$, $^{13}C$ y HSQC se midieron utilizando un equipo Bruker AM-500 MHz, disponible en el UMYMFOR, FCEN-UBA, operado por personal calificado.

- *Espectroscopia RAMAN*

Los espectros Raman de dispersión se midieron en fase sólida en un microespectrómetro confocal Horiba Jobin Yvon Dilor XY 800, equipado con un detector CCD de 1024 × 256 píxeles, una red de difracción holográfica de 2400 campo/mm y un láser de Ar 50-mW (413 nm longitud de onda) como fuente de excitación. Los espectros se midieron en la región de desplazamiento Raman de 100 a 1600 $cm^{-1}$, a una resolución espectral de 1 $cm^{-1}$.

Las mediciones se llevaron a cabo en condiciones de alta confocalidad (3 píxeles de la CCD y anchura de la rendija del detector de unos 20μm) a través de un objetivo de 100x marca Leica-metalúrgica (apertura numérica de 0,9), lo que limita el diámetro del haz de láser a aproximadamente 1μm. A todos los espectros se les corrigió la línea de base.

- *Espectroscopia UV-Vis*

Los espectros UV-Visible se obtuvieron empleando un espectrofotómetro Agilent 8453 con arreglo de diodos, termostatizable, disponible en el laboratorio, empleando cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Para mediciones sensibles al aire se utilizaron cubetas de cierre roscado y septa de silicona-teflón que permite el agregado de reactivos con jeringas. También se utilizó una cubeta Schlenk, que se conecta a la línea de vacío y a la cual se le puede inyectar las soluciones. Todas las cubetas utilizadas se muestran en la Figura 12.

**Figura 12.** Cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico para mediciones en UV-Visible.

- *Voltametría cíclica y amperometría*

Las voltametrías cíclicas y mediciones amperométricas se llevaron a cabo con un potenciostato TEQ 04 a temperatura ambiente, utilizando tetrabutilamonio de hexafluorofosfato 99% ($[NBu_4][PF_6]$), como electrolito soporte para el caso de mediciones en medios orgánicos y $KNO_3$ para medios acuosos, ambos a una concentración 0,1 M y aproximadamente 1 mM de analito. Para las soluciones en solvente orgánico, se utilizó un sistema de tres electrodos, que consta de un electrodo de platino como contra-electrodo, un electrodo de plata como pseudo-referencia y uno de oro, plata, grafito o carbón vítreo (según el caso, como se verá en cada sección) como electrodo de trabajo.

El potencial se midió contra ferroceno (Fc) como pseudo-referencia y se convirtió a potenciales de calomel (SCE) mediante el uso de E(SCE) = E(ferroceno) +320 mV. En el caso de los sistemas acuosos, estos constaban de un electrodo de platino como contra-electrodo, un electrodo de Ag°/AgCl como referencia, y uno de oro, plata, grafito o carbón vítreo (según el caso, como se verá en cada sección) como electrodo de trabajo. Los potenciales obtenidos se convirtieron a potenciales versus SCE mediante el uso de E(SCE)= E(Ag°/AgCl) +45 mV.

Se utilizó una celda de Schlenk en todas las mediciones, que permite el trabajo bajo atmósfera de gas inerte como se muestra en la Figura 13. La hermeticidad de la celda se comprobó obteniendo siempre muy buenos voltagramas para los solventes con electrolito soporte, obteniendo bajos niveles de corriente (>5μA) entre los límites de potencial reportados en bibliografía, y la ausencia de la onda de reducción irreversible de oxígeno, incluso después de varias horas de medida. En los casos de medidas fotoelectroquímicas se utilizó la cubeta de cuarzo roscada, como se mostrará más adelante en los distintos setup experimentales. Los valores de potenciales medios ($E_{1/2}$) se midieron tomando la media entre el potencial de la onda de oxidación y la onda de reducción para una cupla dada.

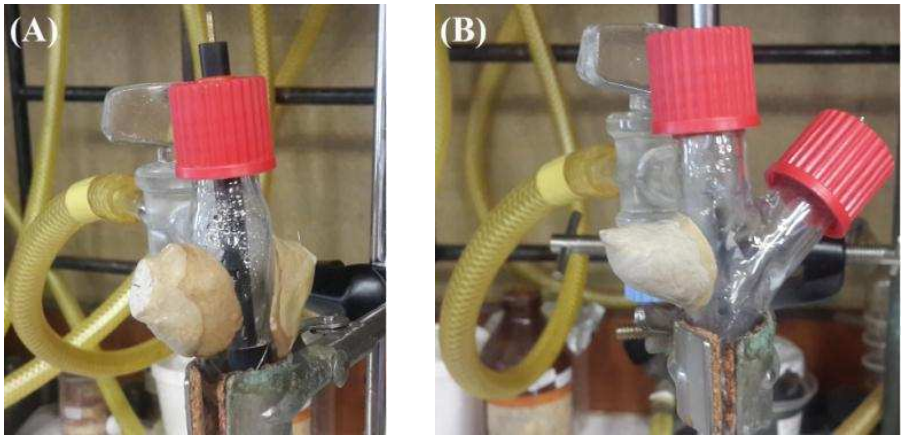



**Figura 13.** Celda Schlenk para mediciones electroquímicas. (A) Para soluciones orgánicas. (B) para soluciones acuosas.

- *Espectroelectroquímica UV-Vis*

Las técnicas espectroelectroquímicas se basan en la medición del espectro de una especie generada in situ electroquímicamente. La construcción de una celda de espectroelectroquímica, es decir, un equipamiento de electrólisis conectado a un espectrofotómetro puede exhibir varios grados de sofisticación. En líneas generales, se requieren los mismos elementos que los utilizados para medir una voltametría cíclica: electrodos para llevar a cabo la electrólisis, potenciostato, y una celda que sea adecuada para medir el espectro de interés; generalmente el formato particular está determinado por el tipo de espectroscopía a medir, ya que existen espectroelectroquímicas de IR, UV-Vis-NIR y EPR. Una celda OTTLE (por sus siglas provenientes de las palabras en

inglés “optically transparent thin-layer electrode”) útil para medir en las regiones UV-Vis-NIR e IR se muestran en la Figura 14, como puede verse, salvando la presencia de los electrodos, tiene una configuración muy similar a la de una celda desmontable para medir IR en solución. Las ventanas utilizadas son generalmente de material transparentes tanto en UV-Vis-NIR como en buena parte de IR, como $CaF_2$.

La geometría es tal que el haz de radiación atraviesa la zona de la solución que rodea al electrodo de trabajo, que generalmente consiste en una malla de platino muy delgada, que es donde se generara la especie redox de interés. Para evitar que la radiación atraviese otras zonas de la solución, se recubre la celda con un material negro dejando libre solamente la zona donde se encuentra el electrodo de trabajo.

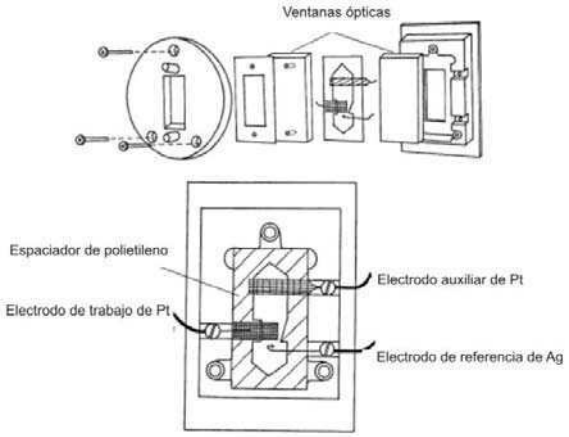



**Figura 14.** Celda OTTLE para medidas en UV, Vis, NIR e IR.

El contra electrodo es también una malla de platino, alejada aproximadamente 1 cm del electrodo de trabajo, de manera que en el tiempo de la medida, las especies generadas en el contraelectrodo no lleguen por difusión a la zona del electrodo de trabajo. Hacia el otro lado del electrodo de trabajo, se encuentra un alambre de plata que funciona como pseudoreferencia. Los tres electrodos están unidos entre sí por dos espaciadores de polietileno fusionados entre sí por acción del calor, de manera que la longitud del camino óptico de la celda está dada por el espesor de la delgada malla de platino y generalmente es del orden de 0,1 mm.

Cuanto más delgada es la capa de solución, mayor es la velocidad de respuesta del sistema electroquímico, pero menor es la absorbancia de las especies. La escala de tiempo de transferencia electrónica en estas celdas es generalmente de entre 10 s a varios minutos, un poco mayor que la velocidad de barrido usual en un experimento de voltametría cíclica típico. Esto implica que procesos que son considerados totalmente

reversibles a partir de lo observado en voltametría cíclica (relación de intensidad de corriente catódica y anódica = 1 y diferencia de voltaje de 59 mV para ondas monoelectrónicas a 298 K), pueden resultar menos reversibles en las condiciones de espectroelectroquímica, debido a reacciones químicas del producto electrogenerado de velocidad no despreciable. También pueden aparecer otras diferencias de comportamiento debido a la distinta concentración de analito con respecto al experimento de voltametría (concentración del analito típico 1 mM), que en el experimento de espectroelectroquímica debe ajustarse en función de la intensidad de las bandas de absorción de las especies involucradas. [28(a)]. Por otro lado el solvente a utilizar y el electrolito soporte pueden limitar la ventana espectral considerablemente. La celda OTTLE se utilizó en esta tesis para la determinación de estados de oxidación de algunos metalocorroles.

- *Medición de volumen de gases utilizando una bureta*

Todas las mediciones para cuantificar el volumen en mililitros (mL) de gas formado tanto por fotocatálisis, electrocatálisis y fotoelectrocatálisis se realizaron usando una bureta de 25,0 ± 0,5 mL cuyo extremo inferior está conectada con una manguera a una ampolla y todo el sistema está sellado con mercurio (Hgº), como se muestra en la Figura 15. Todos los volúmenes reportados en este trabajo están tomados a presión atmosférica (la presión interna se igualó con la externa) y a temperatura ambiente (25 ºC). Los distintos "setup" a los cuales la bureta de gases fue conectada se mostrarán más adelante.

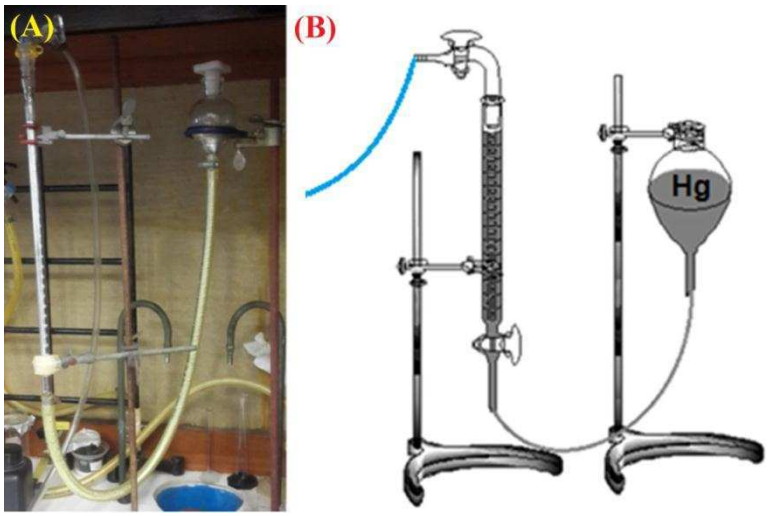



**Figura 15**. Columna de mercurio (Hgº) para la medición de gases (A) Fotografía (B) Esquema.

- *Detección de gases por espectrometría de masas*

La detección de gases se realizó usando un espectrómetro de Masas (MS, por sus siglas en inglés). El sistema está conformado por una bomba de vacío Pfeiffer OmniStar GSD, la cual está acoplada a un espectrómetro de masas cuadrupolar QGM 220 de rango de masas 1 a 200 amu, con una fuente de iones tipo *gastight*, que proviene de un filamento de itrio-iridio con un multiplicador de electrones secundarios C-SEM y detectores farádicos; como se muestra en la Figura 16, el cual está disponible en el laboratorio de Electroquímica Molecular dirigido por el Dr. Ernesto J. Calvo.

Las medidas realizadas en este equipo y el setup experimental al cual se acopló se mostrarán en el capítulo 4.

**Figura 16.** Espectrómetro de Masa para gases.

- *Cromatografía de gases*

Para la cuantificación de hidrógeno, se empleó el cromatógrafo de gases Shimadzu-14A con detector de conductividad térmica (TCD). El equipo con dos columnas de relleno de acero inoxidable, una en el interior y otra en la parte externa del cromatógrafo de gases. La salida de la primera columna de 2 m de largo y 3 mm de

diámetro estaba conectada a un canal del detector. La segunda columna de 0,5 m de largo y 3 mm de diámetro estaba conectada en serie y sumergida en un baño constituido por una mezcla de $N_2$(l) y etanol. La salida se conecta al canal de referencia del detector, pasando previamente a través del horno para tomar la misma temperatura. Ambas columnas se llenaron con tamices moleculares 13X.

Las temperaturas de operación de las columnas fueron de 110 ºC para el interior y -100 ºC para la columna externa. La temperatura del detector fue de 110 ºC. Como gas *carrier*, se utilizó nitrógeno calidad cromatográfica, a una presión de 2 kg/cm$^2$ en la cabeza de la columna.

El sistema para la introducción de la muestra consistía en una válvula de 6 vías con un bucle de 1 mL (Valco Instrument Co. Inc.) conectados a un manómetro de Hg de dos ramas. Todo el sistema se conecta, a través de una válvula de aguja, a una bomba de vacío marca LEYBOLD GmbH (modelo MINI A) que trabaja a temperatura ambiente. Este sistema permite la transferencia de la muestra de gas en un recipiente de volumen fijo al bucle, y la introducción en el cromatógrafo. Se realizaron inyecciones sucesivas a diferentes presiones, lo cual permitió el replicado de las medidas.

Para la interfaz de adquisición de datos se utilizó un teclado Apex Co. (modelo U-PAD2 USB) con un software de la compañía Lite para el análisis de datos.
Para realizar estas mediciones se contó con la ayuda del Señor Andrés Hunt y el Dr. Horacio Bogo, que se desempeñan como CPA en el INQUIMAE.

- *Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM)*

El tamaño de partícula y la morfología de los nanotubos y los nanotubos modificados con metalocorroles se verificaron mediante TEM y SEM. Los nanocompuestos se dispersaron en acetonitrilo y después se colocaron unas gotas sobre una rejilla de oro, malla 400 (SPI, PA, EE.UU.), permitiendo que el líquido se seque al aire a temperatura ambiente. Luego se tomaron las imágenes con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) marca Zeiss EM109T. Las micrografías electrónicas de barrido se obtuvieron utilizando un microscopio Carl Zeiss NTS SUPRA 40 con emisión de campo Gun (FEG), operado a 3 kV, bajo las mismas condiciones que se

tomaron las del TEM. Las medidas fueron realizadas en el Centro de Microscopía Avanzada, de la FCEyN por el Dr. Natalio De Vincenzo.

- *Lámpara UV para fotocatálisis*

Se utilizó una lámpara de mercurio (Hg) de baja presión (Figura 17) que consiste en un tubo de descarga de cuarzo relleno de vapor de mercurio, el cual tiene dos electrodos principales y uno auxiliar para facilitar el arranque. La luz que emite es color blanco-azulado, no contiene radiaciones rojas, usualmente en la mayoría de estas lámparas se acostumbra añadir sustancias fluorescentes que emitan en esta zona del espectro; de esta manera se mejoran las características cromáticas de la lámpara.

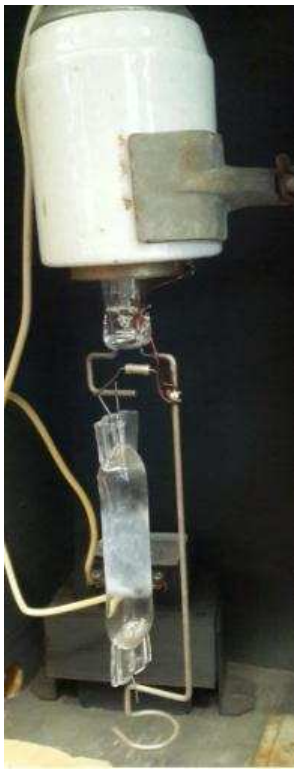


**Figura 17**. Lámparas de mercurio de baja presión para fotólisis.

Una de las características de estas lámparas es que tienen una vida útil muy larga, ya que rinde las 25000 horas de vida aunque la depreciación lumínica es considerable. Las lámparas de mercurio tienen varias líneas de emisión tanto en el visible como en el UV con una intensidad considerable. En el caso de esta tesis las

líneas que permitían la fotocatálisis para los compuestos que se mencionan más adelante, eran las que están en la región del UV, los cuales son; 185 y 253 nm.

# Capítulo 3

## 3. Estudio electrocatalítico con porfirinas inmovilizadas

### 3.1. Prefacio

Como se comentó al principio, el almacenamiento de energía, por reducción electroquímica o fotoquímica de agua a hidrógeno, requiere de una catálisis eficiente para la evolución de $H_2$. El platino es un excelente catalizador para este propósito y es muy ampliamente utilizado en estudios de ruptura de agua. Las desventajas del platino son principalmente su costo y la facilidad con la que puede ser envenenado por contaminantes, tales como compuestos de azufre, presentes en el disolvente. Por lo tanto, sería interesante desarrollar catalizadores moleculares para la evolución de $H_2$ a partir de agua, con el fin de lograr una catálisis más limpia y menos costosa. Más específicamente, los compuestos adsorbidos de forma covalente sobre superficies como monocapas pueden ser catalizadores eficaces para este propósito, y se necesitan cantidades minúsculas para cubrir grandes áreas de superficie.

Spiro [37] encontró la formación catalítica de $H_2$ utilizando porfirinas de $Co^I$ en solución. Las metaloporfirinas también han sido ampliamente estudiadas para otros usos en aplicaciones técnicas, [38-52] tales como sensores de gas, [53-54] fotocatalizadores de gases, electrocatalizadores soportados sobre $TiO_2$ para las reacciones de reducción y descomposición del óxido nítrico, o como detectores químicos de "olores" (vapor de compuestos peligrosos) que utiliza el cambio de color inducido sobre la unión del ligando. [55, 56, 57] Las monocapas de porfirinas y metaloporfirinas sobre superficies metálicas inertes, se han utilizado como modelos adecuados para el estudio de la estructura electrónica y reactividad de los diferentes sistemas, como por ejemplo en la epoxidación de diferentes alquenos. [58-64] Estos tipos de sistemas de película delgada

se han utilizado para estudiar metalación directa, [60, 63, 64] coordinación, y las reacciones de ligandos. [62] Las metaloporfirinas también son muy útiles como agentes para la modificación de electrodos debido a su fácil deposición [65-66] y su comportamiento en diferentes ambientes químicos.

Uno de los métodos más exitosos para unir moléculas a superficies se basa en la creación de enlaces covalentes de azufre a superficies de oro. Un gran número de monómeros de porfirinas y tioles se han preparado por este método. [67-73] Para evitar los problemas asociados con la formación de enlaces disulfuro, el azufre está en una forma protegida (por ejemplo con un grupo protector como el acetilo), [74, 75] que se somete a la escisión in situ en la superficie. [69] Esta técnica es más simple que la deposición por evaporación y no requiere el uso de una microbalanza de cuarzo para obtener una sola capa.

Por otro lado, como describimos al principio, los complejos de cobalto son candidatos atractivos para este tipo de catalizadores en forma de $Co^{I}$, ya que son nucleófilos potentes que se pueden protonar fácilmente. En este capítulo usamos una porfirina (cobalto$^{II}$-5,10,15,20-tetraquis[3-(*p*-acetiltiopropoxi)fenil]porfirina) ([Co-P], Figura 18A), la cual puede ser inmovilizada sobre oro y plata mediante la formación de fuertes enlaces metal-azufre (Figura 18B). [52]

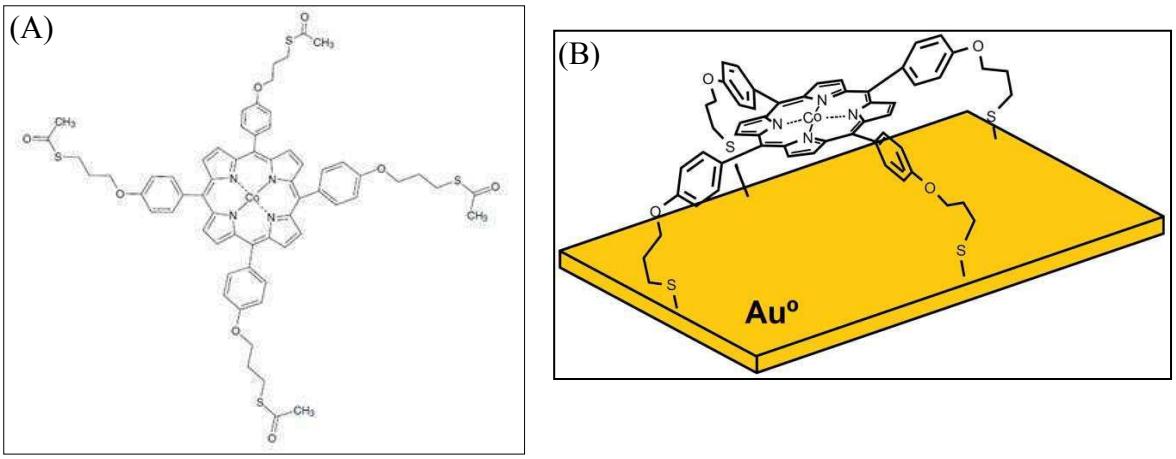



**Figura 18**. **(A)** Cobalto$^{II}$-5,10,15,20-tetraquis[3-(*p*-acetylthiopropoxy)fenil]porfirina [Co-P]. **(B)** [Co-P]-Auº anclado en una superficie.

En este capítulo se analizará el comportamiento electrocatalítico de [Co-P] con el fin de desarrollar un electrocatalizador eficiente para el "water splitting"; enfocados principalmente en la evolución de $H_2$.

## 3.2. Resultados y discusión

### 3.2.1. Metalación de la [Co-P]

Para la metalación de la porfirina, se utilizó la ruta descripta por Gottfried y colaboradores [60], con modificaciones; se usó $CoCl_2$ y [P] en relación aproximada de 3 a 1, en reflujo en cloroformo en atmósfera inerte; la reacción tiene una duración de aproximadamente 45 min y esta se siguió por UV-Vis hasta observar el cambio en la banda de Soret. La purificación se llevó a cabo realizando una columna corta de alúmina neutra; para evitar que los grupos acetilos sufrieran modificaciones. El producto obtenido es una metaloporfirina de Co(II). El producto presenta un color rojizo con una banda de Soret en 415 nm y una banda Q en 531 nm.

### 3.2.2. Estudio electroquímico del electrodo modificado Auº-[Co-P] en solventes orgánicos ($CH_3CN$ y DMSO)

El estudio físico-químico del electrodo Auº-[$Co^{II}$-P] se llevó a cabo anteriormente en el grupo [52]. Se describieron las cuplas redox de la [Co-P] en solución, que corresponden a las siguientes reacciones (Figura 18):

$$[Co^{III}(P)]^{3+} + e^- \rightarrow [Co^{III}(P)]^{2+} \quad \text{(Ec. 5)}$$

$$[Co^{III}(P)]^{2+} + e^- \rightarrow [Co^{III}(P)]^{+} \quad \text{(Ec. 6)}$$

$$[Co^{III}(P)]^{+} + e^- \rightarrow Co^{II}(P) \quad \text{(Ec. 7)}$$

$$Co^{II}(P) + e^- \rightarrow [Co^{I}(P)]^{-} \quad \text{(Ec. 8)}$$

$$[Co^{I}(P)]^{-} + e^- \rightarrow [Co^{I}(P)]^{2-} \quad \text{(Ec. 9)}$$

Todas las reacciones son de un electrón como se observa, las tres primeras reacciones corresponden a reducciones a partir del estado redox [$Co^{III}$-P] (Figura 19B, ecuaciones 5, 6 y 7); y las otras dos (Figura 19A, ecuaciones 8 y 9) corresponden a las reducciones del metal. [52] Las cuplas de las ecuaciones 5, 6 y 9 representan cambios redox en el anillo de la porfirina. Las cuplas en las que nos centraremos para la catálisis a partir de ahora serán $Co^{III}/Co^{II}$ y $Co^{II}/Co^{I}$ (ecuaciones 7 y 8).

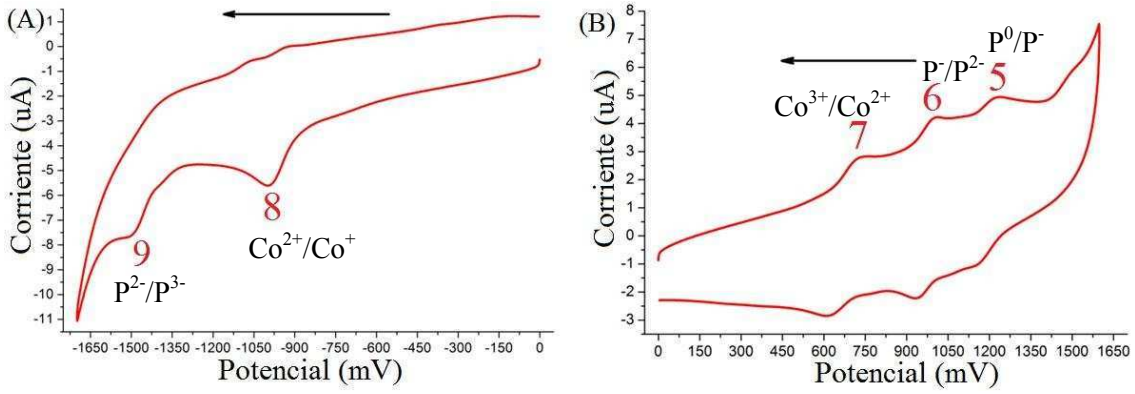



**Figura 19**. Voltamogramas de una solución de [Co-P] en $CH_2Cl_2$. **(A)** Segmento de reducción. **(B)** Segmento de Oxidación. Velocidad de barrido = 100 mV/s. Pseudo electrodo de referencia: Ptº (Referencia ferroceno); electrodo de trabajo: Au° policristalino; contraelectrodo: Ptº; electrolito de soporte: $(Bu)_4NPF_6$ 0,1 M. El potencial redox (mV) se informó vs. SCE [52].

La voltametría cíclica y la amperometría se llevaron a cabo en diferentes disolventes en presencia y en ausencia de agua, así como a diversos valores de pH. La Tabla 1 muestra la cuplas redox de cobalto para el oro y electrodos de plata modificada. Se observa que en acetonitrilo seco la separación en los potenciales de reducción de la cupla redox $Co^{II}/Co^{I}$ se hace más pequeño para el electrodo de plata: la diferencia entre las cuplas en acetonitrilo se reduce de 1300 mV para el oro a 300 mV para la plata. Esto podría ser debido a la coordinación axial del disolvente [76-84] o a la capacidad donora de electrones del electrodo a la porfirina, y se podría pensar que la superficie del metal esta "coordinada" al centro metálico de la porfirina (en el sentido que recibe o dona densidad electrónica según lo sugerido por Gottfried, et. al) [60]. Se ha demostrado también que existe una transferencia de electrones directa de una superficie de plata a una porfirina de cobalto adsorbida. Esta interacción es modulada por la coordinación de NO [67-81] y también se ha estudiado para un electrodo de oro [52] por cálculos DFT. Este efecto es más importante para el electrodo de plata, pero desafortunadamente en este caso la fijación no era lo suficientemente robusta y la porfirina se desanclaba después del segundo ciclo como se muestra en el voltagrama de la Figura 20.

**Tabla 1.** Valores de potenciales redox obtenidos de voltamogramas cíclicos para electrodos de oro y plata modificados con [Co-P] en DMSO y AcCN vs. SCE.

| Solvente | Cuplas | Oro | Plata |
|---|---|---|---|
| | | $E_{1/2}$ o $E_{irr}$ ($\Delta i$) | $E_{irr}$ |
| DMSO | $Co^{II}/Co^{I}$ | -720mV (5,2 µA) | ------ |
| AcCN[a] | $Co^{II}/Co^{I}$ | -1206mV (121,3 µA) | -578 mV (0,58mA) |

[a]Ambas voltametrías cíclicas se hicieron de 500 a -850 mV. La referencia se llevó a cabo en presencia de ferroceno (Fc) y yodo con 0,1 M $Bu_4NPF_6$. La diferencia de potencial de reducción del Fc vs SCE es +320mV.

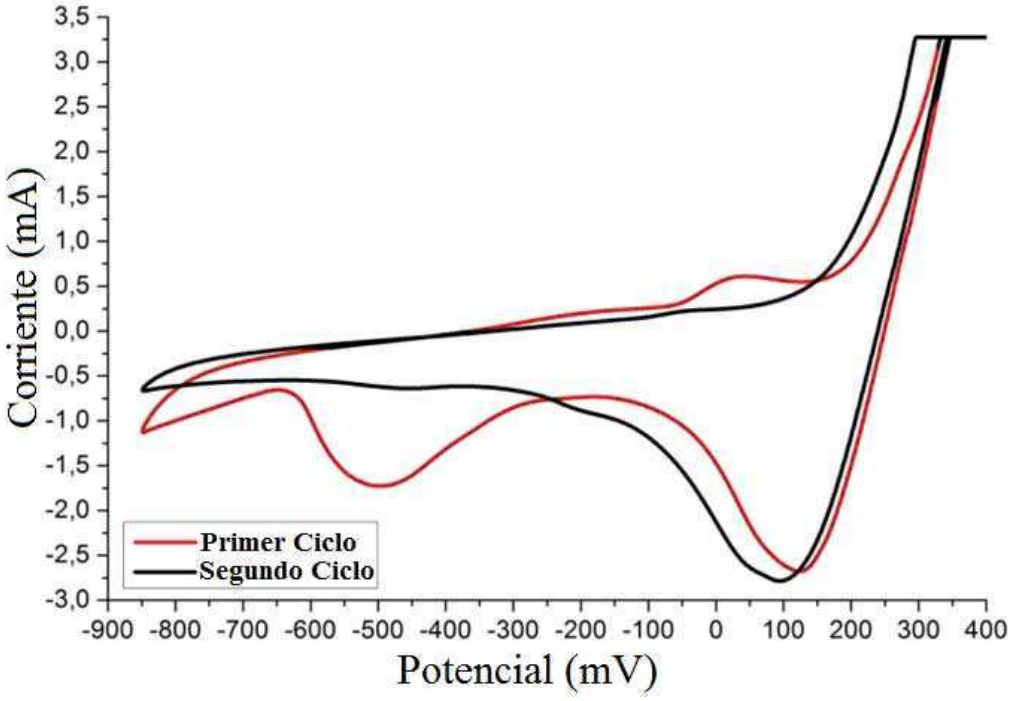
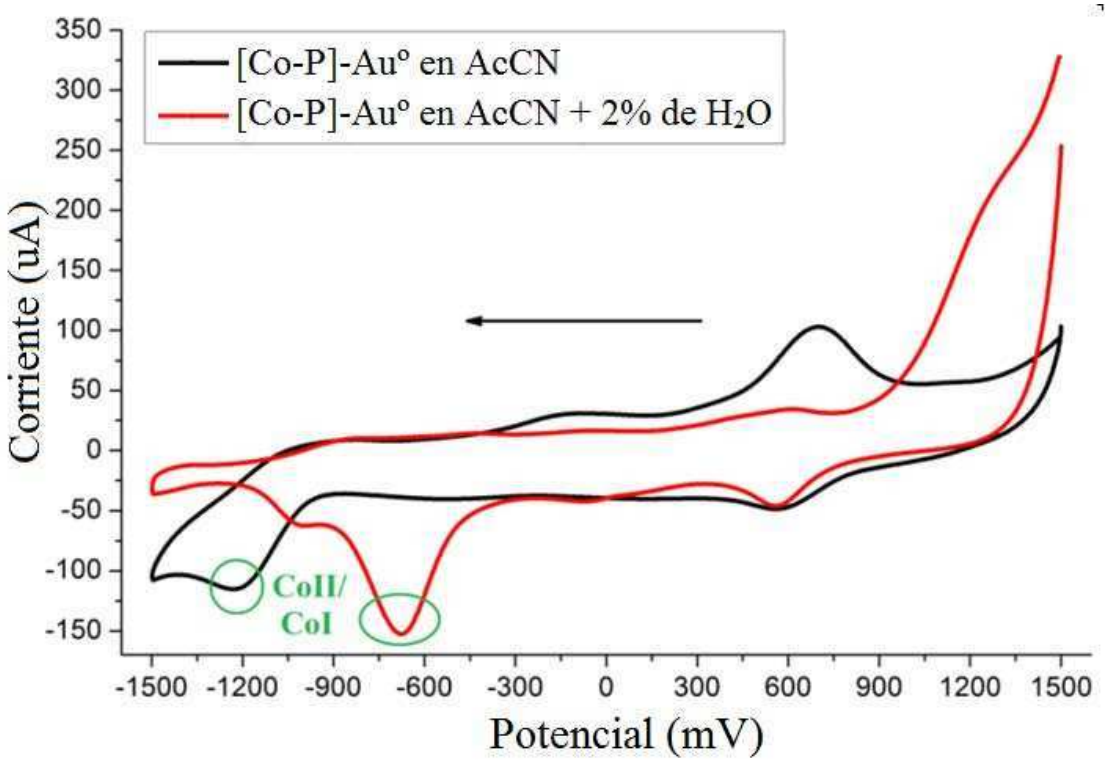



**Figura 20.** Voltametría cíclica del [Co-P]-Agº; en el segundo ciclo se observa que la porfirina se desancla. Velocidad de barrido = 100 mV/s. Pseudo electrodo de referencia: Ptº (Referencia ferroceno); electrodo de trabajo: Agº; contraelectrodo: Ptº; electrolito soporte: $(Bu)_4NPF_6$ 0,1 M. El potencial redox (mV) se informó vs. SCE.

Como es bien sabido el enlace Ag-S es muy fuerte, ya que la plata es "*sulfifilica*", sin embargo, el potencial de reducción entre -850 a -400 mV hace que el enlace S-Ag se rompa como se observa en la Figura 20. Por lo tanto, el electrodo de plata no es lo suficientemente robusto como para ser utilizado en varios ciclos. Esto no sucede con el oro, que puede utilizarse a un potencial de reducción mucho más negativo. El electrodo modificado de oro mostró ser bastante robusto, estando inalterado después de 30 ciclos. La estabilidad no sólo se puso a prueba mediante la ejecución de

múltiples ciclos, además el electrodo puede ser reutilizado varias veces en distintos experimentos.

**Figura 21**. Voltametría cíclica en presencia y en ausencia de agua (línea roja y negra respectivamente) Pseudo-electrodo de referencia: Ptº (referencia: ferroceno); electrodo de trabajo: Au°-[Co-P] (electrodo modificado); contraelectrodo: Ptº; electrolito soporte: $(Bu)_4NPF_6$




0,1 M; velocidad de barrido 100 mV/s.

El electrodo de oro modificado con $[Co^{II}\text{-}P]$ se probó primero en AcCN seco y luego mediante la adición de 2% de agua. Se puede observar en la Figura 21 que cuando se añade agua en presencia de porfirina la onda catalítica a +1240 mV asignada a la oxidación del agua se eleva notablemente debido a la oxidación de agua catalizada por la porfirina. Cabe destacar también que la onda observada en aproximadamente -1200mV, perteneciente a la cupla $Co^{II}/Co^{I}$, se desplaza a -655 mV y se intensifica por la presencia de agua (ver Figura 21, círculos verdes). Estos resultados concuerdan con el trabajo realizado por Spiro y colaboradores [37], donde usó una metaloporfirina similar (TPP), pero en solución. El electrodo de oro modificado con $[Co^{II}\text{-}P]$ como mencionamos anteriormente se probó también en DMSO con 2% de agua (Figura 22) y a continuación las mediciones se repitieron con agregados crecientes de agua, de 0,5% a 2% (Figura 23).

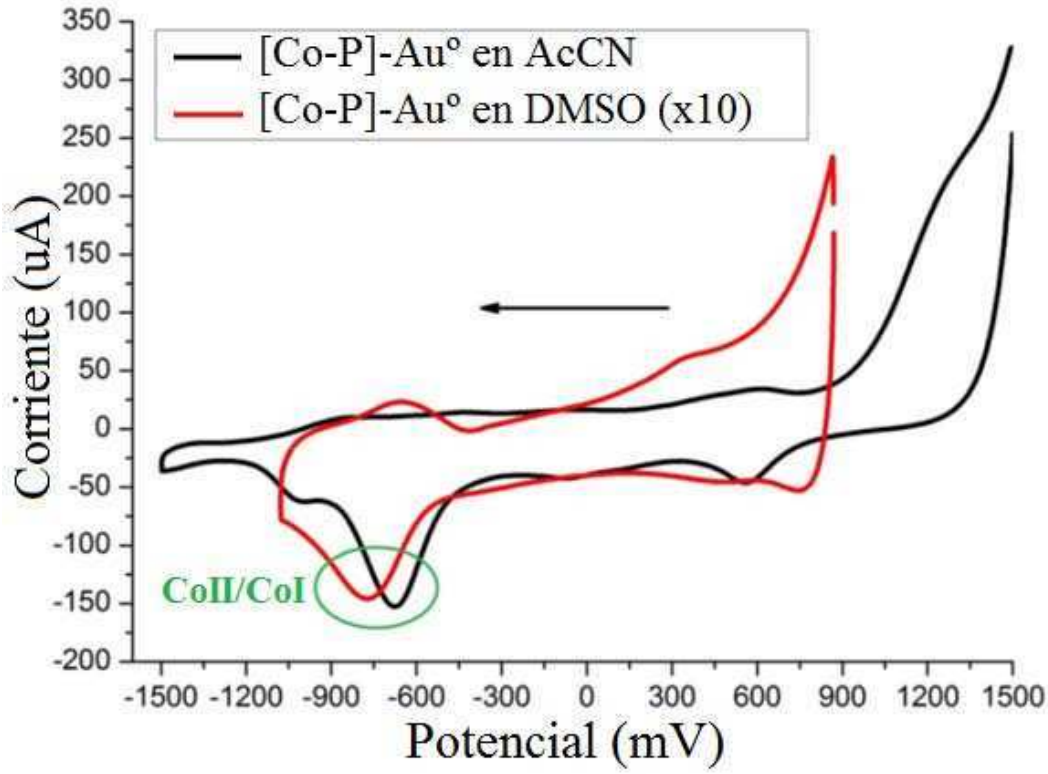



**Figura 22**. Voltametría ciclica en AcCN y DMSO con 2% de agua. Electrodo de pseudo-referencia: Ptº (referencia ferroceno); electrodo de trabajo: Au°-[Co-P] (electrodo modificado); contraelectrodo: Pt; electrolito soporte: $(Bu)_4NPF_6$ 0,1 M; velocidad de barrido 100 mV/s.

La corriente observada en DMSO es menor con respecto al AcCN, como se observa en la Figura 22.

**Tabla 2.** Medidas para [Co-P] depositada sobre oro en DMSO y AcCN con 2% de agua.

| **Solvente** | **Cupla redox** | **$E_{1/2}$** ($\Delta$i) | **Onda catalítica (oxidación de agua)** |
|---|---|---|---|
| DMSO 2% agua | **$Co^{II}/Co^{I}$** | -802 mV (14,8µA) | ≈ +718mV |
| AcCN 2% agua | **$Co^{II}/Co^{I}$** | -655 mV(162,2 µA) | ≈ +1249mV |

La Figura 23 muestra un aumento en la corriente a medida que se agrega agua, lo que indica un aumento en la formación de $H_2$ por la electrocatálisis de la [Co-P] en solución. Lo que permitió obtener información del comportamiento catalítico de la

porfirina y mejorar su capacidad para catalizar la producción de hidrógeno a partir de agua, anclándola sobre oro.

Tabla 2 y la Figura 22 muestran la comparación entre DMSO y AcCN cuando se añade 2% de agua. Se observó una excelente actividad para el catalizador de [Co-P]-Auº. En ambos disolventes hay un aumento en la intensidad de la onda correspondiente a $Co^{II}/Co^{I}$, mientras que la cupla $Co^{III}/Co^{II}$ no se altera. Se observó un patrón similar cuando se llevaron a cabo los experimentos con la porfirina en solución ($1x10^{-4}$ M); las ondas se producen en el mismo potencial redox y la onda correspondiente a la cupla redox $Co^{II}/Co^{I}$ aumenta mediante la adición de agua. La oxidación de agua se observa en la onda no reversible que aparece a +1249 mV en AcCN (Figura 21), que es la evolución de $O_2$, la cual voltamétricamente aparece por la onda correspondiente a la cupla $O_2/O_2^{\bullet-}$. [11] Además, se puede observar que la oxidación del agua se desplaza desde +1240 mV en AcCN hasta +718 mV para el DMSO, demostrando la capacidad de [Co-P] para catalizar no sólo la reducción de agua, sino también la oxidación.

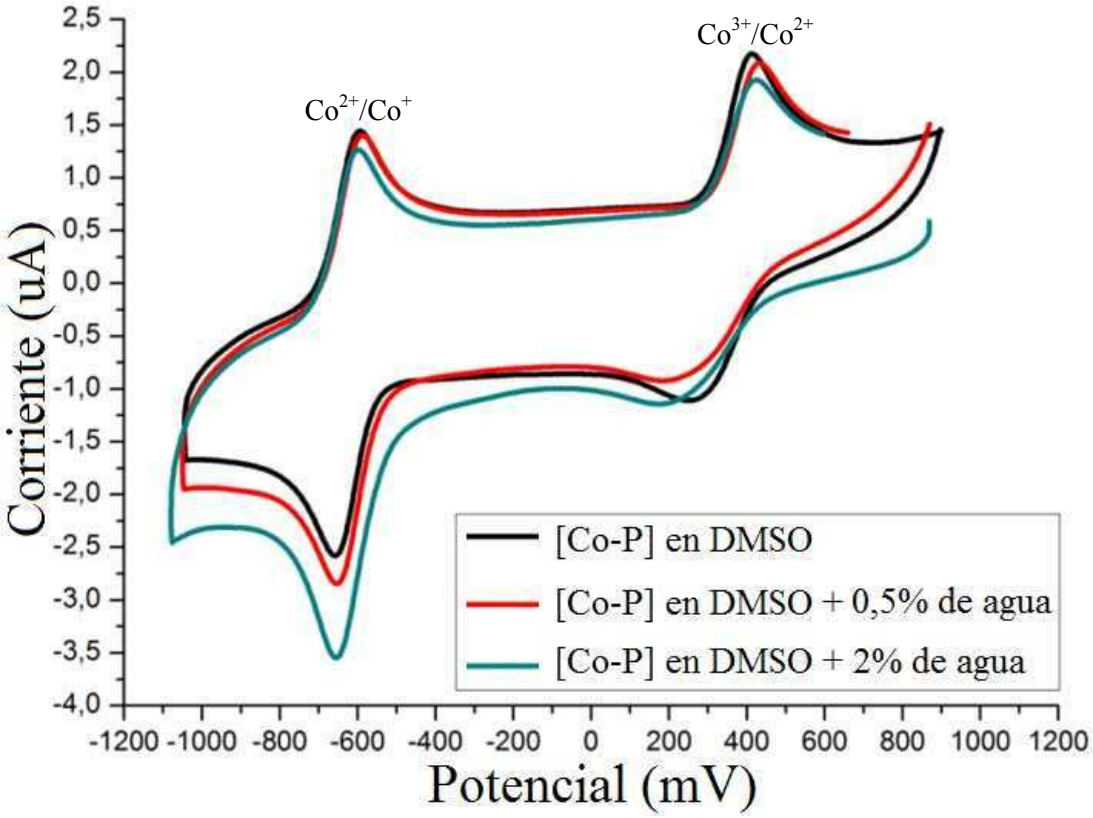



**Figura 23**. Voltametría cíclica en DMSO con distintas concentraciones de agua. Pseudo electrodo de referencia: Ptº (referencia ferroceno). Electrodo de trabajo: carbono vítreo, contraelectrodo: Ptº, electrolito soporte: $(Bu)_4NPF_6$0,1 M, velocidad de barrido 100 mV/s.

### 3.2.3. Estudio electroquímico del electrodo modificado Auº-[Co-P] en medio acuoso (diferentes valores de pH).

En este estudio las mediciones se realizaron con el electrodo modificado de oro (Figura 24), utilizando tres soluciones diferentes como se muestran en la Tabla 3: borato (pH = 9,4), nitrato de potasio (pH = 7) y formiato (pH = 3). Las mediciones a pH = 3 se obtuvieron mediante el uso de solución acuosa de buffer formiato tanto en presencia como en ausencia (blanco) de [Co-P]. Los resultados obtenidos a pH = 3 se muestran en la Figura 25A, y para pH = 9 en la Figura 25B.

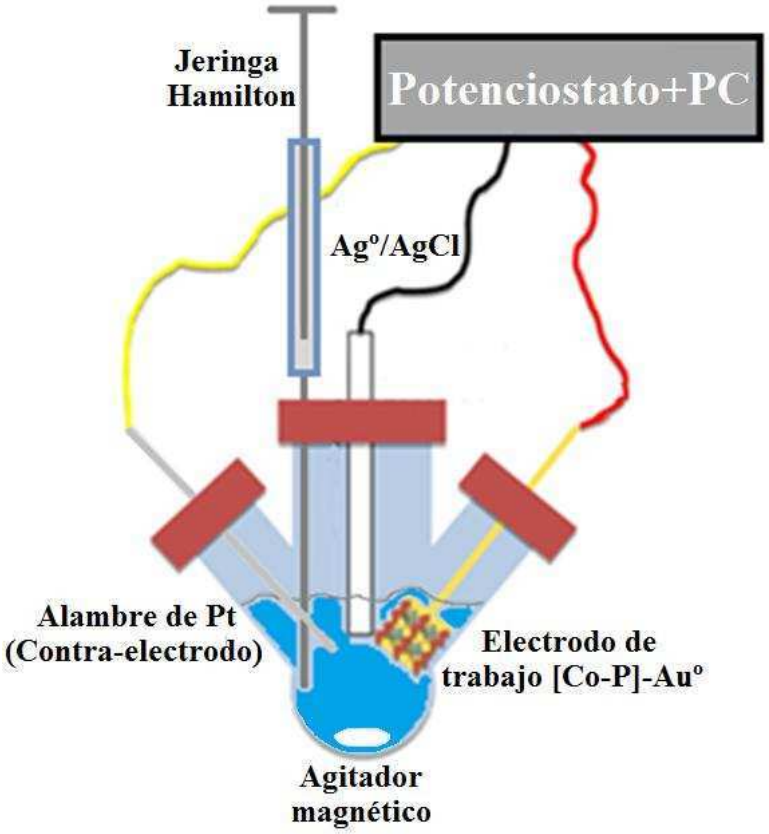



**Figura 24**. Setup experimental para el estudio electroquímico en medio acuoso usando el electrodo modificado [Co-P]-Auº.

Como se puede observar en la Figura 25A, la onda catalítica se mueve a valores de potenciales menos negativos en presencia de [Co-P], a partir de -700mV en el blanco hasta -580mV, lo que demuestra la actividad de nuestro catalizador en medios acuosos. Los resultados en las soluciones buffer se ajustan a los observados antes por Spiro et. al [37], pero con los electrodos modificados unidos covalentemente fue posible medir una ventana de potencial más grande (casi el doble). En la Figura 25B se muestra la

diferencia entre los extremos de valores de pH, y es fácil notar que al tener menos $H^+$ en el medio, la onda catalítica se corre a potenciales más negativos (-850 mV).

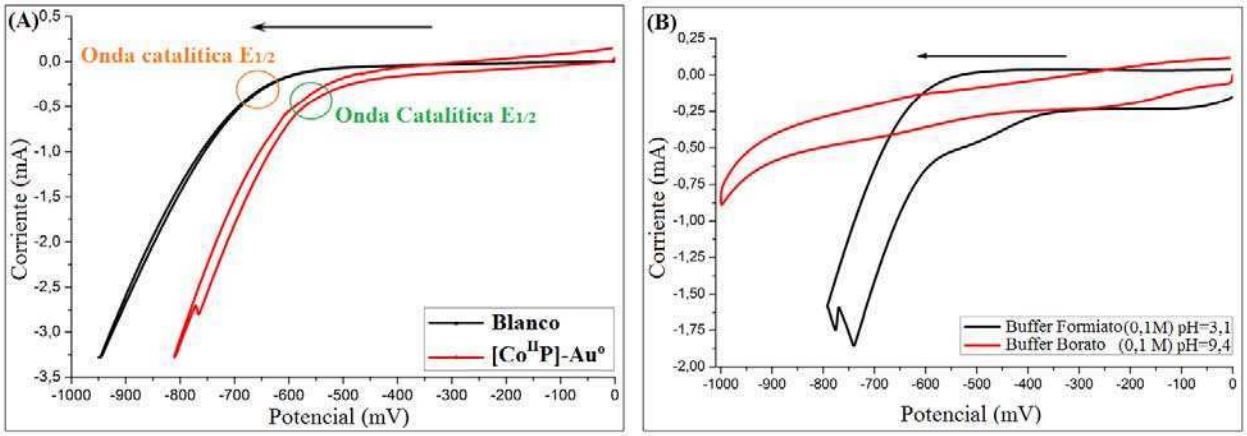



**Figura 25**. **(A)** Voltametría cíclica a pH = 3 (buffer formiato) para el electrodo de oro modificado y sin modificar. **(B)** Voltametría cíclica a pH = 3 (buffer formiato) y a pH = 9,4 (buffer borato). Para los experimentos las condiciones fueron: electrodo de referencia: Ag°/AgCl; electrodo de trabajo: [Co-P]-Au° (electrodo modificado) y electrodo Auº (electrodo sin modificar); contraelectrodo: Ptº; electrolito soporte: 0,1 M en $KNO_3$; velocidad de barrido 100 mV/s.

**Tabla 3.** Valores de potenciales redox obtenidos de voltametrías cíclicas con electrodos de oro y plata modificados con [Co-P] a distintos pH´s vs. SCE.

| **Solvente (Buffer)**[a] | **Oro** | | **Plata** | |
|---|---|---|---|---|
| | **$E_{1/2}$ o $E_{irr}$ (i) $Co^{II}/Co^{I}$** | **Onda Catalítica** | **$E_{irr}$ (i) $Co^{II}/Co^{I}$** | **Onda Catalítica** |
| *Borato pH = 9,4* | -650 mV (-0,45 mA) | - 850 mV | -777 mV (-1,03 mA) | ≈ -784 mV |
| *Nitrato pH = 7* | -790 mV (-0,35 mA) | -800 mV | -500 mV (-1,15 mA) | ≈ -808 mV |
| *Formiato pH = 3* | -700 mV(-0,5 mA) | -580 mV | -800 mV (-57,80 µA) | ≈ -823 mV |

[a] Concentración de todos los buffers: c.a. 0,1 M.
[b] Electrodo de referencia: Agº/AgCl.

Utilizando la ecuación de Nernst [11] (ecuación 10), se obtuvieron los valores de potenciales para las distintas cuplas:

$$E=E_{1/2}-\frac{0,0592}{n^{o}e^{-}}\log\frac{[H_2D]}{[A]}-0,0592\times pH \qquad \text{(Ec. 10)}$$

Donde "**E**" es el potencial de reducción Nernst de la cupla $Co^{II}/Co^{I}$, $\mathbf{E_{1/2}}$ es el potencial de reducción medio o el estándar, **[$H_2$D]** es la concentración del donor de electrones, y **[A]** del receptor de electrones. Utilizando el valor reportado para la cupla $Co^{II}/Co^{I}$ por Suárez et. al, [52], $E_{1/2}$ = -850mV vs. SCE, se obtuvieron los valores de "*E*" para el sistema de buffers donde se utilizó el electrodo modificado de [Co-P]-Auº, donde, $E(Co^{II}/Co^{I})$ = - 1442 mV a pH = 10, -1264 mV a pH = 7 y -1028 mV a pH = 3 . Estos valores son mucho más negativos que los mostrados en la Tabla 3.

Por otro lado el cambio en $E(Co^{II}/Co^{I})$ ~ 400 mV de pH=10 a pH=3 descrito por la ecuación de Nernst, no se observa experimentalmente para [Co-P]-Auº y [Co-P]-Agº, probablemente debido a los efectos iónicos atribuidos a los diferentes buffers. En el caso del electrodo de oro se observa un cambio de +270 mV para la onda catalítica con la disminución del pH. Para el electrodo de plata modificado se invierte este efecto (pero es más pequeño, de unos -37 mV).

Con estos resultados, el mecanismo que se propone para la reducción catalítica de agua para este sistema se muestra en la Figura 26. El mismo implica la formación de un hidruro de cobalto (que puede ser postulado como $Co^{II}$-H o $Co^{III}$-$H^{-}$), por reacción de un protón con la porfirina reducida a $Co^{I}$.

El hidruro de cobalto [$Co^{III}$-$H^{-}$] puede ser atacado por un protón para producir [$Co^{III}$P] y $H_2$. Esta es probablemente la vía principal, ya que la reacción de una especie de $Co^{II}$-H con otra de $Co^{II}$-H es poco probable, teniendo en cuenta que las porfirinas están inmovilizadas en la superficie. Tanto [$Co^{III}$P] como [$Co^{II}$P] se reducirán de nuevo a [$Co^{I}$P] en las condiciones experimentales.

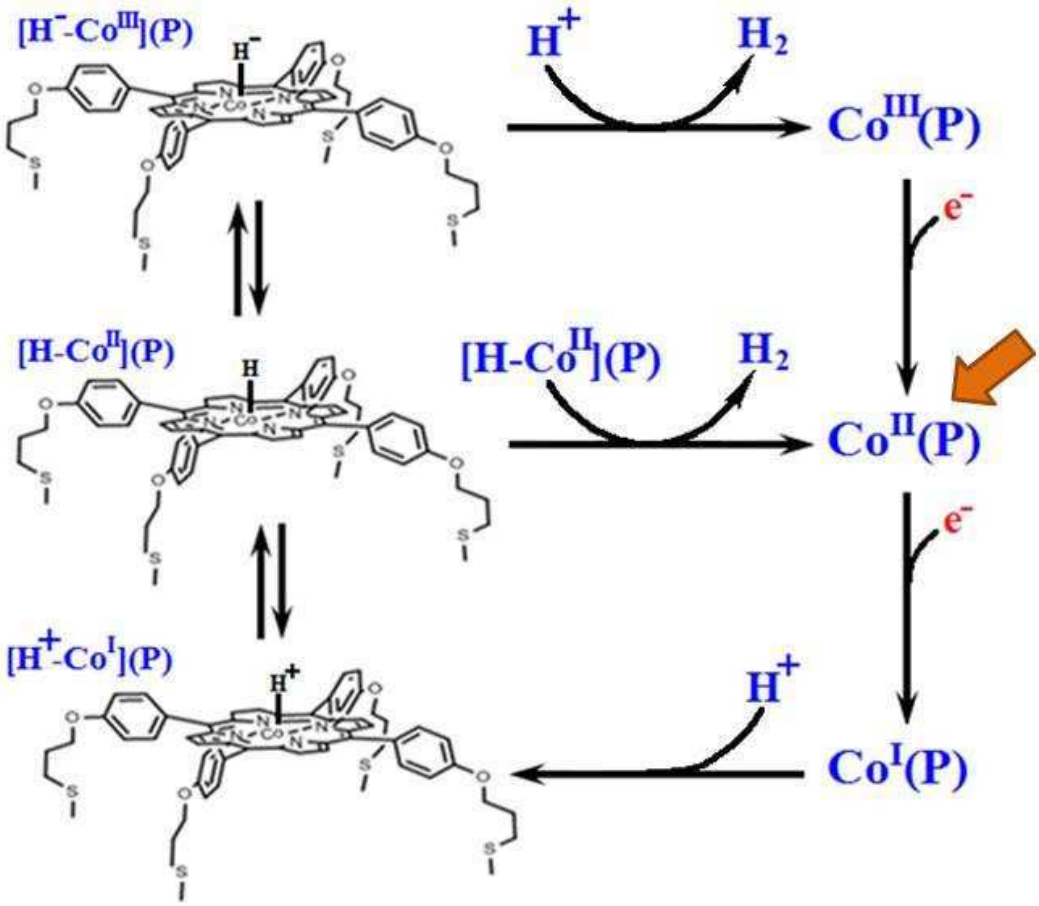



**Figura 26**. Mecanismo propuesto para producción catalítica de $H_2$ a partir de agua utilizando el electrodo modificado de [Co-P]-Auº.

### 3.2.4. Estudio electrocatalítico del [Co-P]-Auº (Cálculos de Tafel)

La medición de un sobrepotencial anódico y catódico indica una barrera de activación intrínseca debido a la interfase electrodo-solución (sobrepotencial de activación), y las limitaciones en el transporte de masa del reactivo o producto hacia o desde el electrodo. El sobrepotencial de activación está relacionado con la diferencia de potencial por encima del valor del equilibrio requerido para producir una corriente que, a su vez, depende de la energía de activación del evento redox. El sobrepotencial de activación es una propiedad intrínseca de los catalizadores utilizados en un ánodo y/o cátodo. [79-80] Este sobrepotencial está relacionado logarítmicamente con la densidad de corriente ($j$).

La proporción logarítmica de la densidad de corriente (log $j$) y el sobrepotencial se utilizaron para evaluar el rendimiento del catalizador mediante el trazado de las

densidades de corriente en estado estacionario bajo una variedad de valores de sobrepotencial. A este tipo de evaluación se le llama curvas de Tafel. [85] La densidad de corriente se puede evaluar para un catalizador mediante el uso de un electrodo lo suficientemente grande. Por esta razón, es una práctica común para normalizar las densidades de corriente, donde se divide la corriente por el área de superficie geométrica. Incluso con esta estandarización, el rendimiento de un electrodo dependerá en gran medida de la naturaleza tridimensional del sustrato y catalizador usado (rugosidad de la superficie, por ejemplo). La utilización de soportes para los catalizadores es un método común para mejorar el rendimiento catalítico. Si bien este problema complica comparaciones precisas de la eficiencia catalítica, la densidad de corriente obtenida en la superficie geométrica proporciona datos pertinentes en relación con el rendimiento de los electrodos. [34]

Para una reacción en un electrodo cualquiera, el equilibrio se caracteriza por la ecuación de Nernst, que relaciona el potencial del electrodo con la concentración de los reactivos. En el caso de la corriente del electrodo, a menudo se limita en su totalidad o en parte por la velocidad a la que se intercambian electrones en la superficie del electrodo. En tales sistemas (sistemas heterogéneos), la corriente ***(i)*** a menudo se relaciona de una manera exponencial al sobrepotencial, η, de ahí el uso de la ecuación de Tafel (Ec. 11):

$$\eta = a + b \log i \qquad \text{(Ec. 11)}$$

A fin de obtener las corrientes anódicas y catódicas que se producen por una reducción y oxidación de la [Co-P], la reducción [Co-P] es reversible. La reacción se muestra en la ecuación 12, y se aplicaron potenciales de reducción para las ventanas de oxidación y reducción (+700 mV a +1300 mV y -1000 mV a -600 mV) respectivamente:

$$[\mathrm{Co(II)\text{-}P}] \xrightarrow{f} [\mathrm{Co(I)\text{-}P}] \qquad \text{(Ec. 12)}$$

La velocidad, $V_f$, (velocidad de la reacción directa) debe ser proporcional a la concentración en la superficie del electrodo que está recubierto con [Co-P]. La

concentración ($C_o$) es dependiente de la distancia, $x$, desde la superficie y del tiempo, $t$, y se expresa como $C_o(x, t)$. Por lo tanto, la concentración superficial es $C_o(0, t)$, (ecuación 13) [85]:

$$V_f = K_f C_o(0,t) = \frac{i_c}{nFA} \qquad \text{(Ec. 13)}$$

Dado que la reacción directa es una reducción, hay una corriente catódica, $i_c$, proporcional a $V_f$ (velocidad final) y $V_b$ (velocidad inicial). Del mismo modo, tenemos para la reacción inversa (ecuación 14):

$$V_b = K_b C_R(0,t) = \frac{i_a}{nFA} \qquad \text{(Ec. 14)}$$

Donde $i_a$ es la componente anódica y $C_R$ es la concentración final. La velocidad de reacción neta está dada por la ecuación 15:

$$V_{net} = V_f - V_b = k_f C_o(0,t) - K_b C_R(0,t) = \frac{i}{nFA} \qquad \text{(Ec. 15)}$$

Usando la ecuación 14 y los datos obtenidos de experimentos amperométricos, podemos calcular la velocidad de reacción, catódica y anódica. Para la reacción de oxidación la velocidad obtenida es (9,28 ± 0,56) x$10^{11}$ mol.$s^{-1}$.$cm^{-2}$; para la reducción la velocidad es de (2,99 ± 0,72) x$10^{10}$ mol.$s^{-1}$.$cm^{-2}$; y el valor neto de velocidad es (8,98 ± 0,64) x$10^{11}$ mol.$s^{-1}$.$cm^{-2}$.

En comparación con otros catalizadores mostrados en la Figura 28 (utilizando los gráficos de Tafel, Figura 27), [Co-P] tiene una actividad catalítica interesante, porque si bien los valores de sobrepotencial son relativamente grandes se observan altas corrientes. Hemos calculado el valor de $j_0$ (densidad de corriente normalizada) de acuerdo con el método descrito por Nocera et al. [83]. El registro de valor ($j$) se obtiene usando la ecuación de Tafel, en el que la corriente (log $i$) se sustituye por la densidad de corriente (log ($j$)), (ecuación 16):

$$\eta = a + b \log (j) \qquad \text{(Ec. 16)}$$

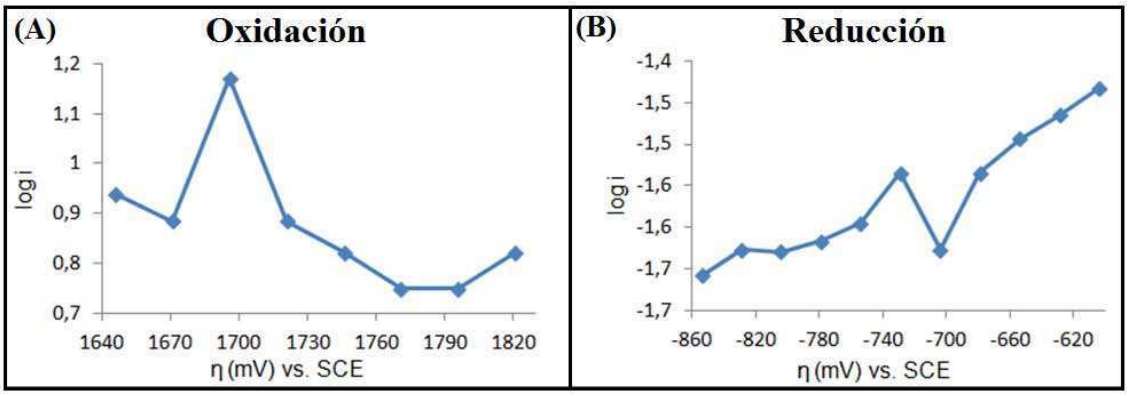



**Figura 27.** Gráficos Tafel obtenidos con la ecuación 10, **(A)** Evaluación de sobretensiones para la oxidación de [$Co^{II}$-P], **(B)** una evaluación de las sobrepotenciales de reducción de [$Co^{III}$-P].

Para el electrodo de oro [Co-P] modificado el valor obtenido para la oxidación es: $j_0$=1,26 A/cm$^2$ y para la reducción: $j_0$ = -1,82 A/cm$^2$. Se puede obtener los parámetros "a" y "b" para la oxidación y la reducción para η = 0: $a_{oxd}$ = 3,21 A/cm$^2$; $a_{red}$ = -0,952 A/cm$^2$ y $b_{oxd}$ = -0,13 A/cm$^2$V; $b_{red}$ = 0,092 A/cm$^2$V (ver la ecuación 10). La porfirina [Co-P] anclada sobre la superficie de oro ([Co-P]-Auº]) da un valor de log ($j$) = -1,6 y η = 700 mV, y es estable en disolventes orgánicos en presencia de agua y en medios acuosos, tales como buffers a diferentes valores de pH.

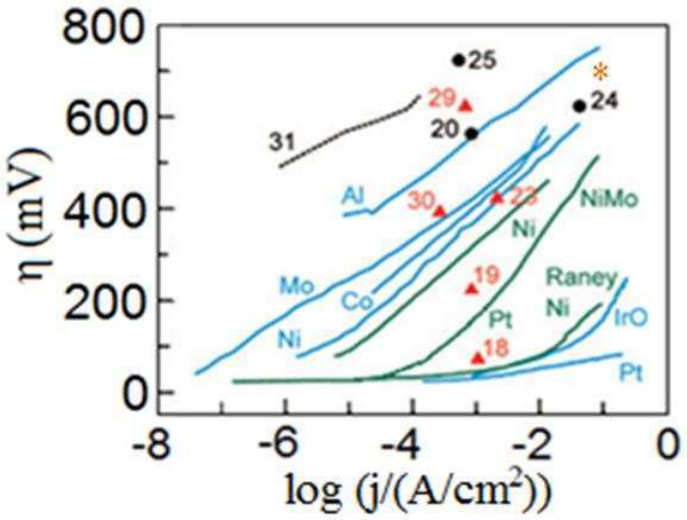



**Figura 28.** Datos seleccionados que muestran la actividad de los catalizadores para HER (Hydrogen Evolution Reaction, por sus siglas en inglés), tomado de Nocera, et. al [83]. Los datos de polarización para sólidos extendidos disueltos en un medio alcalino son las líneas verdes y para las condiciones ácidas son las líneas continuas azules. Compuestos moleculares evaluados en acetonitrilo (triángulos rojos) y agua (círculos negros). El asterisco naranja es [$Co^{II}$-P]-Auº en buffer formiato (pH = 3). **24:** Porfirina mixta de Co-Pt adsorbida sobre carbono vítreo en $HClO_4$ 1 M [84]. **25:** Ftalocianinas de cobalto electropolimerizadas sobre carbono vítreo en buffer de fosfato, pH = 2,4 [85]; los demás son otros catalizadores, los cuales no están relacionados con porfirinas y/o macrociclos, que se describen en el trabajo de Nocera [83].

En disolventes no acuosos se complica la evaluación comparativa con otros catalizadores moleculares debido a la dificultad en la medición de la actividad de protones. Sin embargo, informes recientes detallan un tratamiento adecuado en la termodinámica de la reducción de protones en disolventes no acuosos [83]. En el caso de [Co-P]-Auº, podemos comparar el valor de la actividad con estudios previos que se describen en la referencia [83]. El compuesto **24** en la Figura 28, un catalizador mixto de porfirina $Co^{II}/Pt^{II}$ depositado sobre carbono vítreo, podría compararse con [Co-P]. El compuesto **24** cataliza la reducción de protones a un sobrepotencial de -600 mV y densidades de corriente de ~ 1,8 A/cm$^2$ [84] a pH extremadamente bajo (pH = 0), mientras que [$Co^{II}$-P]-Auº reduce el sobrepotencial de hidrógeno a -700 mV con una densidad de corriente de -1.6 A/cm$^2$ a pH=3.

### 3.2.5. Eficiencia de [Co-P]-Auº para formar hidrógeno a partir de agua (determinación de los parámetros catalíticos TON y TOF)

La cuantificación de gas se realizó usando la bureta de gases descrita en el capítulo 2; y se diseñó el "setup" para esta medición de $H_2$ como se muestra en la Figura 29.

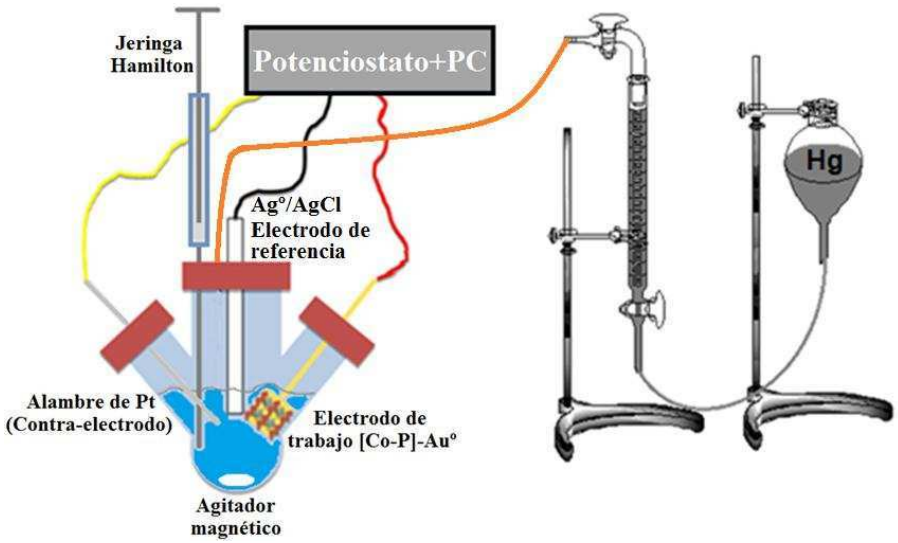



**Figura 29**. Setup para la cuantificación de $H_2$ por vía electroquímica.

Se muestran en la Figura 30 (A y B) los gráficos de la amperometrías correspondientes para la obtención de los parámetros catalíticos. El volumen obtenido de gas $H_2$ en los experimentos mostrados en la Figura 30B es 2,03 ± 0,10 mL (mediciones de 3 experimentos independientes). El mismo electrodo se utilizó en todos

los experimentos, lo que demuestra su durabilidad y robustez, además de la alta actividad incluso después de un total de uso de 200 minutos aproximadamente de electrólisis.

Se realizó un blanco (electrodo de oro sin [Co-P]) con los mismos parámetros. Todos los experimentos se realizaron por triplicado. Al medir el pH de la solución antes y después de las amperometrías se produce un cambio de pH en la solución, que va de 2,92 a 3,49. Esto indica que los protones se consumen para producir $H_2$. Con los datos obtenidos, podemos calcular el número de moles de $H_2$ producido, por tres métodos diferentes:

1. Utilizando el volumen de gas medido en la bureta de gases (ley de gases ideales, ecuación 17):

$$P.V = n.R.T \qquad \text{(Ec. 17)}$$

2. Calcular el número de moles de $H^+$ consumidos teniendo en cuenta el cambio de pH descrito anteriormente (ley de Henderson-Hasselbalch, ecuación 18):

$$pH = p_a + \log \frac{[\ ase]}{[\ cido]} \qquad \text{(Ec. 18)}$$

3. Calcular el número de moles de $H_2$ usando la ley de Faraday (ecuación 19):

$$m = \frac{i.t}{96500} \qquad \text{(Ec. 19)}$$

El área bajo la curva de corriente vs. tiempo de la Figura 30 (B) se obtiene por integración. La cantidad total de carga (Q) se obtiene restando el valor obtenido para el blanco (-0,037 ± 0,005 A.s, donde no se produce gas): -0,93 ± 0,02 A.s.

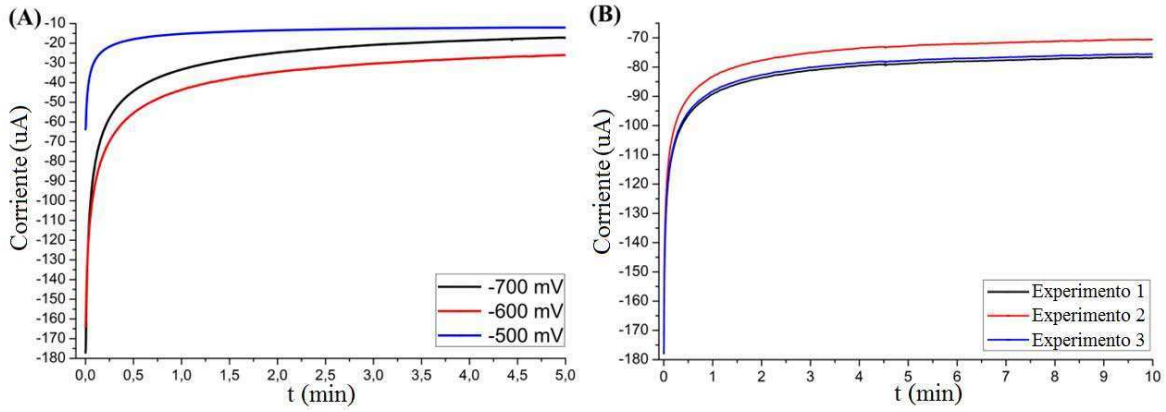



**Figura 30**. Experimentos amperométricos que se llevaron a cabo para determinar la cantidad de $H_2$ producido. **(A)** Comportamiento temporal vs. corriente a diferentes valores de sobrepotencial. **(B)** Tres experimentos amperométricos independientes llevados a cabo a -700mV (que es el valor de sobrepotencial determinado para la producción de $H_2$). Buffer formiato a 0,1M (pH 3). Tiempo de electrolisis total 60 min.

Los valores obtenidos en cada caso son:

- A partir de la ley de los gases ideales: moles de $H_2$ = (8,18 ± 0,26) x $10^{-5}$ mol.

- Al tener en cuenta el cambio de pH: moles de $H_2$ = (8,52 ± 0,89) x $10^{-5}$ mol.

- Mediante el uso de la ley de Faraday: moles de $H_2$ = (9,23 ± 0,96) x $10^{-5}$ mol.

Como se observa, los valores obtenidos son muy próximos entre sí, así que podemos obtener un promedio el cual es de (8,89 ± 0,96)×$10^{-5}$ mol. Con este valor se pueden calcular TON (TurnOver Number) y TOF (TurnOver Frequency), con las siguientes ecuaciones (ecuaciones 20 y 21 respectivamente):

$$\text{TON} = \frac{\text{moles de producto formado } (H_2)}{\text{moles de catalizador } [\text{Co - P}]} \qquad \text{(Ec. 20)}$$

$$\text{TOF} = \frac{\text{moles de producto formado } (H_2)}{(\text{moles de catalizador } [\text{Co - P}]) \cdot \text{tiempo}} \qquad \text{(Ec. 21)}$$

Sabiendo que el revestimiento del electrodo ocupa el 20% de la superficie [52], y teniendo en cuenta la superficie del electrodo total (130 $mm^2$), el número de moles de catalizador sobre la superficie del electrodo es 9,59×$10^{-12}$ mol; teniendo este resultado los valores obtenidos para nuestro catalizador son: TON = (9,27 ± 0,93)×$10^6$; y TOF = (3,86 ± 0,39)×$10^3 s^{-1}$. Los valores de TON y TOF son muy altos, lo que demuestra la gran eficiencia y robustez del electrodo.

En la Figura 31A, se observa la formación de gas (burbujas) alrededor del electrodo. Al final de las mediciones el electrodo se deteriora sólo parcialmente (se puede notar una coloración más oscura de la superficie en la Figura 31B.

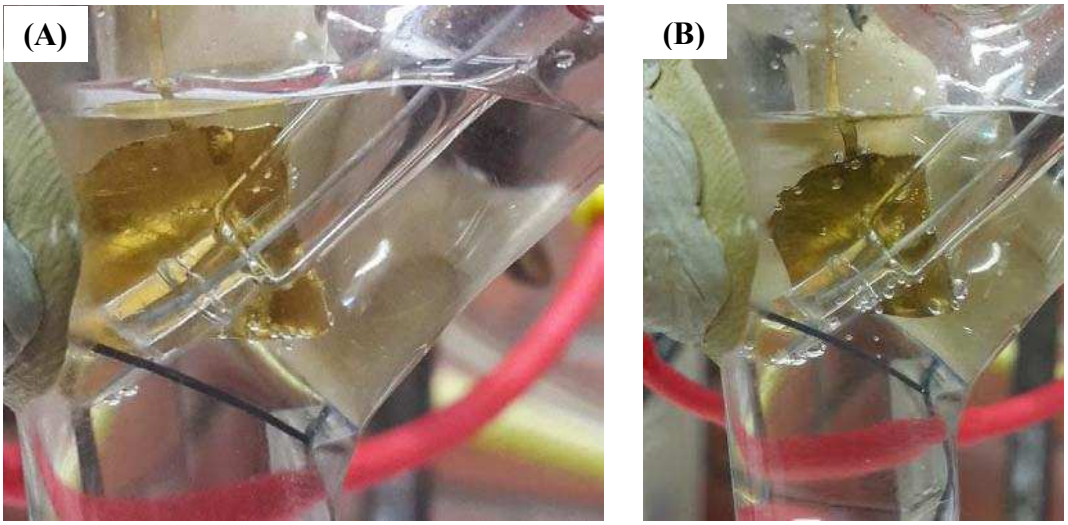



**Figura 31**. Imagen de la celda electroquímica con buffer formiato (pH = 3), **(A)** a los 30 min después de comenzar el experimento y **(B)** al final de todos los experimentos (aproximadamente 200 min).

## 3.4. Conclusiones

Se utilizó un derivado de la porfirina TPP (tetrafenilporfirina) con Co como metal central, la cual se unió covalentemente, a través de enlaces azufre-metal, como una monocapa en superficies de oro y de plata. Estas superficies fueron utilizadas como electrodos. En el caso de la plata, la monocapa se desancla fácilmente, pero el electrodo de oro modificado es un material muy robusto. La reducción de agua para producir hidrógeno es catalizada por esta superficie con altas corrientes y a un sobrepotencial razonable, a valores no muy bajos de pH.

La formación de oxígeno a partir de agua también es catalizada por este electrodo modificado, lo que indica que la disociación del agua podría lograrse de una manera controlada y flexible mediante el uso de estos electrodos de oro modificados como ánodos y cátodos. En comparación con los resultados obtenidos con las porfirinas de Co disueltas en solución por Spiro y colaboradores [37], en nuestro caso una monocapa permite el uso de sólo una pequeña cantidad de catalizador, ya que es necesario sólo un pequeño volumen de solución diluida de porfirina para modificar un

gran número de electrodos. Por otra parte, dado que el catalizador se une covalentemente a una superficie, el electrodo modificado es un material robusto que puede ser almacenado y reutilizado varias veces.

# Capítulo 4

## 4. Estudio fotocatalítico con metalocorroles y metaloporfirinas

### 4.1. Prefacio

El hidrógeno producido a partir de agua representa una fuente ideal de energía debido a que es un combustible limpio, que al utilizarse genera nuevamente agua, y el agua es un recurso renovable, como se dijo anteriormente.

Los corrolatos y porfirinatos metálicos son una buena opción como catalizadores para la formación de $H_2$ a partir de agua. Los porfirinatos [86, 87, 88] y corrolatos de cobalto han demostrado ser capaces de catalizar la reducción de $H_2O$ a $H_2$. Los corrolatos estudiados hasta el momento poseen sustituyentes meso-fenilos con grupos atractores de electrones, como fluor (-F) [89] o nitro ($-NO_2$) [89]. Los grupos dadores de electrones, como por ejemplo metoxi (MeO-), aumentan la densidad electrónica en el macrociclo y el metal coordinado, por lo que aumentan el potencial estándar de reducción del metal y el coeficiente de absorción. Debido a que la catálisis de reducción de agua requiere bajos estados de oxidación del complejo (para cobalto se sabe que el estado formal de reducción necesario para comenzar el ciclo catalítico es $Co^{I}$, [37, 90] los sustituyentes atractores de electrones ayudarían para llevar a cabo esta reacción sin necesidad de ir a sobrepotenciales muy negativos.

El estudio de los corroles puede remontarse a 1960 [91-93]; pero durante casi 30 años los estudios sobre la química de corroles se vieron obstaculizados por las síntesis poco eficientes y que requieren mucho tiempo. En 1999 Gross et al., sintetizaron con éxito el *tris*-pentafluorofenil corrol con rendimientos apreciables utilizando un método libre de solventes, que resultó ser un gran avance en los estudios de corroles [20]. Unos años después, casi al mismo tiempo Paolesse et al. [21] y Gryko [27] también informaron de la síntesis de corroles por la reacción de Rothemund y por condensación de aldehído con pirrol respectivamente.

En trabajos anteriores se han estudiado las propiedades luminiscentes, la absorción del estado excitado, y la eficiencia de la generación de productos utilizando corroles y metalocorroles. [94] Al tener la propiedad de estabilizar metales de altos estados de oxidación, permite usarlos como fotosensibilizadores para la producción de oxígeno. [94-95]

Las mejoras en las síntesis pronto hicieron que la investigación en el campo de los corroles se convirtiera en una rama emergente de la química de estos macrociclos.
Las capacidades de los corroles y metalocorroles han sido muy poco estudiadas a diferencia de sus *primos cercanos* las porfirinas. Por ejemplo estudios relacionados con la fotofísica y fotoquímica que se puede conseguir en bibliografía son muy pocos. Datos de *Scopus*, muestran que desde el año 2010 al año 2015 existe un promedio aproximado de 50 publicaciones por año, de corroles y metalocorroles en general, mientras que su uso en catálisis y electrocatálisis es de aproximadamente 5 por año en ese mismo periodo [96-98].

Los estudios relacionados con catálisis son en su gran mayoría electroquímicos, y no aprovechan la posibilidad de irradiar el metalocorrol para así reducirlo más fácilmente cuando se encuentra en un estado excitado, aprovechando las características que hemos descrito hasta ahora. Lo que se mostrará en los siguientes capítulos, es aprovechar la estructura y propiedades de los metalocorroles para usarlos en fotocatálisis y electrofotocatálisis.

## 4.2. Resultados y discusión

### 4.2.1. Síntesis de metalocorroles y metaloporfirinas

#### 4.2.1.1. Síntesis de los corroles

Se sintetizaron 4 corroles distintos (*bases libres*); Trifenilcorrol (TFC); Tris-(*p*-metoxyfenil)Corrol, (MeO-Cor); Tris (*p*-$NO_2$-fenil)Corrol, ($NO_2$-Cor) y el Tris (2,6-dicloro-fenil)Corrol, (Dicloro-Cor); los cuales se muestran en la Figura 32.

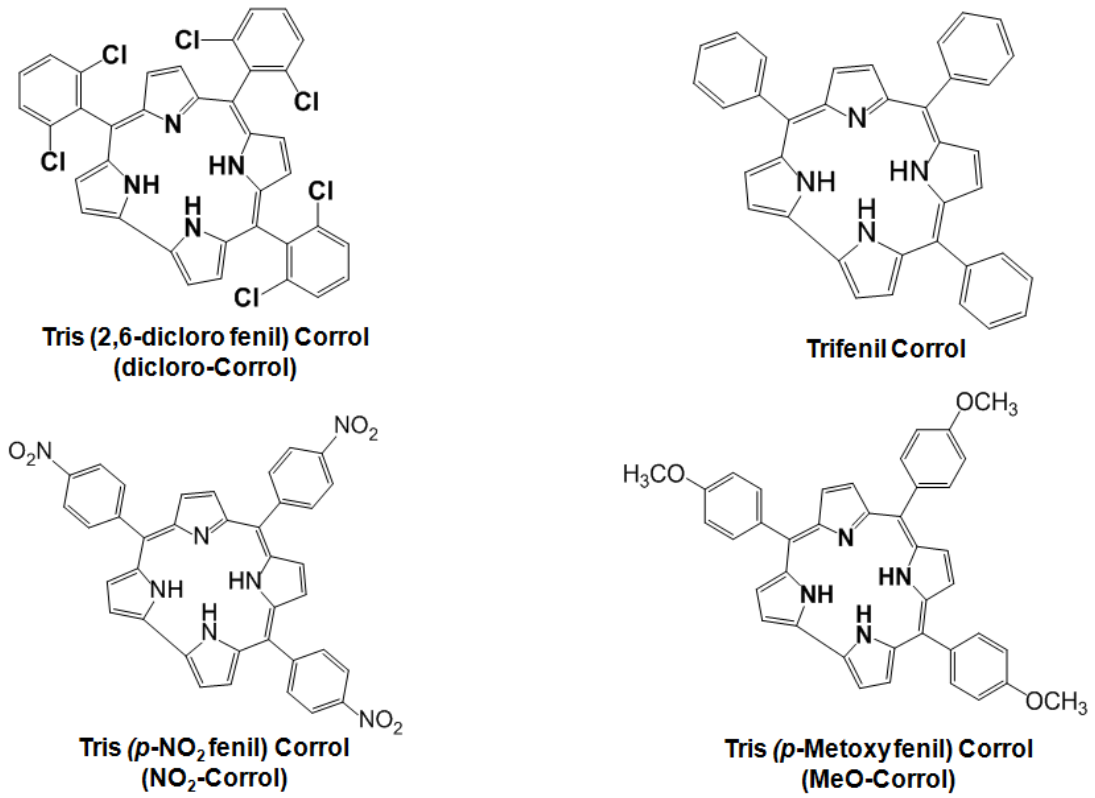



**Figura 32.** Corroles sintetizados

Tres de los corroles se sintetizaron por el método de Gryko [27], el cual se describió en el capítulo 1. Los corroles sintetizados por este método fueron, el MeO-Cor, trifenil-Cor y el dicloro-Cor. Este método consta de una condensación a partir de un aldehído con pirrol en medio ácido con una mezcla de metanol-agua como solvente, que forman el tetrapirrol. En el segundo paso de la reacción se forma el corrol, utilizando un agente oxidante en reflujo con cloroformo, como se puede apreciar en la Figura 33.

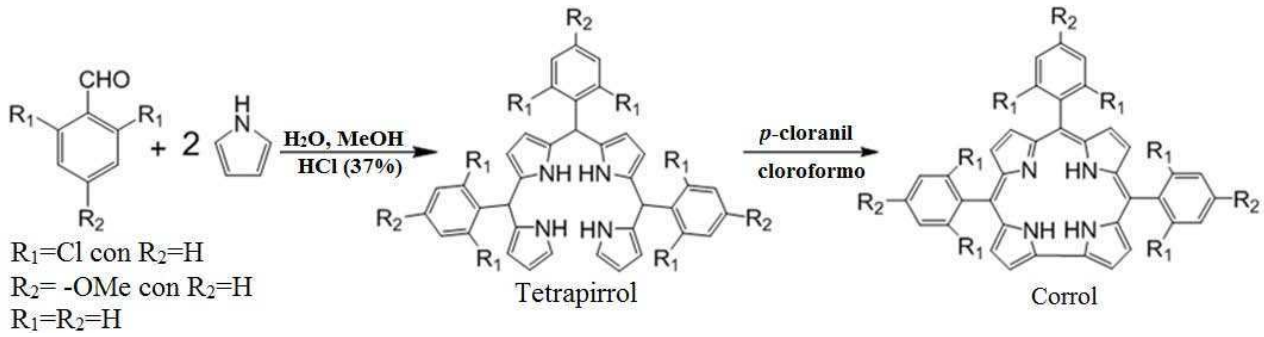



**Figura 33.** Síntesis de corroles a partir de la metodología de Gryko [27].

Gryko reportaba para esta síntesis rendimientos entre 7~15%; esto debido a que los corroles es muy inestables cuando no tienen metal, además al ser purificados por columna de sílica se degradaban. Esto se observó al tomar un RMN $^{1}H$ al MeO-Cor recién sintetizado y purificado, y luego de dejarlo una semana a la luz y al aire se tomó otro RMN $^{1}H$ y se observa la caída en intensidad de las señales del compuesto mostradas en la Figura 34A y 34B. Realizando una búsqueda bibliográfica se encontró que Lechosław Latos-Grażyński y colaboradores [96], mencionan que el rompimiento del enlace pirrol-pirrol se da por el oxígeno del aire y que era acelerado por la luz.

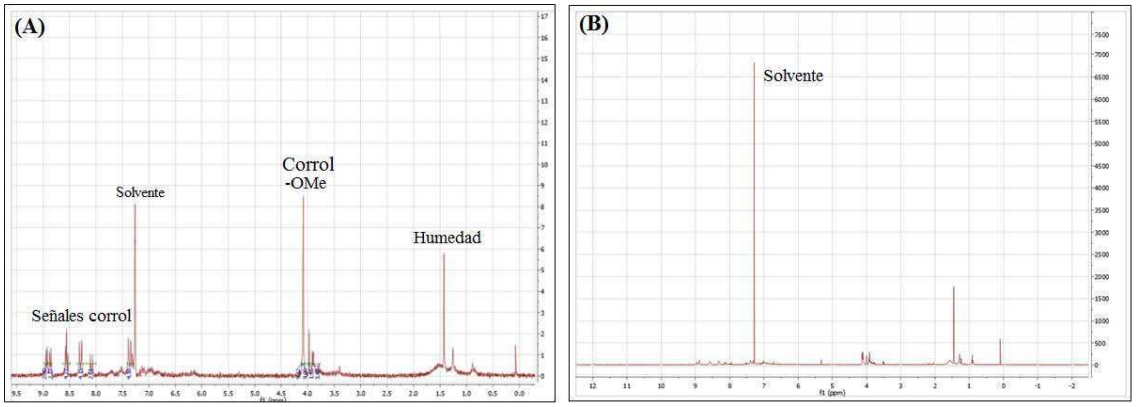



**Figura 34. (A)** RMN $^{1}H$ del MeO-Cor recién sintetizado y purificado. **(B)** RMN $^{1}H$ del MeO-Cor después de una semana. Solvente: $CD_3Cl$.

Para evitar esto y aumentar los rendimientos se trabajó con sílica de tamaño de poro más grande (sílica flash), protegiendo la columna de la luz, y al terminar la síntesis los corroles se almacenaban en atmósfera inerte y protegidos de la luz. Esto permitió aumentar los rendimientos, hasta llegar al 65% en el mejor de los casos y 40% en el peor de los casos.

Para la síntesis del $NO_2$-Cor, se utilizó el método de Paolesse [21], el cual consta de una condensación de un solo paso, donde el solvente (ácido acético glacial) funge como catalizador de la reacción, se lleva a cabo un reflujo y se monitorea la reacción por UV-Vis. La reacción tiene una duración de 3 horas y luego se purifica realizando una extracción acido-base con una solución saturada de bicarbonato de sodio y cloroformo. Después de separar la fase orgánica, esta se pasa por una columna de sílica gel “flash”, con diclorometano como eluyente como se observa en la Figura 35. Se utilizó dicha vía sintética, ya que reportan un 22% de rendimiento, el cual fue mejorado

tomando las mismas previsiones que las tomadas en el caso de la vía de Gryko; aumentando así a 50% el rendimiento en la obtención de nuestro ligando.

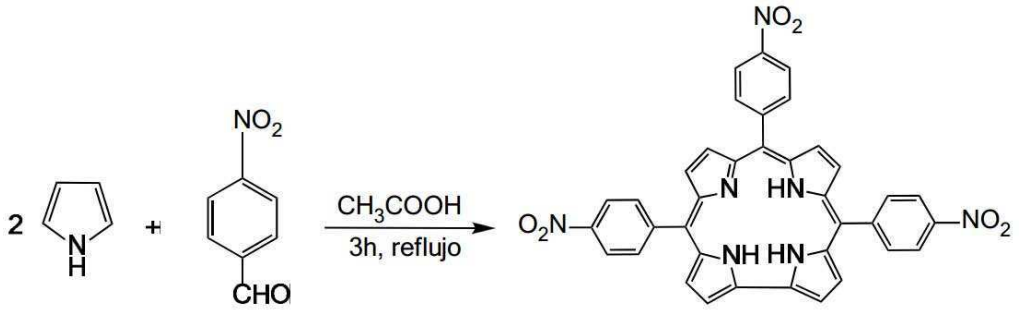



**Figura 35.** Síntesis del $NO_2$-Cor a partir de la metodología de Paolesse. [21]

A continuación mostramos una pequeña tabla con los distintos eluyentes y mezclas de eluyentes para cada una de las purificaciones de cada corrol, ya que las mezclas reportadas no separaban bien las impurezas de nuestros ligandos, por ello se vio la necesidad de cambiar dichos eluyentes para la mejora en el rendimiento y en la calidad de pureza de los distintos ligandos. Todas las purificaciones se seguían por UV-Vis y placas de TLC hasta obtener el ligando con una pureza de al menos 90-95% según RMN $^1$H.

**Tabla 4.** Eluyente y mezclas de eluyentes utilizados para la purificación por columna de sílca gel para los distintos ligandos libres (corroles base libre).

| Corrol | Eluyente |
|---|---|
| Trifenil-Cor | $CHCl_3$ |
| Dicloro-Cor | $CH_2Cl_2$/n-Hex = 1:2 |
| $NO_2$-Cor | $CH_2Cl_2$ |
| MeO-Cor | $CH_2Cl_2$/n-Hex/MeOH = 5:1:0,01 |

Una vez lograda la mejora en la síntesis de nuestros ligandos y su caracterización, basándonos en los datos reportados y los obtenidos, se construyeron tablas donde se muestran los valores de las bandas de Soret y bandas Q (Tabla 5) así como también las asignaciones más importantes en RMN $^1$H (Tabla 6). Los UV-Vis se realizaron en $CH_2Cl_2$ seco, como se describió en el capítulo 2, y los RMN $^1$H para los corroles base libre se realizaron en $CD_3Cl$.

**Tabla 5.** Longitudes de onda ($\lambda_{nm}$) y coeficientes de extinción molar ($\varepsilon$), para los corroles (base libre) sintetizados.

| Corroles base libre ($\varepsilon$x$10^{-3}$) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Banda** | **Soret** | **$Q_1$** | **$Q_2$** | **$Q_3$** | **$Q_4$** |
| **Trifenil** | 416 (110,0) | 575 (16,0) | 615 (12,5) | 647 (10,5) | ----- |
| **2,6-Dicloro** | 409 (105,2) | 423 (95,0) | 566 (18,2) | 605 (12,6) | 632 (10,0) |
| **Nitro** | 425 (65,5) | 516 (14,0) | 594 (12,6) | ----- | ----- |
| ***p*-Metoxi** | 421 (135,8) | 517 (10,0) | 557 (21,1) | 591 (16,7) | 651 (12,5) |

**Tabla 6.** Desplazamientos ($\delta$) en ppm de los corroles (base libre) sintetizados.

| Banda | $\delta$ (ppm) |
|---|---|
| **Trifenil** | -2,91 (s, 3H); 7,72-7,82 (m, 9H); 8,16 (d, 2H); 8,39 (d, 4H); 8,53; 8,58; 8,86; 8,93 (d, cada uno 2H). |
| **2,6-Dicloro** | -1,45 (s, 3H); 7,26 (d, 2H); 7,64; 7,68; 7,74 (d, cada uno de 2H); 7,78 (m, 3H); 8,33 (d, 2H); 8,52 (d, 2H); 8,94 (d, 2H). |
| ***p*-Nitro** | -2,82 (s, 3H); 8,40 (t, 2H); 8,54 (d, 4H); 8,58 (d, 2H); 8,66 (m, 2H); 8,71 (d, 4H); 8,83 (s, 2H); 8,90 (d, 2H); 9,11 (d, 2H). |
| ***p*-Metoxi** | -2,74 (s, 3H); 4,18 (s, 9H); 7,55 (d, 2H); 7,65 (d, 4H); 8,09 (d, 2H); 8,28 (d, 4H); 8,58; 8,62; 8,88; 8,98 (d, cada uno 2H). |

Luego de realizar estas caracterizaciones, las cuales demostraron que los ligandos se encontraban puros (>90%), se midieron las voltametrías cíclicas de los mismos (Tabla 7), para luego compararlos con sus respectivos pares metalados y así ver la aparición de las cuplas redox de los metales, lo cual mostraremos más adelante.

**Tabla 7.** Valores de potenciales redox obtenidos de voltamogramas cíclicos de los ligandos vs. SCE[a].

| Corrol | 1era reducción | 1era oxidación | 2da oxidación |
|---|---|---|---|
| *p*-$NO_2$-Corrol | -1,54 V | +0,61 V | +1,52 V |
| Trifenil-Corrol | -1,29 V | +0,91 V | +1,41 V |
| Dicloro-Corrol | -1,75 V | +0,43 V | +1,60 V |
| *p*-Metoxy-Corrol | -1,51 V | --------- | +1,90 V |

[a] Las voltametrías cíclicas se hicieron de 2000 a -2000 mV. La referencia se llevó a cabo en presencia de ferroceno (Fc) con 0,1 M $Bu_4NPF_6$ como electrolito soporte. La diferencia de potencial de reducción del Fc vs SCE es +320mV.

Como se puede observar las cuplas de los ligandos presentan potenciales redox muy altos, tanto en reducción como en oxidación, esto debido a que la oxidación o reducción ocurren sobre el sistema $\pi$ conjugado. Los potenciales negativos son cuplas reversibles de reducción de un electrón en el anillo. Para la oxidación los tres primeros

corroles presentan dos oxidaciones, la primera es una oxidación reversible cada una de un electrón y la segunda es irreversible; en el caso del MeO-Cor, la oxidación dada a +1,90 V es de dos electrones y es irreversible, este comportamiento fue reportado por Osuka y colaboradores [99]. En la Figura 36 se observa una voltametría cíclica típica de un corrol sin metalar. Obsérvese en la figura que alrededor del valor de la segunda oxidación mostrada en la Tabla 7 se ve una onda irreversible debido a la oxidación del anillo, lo cual es corroborado por Osuka y por este trabajo. Otra cosa importante de remarcar son las señales pequeñas entre -500 -1000 mV; algunos de los corroles, igualmente los metalocorroles, presentan estas ondas particulares, que Osuka describe como "ruidos de resonancia"; es importante remarcar que no en todos los corroles y metalocorroles aparecen este tipo de ondas, como veremos en otros voltagramas mas adelante.

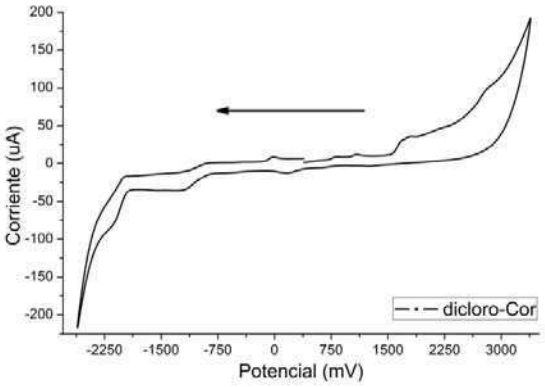



**Figura 36**. Voltamogramas de una solución de dicloro-Cor en $CH_2Cl_2$ (velocidad de barrido = 100 mV/s). Pseudo electrodo de referencia: platino (Referencia ferroceno); electrodo de trabajo: carbón vítreo; contraelectrodo: Pt; electrolito soporte: $(Bu)_4NPF_6$ 0,1 M. El potencial redox (mV) se informó vs. SCE.

#### 4.2.1.2. Síntesis de porfirinas

En este trabajo se llevó a cabo solo la síntesis de la tetrafenil-porfirina (TPP) usando el método descrito por Paolesse y colaboradores para los corroles [21], pero con la diferencia que se agregó un equivalente más de aldehído, para así formar la porfirina. La síntesis se muestra en la Figura 37; la purificación se llevó a cabo en columna de sílica gel "flash" con una mezcla de elución de $CH_2Cl_2$/Ciclohexano, 1:1. El rendimiento obtenido es del 92%. A diferencia de los corroles, las porfirinas son mucho más estables, es por ello el alto rendimiento además de que la formación de subproductos por este método es muy bajo.

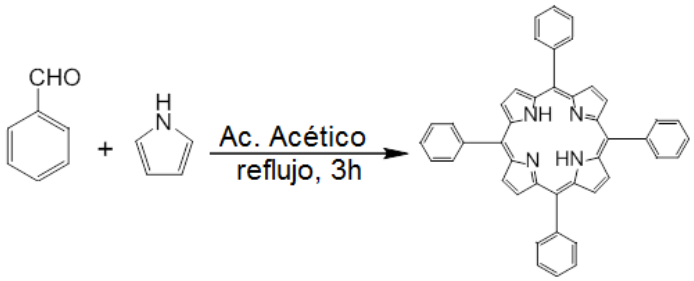



**Figura 37.** Síntesis de la tetrafenil porfirina (TPP) partir de la metodología de Paolesse [21].

A continuación damos los datos de las distintas caracterizaciones efectuadas:

- Sólido de color violeta; UV–vis en $CH_2Cl_2$, bandas ($\varepsilon \times 10^4$): Soret en 412 (90,0), 478 (8,1), 514 (42,2), 588 (12,9), 645 (10,7).
- $^1$H RMN en $CDCl_3$: -2,17 (s, 2H, NH), 7,74 (m, 12H, *p*- y *m*-fenil); 8,20 (d, 8H, *o*-fenil); 8,84 (s, 8H, pirrol).

#### 4.2.1.3. Síntesis de metalocorroles y metaloporfirinas

Para llevar a cabo la metalación, se usaron dos diferentes metales, hierro (Fe) y cobalto (Co) con los cuales se desarrollaron todos los estudios catalíticos que se describirán más adelante. Se detallará en esta sección cómo se realizó la reacción tanto para metalar los corroles como las porfirinas utilizadas. Para una más fácil comprensión dividiremos las distintas síntesis en 3 partes: corroles y porfirinas.

*a) Síntesis de metalocorroles*

- *Metalocorroles de cobalto*: para los corroles con cobalto como centro metálico, se utilizó la ruta sintética descripta por Guilard y colaboradores [97]. En la cual se parte de una sal de acetato de cobalto (II) y los corroles sintetizados anteriormente (base libre) en una relación de 3:1, respectivamente. Se realiza un reflujo en mezcla de cloroformo/metanol (7:3) durante aproximadamente 90 minutos; la reacción se sigue por UV-Vis hasta ver un cambio en la banda de Soret del corrol. El esquema de reacción se puede ver en la Figura 38. En todos los casos se purificaron los metalocorroles obtenidos por columna de alúmina básica y diclorometano como eluyente, para separar el corrol metalado del exceso de sal. Los complejos metalados presentan al Co en estado de oxidación +3, dado que el

metal se oxida por la presencia de aire. Son de color rojizo y presentan una banda de Soret intensa entre 400 y 450 nm, ver Tabla 8.

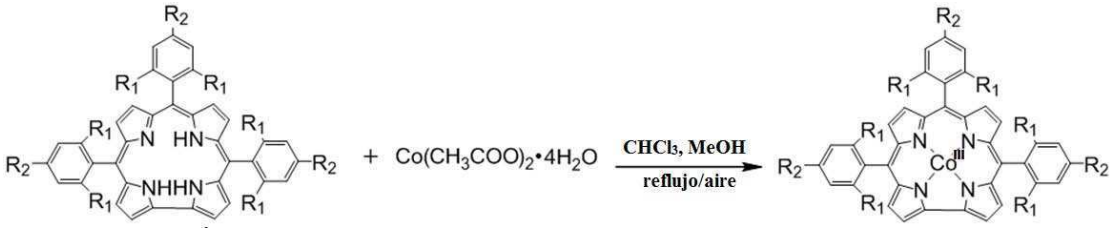



**Figura 38.** Síntesis para metalocorroles de cobalto según la vía sintética de Guilard [96]. Cuando es $R_1$ = -Cl la sustitución en $R_2$ = -H y cuando $R_1$ = -H, la sustitución en $R_2$ = MeO-; -$NO_2$ o –H.

- *Metalocorroles de hierro*: se utilizó la ruta descripta por Walker y colaboradores [94], en la cual se usa cloruro de hierro (II) y los corroles sintetizados anteriormente (base libre) en relación 5:1, en reflujo con DMF (dimetilformamida), en atmósfera inerte; la reacción tiene una duración de 45min y se sigue por UV-Vis hasta observar el cambio en la banda de Soret. El esquema de reacción se puede ver en la Figura 39. La purificación es llevada a cabo realizando una extracción ácido-base y luego la fracción orgánica es pasada por una columna corta de alúmina neutra. Para los diferentes metalocorroles el solvente de elución fue distinto: para el trifenil-Cor-Fe se utilizó $CHCl_3$, para MeO-Cor-Fe se utilizó una mezcla $CH_2Cl_2$:MeOH (0,5%) y para los dos últimos corroles dicloro-Cor-Fe y $NO_2$-Cor-Fe se utilizó $CH_2Cl_2$. El producto obtenido es un corrol de Fe (IV), el cual se oxidó por la presencia de aire al momento de la purificación ($Fe^{II} \rightarrow Fe^{IV}$). con un cloro en la posición apical. Los productos presentan un color amarronado con bandas de Soret entre 350 y 420 nm, (ver Tabla 8).

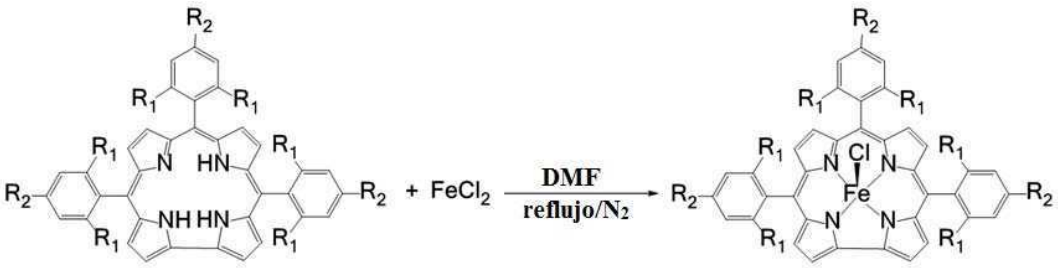



**Figura 39.** Síntesis para metalocorroles de hierro vía sintética de Walker [95]. Cuando es $R_1$ = Cl la sustitución en $R_2$ = H y cuando $R_1$ = H, la sustitución en $R_2$ = MeO; $NO_2$ o H.

*b) Síntesis de Metaloporfirinas*

- *Tetrafenilporfirina de cobalto*: para la TPP con cobalto como centro metálico, se utilizó la misma ruta sintética que se usó para los corroles descripta por Guilard y colaboradores [97], con unos leves cambios. En la síntesis se parte de una sal de cloruro de Co(II) y TPP sintetizado anteriormente en una relación de 4:1, respectivamente. Se realiza un reflujo en cloroformo/metanol (5:1) por aproximadamente 1 hora; la reacción se sigue por UV-Vis hasta ver un cambio en la banda de Soret de la porfirina, el esquema de reacción se puede ver en la Figura 40. La purificación es llevada a cabo por columna de alúmina básica y diclorometano como eluyente, para separar la porfirina metalada del exceso de sal. Los complejos metalados son de Co(II) y presentan coloración marrón-violeta. En el espectro UV-Vis se observa una banda de Soret intensa entre 400 y 450 nm, (ver Tabla 8).

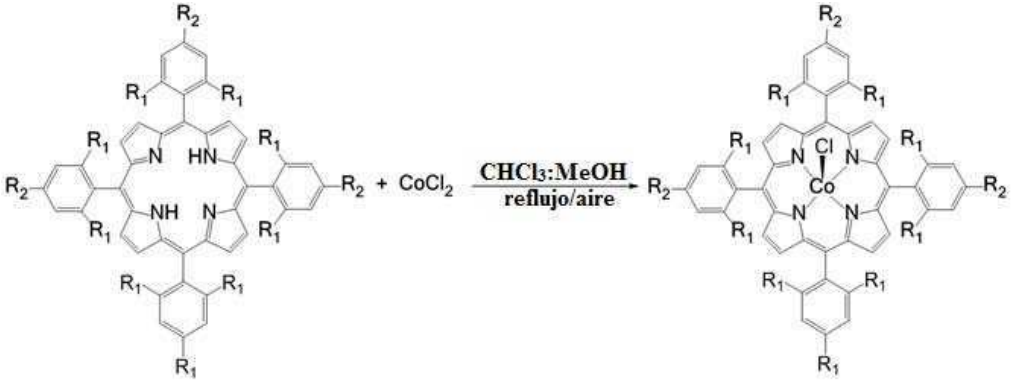



**Figura 40.** Síntesis para metaloporfirinas de cobalto según la vía sintética de Guilard [97].

- *Tetrafenilporfirina de hierro*: al igual que los metalocorroles de hierro, se utilizó la ruta descripta por Walker y colaboradores [95], con algunos cambios; se usó $Fe(SO_4)\bullet 7H_2O$ y TPP en relación aproximada de 5:1, en reflujo con DMF (dimetilformamida) en atmósfera inerte. La reacción tiene una duración de aproximadamente 5 horas y esta se sigue por UV-Vis hasta observar el cambio en la banda de Soret. El esquema de reacción se puede ver en la Figura 41. La purificación es llevada a cabo realizando una extracción con una mezcla de $CHCl_3$:HCl(pH≈2). La fase orgánica es secada con $Na_2SO_4$ y luego es filtrada y el producto secado en rotavap. El producto obtenido es una TPP de Fe(III) con un

cloro en la posición apical. Los productos presentan un color azulado con bandas de Soret entre 350 y 420 nm (ver Tabla 8).

**Figura 41.** Síntesis para metaporfirina de hierro según la vía sintética de Walker. [95]

**Tabla 8.** Longitudes de onda ($\lambda_{nm}$) y coeficientes de extinción molar (ε), para los metalocorroles y metaloporfirinas sintetizados.

| **Metalocorroles de Cobalto (εx10$^{-3}$ M$^{-1}$×cm$^{-1}$)** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Metalocorrol** | **Soret** | **$Q_1$** | **$Q_2$** | **$Q_3$** |
| Trifenil | 410 (88,3) | 527 (8,7) | ----- | ----- |
| Dicloro | 392 (85,7) | 505 (10,0) | ----- | ----- |
| *p*-Nitro | 422 (97,2) | 516 (15,1) | 551 (9,4) | 590 (7,5) |
| *p*-Metoxi | 414 (101,4) | 530 (12,3) | 560 (8,2) | ----- |
| **Metalocorroles de hierro (εx10$^{-3}$ M$^{-1}$×cm$^{-1}$)** | | | | |
| **Metalocorrol** | **$Soret_1$** | **$Soret_2$** | **$Q_1$** | **$Q_2$** |
| Trifenil | 357 (36,0) | 409 (45,0) | 504 (11,0) | ----- |
| Dicloro | 360 (38,2) | 394 (41,3) | 510 sh. (8,1) | 550 sh (5,3) |
| *p*-Nitro | 371 (35,0) | 406 (47,0) | 508 (10,0) | ----- |
| *p*-Metoxi | 361 (32,0) | 410 (44,0) | 511 (11,0) | ----- |
| **Metaloporfirinas de hierro y cobalto (εx10$^{-4}$ M$^{-1}$×cm$^{-1}$)** | | | | |
| **Metaloporfirina** | **$Soret_1$** | **$Soret_2$** | **$Q_1$** | **$Q_2$** |
| $Co^{II}$TPP | 416 (17,9) | ----- | 530 (1,3) | ----- |
| $Fe^{III}$TPP | 380 (18,0) | 417 (21,7) | 511 (1,1) | 577 (1,4) |

A todos los complejos obtenidos se les realizó una voltametría cíclica para corroborar los estados de oxidación. En el caso de los complejos que no estaban reportados en la literatura, como los de cobalto (menos el corrol con sustituyente nitro, el cual sí está reportado) se realizaron las medidas espectroelectroquímicas para así determinar el estado de oxidación, y se comparó con otros corroles que ya estaban reportados. En la Figura 42 se muestra la espectroelectroquímica del MeO-Cor-Co y cómo presenta los cambios espectrales a medida que se va reduciendo. Es importante remarcar que al purificar el metalocorrol y realizar la verificación por espectroscopía UV-Vis, la banda de Soret que aparece se encuentra en 414 nm. Sin embargo si el

metalocorrol no se almacena bajo atmósfera inerte, aparece una banda en 430 nm (Figura 42).

Con la ayuda del Dr. Nicolás Neuman, de la Universidad Nacional Del Litoral en la provincia de Santa Fe, se realizó una medida de EPR (Figura 43), para verificar si el metalocorrol de cobalto que muestra una banda de Soret en el espectro UV-Vis de 430 nm, se encuentra en un estado de oxidación del Co(III)-oxo, acuo o hidroxo, ya que en las metaloporfirinas se ve este comportamiento [100], o si era debido a otra oxidación en el centro metálico a Co(IV), que también era posible ya que el corrol como se mencionó anteriormente, tiene la propiedad de estabilizar estados de oxidación altos.

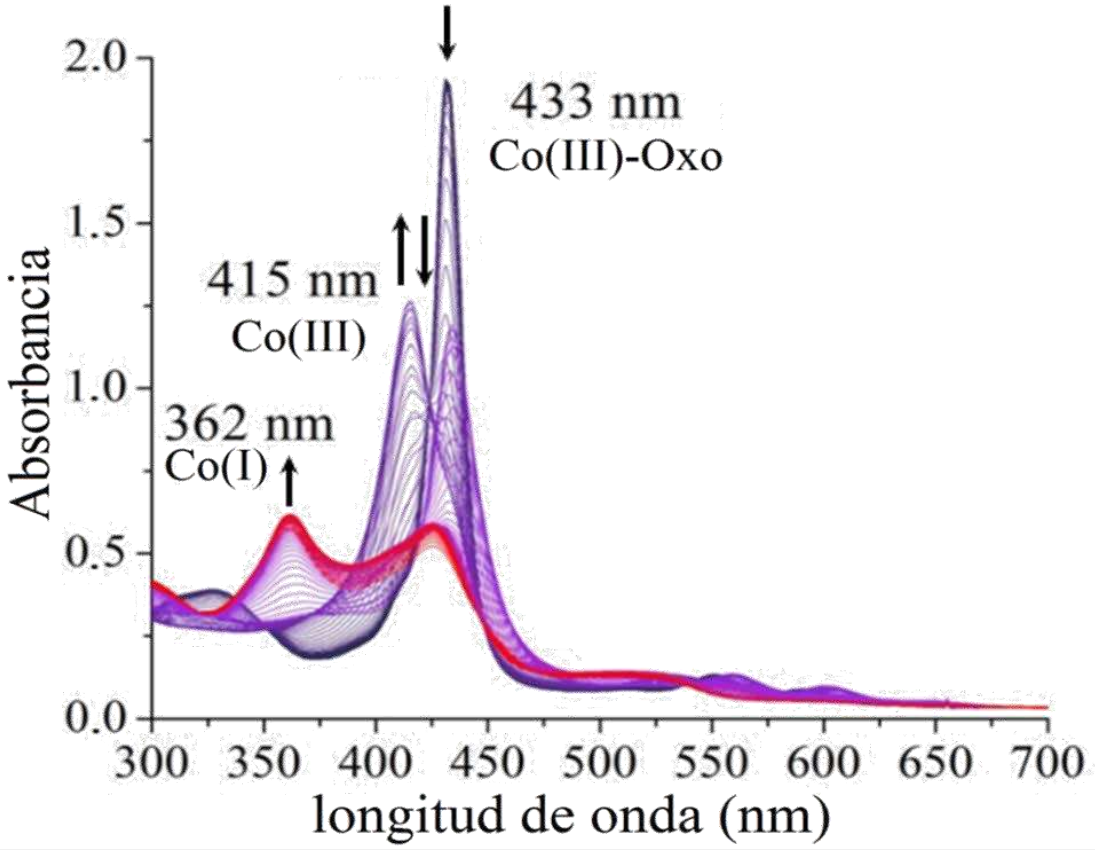



**Figura 42**. Cambios espectrales observados en UV-Vis al realizar la reducción electroquímica del MeO-Cor-Co en $CH_2Cl_2$, con 0,1 M de $Bu_4NPF_6$ como electrolito soporte.

Estudios realizados por Barry y Kadish [100-101] muestran señales para metaloporfirinas de cobalto, níquel y cobre, que en solución con un ambiente aeróbico, tienden a dar dímeros con puentes –oxo, hidroxo u acuo, dando señales en el EPR muy parecidas a las obtenidas para el MeO-Cor-Co. Lo importante para remarcar es que el probable oxo-compuesto que se observa a 430 nm no se interpone a la hora de realizar

la catálisis, ya que al momento de hacer la fotoreducción bajo atmósfera libre de oxígeno, se puede llegar a obtener el estado $Co^{III}$ (414nm) y luego $Co^{I}$ (364 y 428 nm), como se muestra en la Figura 42.

Según Barry [100], la señal del EPR entre 1000 y 3000 G es debida a un apilamiento π entre las porfirinas que se estudiaron. La misma señal aparece en el EPR realizado para el MeO-Cor-Co, lo cual demuestra que está ocurriendo el mismo fenómeno. La señal entre 3100 y 3500 G, se describe en literatura como especies diméricas con puentes –oxo, estas señales aparecen igualmente en los estudios realizado por Barry y Kadish.

Cabe destacar, que siempre en la solución se tiene una mezcla de las dos especies ($Co^{III}$ y $Co^{III}$-oxo) lo cual evidencia en el espectro EPR observado en la Figura 43.

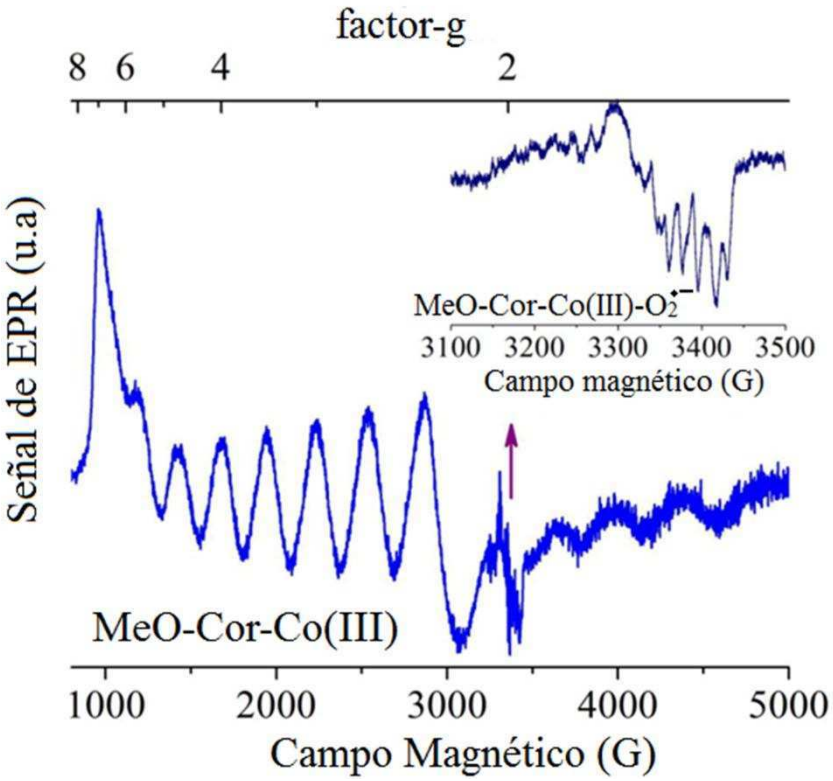



**Figura 43**. EPR realizado al MeO-Cor-Co en diclorometano a una temperatura de 120 K.

Las cuplas redox medidas para todos los metalocorroles se muestran en la Tabla 9, separado por metales.

**Tabla 9.** Valores de potenciales redox (V) obtenidos de voltamogramas cíclicos de los metalocorroles y metaloporfirinas vs. SCE[a]

| Metalocorroles de Hierro | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Metalocorrol** | **Reducción del anillo** | **$Fe^{II}/Fe^{I}$** | **$Fe^{III}/Fe^{II}$** | **$Fe^{IV}/Fe^{III}$** | **Oxidación del anillo** |
| Nitro | -1,76 | -1,08 | -0,35 | +0,87 | +1,18 |
| Metoxi | -1,74 | -1,01 | -0,04 | +0,82 | ----- |
| Trifenil | -1,81 | -1,09 | +0,05 | +1,07 | ----- |
| Dicloro | -1,78 | -1,18 | +0,24 | +1,10 | ----- |
| TPP | ------ | -1,10 | +0,25 | +1,25 | +1,40 |
| **Metalocorroles de Cobalto** | | | | | |
| **Metalocorrol** | **Reducción del anillo** | **$Co^{II}/Co^{I}$** | **$Co^{III}/Co^{II}$** | **1era oxidación del anillo** | **2da oxidación del anillo** |
| Nitro | -1,75 | -0,25 | +0,51 | +1,05 | ----- |
| Metoxi | ----- | -1,21 | +0,41 | +1,02 | +1,33 |
| Trifenil | -1,52 | -0,83 | +0,71 | +1,14 | ----- |
| Dicloro | -1,30 | -0,60 | +0,50 | +1,05 | ----- |
| TPP | -1,97 | -0,85 | +0,52 | +1,20 | +1,39 |

[a] Las voltametrías cíclicas se hicieron de 1500 a -2000 mV. Referencia: ferroceno (Fc). Electrolito soporte: 0,1 M $Bu_4NPF_6$. Velocidad de barrido: 100mV/s. La diferencia de potencial de reducción del Fc vs SCE es +320mV.

Nótese que los potenciales de reducción de los centros metálicos cambian al variar los sustituyentes en los corroles. Por ejemplo, en un caso tenemos un grupo donor (-OMe) y en el otro un grupo atractor ($-NO_2$) de electrones, esto causa que las cuplas de los centros metálicos se corran, como se observa en la Figura 44A y 44B, la cupla $Co^{II}/Co^{I}$ en el caso del MeO-Cor-Co se encuentra a potenciales más negativos (-1,21 V) que la cupla $Co^{II}/Co^{I}$ del $NO_2$-Cor-Co (-0,25 V). Se verá más adelante que esto causa un efecto importante en la producción de hidrógeno.

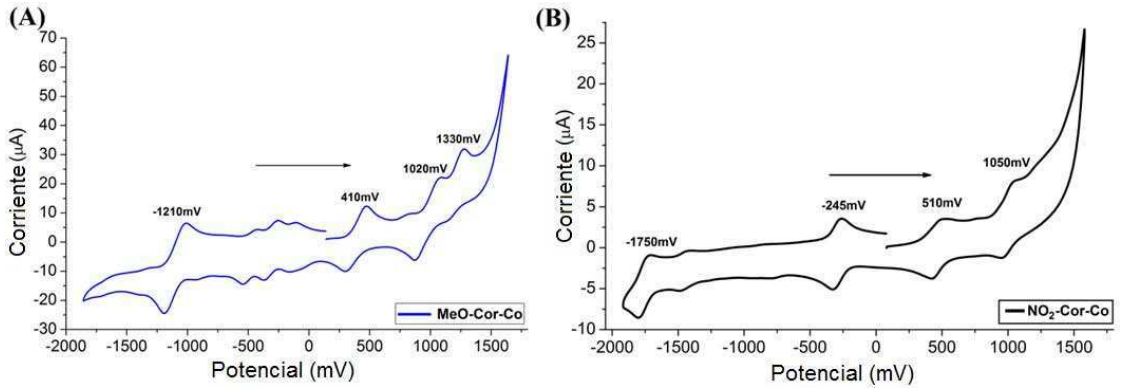



**Figura 44**. Voltagramas del **(A)** MeO-Cor-Co y **(B)** $NO_2$-Cor-Co en solución de $CH_2Cl_2$ (velocidad de barrido = 100mV/s). Pseudo electrodo de referencia: platino (Referencia ferroceno); electrodo de trabajo: carbón vítreo; contraelectrodo: platino; electrolito soporte: $(Bu)_4NPF_6$ 0,1 M. El potencial redox (mV) se informó vs. SCE.

En todos los otros casos con cobalto como centro metálico se observa este efecto, pero para el hierro no es tan marcado y se observan corrimientos menos evidentes. Sólo en el caso de las cuplas $Fe^{III}/Fe^{II}$ para el $NO_2$-Cor-Fe y MeO-Cor-Fe hay un cambio notorio, que se puede explicar de la misma forma que en el caso del cobalto.

## 4.2.2. Reacciones fotocatalíticas en solución con metalocorroles y metaloporfirinas

### 4.2.2.1. Generación de hidrógeno

Los experimentos para determinar el rendimiento y los parámetros catalíticos para la producción de $H_2$ se establecieron utilizando los setups mostrados en las Figuras 45A, 45B y 46.

En el caso del setup mostrado en la Figura 45A, las medidas se realizaron para obtener la cantidad de gas formado. El setup 45B se utilizó para confirmar si el gas formado era hidrógeno. El setup de la Figura 46 permitió observar el cambio en el UV-Vis de los espectros de la mezcla de reacción durante la fotocatálisis para así poder explicar el mecanismo de formación de hidrógeno.

En todos los casos, para la fotocatálisis se usó trietilamina (TEA) como donor electrónico de sacrificio, y el *p*-terfenilo (TP) como sensibilizador, en este último caso se realizaron ensayos en presencia y ausencia del mismo para observar el efecto causado, lo cual discutiremos a continuación.

Gross et. al, [102] estudió la fotoreducción de la TEA en presencia del TP. La razón para el uso de TP es que la reducción fotoquímica directa de los complejos $M^{II}$, al usar TEA no es tan eficiente puesto que el potencial de reducción de la TEA no es tan negativo como para llegar a estados de oxidación $Co^{I}$. El uso de TP como sensibilizador se basa en la formación del anión radical TP mediante la reacción del estado excitado singlete de TP con TEA.

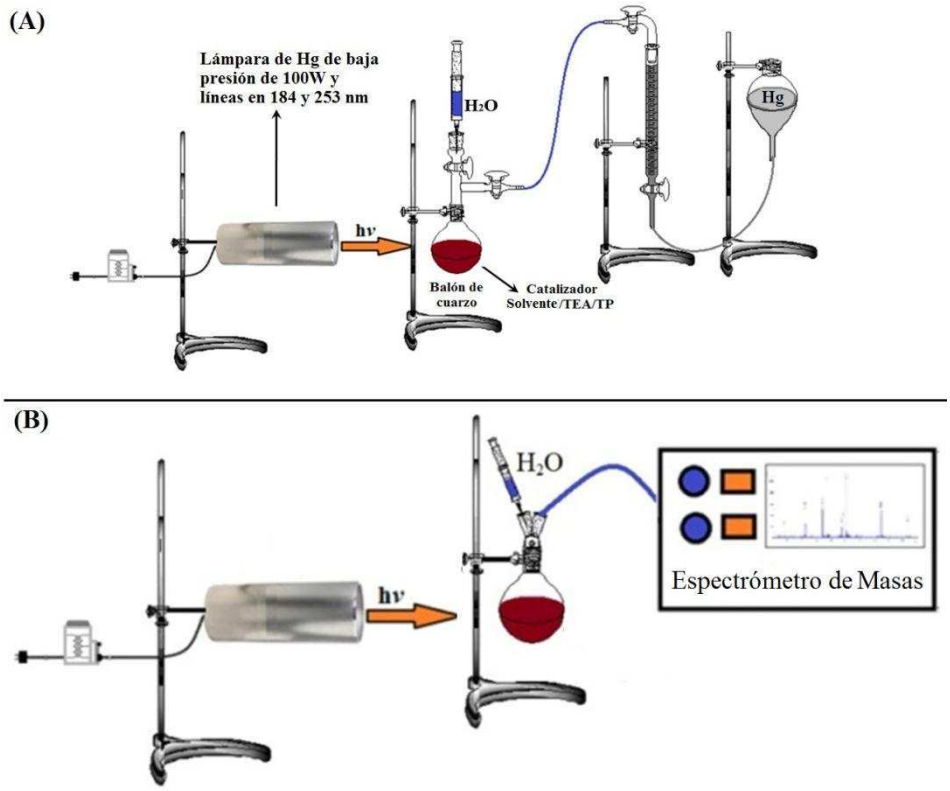



**Figura 45**. Setup para medir y cuantificar el hidrógeno formado a partir de la fotocatálisis. **(A)** Por bureta de gases. **(B)** Usando un espectrómetro de masa diferencial electroquímico (DEMS, por sus siglas en inglés).

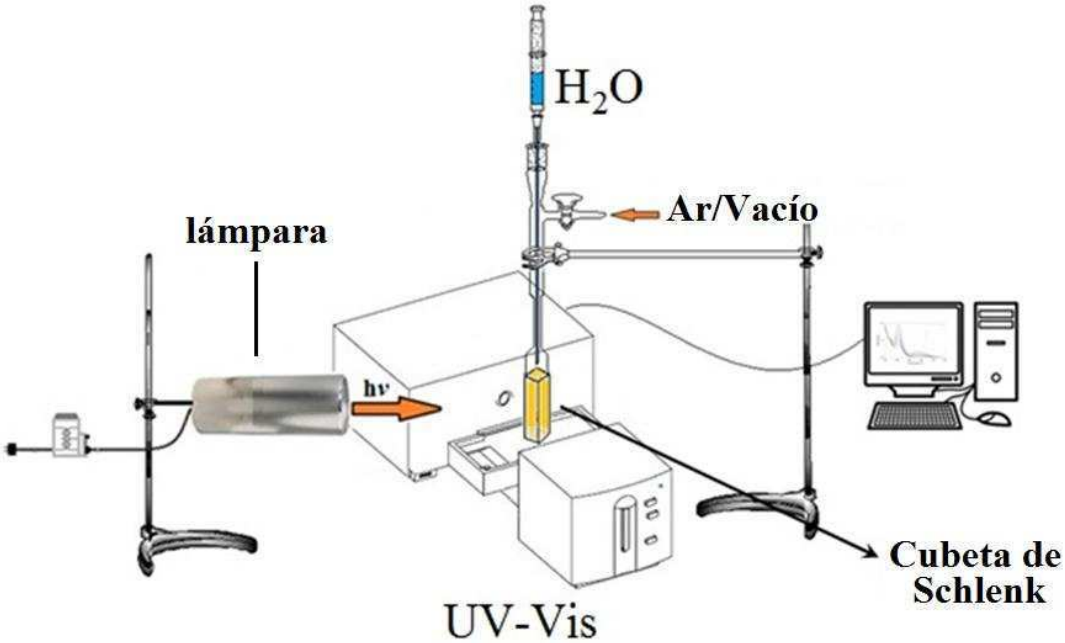



**Figura 46.** Setup para observar cambios en los espectros UV-Vis de los catalizadores durante la fotocatálisis.

El mecanismo propuesto por Gross et. al, [102] para la fotorreducción que implica la acción de la TEA y TP es:

$$\mathbf{TP} \xrightarrow{hv} \mathbf{TP}^{*} \qquad \text{(Ec. 22)}$$

$$\mathbf{TP}^{*} + \mathbf{Et_3N} \rightarrow \mathbf{TP}^{\bullet -} + \mathbf{Et_3N}^{\bullet +} \qquad \text{(Ec. 23)}$$

y la rápida reducción del complejo metálico por el $TP^{\bullet -}$, el cual tiene un potencial de reducción muy negativo (-2,45 V vs SCE en dimetilamina, $TP^{*}/TP^{\bullet -}$) [103].

$$\mathbf{TP}^{\bullet -} + [\mathbf{M^{III}(Cor)}] \rightarrow \mathbf{TP} + [\mathbf{M^{II}(Cor)}]^{-} \qquad \text{(Ec. 24)}$$

$$\mathbf{TP}^{\bullet -} + [\mathbf{M^{II}(Cor)}]^{-} \rightarrow \mathbf{TP} + [\mathbf{M^{I}(Cor)}]^{2-} \qquad \text{(Ec. 25)}$$

El catión radical de la TEA reacciona con una molécula de TEA para formar una molécula con un carbono radical central con un potencial de reducción ($E_{1/2}$) = -1,12 V vs SCE en AcCN [104], que puede reducir $[M^{III}(Cor)]$, pero a la especie $[M^{II}(Cor)]^{-}$ no la reduce tan eficientemente como el TP.

$$\mathbf{Et_3N}^{\bullet +} + \mathbf{Et_3N} \rightarrow \mathbf{Et_3NH}^{+} + \mathbf{Et_2N\dot{C}HCH_3} \qquad \text{(Ec. 26)}$$

$$\mathbf{Et_2N\dot{C}HCH_3} + [\mathbf{M^{III}(Cor)}] \rightarrow \mathbf{Et_2N}^{+} = \mathbf{CHCH_3} + [\mathbf{M^{II}(Cor)}]^{-} \qquad \text{(Ec. 27)}$$

La diferencia pronunciada entre la reducción fotoquímica y la reducción por sodio o la electroquímica radica en el hecho de que el proceso fotoquímico conduce a la producción de ácido (por ejemplo, mediante la ecuación 26). Como resultado, las especies reducidas tales como $[M^{I}(Cor)]^{2-}$ pueden someterse a la protonación (ecuación 28). Ellas pueden formar un hidruro y, posteriormente, $H_2$ y en otros casos pueden someterse a hidrogenación en el macrociclo (como se observa con las porfirinas) [102, 104, 105]. Al excitarse los metalocorroles o metaloporfirinas, es mucho más favorable la reducción del centro metálico, como se mencionó en el capítulo 1.

$$[\mathbf{M^{I}(Cor)}]^{2-} + \mathbf{Et_3NH}^{+} \rightarrow \mathbf{H}[\mathbf{M^{II}(Cor)}]^{-} \text{ ó } [\mathbf{M^{III}(Cor)}]\mathbf{H}^{-} + \mathbf{Et_3N} \qquad \text{(Ec. 28)}$$

$$\mathbf{H}[\mathbf{M^{II}(Cor)}]^{-} + \mathbf{Et_3NH}^{+} \rightarrow [\mathbf{M^{III}(Cor)}] + \mathbf{H_2} + \mathbf{Et_3N} \qquad \text{(Ec. 29)}$$

Antes de la fotólisis, los espectros de absorción de los corroles se registraron primero en soluciones de 1,4-dioxano. La adición de TEA no dio lugar a un cambio importante en los espectros. Sin embargo es esperable que la TEA no sólo reemplace el ligando axial sino que también reduzca el centro metálico [97,106,107]. Es importante hacer hincapié en que el hidrógeno no se obtiene en este caso a partir de la TEA, ya que si no hay agua al momento de realizar la fotocatálisis, no se obtiene hidrógeno [97].

Se realizó un blanco en ausencia de catalizadores, y no se obtuvo gas. Del mismo modo se llevaron a cabo experimentos en presencia y ausencia de TP como se mencionó anteriormente y se observa una normalización de la producción de $H_2$ (Tabla 10), es decir, hay un cambio en la cantidad de gas obtenido al cambiar de ligando, pero la diferencia entre las cantidades de gas no es muy grande comparando los corroles entre sí. Al comparar al trifenilcorrol con la porfirina equivalente (TPP) se observa una diferencia más importante a favor del corrol. Al comparar el rendimiento cambiando el centro metálico se observa una disminución en los valores de TON para el Fe en comparación con el cobalto, debido al aumento en los potenciales de reducción (ver Tabla 9).

**Tabla 10.** Resultados de la producción de hidrógeno en presencia de TP.

| **Catalizador de (Co)** | **Nitro** | **Metoxi** | **Trifenil** | **Dicloro** | **TPP** |
|---|---|---|---|---|---|
| TON | 100,3 | 103,7 | 80,4 | 78,1 | 54,5 |
| TOF ($min^{-1}$) | 2,23 | 2,30 | 1,79 | 1,82 | 1,21 |
| $H_2$ (mol) | $7,52x10^{-4}$ | $7,78x10^{-4}$ | $6,03x10^{-4}$ | $5,86x10^{-4}$ | $4,09x10^{-4}$ |
| **Catalizador de (Fe)** | **Nitro** | **Metoxi** | **Trifenil** | **Dicloro** | **TPP** |
| TON | 86,3 | 85,1 | 80,0 | 76,3 | 65,5 |
| TOF ($min^{-1}$) | 1,92 | 1,89 | 1,77 | 1,70 | 1,46 |
| $H_2$ (mol) | $6,47x10^{-4}$ | $6,38x10^{-4}$ | $6,00x10^{-4}$ | $5,72x10^{-4}$ | $4,91x10^{-4}$ |

La Figura 47A se muestra el UV-Vis del MeO-Cor-Co, el cual va cambiando a medida que se realiza la fotocatálisis, es decir, mientras se irradia de forma continua y se realizan agregados de agua (usando el setup mostrado en la Figura 46). Después de la irradiación durante 15 minutos se logró la reducción del centro metálico (espectro de línea roja) y con la adición de agua el catalizador se oxida (espectro de línea negra), y después de varios agregados de agua el catalizador se degrada (espectro de línea azul). Durante la adición de agua se observa un burbujeo intenso. El volumen del gas

generado se mide utilizando el setup representado en la Figura 45A. La Figura 47B muestra un curva de cantidad de gas formado en función del tiempo para dos catalizadores, MeO-Cor-Co y Dicloro-Cor-Co, después de la adición de agua.

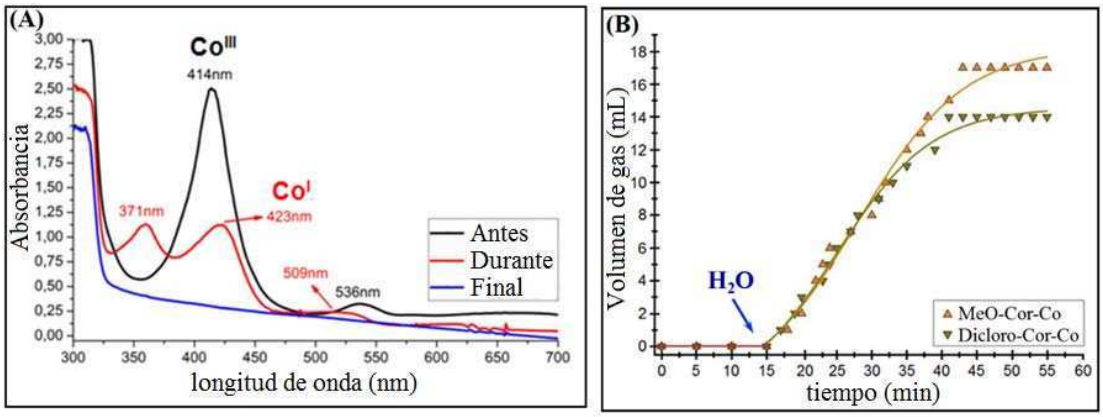



**Figura 47**. **(A)** Trazas temporales de los espectros de UV-Vis tomados durante la fotocatálisis usando MeO-Cor-Co como catalizador. **(B)** Evolución del volumen del gas formado durante la fotocatálisis para los catalizadores MeO-Cor-Co y Dicloro-Cor-Co. Solvente: 1,4-dioxano. Concentración del catalizador: $7{,}5 \times 10^{-4}$ M a una temperatura de 25 ºC.

El MeO-Cor-Co y $NO_2$-Cor-Co, que poseen sustituyentes muy diferentes, tienen valores similares de TON, TOF y la cantidad de $H_2$ generado (Tabla 10). Este hecho se explica porque al utilizar el TP como sensibilizador, este aumenta la producción de gas como se observa en la Figura 48, pero normaliza la formación de hidrógeno sin importar la estructura del catalizador, por lo que no se observa una gran diferencia entre los diferentes catalizadores.

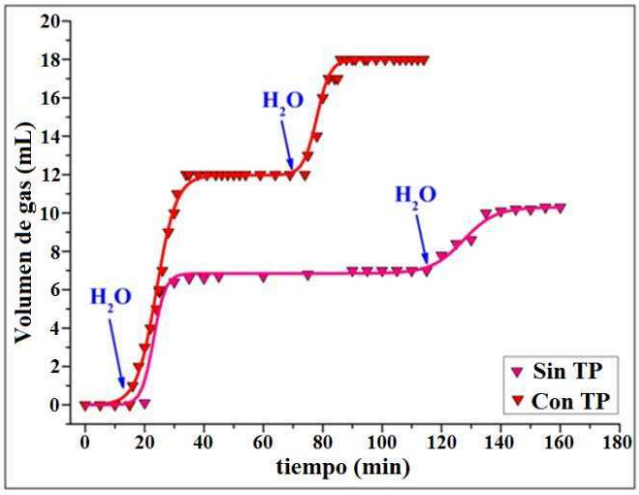



**Figura 48**. Evolución del volumen del gas formado durante la fotocatálisis utilizando *p*-$NO_2$-Cor-Co como catalizador, en presencia y ausencia de TP y agregados sucesivos de agua de 100µL cada vez. Solvente: 1,4-dioxano. Concentración del catalizador: $7{,}5 \times 10^{-4}$ M a una temperatura de 25 ºC.

Por lo tanto, se llevaron a cabo experimentos en los que no se utilizó TP y se observó una diferencia más marcada entre los efectos estructurales de los catalizadores. En la Tabla 11 se muestran los resultados obtenidos para los catalizadores de Co, ya que son los que más hidrógeno produjeron.

**Tabla 11.** Resultados de la producción de hidrógeno en ausencia de TP.

| Catalizador | $NO_2$-Cor-Co | MeO-Cor-Co | TP-Cor-Co | Dicloro-Cor-Co | CoTPP |
|---|---|---|---|---|---|
| TON | 76,3 | 49,1 | 30,0 | 27,7 | 34,1 |
| TOF ($min^{-1}$) | 1,27 | 0,81 | 0,50 | 0,46 | 0,45 |
| $H_2$ (mol) | $5,73 \times 10^{-4}$ | $3,68 \times 10^{-4}$ | $2,25 \times 10^{-4}$ | $2,08 \times 10^{-4}$ | $2,45 \times 10^{-4}$ |

Vale la pena señalar que los valores son más bajos en ausencia de TP, sin embargo se observa la marcada diferencia entre el grupo donor de electrones (-OMe) y el grupo atractor de electrones (-$NO_2$). El grupo atractor de electrones promueve la reducción del centro metálico, por el hecho de que la densidad electrónica sobre el metal es menor, lo que permite obtener mejores valores de TON y TOF.

En el caso del sustituyente -OMe, es un grupo atractor por efecto inductivo y donor por efecto de resonancia y se observa que ambos efectos se encuentran operativos, dado que los valores de TON y TOF son notablemente menores para el MeO-Cor-Co comparado con $NO_2$-Cor-Co, pero mayores para MeO-Cor-Co cuando se compara con el resto de los ligandos. Los valores obtenidos para los otros grupos neutros (TP-Cor y TPP) están cerca el uno al otro, esto es debido a que la estructura de los ligandos es muy similar entre ellos, pero la producción de gas es más pobre que para los otros dos grupos (-$NO_2$ y -MeO) por no tener ningún sustituyente en los anillos que remueva densidad electrónica. El cloro aumenta la densidad electrónica por resonancia, lo cual disminuye la capacidad de reducir el centro metálico, lo que termina en la disminución de la producción de hidrógeno. Si bien el cloro por vía inductiva remueve densidad electrónica, este efecto no es tan marcado como para el grupo –$NO_2$.

#### 4.2.2.2. Detección del hidrógeno

El setup mostrado en la Figura 45B se utilizó para responder a la siguiente pregunta: ¿el gas que se obtiene es hidrógeno, es otro gas o una mezcla? Con este sistema el gas podría ser detectado, mientras se realizaba la fotocatálisis. El sistema de

fotocatálisis se conectó a un detector de gas (DEMS), el cual fue descrito en el apartado de metodología, capítulo 2 y la Figura 45B. En la Figura 49A se muestra la identificación del gas generado durante la fotocatálisis y la Figura 49B muestra cómo se seguía la corriente iónica (m/q = 2) en el tiempo cada vez que se agregaban alícuotas de 30 µL de agua a una solución de MeO-Cor-Co $4{,}5x10^{-4}$ M en 1,4-dioxano.

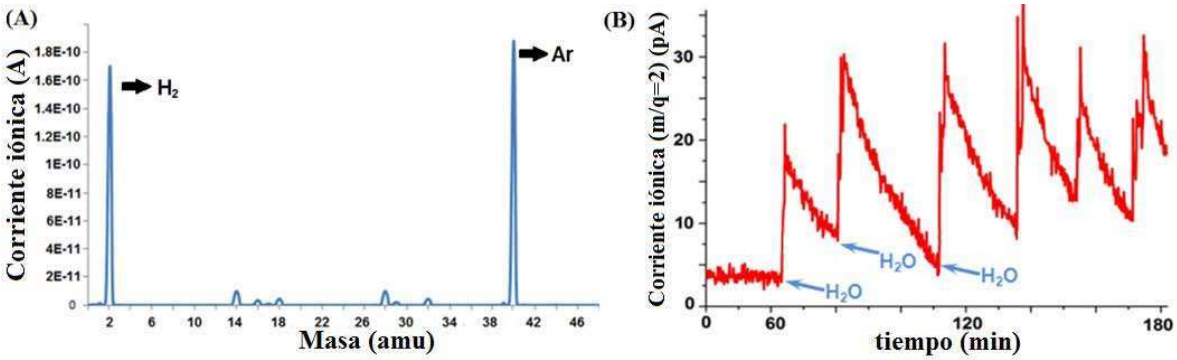



**Figura 49**. **(A)** Detección del gas formado durante la fotocatálisis. **(B)** Gráfico de corriente iónica (m/q=2) vs. tiempo. La línea roja muestra el aumento de hidrógeno a medida que se agrega agua.

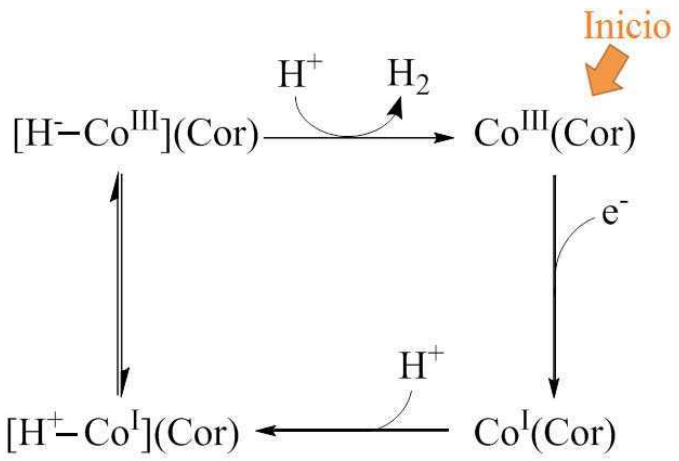
Como se muestra en la Figura 49A, el gas formado durante el proceso fotocatalítico es hidrógeno (m/q = 2). La masa de valor 40 m/q corresponde al argón que se utiliza para obtener la atmósfera inerte. El resultado representado en la Figura 49B muestra la corriente iónica de la masa 2 generada por el gas al entrar en contacto con el cuadrupolo, demostrando que $H_2$ se desprende sólo cuando se añade agua a la solución de catalizador.

Después de cada adición de 30 µL de agua, la señal presenta un pico y luego este decae como consecuencia del consumo de los gases, que es producida por el sistema de vacío del equipo.

### 4.2.2.3. Mecanismo catalítico

La reducción catalítica propuesta para la reducción de agua (ver Esquema 4) implica la formación de un hidruro de cobalto (que puede ser postulada como $Co^{II}$-H o $Co^{III}$-$H^-$). El hidruro de cobalto $Co^{III}$-$H^-$ puede ser atacado por un protón para producir [Cor-$Co^{III}$] y $H_2$. Esta es probablemente la ruta principal. Cuando se trabaja en presencia de TP, es esperable la formación de [Cor-$Co^{I}$] y, no se pasa por el estado [Cor-$Co^{II}$],

debido a que el potencial de reducción de la cupla $TP^{*}/TP^{\bullet-}$, es muy negativa, pasando del estado $Co^{III}$ a $Co^{I}$.




**Esquema 4**. Mecanismo propuesto para la producción de hidrógeno a partir de agua por vía fotocatalítica.

La fotorreducción es eficiente para $M^{III}Corr \rightarrow M^{II}Corr$; y probablemente se produce por la transferencia de electrones intramolecular de una TEA coordinada axialmente, es posible que se llegue hasta estados de oxidación de $Co^{I}$, pero no son tan eficientes, como se mencionó anteriormente. Los rendimientos catalíticos se incrementan significativamente por la adición de (TP) como sensibilizador. El TP es fotorreducido de manera muy eficaz por TEA para formar el anión radical; $TP^{\bullet-}$; que tiene un potencial de reducción negativo suficiente para reducir $Co^{II}$-Cor y $Fe^{II}$-Cor rápidamente y lograr los estados $Co^{I}$-Cor y $Fe^{I}$-Cor de manera más eficiente. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, las metaloporfirinas y metalocorroles pueden ser considerados buenos fotocatalizadores para la reducción de agua.

Este mismo mecanismo fue comprobado también por Mondal et. al, [108] donde demostraron una dependencia lineal de la corriente catalítica con la concentración de protones, la cual indicaba que la reacción sigue una cinética de primer orden con respecto a $[H]^{+}$. También realizaron cálculos de DFT en donde demostraron que la protonación de la especie Co(I) para generar una especie $[Co(III)\text{-}H]^{-}$ y el posterior ataque de $[H]^{+}$ para liberar $H_2$ y dar lugar a la oxidación de Co(I) a Co(III) son energéticamente favorables. [108]

## 4.3. Conclusiones

Se logró obtener hidrógeno a partir de agua mediante la reducción de los catalizadores por irradiación UV; en algunos casos procesos de $M^{III}Cor \rightarrow M^{II}Corr$ y en otros casos $M^{II}Cor \rightarrow M^{I}Corr$. El MeO-Cor-Co en presencia de TP fue el que más hidrógeno produjo, $7{,}78 \times 10^{-4}$ moles de $H_2$ a partir de $5{,}56 \times 10^{-3}$ moles de agua añadida y un TON = 103,7 y TOF = 2,30 $min^{-1}$.

Los datos espectroscópicos sugieren que $Co^{I}$ es la forma activa del catalizador que genera el hidrógeno. Se analizó el efecto que produce el TP como sensibilizador, a pesar de que tiene la propiedad de normalizar las cantidades de hidrógeno obtenido, con su uso se aumentó hasta casi 50% la producción de gas.

Los metalocorroles y metaloporfirinas muestran interesante actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno a partir de agua. Estos resultados son nuevos e innovadores, y permiten crear nuevas ideas para seguir estudiando y desarrollando matrices que permitan la producción de hidrógeno a partir de agua usando metalocorroles como núcleo catalítico, en un mundo en el que los combustibles fósiles se están agotando. Más adelante veremos otras matrices las cuales permitieron mejorar y aumentar los parámetros catalíticos y la de producción de hidrógeno.

# Capítulo 5

# 5. Estudio fotocatalítico y electrofotocatalítico con metalocorroles y metaloporfirinas en superficies.

## 5.1. Prefacio

La ruptura de agua en sus elementos, $H_2$ y $O_2$, se puede considerar como una propuesta para el almacenamiento de energía en forma de enlaces químicos estables aún reactivos. Una vez obtenido, el $H_2$ puede ser utilizado en pilas de combustible como una posible vía limpia y sostenible para satisfacer la necesidad mundial cada vez mayor de energía. [105] Muchas de las técnicas para la producción de $H_2$ a partir de gas natural, metanol, biomasa y otros materiales no renovables han sido estudiadas y utilizadas [1-3]. Pero generar eficientemente $H_2$ a partir del agua sigue siendo un escollo en una economía basada en el petróleo. Lo que ha frenado este desarrollo durante décadas es que los catalizadores eficaces para la reacción de evolución de hidrógeno (HER) se basan en metales nobles caros y raros (principalmente Pt).

Un catalizador práctico debe ser asequible, operar rápido (es decir, grandes TOF), realizar la catálisis a bajo sobrepotencial, y tener altos valores de TON. Es por ende que se ha producido una oleada de actividad en este ámbito en la última década, y se han reportado varios catalizadores basados en metales de transición de la primera serie, Fe, Co y Ni. [101-111]

Como se ha señalado anteriormente es posible obtener hidrógeno a partir de agua por vía fotocatalítica, utilizando metales de la primera serie de transición (Co y Fe). Ahora cabe preguntarse, ¿es posible mejorar aún más el rendimiento de los catalizadores? Se han realizado muchos estudios para desarrollar catalizadores en superficies [107-111] a fines de mejorar sus capacidades catalíticas y aumentar los rendimientos utilizando la menor cantidad posible de catalizador. Sin embargo, todavía no existe un catalizador eficiente que trabaje en medio acuoso a bajo sobrepotencial y

en condiciones aeróbicas. Un tema que ha impedido la evolución en esta área ha sido la solubilidad en agua de la mayoría de estos catalizadores, lo cual puede solucionarse al absorberlos o anclarlos en superficies.

La Tabla 12 resume los distintos catalizadores reportados de algunos metales de transición que llevan a cabo razonablemente bien la reducción de agua en medio acuoso. La mayoría de los sistemas allí mencionados operan en condiciones anaeróbicas y en disolventes con alto grado de pureza. La tabla también muestra que no existe un catalizador que tenga los parámetros deseados para la reducción de agua, los cuales son alto TON, TOF, y un sobre potencial relativamente pequeño.

Zeev Gross y colaboradores [108] mostraron que el metalocorrol [*tris*(5,10,15-pentafluorofenil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octafluoro-corrol-cobalto] (Co-$F_8$), utilizado como catalizador inmovilizado sobre un electrodo de grafito, puede dar lugar a parámetros catalíticos altos y rendimientos muy eficientes, a partir de agua obtenida de fuentes locales, sin necesidad de tratamiento previo, e incluso bajo condiciones aeróbicas.

**Tabla 12.** Complejos no-platínicos reportados para la electrocatálisis de $H_2$ producido en medio acuoso.

| Catalizador | Potencial de reducción (mV)[a] | Medio | Parámetros catalíticos [b] | | Atmosfera | Referencia |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | TON | TOF | | |
| Co-$F_8$ | -440 | 0,5 M $H_2SO_4$ | $>>10^7$ | 10 $min^{-1}$ | $N_2$, y aeróbico | [108] |
| Co-pentapiridina | -986 | pH 7, buffer fosfato | $\sim10^4$ | $5x10^{-3}$ $min^{-1}$ | $N_2$ | [112] |
| $MoS_2$-molecular | -672 | pH 3, buffer fosfato | $\sim10^3$ | 8 $min^{-1}$ | $N_2$ | [113] |
| Oxo-molibdeno | -716 | pH 7, buffer fosfato | $\sim10^5$ | 0,04 $min^{-1}$ | $N_2$ | [114] |
| Tetra-azamacrociclo de cobalto | -699 | pH 2,2, buffer fosfato | ~23 | No reportado | $N_2$ | [115] |
| Tetra-amina de cobalto | -641 | Solución acuosa a pH = 2 | $\sim10^5$ | No reportado | $N_2$ | [116] |
| bis(iminopiridina) de cobalto | -981 | pH 2, buffer | No reportado | 132 $min^{-1}$ | $N_2$ | [117] |
| Clatroquelato de cobalto | -790 | Agua que contiene buffer fosfato | No reportado | No reportado | $N_2$ | [118] |

[a] Valores reportados vs. Ag°/AgCl.
[b] Generalmente se calcula entre 200-400 mV por debajo del potencial de inicio.

Por otro lado además de usar electrodos u otras superficies, actualmente existen estudios donde se soportan catalizadores sobre nanotubos a fin de mejorar las

propiedades catalíticas de estos compuestos. [119] Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito o los fulerenos. Su estructura puede considerarse como la de una lámina de grafito enrollado sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna. [119] Dependiendo del número de capas de grafito que componen el nanotubo de carbono se pueden identificar dos clases: los que están formados por una sola capa, denominados nanotubos de pared simple (*single walled nanotubes*, SWNT) y aquellos que poseen multicapas (varios tubos superpuestos), nanotubos de pared multiple (*multi walled nanotube*, MWNT). [119]

Una capa de grafito se considera un semi-metal [120], es decir que tiene propiedades intermedias entre un semiconductor y un metal, pudiendo actuar con características metálicas, semiconductoras o superconductoras dependiendo en cómo se enrolla la lámina de grafito y como quedan ordenados los anillos hexagonales a través de la superficie tubular afectando el transporte de electrones a través del mismo.

La auto-organización estructural de los nanotubos sugiere que una fuerte interacción π-π logra ordenar la cadena principal a lo largo del eje, permitiendo reducir la energía de Fermi y reforzar las propiedades eléctricas del material resultante. [119]

En este capítulo se mostrarán algunas mejoras y estudios realizados a algunos de los catalizadores usados en esta tesis, además de combinar la electrocatálisis (la cual es usada por todos los autores antes mencionados en sus estudios) y la fotoquímica la cual para estos sistemas nunca se han usado. Se empezará describiendo el primer catalizador que se mencionó en este trabajo, [Co-P]-Auº, al cual se le realizaron estudios fotoelectroquímicos, y luego hablaremos de la inmovilización de algunos metalocorroles sobre nanotubos de carbono y los resultados obtenidos a través de la fotocatálisis y la electrofotocatálisis.

Todos los resultados plasmados más adelante fueron obtenidos utilizando la lámpara de mercurio de baja presión que presenta una línea alrededor de 253 nm que es la que promueve la excitación necesaria para que se produzca la catálisis. Cabe destacar que en algunos experimentos se utilizaron filtros que no permitieran el paso de luz de longitud de onda por debajo de 370 nm, pero en ningún caso produjeron gas. También

se intentó utilizar lámparas que no tuvieran radiación en el UV, pero igualmente no produjeron resultados positivos.

## 5.2. Resultados y discusión

### 5.2.1. Estudio fotoelectroquímico de [Co-P]-Auº

Para el desarrollo de este estudio se utilizó el electrodo modificado [Co-P]-Auº, mostrado en la Figura 18B, que fue descrito en el capítulo 3 en las mismas condiciones de trabajo (buffer pH = 3). Se construyó un setup que se muestra en la Figura 50 que permitió observar los cambios en la corriente a medida que se irradiaba para observar el efecto que generaba la luz sobre el catalizador al mismo tiempo que se realizaba la electrorreducción.

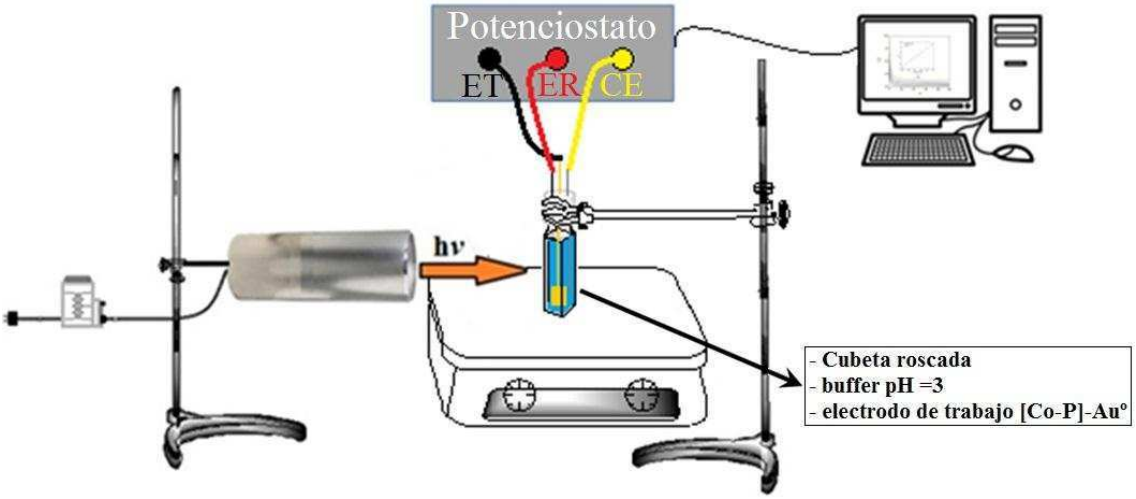



**Figura 50**. Setup para observar cambios en los espectros UV-Vis de los catalizadores durante la fotocatálisis. La solución es de buffer formiato a pH = 3, electrodo de referencia: Ag°/AgCl; electrodo de trabajo: [Co-P]-Au° (electrodo modificado); contraelectrodo: Ptº.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 51, donde se realizó una amperometría en presencia y ausencia de luz a -600mV vs. Agº/AgCl. La línea roja muestra la amperometría realizada sin luz, nótese que el aumento en la corriente es muy pequeño ($\Delta i \approx 10$ μA) en comparación con el realizado con luz ($\Delta i \approx 55$ μA). Es importante destacar que al dejar de irradiar luego de 10 segundos se produce una caída en la corriente tal como se observa en el amperograma, y esto comprueba que hay una

componente por parte de la luz que ayuda a reducir el centro metálico, aumentando la corriente unos ≈ 5 μA, como se puede observar en el gráfico.

Al volver a irradiar, casi de inmediato empieza aumentar la corriente, hasta alcanzar otra vez su máximo. Al realizar el experimento se observa la formación de burbujas en la superficie del electrodo. Luego de 20 min el electrodo se oscurece y la corriente decae. El experimento permitió aumentar un poco los valores de TON, TOF y el rendimiento de hidrógeno, los cuales se muestran en la Tabla 13.

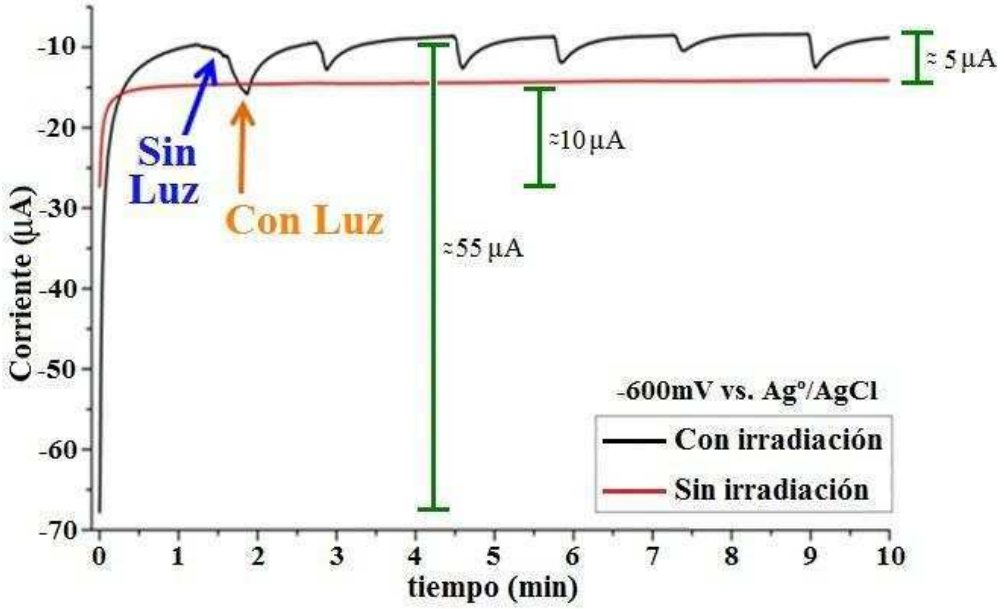



**Figura 51**. Amperometría del [Co-P]-Auº en buffer formiato (pH=3) con y sin irradiación, medido a un sobrepotencial de -600 mV vs. Agº/AgCl.

**Tabla 13.** Parámetros catalíticos obtenidos para [Co-P]-Auº utilizando electrocatálisis y electrofotocatálisis.

| Experimento | Electrocatálisis (Capítulo 3) | Electrofotocatálisis |
|---|---|---|
| TON[a] | $(9,27\pm0,93)\times10^{6}$ | $(9,40\pm0,86)\times10^{6}$ |
| TOF ($min^{-1}$) | $(464\pm18)\times10^{3}$ | $(470\pm11)\times10^{3}$ |
| $H_2$ (mol)[b] | $(8,89\pm0,96)\times10^{-5}$ | $(9,01\pm0,92)\times10^{-5}$ |
| Potencial (mV)[c] | -700 | -600 |

[a] La cantidad de catalizador sobre el electrodo de Auº es de $9,59\times10^{-12}$.
[b] Volúmenes medidos con la bureta de gases (Figura 28).
[c] Potenciales medidos vs. Agº/AgCl a T = 25 ºC

### 5.2.2. Estudio de los metalocorroles adsorbidos sobre nanotubos de carbono.

Para este estudio se utilizaron nanotubos de carbono del tipo MWNT (diámetro de 15 ± 5 nm; longitud 5,1 μm), los cuales se sonicaron por un periodo de 5 horas en conjunto con una solucion de MeO-Cor-Co y $NO_2$-Cor-Co. Se utilizaron estos dos corroles ya que fueron los que mayor TOF, TON y rendimiento mostraron en los experimentos en solución, descritos en el capítulo 4.

#### 5.2.2.1. Caracterización de los metalocorroles adsorbidos sobre los MWNT

Los compuestos preparados se caracterizaron por espectroscopía UV-vis y Raman, voltametría cíclica y técnicas de microscopía electrónica.

- *Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés)*

La morfología y estructura de los nanocompuestos preparados se analizaron por SEM y TEM. El aspecto general de los nanotubos no recubiertos no presenta cambios en su superficie, diámetro y longitud, con respecto a lo reportados por Baskaran, et.al, [124], como se puede apreciar en la Figura 52A. Sin embargo, los nanotubos cubiertos con los metalocorroles presentan una capa delgada, que se encuentra exclusivamente en torno a la superficie de los nanotubos, como lo muestran las Figuras 52B y 52C. Las imágenes de TEM (Figura 52) permiten distinguir la presencia de los corroles apilados en las paredes laterales de los nanotubos como regiones oscuras que rodean al MWNT. Hijazi, I. y colaboradores, al igual que Wang, J. y colaboradores [122,123], observaron que al funcionalizar nanotubos con porfirinas se observaba una capa delgada de las mismas sobre los nanotubos debido a la fuerte interacción π- π entre los dos. La imagen de TEM de MWNT representada en la Figura 52A indica disposición desordenada tridimensional de nanotubos con un diámetro medio de aproximadamente 12 nm, mientras que la Figura 52B y 52C muestran el nanotubo modificado con $NO_2$-Cor-Co y MeO-Cor-Co, respectivamente, con un diámetro medio de 30 nm.

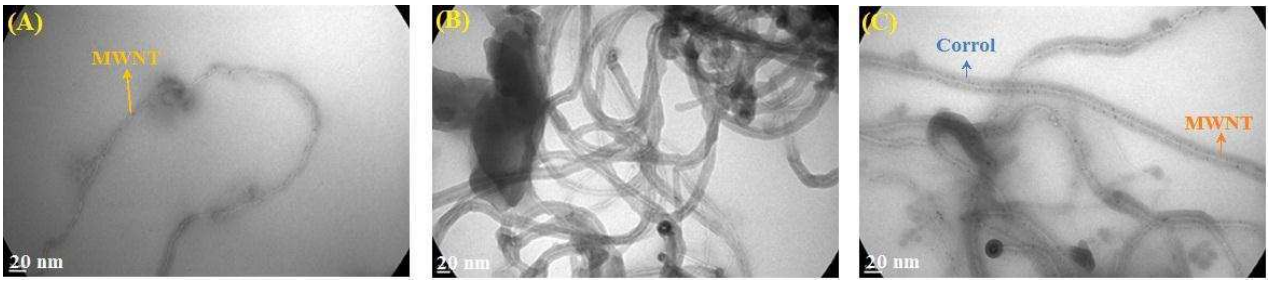



**Figura 52.** Imágenes tomadas con el microscopio electrónico de transmisión (TEM). **(A)** MWNT. **(B)** MWNT-$NO_2$-Cor-Co. **(C)** MWNT-MeO-Cor-Co.

Las imágenes de SEM de los nanocompuestos no mostraron claramente la presencia de una capa orgánica alrededor de los nanotubos (Figura 53).

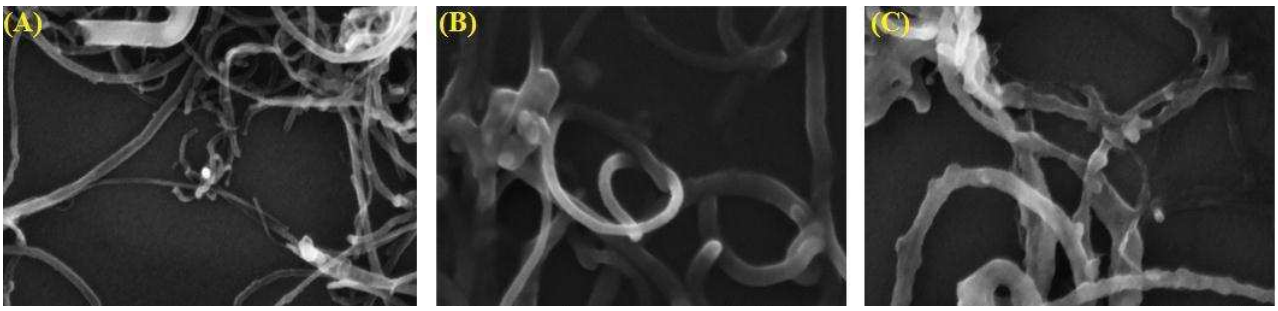



**Figura 53.** Imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido (SEM). **(A)** MWNT. **(B)** MWNT-MeO-Cor-Co. **(C)** MWNT-$NO_2$-Cor-Co.

- *Espectroscopía UV-Vis*

Como se mencionó en el capítulo anterior los espectros UV-vis de los corroles exhiben una banda de Soret en la región entre 410 y 425 nm. y bandas Q entre 510 y 550 nm en diclorometano (Tabla 8, Capítulo 4).

Sin embargo, la señal de corroles absorbidos sobre la superficie de los nanotubos que se muestra en la Figura 54, se ensancha considerablemente y se corre al rojo (~10 nm para MeO-Cor-Co y ~12 nm $NO_2$-Cor-Co), lo que indica claramente la formación del MWNT-Corrol con una fuerte interacción electrónica.

Este tipo de comportamiento fue reportado por Baskaran, Sáfar y Magadur [124,125,126], que mostraban un ensanchamiento y corrimiento hacia el rojo de la banda de Soret de las porfirinas al adsorberlas sobre nanotubos; este cambio se interpreta como el resultado de la rotación de los grupos meso-fenílicos de los corroles para optimizar su interacción con el nanotubo.

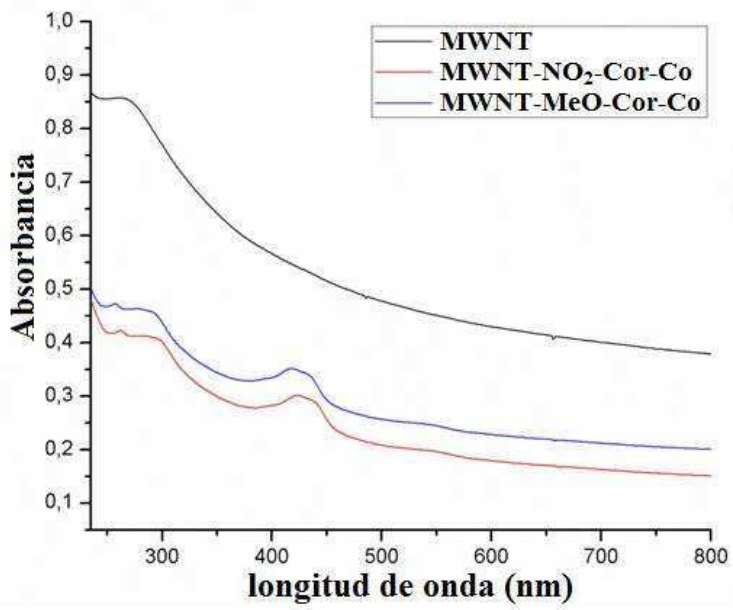



**Figura 54**. Espectro UV-Vis del MWNT, MWNT-$NO_2$-Cor-Co y MWNT-MeO-Cor-Co en diclorometano.

También es importante remarcar el máximo que se muestra a 264 nm también se desplaza al rojo (~30 nm) cuando el nanotubo se encuentra modificado con el corrol.[127,128,129] Esta característica espectroscópica observada consistentemente en el rango UV fue reportada por Pedersen y Rance [130,131] los cuales mostraron que ésta se origina por la densidad electronica de una de las capa de grafeno simple y que es generalmente conocida como la resonancia de plasmones $\pi$ . El cambio observado en esta banda es la evidencia directa de la interacción entre la pared lateral de los nanotubos y el anillo de corrol. [132-133]

Al desorber los corroles y separarlos de los nanotubos usando una minicolumna de alúmina neutra, se pudo medir la cantidad de corrol adsorbida sobre los nanotubos. Esto se logró utilizando la ley de Lambert-Beer, preparando una solución de volumen conocido del corrol desorbido. Obtener un valor coherente es posible porque la competitividad de la absorbancia de los corroles con los nanotubos a baja concentración es mínima. [125] El valor obtenido en moles adsorbidos sobre los nanotubos es de $1{,}22 \times 10^{-10}$ mol ([0,79±0,21] μg) de MeO-Cor-Co lo cual representa un (0,06±0,02)% del peso total de corrol + nanotubo (masa de nanotubo = 1,4±0,1 mg). Este cálculo se hizo por triplicado como comprobación de la reproducibilidad. Para el $NO_2$-Cor-Co dio un valor similar: $1{,}25 \times 10^{-10}$ mol ([0,84±0,21] μg) Con estos valores es posible calcular

los valores de TON y TOF, como se verá más adelante. Los cálculos para la obtención de estos valores, se mostraron en capítulo 2, en el marco metodológico.

- *Espectroscopía RAMAN*

Los espectros Raman de MWNT, los corroles y los MWNT-Cor obtenidos irrandiando a 413 nm se muestran en la Figura 55. Las resonancias Raman características observadas en los espectros dados para $NO_2$-Cor-Co y MeO-Cor-Co surgen principalmente de las unidades pirrólicas y fenílicas del macrociclo (ver Tabla 14) [132,134,135]. Es importante mencionar que en los nanocompuestos se puede observar alguna pequeña señal en la región de baja frecuencia (380, 990, 1074 y 1234 $cm^{-1}$) que corresponden a la molécula de corrol. Por otro lado, el espectro Raman característico de MWNT en el intervalo de 200-1800 $cm^{-1}$ está dominado por dos picos. Uno de ellos a 1371 $cm^{-1}$, que se atribuye a un efecto inducido por defectos y curvatura en la red de nanotubos, conocido como *banda-D*, y otra en 1577 $cm^{-1}$, debido a la vibración en el plano de los enlaces C-C, denominada *banda-G* [136,137,138]. La morfología y la integridad de los nanotubos se pueden estudiar mediante la comparación de las relaciones de integrales de área de la banda-D y la banda-G (ID/IG) [139]. Se calcularon los radios de ID/IG para el MWNT (0,36), $NO_2$-Cor-Co-MWNT (0,28) y MeO-Cor-Co-MWNT (0,33), y no hubo ningún cambio obvio en este valor que indicara que los nanotubos despues de ser modificados con los metalocorroles sufrieran daños o modificaciones.

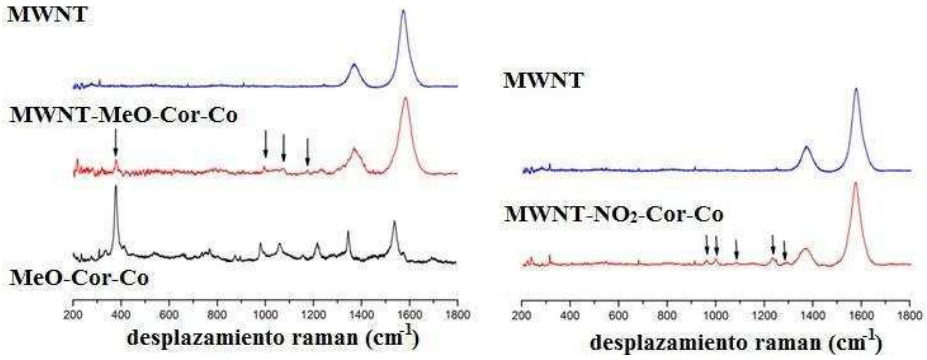



**Figura 55**. Espectro Raman de MWNT, MWNT-$NO_2$-Cor-Co y MWNT-MeO-Cor-Co, tomado en fase sólida. (Nota:, falta el espectro del $NO_2$-Cor-Co, es debido a que al realizar la medición el equipo sufrió una avería y hasta el momento no se ha podido reparar).

Por otra parte, aparecen unas bandas en la zona de baja frecuencia del espectro, correspondientes MWNT-Cor, que no aparecen en el espectro del MWNT sin modificar. Estas bandas sugieren interacciones fuertes no covalentes, tales como enlaces de hidrógeno e interacciones π-π entre el anillo corrólico y los MWNT. Además, los cambios hacia menores frecuencias (las bandas que aparecen en 1577 $cm^{-1}$, para el corrol sin modificar, ver Tabla 14) son 1 y 6 $cm^{-1}$ para MeO-Cor-Co-MWNT y $NO_2$-Cor-Co-MWNT, respectivamente, lo que indica una fuerte interacción en el caso de $NO_2$-Cor-Co-MWNT [140].

**Tabla 14.** Desplazamientos Raman ($cm^{-1}$).

| MWNT | MWNT-MeO-Cor-Co | MeO-Cor-Co | MWNT-$NO_2$-Cor-Co | Asignación |
|---|---|---|---|---|
| | 380 | 380 | | *γ* corrol |
| | | 410 | | *ν* corrol |
| | | 770 | | *ν* corrol |
| | | 874 | | *γ* C-H + C-C anillo bencénico |
| | | | 959 | *ν* C-C |
| | 997 | 981 | 994 | *ν* fenil |
| | 1074 | 1063 | 1078 | *δ* Cβ – H |
| | 1173 | | | *ν* C-O |
| | 1234 | 1216 | 1231 | *δ* fenil |
| | | 1348 | | *ν* Cα-N |
| 1371 | 1366 | | 1364 | *ν* C–C banda-D |
| | | 1536 | | $\nu_{sim}$ C-C + $\delta_{asim}$ corrol |
| 1577 | 1576 | | 1571 | *ν* C–C banda-G / *ν* C-N corrol |

*ν,* estiramiento*; γ,* aleteo fuera del plano*; δ,* flexión

- *Voltametría cíclica*

Los MWNT-Corroles fueron estudiados también por voltametría cíclica. La Figura 56 muestra dos procesos irreversibles, y uno reversible: un proceso de reducción (III), debido a la cupla $Co^{III}/Co^{II}$ y dos procesos de reducción, I y II, uno irreversible y el otro reversible, respectivamente. El proceso II es debido la cupla ($Co^{II}/Co^{I}$) que está presente en los MWNT-Corroles, y el proceso I, es debido a la reducción del anillo corrólico. Estas ondas son características del anillo corrólico. [97] Es importante destacar que las ondas debidas al centro metálico del corrol, en particular la cupla $Co^{II}/Co^{I}$ ubicada a -250 mV, se corre a potenciales más negativos, pero como veremos más adelante, el efecto de la irradiación juega un papel muy importante a la hora de disminuir este potencial. La marcada diferencia entre la voltametría cíclica cuando se

encuentra el nanotubo modificado con corroles y cuando no lo está, fue otra evidencia importante que demostró que los corroles se encontraban adsorbidos sobre los nanotubos.

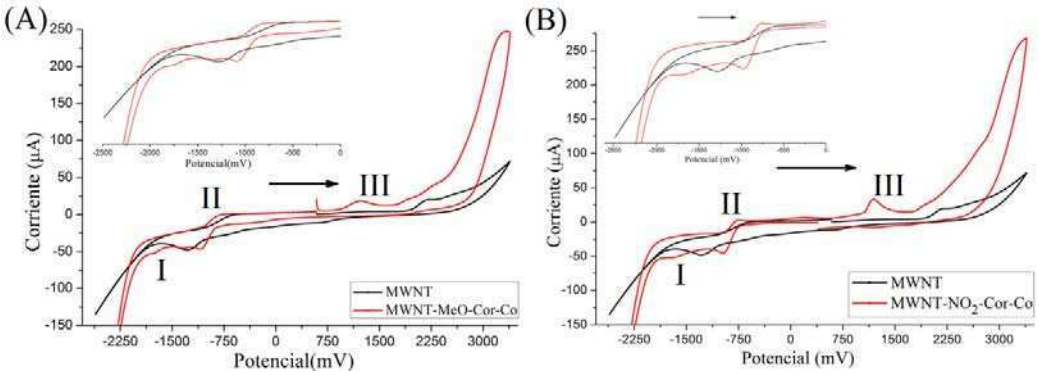



**Figura 56**. Voltagramas cíclicos de **(A)** MWNT-MeO-Cor-Co y **(B)** MWNT-$NO_2$-Cor-Co en solución de $CH_2Cl_2$ (velocidad de barrido = 100mV/s). Pseudo electrodo de referencia: platino (Referencia ferroceno); electrodo de trabajo: carbón vítreo; contraelectrodo: Ptº; electrolito de soporte: $(Bu)_4NPF_6$ 0,1 M, bajo atmosfera inerte. El potencial redox (mV) se informó vs. SCE.

5.2.2.2. Seguimiento en el tiempo por espectroscopía UV-Vis

Se realizó el seguimiento por espectroscopía UV-Vis de la fotocatálisis de los MWNT-Corrol, de la misma forma que en el caso de los metalocorroles y metaloporfirinas en solución, lo cual fue mostrado en el capítulo anterior, utilizando el mismo setup de la Figura 46.

Los resultados mostraron un comportamiento parecido al de los metalocorroles en solución, lo cual es esperable, con la diferencia que se observó la transición Oxo-$Co^{III}\rightarrow Co^{III}\rightarrow Co^{I}$, que se muestra en la Figura 57, donde se tomaron las trazas temporales de la banda de Soret al realizar la irradiación, demostrando que hay un efecto directo de la luz en la reducción del centro metálico de los MWNT-Corroles. Cabe destacar que se realizó un blanco (nanotubos sin modificar), realizando la fotólisis, y no se observaron cambios apreciables en el espectro ni formación de gas.

Es importante remarcar que en la espectroelectroquímica que se muestra en el Capítulo 4 para el MeO-Cor-Co en solución, no se observa el paso del estado de oxidación de $Co^{III}\rightarrow Co^{II}$, sino que el cambio se da de $Co^{III}$ a $Co^{I}$. Este fenómeno se observa tanto en los corroles en solución como adsorbidos sobre los MWNT, es posible

que la transición sea tan rápida que no se observe el corrol de $Co^{II}$, un fenómeno muy particular para este tipo de compuestos, y el cual se observo en la espectroelectroquimica de la Figura 42.

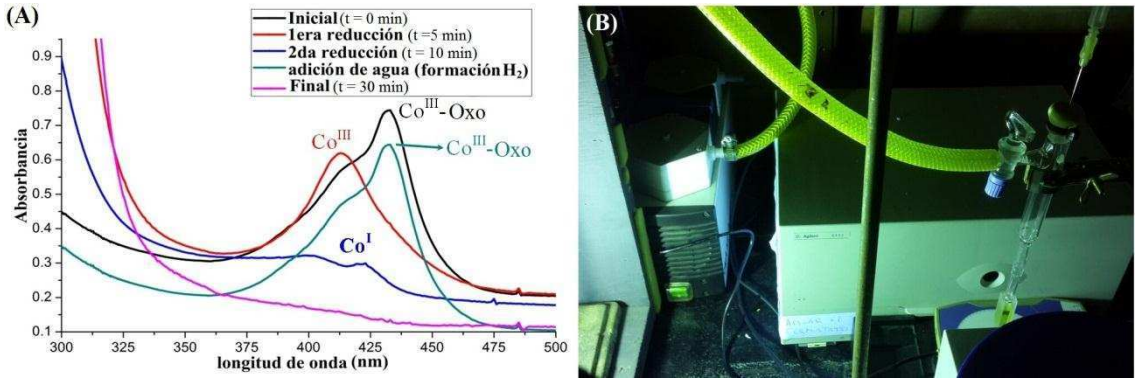



**Figura 57. (A)** Trazas temporales de los espectros UV-Vis tomados durante la fotocatálisis del MWNT-MeO-Cor-Co en 1,4-dioxano. **(B)** Fotografía de la fotocatálisis seguida por UV-Vis.

### 5.2.2.3. Producción de hidrógeno

- *Bureta de gases*

Teniendo en cuenta que la modificación de los nanotubos fue un éxito, el siguiente paso era probar su efectividad como catalizadores para la producción de hidrógeno. Como en el capítulo anterior, se utilizó el sistema básico de medición con la bureta de gases (ver Figura 45A).

Se probaron dos condiciones, la primera en solvente orgánico, 1-4 dioxano, y la segunda en solvente acuoso (buffer formiato a pH=3); usando las mismas condiciones que en el capítulo 4 para los metalocorroles y metaloporfirinas en solución. Las mediciones se realizaron por triplicado y los valores informados en la Tabla 15 son un promedio.

**Tabla 15**. Parámetros catalíticos obtenidos para los MWNT-Corroles utilizando fotocatálisis

| Catalizador[a] | MWNT-MeO-Cor-Co | MWNT-$NO_2$-Cor-Co | |
|---|---|---|---|
| Solvente | 1,4-dioxano | 1,4-dioxano | buffer |
| TON | $(0,34\pm0,14)x10^6$ | $(0,50\pm0,09)x10^6$ | $(0,74\pm0,10)x10^6$ |
| TOF ($min^{-1}$) | $(5,60\pm0,76)x10^3$ | $(8,40\pm0,82)x10^3$ | $(12,33\pm1,01)x10^3$ |
| $H_2$ (mol) | $(4,09\pm0,83)x10^{-5}$ | $(6,14\pm1,02)x10^{-5}$ | $(9,01\pm0,91)x10^{-5}$ |

[a] La cantidad de catalizador utilizado: $1,22x10^{-10}$ mol.

- *Detección por cromatógrafo de gases*

Para este experimento se utilizó el sistema mostrado en la Figura 58, en el cual se agregó 10 veces más de catalizador ya que el equipo tenía un mínimo de detección. El gas producido era contenido en un balón de Schlenk, y luego introducido al cromatógrafo de gases por diferencia de presión; las mediciones se realizaron por triplicado, los valores informados son promedios. Los detalles técnicos del equipo y cómo se realizó la medición se mencionan en el capítulo 2, en el apartado del cromatógrafo de gases. Los resultados para este ensayo se muestran en la Tabla 16.

Igualmente que en el caso de la medición por bureta de gases, se utilizó 1-4 dioxano y buffer pH = 3, y las mismas condiciones que para la bureta de gases.

**Figura 58**. **(A)** Setup para medir y cuantificar el hidrógeno formado a partir de la fotocatálisis, para luego inyectar en el CG-Masa. **(B)** Fotografía durante el experimento.

Realizando las comparaciones de los valores obtenidos en los capítulos anteriores, es importante destacar que tanto el TON como el TOF aumentaron de una manera impresionante, del orden de cientos de miles, en el caso de los metalocorroles soportados sobre los nanotubos. Si bien los valores son muy altos, no llegan a sobrepasar los valores del electrodo modificado [Co-P]-Auº. Los nanotubos en estos casos estarían fungiendo como un "*corral de electrones*" o una "*caja almacenadora de electrones*" que permite reducir de manera más fácil los centros metálicos en los corroles y por lo tanto aumentar el TOF de los mismos. Más adelante se mostrarán las mejoras que se realizaron para aumentar de manera significativa el rendimiento de hidrógeno y los parámetros catalíticos (TON y TOF).

5.2.2.4. Fotoelectroquímica del MWNT-$NO_2$-Cor-Co

Este experimento se llevo a cabo utilizando el mismo setup mostrado en la Figura 50, con las leves diferencias: se utilizó el balón de cuarzo de 25 mL, el electrodo de trabajo era de carbón vítreo, electrodo de Ag°/AgCl como referencia, contraelectrodo de platino, y se utilizó como solvente buffer formiato a pH = 3. En la Figura 58 se muestra una voltametría cíclica en la cual se irradiaba mientras se realizaba el proceso electroquímico en un rango entre -1200 a 1000 mV. En la Figura 59 se muestra un acercamiento entre -1200 a 0 mV, ya que no hay cambio apreciable en la parte de la oxidación del MWNT-$NO_2$-Cor-Co.

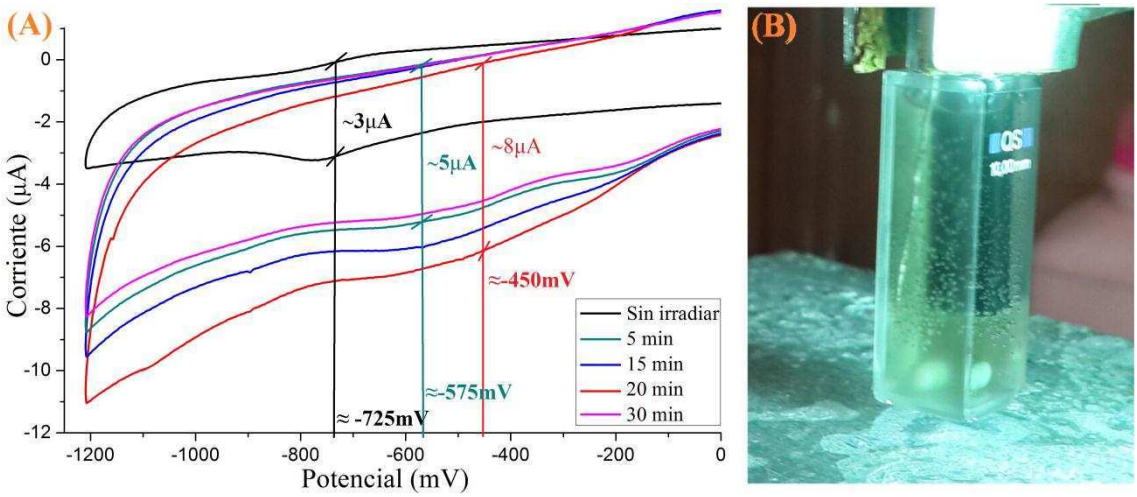



**Figura 59. (A)** Voltagramas de la fotoelectroquímica del MWNT-$NO_2$-Cor-Co en buffer formiato a pH = 3 (velocidad de barrido = 100mV/s). Pseudo-electrodo de referencia: Ag°/AgCl; electrodo de trabajo: carbón vítreo; contraelectrodo: Pt°. Irradiación con lámpara de mercurio de baja presión. Se muestra un acercamiento desde -1200 a 0 mV. Rango de barrido completo [-1200 a 1000 mV]. **(B)** Fotografía del experimento de irradiación durante la voltametría cíclica.

Es importante destacar que al comenzar el proceso (sin irradiación), se observa una amplitud de corriente de ~3µA en la onda reversible a -750 mV, la cual es debida a la cupla $Co^{II}/Co^{I}$. Luego de aproximadamente 20 min, se observa un aumento en la amplitud de la banda reversible a ~8µA y una reducción en el sobre potencial de dicha banda a aproximadamente -450 mV, es decir, al irradiar, se logra minimizar la energía de la cupla encargada de reducir el agua a potenciales menos negativos, y se triplica la corriente.

Al tener conocimiento de este comportamiento se decidió realizar una fotoelectroquímica a un potencial fijo de -450 mV y observar cómo cambia la intensidad de corriente a medida que se agregan alícuotas de agua. El resultado fue muy bueno, ya que como se observa en la Figura 60, la intensidad de corriente va aumentando a medida que se agrega agua (100 µL cada vez). Nunca se dejó de irradiar, y en el último agregado, la corriente empezó a decaer probablemente debido a que el catalizador se había degradado. Luego de 30 min (cada amperometría duraba 1200 segundos).

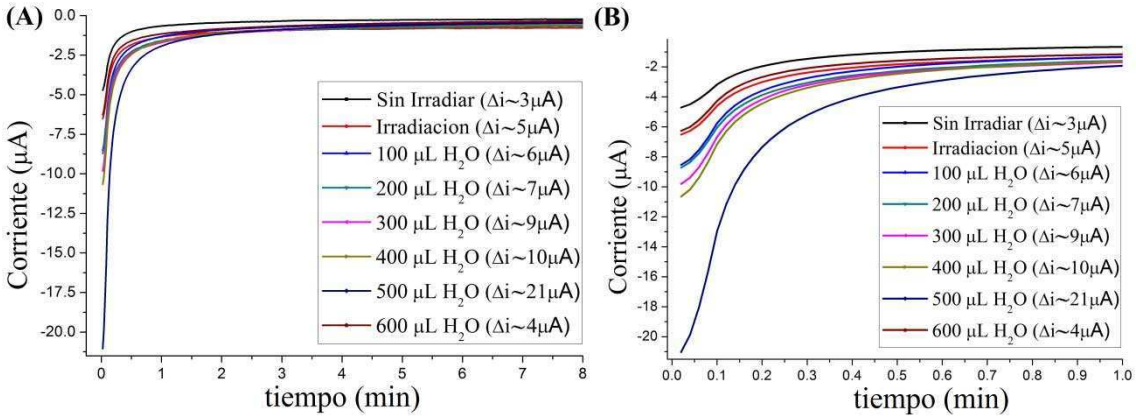



**Figura 60**. **(A)** Amperometrías realizadas a -450 mV vs. Ag°/AgCl mientras se irradiaba una solución de MWNT-$NO_2$-Cor-Co en 1,4-dioxano (tiempo total de cada amperometría 1200 s). Pseudo electrodo de referencia: Pt° (Referencia ferroceno); electrodo de trabajo: carbón vítreo; contraelectrodo: Pt°; electrolito de soporte: $(Bu)_4NPF_6$ 0,1 M, bajo atmósfera inerte. El potencial redox (mV) se informó vs. Ag°/AgCl. Irradiación con lámpara de mercurio de baja presión. Se muestra un acercamiento de los primeros 8 minutos, ya que después de este tiempo se estabiliza la corriente. Rango total 1200 segundos. El experimento se realizó en un balón de cuarzo de 25 mL **(B)** Acercamiento en la zona que va de 0 a 1 minuto.

Luego de observar estos resultados, se midió el volumen de gas producido por bureta de gases en 1,4-dioxano y en buffer formiato (pH = 3). Para el dioxano se agregaron 27 mmol de agua (500 µL) obteniendo 0,98 mmol de $H_2$ (24 mL). Para la solución de buffer se producen 1,2 mmoles de $H_2$ (30 mL), 30 veces más que realizando la catálisis solo irradiando (ver Tabla 17).

## 5.3. Conclusiones

Observando la Tabla 16 y la Tabla 17, a simple vista se ve que aumenta la cantidad de gas producido hasta 30 veces más realizando fotoelectrocatálisis en

comparación con la cantidad obtenida al hacer fotocatálisis, esto demuestra que al utilizar la fotoelectroquímica se acelera el flujo de electrones y por lo tanto la reducción del centro metálico del catalizador es mucho más rápida y fácil, obteniendo mayor volumen de gas. Esto ocurre a expensas de que el catalizador viva menos tiempo, es decir, al realizar solo la fotoquímica la duración del catalizador es de unos 60 min, mientras que para la fotoelectroquímica el tiempo se reduce a la mitad (30 min). Pero más allá de sacrificar la vida útil del catalizador, se logró un aumento considerable en la cantidad de hidrógeno obtenido, y también de los parámetros catalíticos (TON y TOF).

**Tabla 16.** Parámetros catalíticos obtenidos para los tres tipos de experimentos anteriores.

| **Exp.** | **Fotocatálisis/ Bureta de gases** [a] | **Fotocatálisis/ Bureta de gases** [a] | | **Fotocatálisis/ CG-Masa** [b] | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Catalizador** | **MWNT-MeO-Cor-Co** | **MWNT-$NO_2$-Cor-Co** | | **MWNT-$NO_2$-Cor-Co** | |
| Solvente | 1,4-dioxano | 1,4-dioxano | buffer | 1,4-dioxano | buffer |
| TON | $(0,3\pm0,1)x10^6$ | $(0,5\pm0,1)\ x10^6$ | $(0,7\pm0,1)x10^6$ | $(0,4\pm0,1)x10^6$ | $(0,7\pm0,1)x10^6$ |
| TOF ($min^{-1}$) | $(5,6\pm0,8)x10^3$ | $(8,40\pm0,8)\ x10^3$ | $(12,3\pm1,0)x10^3$ | $(7,2\pm0,9\ )x10^3$ | $(12,3\pm2,3)x10^3$ |
| $H_2$ (mol) | $(4,1\pm0,8)\ x10^{-5}$ | $(6,1\pm1,0)\ x10^{-5}$ | $(9,0\pm0,9)\ x10^{-5}$ | $(52,8\pm2,2)\ x10^{-5}$ | $(90,2\pm3,9)\ x10^{-5}$ |

[a] La cantidad de catalizador utilizado fue de $1,22x10^{-10}$ mol.

[b] Se utilizaron 10 veces más de catalizador para poder realizar la detección ($1,2x10^{-9}$ mol).

**Tabla 17.** Parámetros catalíticos obtenidos para los experimentos de fotoelectrocatálisis.

| **Exp.** | **Fotoelectrocatálisis** [a] | **Fotoelectrocatálisis** [b] | | **Electrocatálisis** |
|---|---|---|---|---|
| **Catalizador** | **[Co-P]-Au°** | **MWNT-$NO_2$-Cor-Co** | | **Co-$F_8$ (Ref. [108])** |
| Solvente | buffer | dioxano | buffer | 0,5 M $H_2SO_4$ |
| TON | $(9,40\pm0,86)x10^6$ | $(8,05\pm1,62\ )x10^6$ | $(1,01\pm1,33\ )x10^7$ | $>10^7$ |
| TOF ($min^{-1}$) | $(470\pm11)x10^3$ | $(268\pm12\ )x10^3$ | $(335\pm9\ )x10^3$ | 10 |
| $H_2$ (mol) | $(9,01\pm0,92)x10^{-5}$ | $(98,2\pm0,7)\ x10^{-5}$ | $(123,4\pm0,8)x10^{-5}$ | $4x10^{-4}$ |
| Potencial (mV) [c] | -600 | -450 | | -440 |

[a] La concentracion de [Co-P] en el electrodo de Au° es de $9,6x10^{-12}$ mol.

[b] La cantidad de catalizador utilizado fue de $1,22x10^{-10}$ mol.

[c] Potenciales medidos vs. Ag°/AgCl.

Es importante remarcar el hecho de que los valores de gas obtenidos son muy grandes para la cantidad de catalizador que se usa y que el sistema es pequeño y sólo necesita 10 mL de solvente, un balón de 25 mL, y un sistema de medición que permita conocer la cantidad de gas formado. También cabe destacar la reproducibilidad del método, el cual fue probado utilizando dos técnicas distintas de medición (bureta de gases y CG-Masa), dando valores muy cercanos entre sí con un error muy bajo.

Se aumentó en 10 veces la concentración de catalizador y la cantidad de hidrógeno aumentó en 10 igualmente ($9{,}01 \times 10^{-5}$ vs. $90{,}2 \times 10^{-5}$ moles para el método de bureta de gases y CG-Masa respectivamente), lo cual demuestra lo robusto de MWNT-$NO_2$-Cor-Co, como catalizador para formar $H_2$ a partir de agua. Todavía queda mucho camino por recorrer para mejorar aún más las capacidades catalíticas de estos macrociclos metalados.

# Capítulo 6

## 6. Conclusiones

En primer lugar es importante destacar que los distintos sistemas con los que se trabajó resultaron muy variados, en el sentido de que involucran la química de coordinación de 2 metales de transición (Fe y Co), y ligandos que poseen peculiaridades muy interesantes (corroles y porfirinas).

En este contexto ha sido muy enriquecedor en cuanto a la formación lograda, ya que otorgó la posibilidad de ganar conocimiento y experiencia en varios campos de la química (química de coordinación, química orgánica, electroquímica y catálisis) consecuentemente con la necesidad de utilizar gran variedad de técnicas distintas para responder las preguntas planteadas aprendiendo una y otra vez cual es la más apropiada para lograrlo y reconociendo también las limitaciones de cada una. A continuación se presentará un resumen de lo que ha quedado de aprendizaje en relación a esto.

Teniendo en cuenta el objetivo principal de la tesis (mencionado en el capítulo 1), el cual es, producir hidrógeno a partir de agua a través de la electrocatálisis, fotocatálisis y electrofotocatálisis, utilizando metalocorroles y metaloporfirinas, el objetivo fue logrado.

Se diseñaron varios sistemas para el estudio, detección y cuantificación del hidrógeno producido, obteniendo resultados interesantes que respondieron muchos interrogantes sobre dichos sistemas y que ayudarán a desarrollar aún más este tema.

En el capítulo 3 se logró estudiar la capacidad catalítica del [Co-P]-Auº, un electrodo de oro modificado que fue desarrollado por nuestro grupo de investigación. El material mostro ser muy robusto por su durabilidad, almacenamiento y fácil uso. Con una pequeña cantidad de este catalizador se obtuvo gran cantidad de hidrógeno.

El capítulo 4 se estudió la capacidad catalítica de las metaloporfirinas y metalocorroles; siendo estos últimos un tema innovador, ya que en la literatura ha sido muy poco estudiado. Es importante destacar, que con las técnicas utilizadas y los setup

desarrollados, se logró no solo obtener hidrógeno, sino también estudiar el mecanismo de la reacción, así como también aumentar el rendimiento haciendo uso de un sensibilizador (*p*-terfenilo). También se logró ver las diferencias entre los dos metales estudiados, el efecto estructural de los ligandos sobre el rendimiento de producción de hidrógeno, llegando a la conclusión que sustituyentes atractores ayudan a aumentar dicho rendimiento y a bajar el sobrepotencial de reducción. Este capítulo dio pie a desarrollar un estudio más profundo y buscar el mejoramiento de las capacidades catalíticas de los mejores catalizadores que hasta ese momento se habían estudiado.

Uno de los mejores desarrollos de esta tesis fue el de combinar la electrocatálisis con la fotocatálisis para un mejoramiento para aumentar el rendimiento de hidrógeno. El capítulo 5 mostró un desarrollo muy innovador e inédito, ya que se estudiaron varios sistemas, comenzando con el uso de uno de los catalizadores más robustos de la tesis como fue el electrodo modificado [Co-P]-Auº utilizando la fotoelectrocatálisis, obteniendo como resultado principal el de bajar hasta -0,1 V el potencial de reducción y aumentar el rendimiento catalítico. Otro sistema que es totalmente nuevo, innovador e inédito es el de los metalocorroles adsorbidos sobre nanotubos, los cuales mostraron una respuesta catalítica espectacular. No solo por vía fotoquímica, que se obtuvo valores de TON = $10^6$, sino que haciendo uso de la fotoelectrocatálisis se logró disminuir el sobrepotencial a valores muy bajos (-251 mV vs. NHE) y aumentar la producción de hidrógeno 10 veces ($10^7$).

Con todos los datos recolectados en este trabajo podemos construir un gráfico evaluando los parámetros catalíticos como se muestra en la Figura 61, agregando los mejores catalizadores de la literatura [108] y los mejores de esta tesis (Tablas 10, 12 y 17).

Es importante recordar que el mejor catalizador es el que tiene valores de TON y TOF altos, y bajos potenciales de reducción, por lo cual el MWNT-$NO_2$-Cor-Co, que tiene un sobrepotencial comparable con el de Gross [108], TON parecido, pero mayor TOF, demuestra que es mejor catalizador que los mostrados en la literatura. Por otro lado, [Co-P]-Auº muestra un valor de TOF aún mayor, pero a costa de aumentar el sobrepotencial.

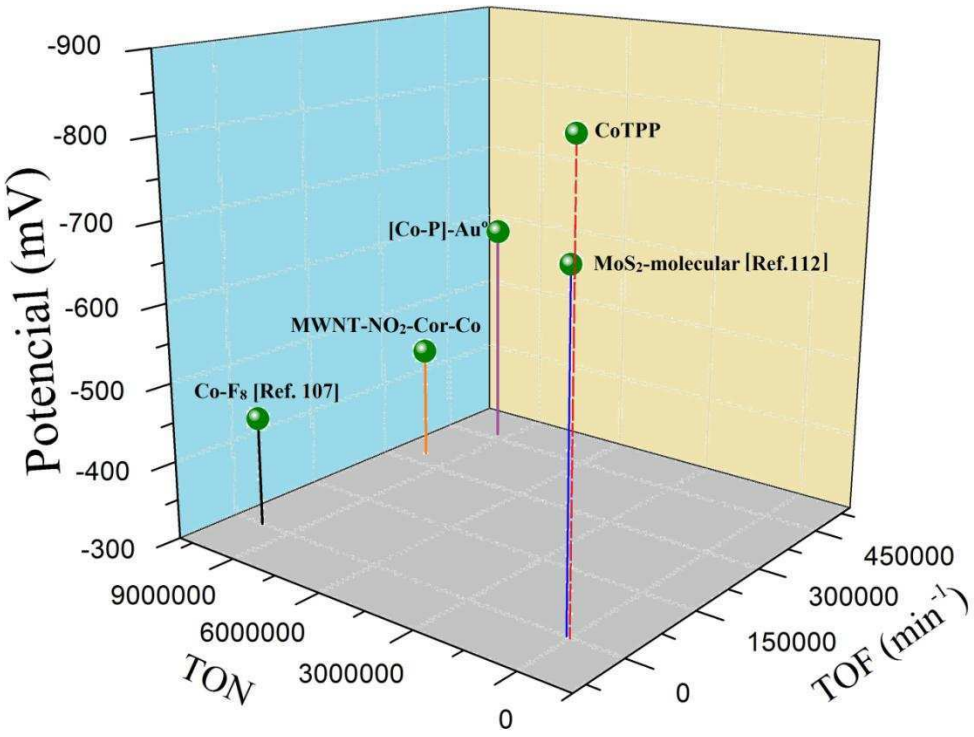



**Figura 61**. Gráfico de parámetros catalíticos obtenidos de las Tablas 10, 12 y 16.

Se puede decir que el trabajo presentado hasta ahora es innovador y con unos resultados que dan pie a que se abra una amplia investigación en pro de estudiar y mejorar las capacidades catalíticas de los metalocorroles soportados sobre superficies, ya que se ha podido obtener 1 mmol de $H_2$ utilizando cantidades minúscula de catalizador, del orden de los *p*g.

# 7. Proyecciones a futuro

El desarrollo de este trabajo permitió no sólo contestar preguntas, sino también plantearse nuevos retos, los cuales se enuncian a continuación:

- Anclar de forma covalente los metalocorroles a superficies como oro o plata y estudiar sus capacidades catalíticas.

- Hacer uso de sensibilizadores o antenas que absorban en el visible.

- Realizar un estudio más extenso en el efecto de la estructura de los corroles para mejorar aún más sus propiedades catalíticas y su solubilidad en agua.

- Realizar estudios con metalocorroles utilizando otros metales de transición como manganeso, y metales de la segunda y tercera serie como iridio, rodio o molibdeno, en conjunto con el punto anterior.

- Estudiar la capacidad catalítica de los metalocorroles para producir oxígeno.

- Realizar ensayos con ligandos porfirínicos naturales como las clorofilas, soportadas en nanotubos, ya que prometen como catalizadores de *water splitting* que absorben en el visible.

- Logrando los puntos anteriores, es posible llegar a construir un panel solar a base de alguno de los catalizadores, los cuales no solo produzcan energía, sino también, hidrógeno y oxígeno.

# 8. Bibliografía

**[1]** Hammond, A.L.; *Science*; 1972; 177; pp. 1088.

**[2]** Dawson, J.K.; *Nature*; 1974; 249; pp. 724.

**[3]** Balzani, V. L.; Moggi, M. F.; Manfrin, F.; Bolletta, M. and Gleria, M.; *Science*; 1975; 189; pp. 852.

**[4]** Armaroli, N. and Balzani, V.; *Chemsuschem*; 2011; 4; pp. 21.

**[5]** Rifkin, J.; "*The Hydrogen Economy: The Creation of the Worldwide Energy Web and the Redistribution of Power on Earth*"; Penguin Putnam; New York; 2003.

**[6]** Rand, D.A.J. and Dell, R.M.; *Hydrogen Energy: Challenges and Prospects, RSC, Cambridge*; 2008.

**[7]** Züttel, A.; Borgschulte, A. and Schlapbach L.; *Hydrogen as a Future Energy Carrier*; Editorial Wiley-VCH; Weinheim; 2008.

**[8]** Patent Database Search Results: ttl/"water splitting" in US Patent Collection.

**[9]** Funk. J. E.; *Int. J. Hydrogen Energy;* 2001; 26; pp. 185.

**[10]** Perkins, C. and Weimer, A.W.; *Int. J. Hydrogen Energy;* 2004; 29; pp. 1587.

**[11]** Cotton, A. and Wilkinson, G.; *"Química inorgánica avanzada"*; editorial Limusa; cuarta edición. México 2008, pp. 1513.

**[12]** Kunze. J. and Stimming U.; *Angew. Chem. Int.;* 2009; 48(49); pp. 9230.

**[13]** Pasternack, R. F.; Bustamante, C.; Collings, P. J.; Giannetto, A. and Gibbs, E. J.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1993; 115; pp. 5393.

**[14]** Barber, D. C.; Freitag-Beston, R. A. and Whitten, D. G.; *J. Phys. Chem.*; 1991; 95; pp. 4074.

**[15]** Karolczak, J.; Kowalska, D.; Lukaszewicz, A.; Maciejewski, A. and Steer, R. P.; *J. Phys. Chem. A.*; 2004; 108; pp. 4570.

**[16]** Kerber, W.D. and Goldberg, D.P.; *J. Inor. Biochem.* 2006; 100; pp. 838.

**[17]** Erben, C.; Will, S.; Kadish, K. M. (Eds.); Smith, K.M. and R. Guilard (Eds.), "*The Porphyrin Handbook"*; Academic Press; New York; 2000; 2; pp. 233.

**[18]** Paolesse, R; in: Kadish, K.M.; Smith, K.M. and Guilard R.; (Eds.); "*The Porphyrin Handbook"*; Academic Press; New York; 2000; 2; pp. 201.

**[19]** Johnson, A.W. and Kay, I.T.; *J. Chem. Soc*.; 1965; pp. 1620.

**[20]** Gross, Z.; Galili, N.; Simkhovich, L.; Saltsman, I.; Botoshansky, M.; Bläser, D.; Boese, R. and Goldberg, I.; *Org. Lett.;* 1999; 1; pp. 599.

**[21]** Paolesse, R.; Nardis, S.; Sagone, F. and Khoury, R.G.; *J. Org. Chem*. 2001; 66; pp. 550.

**[22]** T.J. Collins; *Acc. Chem. Res*.; 1994; 27; pp. 279.

**[23] (a)** Murakami, Y.; Matsuda, Y. and Yamada, S.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*.; 1981; pp. 855; **(b)** Matsuda, Y.; Yamada, S. and Murakami, K.; *Inorg. Chem*.; 1992; 31; pp. 2305.

**[24]** Vogel, E.; Will, S.; Tilling, A.S.; Neumann, L.; Lex, J.; Bill, E.; Trautwein, A. X. and Wieghardt, K.; *Angew. Chem*.; 1994; 106; pp. 771.

**[25]** Will, S.; Lex, J.; Vogel, E.; Adamian, V. A.; Caemelbecke, E. V. and Kadish, K. M.; *Inorg. Chem*.; 1996; 35; pp. 5577.

**[26]** Hocking, R.K.; George, S.D.; Gross, Z.; Walker, F. A.; Hodgson, K. O.; Hedman, B. and Solomon, E. I.; *Inorg. Chem.*; 2009; 48; pp. 1678.

**[27]** Koszarna B. and Gryko D. T.***;*** *J. Org. Chem.***;** 2006; 71; pp. 3707.

**[28]** Paolesse, R.; *J. Org. Chem*.; 2001; 66; pp. 550.

**[29] (a)** Kadish, K.M, Smith, K.M. and Guilard, R.; "*The porphyrin Handbook";* Acad. Press, New York; 2000; 1; pp. 32. **(b)** Kaim, W. and Fiedler, J.; *Chem. Soc. Rev.*; 2009; 38; pp. 3373

**[30]** Vernon, L.P. and Seely, G.R.; "*The Chlorophylls, Academic Press, New York"*; 1996.

**[31]** Chou, M.E.K.J.H.; Nalwa, H.S.; Rakow, N.A.; Suslick, K.S.; "*The Porphyrins Handbook";* Acad. Press, New York; 2000; 6.

**[32]** Biesaga, M.; Pyrzynska, K. and Trojanowicz M.; *Talanta*; 2000; 51; pp. 209.

**[33]** Di Natale, C.; Monti, D. and Paolesse, R.; *Mat. Today*; 2010; 13; pp. 46.

**[34]** Paolesse R.; Mandoj, F.; Marini, A. and Di Natale, C.; "*Porphyrins based chemical sensors in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology"*; American Scientific Publishers; Valencia; 2004; pp. 21.

**[35]** Hamer, M.; "*Diseño de sensores ópticos y electroquímicos basados en sistemas porfirínicos nanoparticulados"*; Tesis Doctoral; Universidad de Buenos Aires; Facultad de Farmacia y Bioquímica; 2013.

**[36] (a)** J. Elguero; R. M. Claramunt; A. J. H. Summers; *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 1978, 22, pp. 184. **(b)** R. M. Claramunt, J. Elguero, A. R. Katritzky, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 2000, 77, pp. 1. **(c)** V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Ya. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, John Wiley and Sons, New York, 1994. **(d)** T. M. Krygowski, M. K. Cyranski, Z. Czarnocki, G. Häfelinger. A. R. Katritzky, *Tetrahedron*; 2000; 56; pp. 1783. **(e)** A. R. Katritzky, K. Jug, D. C. Oniciu, *Chemical Review;* 2001; 101; pp. 1421.

**[37]** Spiro T. G.; Richard M. K; *Inorg. Chem.*; 1985; 24; pp. 2373.

**[38]** Venerable, G. D. and Halpern, J.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1971; 93; pp. 2176.

**[39]** Banks, R. G. S. and Pratt, J. M.; *J. Chem. Soc. A*; 1968; pp. 854.

**[40]** Bumett, M. G.; Connolly, P. J. and Kimball, C.; *J. Chem. Soc. A;* 1967; pp. 800.

**[41]** DeVries, D.; *J. Catal.*; 1962; 1; pp. 489.

**[42]** Pratt, J. M.; *"Inorganic Chemistry of Vitamin $B_{12}$"*; Academic Press: New York; 1972.

**[43]** Schrauzer, G. N.; Deutsch, E. and Windgassen, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1968; 90; pp. 2441.

**[44]** Schrauzer, G. N.; *Acc. Chem. Res.*; 1968; 1; pp. 97.

**[45]** Schrauzer, G. N.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; 1976; 15; pp. 417.

**[46]** Tackett, F. L.; Collat, J. W. and Abbot, K. C.; *Biochemistry*; 1963; 2; pp.992.

**[47]** Lexa, D.; Saveant, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1976; 98; pp.2652.

**[48]** Chao, T.-H.; Espenson, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1978; 100; pp.129.

**[49]** Krishnan, C. V.; Creutz, C.; Mahajan, D.; Schwartz, H.; Sutin, N.; *Isr. J. Chem.* 1982; 22; pp.98.

**[50]** Creutz, C.; Schwarz, H. A,; Sutin, N.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1984; 106; pp.3036.

**[51]** Tait, A. M.; Hoffman, M. Z.; Hayon, E.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1976; 98; pp.86.

**[52]** Suarez, S.A.; Fonticelli, M.H.; Rubert, A. A.; De la Llave, E.; Scherlis, D.; Salvarezza, R. C.; Marti, M. A. and Doctorovich, F.; *Inorg. Chem.*; 2010; 49; pp. 6955.

**[53]** Lennox, J. C.; Murray, R. W.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1978; 100; pp. 3710.

**[54]** Bettelheim, A.; Chan, R. J. H.; Kuwana, T.; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*; 1980; 110; pp. 93.

**[55]** Guillaud, G.; Simon, J.; Germain, J. P.; *Coord. Chem. Rev.*; 1998; 178-180(2); pp. 1433.

**[56]** Rakow, N. A.; Suslick, K. S.; *Nature*; 2000; 406; pp. 710.

**[57]** Mochida, I.; Suetsugu, K.; Fujitsu, H.; Takeshita, K.; *J. Phys. Chem.*; 1983; 87; pp. 1524.

**[58]** Brule, E.; de Miguel, Y. R.; *Org. Biomol. Chem.*; 2006; 4; pp. 599.

**[59]** Zampronio, E.; Gotardo, M.; Assis, M. D. and Oliveira, H. P.; *Catal. Lett.;* 2005; 104; pp. 53.

**[60]** Gottfried, J. M.; Flechtner, K.; Kretschmann, A.; Lukasczyk, T.; Steinruck, H. P.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2006; 128; pp. 5644.

**[61]** Barlow, D. E.; Scudiero, L.; Hipps, K. W.; *Langmuir*; 2004; 20; pp. 4413.

**[62]** Williams, F.; Vauhgan,O.; Knox,K. J.; Bampos,N.; Lambert, R.M.; *Chem. Commun.*; 2004; pp. 1688.

**[63]** Kretschmann, A.; Walz, M.; Flechtner, K.; Steinruck, H. P.; Gottfried, J. M.; *Chem. Commun.*; 2007; pp. 568.

**[64]** Auwarter, W.; Weber-Bargioni, A.; Brink, S.; Riemann, A.; Schiffrin, A.; Ruben, M.; Barth, J. V.; *Chem. Phys. Chem.*; 2007; 8; pp. 250.

**[65]** Lukasczyk, T.; Flechtner, K.; Merte, L. R.; Jux, N.; Maier, F.; Gottfried, J. M.; Steinruck, H.-P.; *J. Phys. Chem. C.*; 2007; 111; pp. 3090.

**[66]** Flechtner, K.; Kretschmann, A.; Steinruck, H.-P.; Gottfried, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2007; 129; pp. 12110.

**[67]** Akiyama, T.; Imahori, H.; Sakata, Y.; *Chem. Lett.*; 1994; 23; pp. 1447.

**[68]** Shimazu, K.; Takechi, M.; Fujii, H.; Suzuki, M.; Saiki, H.; Yoshimura, T.; Uosaki, K.; *Thin Solid Films*; 1996; 273; pp. 250.

**[69]** Gryko, D. T.; Clausen, C.; Lindsey, S. L.; *J. Org. Chem.*; 1999; 64; pp. 8635.

**[70]** Jagessar, R. and Tour, J. M.; *Org. Lett.*; 2000; 2; pp. 111.

**[71]** Kondo, T.; Ito, T.; Nomura, S.; Uosaki, K.; *Thin Solid* Films; 1996; 284-285; pp. 652.

**[72]** Postlethwaite, T. A.; Hutchison, J. E.; Hathcock, K. W.; Murray, R. W.; *Langmuir*; 1995; 11; pp. 4109.

**[73]** Simpson, T. R. E.; Revell, D. J.; Cook, M. J.; Russell, D. A.; *Langmuir*.; 1997; 13; pp. 460.

**[74]** Lindsey, S. J.; Prathapan, S.; Johnson, E. T.; Wagner, W. R.; *Tetrahedron*.; 1994; 50; pp. 8941.

**[75]** Ravikanth, M.; Strachan, J. P.; Li, F.; Lindsey, J.; *Tetrahedron*. 1998; 54; pp. 7721.

**[76]** Tait, A. M.; Hoffman, M. Z.; Hayon, E.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1976; 98; pp. 86.

**[77]** Macor, K. A.; Spiro, T. G.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1983; 105; pp. 5601.

**[78]** Macor, K. A.; Spiro, T. G.; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*.; 1984; 163; pp. 223.

**[79]** Lennox, J. C.; Murray, R. W.; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*.; 1977; 78; pp. 395.

**[80]** Lennox, J. C.; Murray, R. W.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1978; 100; pp. 3710.

**[81]** Bettelheim, A.; Chan, R. J. H.; Kuwana, T.*; J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*; 1980; 110; pp. 93.

**[82]** D´Souza, F.; Villard, A.; Caemelbecke, E. V.; Franzen, M.; Boschi, T.; Tagliatesta, P. and Kadish, K. M.; *Inorg. Chem*.; 1993; 32; pp. 4042.

**[83]** Cook, T. R.; Dogutan, D. K.; Reece, S. Y.; Surendranath, Y.; Teets, T. S. and Nocera, D.G.; *Chem. Rev.*; 2010; 110; pp. 6474.

**[84]** Knoll, J. and Swavey, S.; *Inorg. Chim. Acta*; 2009; 362; pp. 2989.

**[85]** Bard; A. J. and Faulkner, L.R.; "*ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications"*; Second Edition; Editorial John Wiley & Sons, INC; 2001

**[86]** Osmanbas, Ö. A.; Koca, A.; Kandaz, M.; Karaca, F.*; Int. J. Hydrogen Energy;* 2008; 33; pp. 3281.

**[87]** Wang, D.; Groves, J. T. "*Proceedings of the National Academy of Sciences"* 2013, 110; pp. 15579.

**[88]** Han, A.; Jia, H.; Ma, H.; Ye, S.; Wu, H.; Lei, H.; Han, Y.; Cao, R. and Du, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 2014; 16; pp. 11224.

**[89]** Dogutan, D. K.; McGuire, R. and Nocera, D. G.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2011; 133; pp. 9178.

**[90]** Lei, H.; Han, A.; Li, F.; Zhang, M.; Han, Y.; Du, P.; Lai, W.; Cao, R.; *Phys.Chem. Chem. Phys.*; 2014; 16; pp. 1883.

**[91]** Morales Vásquez, M.A.; Suárez, S.A. and Doctorovich, F.; *Mat. Chem. Phys.*; 2015; 159; pp. 159.

**[92]** Dogutan, D. K.; Stoian, S. A.; McGuire, R.; Schwalbe, M.; Teets, T. S. and Nocera, D. G.; *J. Am. Chem.Soc.;* 2011; 133; pp. 131.

**[93]** Rosenthal, J. and Nocera, D. G.; *Acc. Chem. Res.;* 2007; 40; pp. 543.

**[94]** Shao, W.; Wang, H.; He, S.; Shi, L.; Peng, K.; Lin, Y.; Zhang, L.; Ji, L. and Liu, H.; *J. Phys. Chem. B*; 2012; 116; pp. 14228.

**[95]** Walker, F. A.; Licoccia, S. and Paolesse, R.; *J. Inor. Biochem.;* 2006; 100(4); pp. 810.

**[96]** Wojaczynski, J. Duszak, M. and Latos-Grazynski, L.; *Tetrahedron*; 2013; 69; pp. 10445.

**[97]** Barbe, J-M; Canard, G; Brandes, S; Jerome, F; Dubois, G. and Guilard, R.; *Dalton Trans.*; 2004; pp. 1208

**[98]** Cai, S.; Licoccia, S.; D'Ottavi, C.; Paolesse, R.; Nardis, S.; Bulach, V.; Zimmer, B.; Tatjana, Kh.; Shokhireva S. and Walker F. A.; *Inorg. Chim. Acta*, 2002; 339; pp. 171.

**[99]** Ooi, S.; Tanaka T. and Osuka, A.; *Eur. J. Org. Chem.*; 2015; pp. 130.

**[100]** Barry, C. D.; Hill, H. A. 0.; Mann, B. E.; Sadler, P. J. and Williams, R. J. P.; *J. Amer. Chem. Soc.*; 1973; *95*(14); pp. 4545.

**[101]** Kadish, K.M.; Adamian, V.A.; Caemelbecke, E.V.; Gueletii, E.; Will, S.; Erben, C. and Vogel, E.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1998; 120; pp. 11986.

**[102]** Grodkowski, J.; Neta, P.; Fujita, E.; Mahammed, A.; Simkhovich, L. and Gross, Z.; *J. Phys. Chem. A.;* 2002; 106; pp. 4772.

**[103]** Matsuoka, S.; Kohzuki, T.; Pac, C.; Ishida, A.; Takamuku, S.; Kusaba, M.; Nakashima, N.; Yanagida, S.; *J. Phys. Chem.*; 1992; 96; pp. 4437.

**[104]** Wayner, D. D. M.; McPhee, D. J. and Griller, D.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1988; 110; pp. 132.

**[105]** Grodkowski, J.; Behar, D.; Neta, P.; Hambright, P.; *J. Phys. Chem. A*.; 1997; 101, pp. 248.

**[106]** Ladomenoua, K.; Natali, M.; Lengo, E.; Charalampidis, G.; Scandola, F. and Coutsolelos, A. G.; *Coor. Chem. Rev.*; 2015; 304–305; pp. 38.

**[107]** Peuntinger, K.; Lazarides, T.; Dafnomili, D.; Charalambidis, G.; Landrou, G.; Kahnt, A.; Sabatini, R. P.; McCamant, D. W.; Gryko, D. T.; Coutsolelos, A. G. and Guldi D. M.; *J. Phys. Chem. C*; 2013; 117(4); pp. 1647.

**[108]** Mondal, B.; Sengupta, K.; Rana, A.; Mahammed, A.; Botoshansky, M.; Ghosh Dey, S.; Zeev Gross, and Abhishek Dey; *Inorg. Chem.*; 2013; 52(6); pp. 3381.

**[109]** Angaridis, P. A.; Lazarides, T. and Coutsolelos, A. C.; *Polyhedron*; 2014; 82; pp. 19.

**[110]** Eady, S. C.; Peczonczyk, S. L.; Maldonado S. and Lehnert N.; *Chem. Commun*.; 2014; 50; pp. 8065.

**[111]** Hidehisa Hagiwara; Motonori Watanabe; Takeshi Daio; Shintaro Ida and Tatsumi Ishihara; *Chem. Commun*.; 2014; 50; pp. 12515.

**[112]** Karunadasa, H. I.; Chang, C. J. and Long, J. R.; *Nature*; 2010; 464; pp. 1329.

**[113]** Karunadasa, H. I.; Montalvo, E.; Sun, Y.; Majda, M.; Long, J. R.; Chang, C. J.; Science; 2012; 335; pp. 698.

**[114]** Sun, Y.; Bigi, J. P.; Piro, N. A.; Tang, M. L.; Long, J. R.; Chang, C. J.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2011; 133; pp. 9212.

**[115]** McCrory, C. C. L.; Uyeda, C.; Peters, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2012; 134; pp. 3164.

**[116]** Berben, L. A. and Peters, J. C.; *Chem. Commun*.; 2010; 46; pp. 398.

**[117]** Stubbert, B. D.; Peters, J. C.; Gray, H. B.; *J. Am. Chem. Soc*.; 2011; 133; pp. 18070.

**[118]** Anxolabéh re-Mallart, E.; Costentin, C.; Fournier, M.; Nowak, S.; Robert, M.; Savéant, J. M.; *J. Am. Chem. Soc*.; 2012; 134; pp. 6104.

**[119]** Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. and Avourios P.; "*Carbon Nanotubes, Topics in applied physics*"; Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2001; 80; pp. 1.

**[120]** Ruoff, R.S. and Lorents, D.C.; Carbon; 1995; 33; pp. 925.

**[121]** George, R. C.; Mugadza, T.; Khene, S.; Egharevba, G. O. and Nyokong, T.; *Electroanalysis*; 2011; 23; pp. 1699.

**[122]** Hijazi, I.; Bourgeteau, T. and Cornut, R.; *J. Am. Chem. Soc.* 2014; 136(17); pp. 6348.

**[123]** Wang, J.; Chen, Y. and Blau, W. J.; *J. Mater. Chem.*; 2009; 19(40); pp. 7425.

**[124]** Baskaran, D.; Mays, J.W.; Zhang, X.P. and Bratcher, M.S.; *J. Am. Chem. Soc.* 2005; 127(19); pp. 6916.

**[125]** Sáfar, G.A.M.; Ribeiro, H.B. and Malard, L.M.; *Chem. Phys. Lett.*; 2008; 462(1-3); pp. 109.

**[126]** Magadur, G.; Lauret, J-S.; Alain-Rizzo, V.; Voisin, C.; Roussignol, P.; Deleporte, E. and Delaire, J. A.; *Chem. Phys. Chem*.; 2008; 9; pp. 1250.

**[127]** Rance, G.A.; Marsh, D.H.; Nicholas, R.J. and Khlobystov, A.N.; *Chem. Phys. Lett.*; 2010; 493 (1-3); pp. 19.

**[128]** Yu, J.; Grossiord, N.; Koning, C.E. and Loos, J.; *Carbon N. Y.*; 2007; 45(3); pp. 618.

**[129]** Ryabenko, A.G.; Dorofeeva, T.V. and Zvereva, G.I.; *Carbon N. Y.*; 2004; 42(8-9); pp. 1523.

**[130]** Pedersen, T.G.; *Phys. Rev. B*; 2003; 67(7); pp. 73401.

**[131]** Rance, G.A.; Marsh, D.H.; Nicholas, R.J. and Khlobystov, A.N.; *Chem. Phys. Lett.* 2010; 493 (1-3); pp. 19.

**[132]** Huang, P.; Xu, C. and Lin, J.; *Theranostics*; 2011; 1; pp. 240.

**[133]** Steene, E.; Wondimagegn, T. and Ghosh, A.; *J. Inorg. Biochem.*; 2002; 88(1); pp. 113.

**[134]** Lewandowska, K.; Barszcz, B. and Wolak, J.; *Dye. Pigment.*; 2013; 96(1); pp. 249.

**[135]** Wasbotten, I.H.; Wondimagegn, T. and Ghosh, A.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2002; 124(27); pp. 8104.

**[136]** Odedairo, T.; Ma, J. and Gu, Y.; *J. Mater. Chem. A*; 2014; 2(5); pp. 1418.

**[137]** Pócsik, I.; Hundhausen, M.; Koós, M. and Ley, L.; *J. Non. Cryst. Solids*; 1998; 227–230; pp. 1083.

**[138]** Bokobza, L.; *Express Polym. Lett.*; 2012; 6(7); pp. 601.

**[139]** Chambers, G.; Carroll, C. and Farrell, G.F.; *Nano Lett.*; 2003; 3(6); pp. 843.

**[140]** Karachevtsev, V.A.; Zarudnev, E.S. and Stepanian, S.G.; *J. Phys. Chem. C*; 2010; 114 (39); pp. 16215.

# 9. Publicaciones científicas

Materials Chemistry and Physics 159 (2015) 159–166

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys

Gold and silver anchored cobalt porphyrins used for catalytic water splitting

Miguel A. Morales Vásquez, Sebastián A. Suárez, Fabio Doctorovich*

*Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física/INQUIMAE-CONICET, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón II, Buenos Aires, C1428EHA, Argentina*

## En proceso de escritura:

- **Hydrogen production by metallocorrolates and metalloporphyrins photocatalysis.**
  Miguel A. Morales Vásquez, Mariana Hamer, Nicolás Neuman, Álvaro Tesio, Ernesto Calvo and Fabio Doctorovich.

- **Highly efficient hydrogen production from water by metallocorrolates absorbed on to carbon nanotubes.**
  Miguel A. Morales Vásquez, Mariana Hamer, Horacio Bogo, Andres Hunt and Fabio Doctorovich.

- **Patente de metalocorroles adsorbidos sobre nanotubos para la producción de hidrogeno a partir de agua utilizando fotoelectroquímica.**
  Miguel A. Morales Vásquez, Mariana Hamer y Fabio Doctorovich