



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Síntesis y caracterización de compuestos tipo cubano de  
Mn, Co y Ni inspirados en el sitio activo del fotosistema II  
a partir de ligantes derivados de bencimidazol**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**DOCTORA EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**M. en C. Ana Cristina Garcia Alvarez**

**TUTOR**

**Dr. Ivan Castillo Perez  
INSTITUTO DE QUIMICA**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MEXICO, MAYO 2022.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Dedicada**

*A mis amados padres Ana y Paco.*

## **Agradecimientos**

Agradezco al Dr. Ivan Castillo Perez por su ejemplo y apoyo, además de una excelente mentoría en todo momento, por su confianza y motivación.

Agradezco a la Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla y a la Dra. Verónica García Montalvo por su apoyo como parte de mi Comité Tutor, por sus observaciones y sugerencias.

Agradezco a la Dra. Maylis Orio y a la M. en C. Stefani Gamboa por los cálculos teóricos DFT realizados.

Agradezco al CONACYT, por la beca brindada (336107) a lo largo de mis estudios de posgrado, así como al apoyo mediante el proyecto A1-S-8682. Agradezco a DGAPA-PAPIIT por el apoyo para culminación de proyecto (IN217020).

Agradezco a todo el personal técnico académico del Instituto de Química UNAM por su apoyo en los servicios analíticos y en cómputo. Mi agradecimiento al Dr. Marcos Flores y al Dr. Diego Martínez Otero por la determinación de las estructuras cristalinas; a la M. en C. Virginia Gómez Vidales por su colaboración y disposición para realizar los experimentos de resonancia paramagnética electrónica; a la M. en C. Lucero Mayra Ríos Ruiz y Q. Eréndira García Ríos por los análisis de espectrometría de masas por ionización por electrospray (ESI-MS); a la Dra. María del Carmen García González por la determinación de masas mediante FAB; a la Q. María de la Paz Orta por los análisis elementales por combustión.

Agradezco el apoyo y enseñanzas de mis amigos y compañeros del laboratorio 2-2 Carolina Neira, Hugo H. Toledo, Armando Berlanga, Rafael Delgadillo, Carlos Mata y Jeferson Matius.

Gracias Daniel Mireles, Remi García, Alice Vilchis y Gely Ocampo.

**Comité tutor**

*Dr. Ivan Castillo Perez*

*Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla*

*Dr. Verónica García Montalvo*

**Comité ampliado**

*Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera*

*Dr. Bernardo Frontana Uribe*

**Miembros del Jurado**

*Presidente*

*Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe (Instituto de Química UNAM)*

*Vocal*

*Dr. Hiram Isaac Beltran Conde (UAM-Azcapotzalco)*

*Vocal*

*Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla (Facultad de Química UNAM)*

*Vocal*

*Dr. Manuel José Amézquita Valencia (Instituto de Química UNAM)*

*Secretario*

*Dra. María del Carmen Ortiz Cervantes (Instituto de Química UNAM)*

## CONTENIDO

pág.

Eventos y publicaciones	i
Abreviaturas	ii
Resumen	
Abstract	
1. Introducción.....	12
1.1. Problemática Ambiental y Energía Renovable.....	12
1.2. Fotosíntesis.....	13
1.3. Fotosíntesis artificial.....	14
1.4. Fotosistema II y compuesto de coordinación de evolución de oxígeno (CEO).....	16
1.5. Catalizadores para oxidación de agua (WOCs).....	18
1.5.1. Tipos de activación de catalizadores para oxidación de agua.....	20
1.5.1.1. Oxidación Química.....	20
1.5.1.2. Fotoactivación.....	21
1.5.1.3. Foelectroactivación y electroactivación.....	22
1.6. Catalizadores homogéneos versus heterogéneos.....	23
1.7. Mecanismos generales propuestos para WOCs.....	24
1.8. Metales de transición como catalizadores para oxidación de agua.....	25
1.8.1. Catalizadores de Mn.....	26
1.8.2. Catalizadores de Co.....	28
1.8.3. Catalizadores de Ni.....	29
2. Antecedentes.....	31
2.1. Compuestos tipo cubano de Mn.....	31
2.2. Compuestos tipo cubano de Co.....	33
2.3. Compuestos tipo cubano de Ni.....	36

<b>3.</b>	<b>Hipótesis .....</b>	<b>37</b>
<b>4.</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1.</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>37</b>
<b>5.</b>	<b>Discusión de resultados.....</b>	<b>38</b>
<b>5.1.</b>	<b>Compuestos de manganeso .....</b>	<b>38</b>
<b>5.1.1.</b>	<b>Síntesis y caracterización de 1- 6.....</b>	<b>38</b>
<b>5.1.2.</b>	<b>Estructuras cristalinas de 1 y 2.....</b>	<b>40</b>
<b>5.1.3.</b>	<b>Síntesis y caracterización de 3-6. ....</b>	<b>43</b>
<b>5.1.4.</b>	<b>Actividad catalítica de 1-6 en buffer de K-Pi pH7.....</b>	<b>44</b>
<b>5.2.</b>	<b>Compuestos de cobalto 7-10.....</b>	<b>45</b>
<b>5.2.1.</b>	<b>Síntesis y caracterización de 7-10.....</b>	<b>45</b>
<b>5.2.2.</b>	<b>Estructuras cristalinas de 7 y 8.....</b>	<b>49</b>
<b>5.2.3.</b>	<b>Caracterización electroquímica de 7-10.....</b>	<b>50</b>
<b>5.2.4.</b>	<b>Actividad catalítica de 7-10 en buffer de K-Pi pH7.....</b>	<b>51</b>
<b>5.2.5.</b>	<b>Mecanismo propuesto.....</b>	<b>55</b>
<b>5.2.6.</b>	<b>Actividad de 7-10 en CaCl<sub>2</sub> y agua de mar.....</b>	<b>57</b>
<b>5.3.</b>	<b>Compuestos de coordinación mixtos de cobalto y manganeso.....</b>	<b>61</b>
<b>5.3.1.</b>	<b>Síntesis y caracterización de 11-12.....</b>	<b>61</b>
<b>5.3.2.</b>	<b>Estructura cristalina de 11.....</b>	<b>62</b>
<b>5.3.3.</b>	<b>Caracterización electroquímica de 11 y 12.....</b>	<b>63</b>
<b>5.3.4.</b>	<b>Actividad catalítica de 11 y 12 en buffer de K-Pi pH7.....</b>	<b>64</b>
<b>5.4.</b>	<b>Compuestos de níquel.....</b>	<b>66</b>
<b>5.4.1.</b>	<b>Síntesis y caracterización de 13 y 14.....</b>	<b>66</b>
<b>5.4.2.</b>	<b>Síntesis y caracterización de 15.....</b>	<b>69</b>
<b>5.4.3.</b>	<b>Estructuras cristalinas de 13 - 14.....</b>	<b>71</b>
<b>5.4.4.</b>	<b>Caracterización electroquímica de 13-15.....</b>	<b>72</b>
<b>5.4.5.</b>	<b>Pruebas de electrocatálisis para 13-15.....</b>	<b>77</b>
<b>5.4.6.</b>	<b>Mecanismo propuesto.....</b>	<b>85</b>
<b>5.4.6.1.</b>	<b>Efecto isotópico cinético .....</b>	<b>87</b>

5.4.6.2. Cuantificación de oxígeno .....	89
5.4.7. Efecto del $\text{CaCl}_2$ como electrolito.....	92
6. Conclusiones .....	95
7. Parte Experimental .....	97
7.1. Materiales y métodos .....	97
7.2. Parámetros computacionales .....	97
7.3. Síntesis y caracterización de los compuestos 1-15.....	98
8. Anexos.....	102
9. Referencias .....	131



## **i. Eventos y Publicaciones**

*Este trabajo se presentó en los siguientes eventos, además, se adjunta el escrito publicado y cabe mencionarse que como producto de este proyecto se encuentran en escritura al menos otros dos artículos que pronto serán enviados a revisión.*

❖ **8th Annual Student Conference on Renewable Energy Science, Technology and Policy at the Energy-Water-Food Nexus** en Tucson, Arizona, Estados Unidos, 2019. *Ganó el premio otorgado al mejor fast pitch del evento.*

❖ **Simposio Internacional Química y Materiales en el siglo XXI (2019)**

• **Gordon Research Conference “From the Biophysics of Natural and Artificial Photosynthesis to Bioenergy Conversion 2019”**, Maine, Boston, Estados Unidos.

❖ **The LatinXChem Twitter Conference 2020**, *obteniéndose el primer lugar en la categoría de Química Inorgánica, así como la distinción “Presidential Award” al mejor trabajo de todas las categorías del evento.*

❖ **Royal Society of Chemistry Twitter Conference 2021 (Inorganic Chemistry Category)**. *Siendo acreedor al premio del 1er lugar de su categoría.*

❖ **eBIC The Society of Biological Inorganic Chemistry (SBIC) 2021**. *En el cual se recibió el premio a major presentación flash por JBIC.*

## ii. Abreviaturas

<i>A</i>	<i>Amperio</i>
<i>AE</i>	<i>Análisis elemental</i>
<i>Ar</i>	<i>Arilo</i>
<i>tBu</i>	<i>Grupo ter-butilo (t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)</i>
<i>°C</i>	<i>Grados centígrados</i>
<i>C</i>	<i>Coulomb</i>
<i>desc.</i>	<i>Descomposición</i>
$\delta$	<i>Desplazamiento químico (RMN)</i>
$\Delta$	<i>Desviación media del plano</i>
<i>E</i>	<i>Potencial</i>
<i>EPR</i>	<i>Resonancia paramagnética electrónica</i>
<i>Et</i>	<i>Etilo</i>
<i>Hz</i>	<i>Hertz</i>
<i>IR</i>	<i>Espectrofotometría infrarroja</i>
<i>J</i>	<i>Constante de acoplamiento</i>
$\mu$	<i>Coordinación <math>\mu</math></i>
<i>K</i>	<i>Kelvin</i>
<i>L</i>	<i>Ligante</i>
<i>M</i>	<i>Metal</i>
<i>Me</i>	<i>Metilo</i>
<i>pág.</i>	<i>Página</i>
<i>Pf</i>	<i>Punto de fusión</i>
<i>ppm</i>	<i>Partes por millón (RMN)</i>
<i>RMN</i>	<i>Resonancia magnética nuclear</i>
<i>WOC</i>	<i>Water oxidation catalyst</i>

## Resumen

Actualmente existe un gran interés por comprender la estructura y función del sitio activo del Fotosistema II, para así poder mimetizarlo e intentar comprender mejor la reacción de evolución de oxígeno. Con este enfoque, centramos nuestra atención en la síntesis de compuesto de coordinación tipo cubano a partir de los derivados bencimidazólicos 1-H-2-bencimidazolilmetanol ( $L^1$ ) y 1-metil-2-bencimidazolilmetanol ( $L^2$ ) y diferentes sales de Mn, Co y Ni. Así obtuvimos compuesto de coordinación con la estructura central  $M_4O_4$ , (cubanos) donde  $M = Mn, Co$  y  $Ni$ ; este grupo de compuestos fueron caracterizados estructural y espectroscópicamente mediante diferentes técnicas como son espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas, análisis elemental y resonancia paramagnética electrónica.

En cuanto a Mn, fue posible obtener compuesto de coordinación de mayor nuclearidad, con estructura central  $Mn_7O_{12}$  (**1**) y  $Mn_8O_8$  (**2**), y también los compuestos tipo cubano **3-6**. Se probó su actividad electrocatalítica en buffer de fosfatos (K-Pi) a pH 7 para la oxidación de agua, presentando valores de sobrepotencial que oscilan entre 344 y 554 mV.

También fue posible sintetizar los análogos tipo cubano de Co (**7-10**), caracterizarlos e incluso hacer modificaciones a la síntesis para obtener compuestos de tipo mixto en la proporción  $Co_3MnO_4$  (**11-12**) con buenos rendimientos. Se caracterizaron estructuralmente, así como su actividad frente a oxidación de agua, observándose descomposición de los compuestos durante el proceso. Un aspecto interesante es el efecto sinérgico al emplear  $CaCl_2$  como electrolito soporte, lo cual permitió trasladar este estudio a la oxidación de agua directamente sobre una muestra de agua de mar.

Por último, los compuestos tipo cubano de Ni (**13-14**), fueron sintetizados y estudiados, mostrando mayor estabilidad a la descomposición en disolución, respaldado por diversas técnicas espectroscópicas. Dicha estabilidad nos permitió extender el estudio para este grupo de compuesto de coordinación: además del análisis estructural y electrocatalítico, fue posible profundizar en sus propiedades mediante cálculos teóricos para proponer un mecanismo probable mediante el cual se lleva a cabo la oxidación de agua.

## Abstract

Nowadays, interest in mimicking Photosystem II has increased by environmental factors, focusing on the active site of the Oxygen Evolving Complex (OEC). In this regard, we centered our attention on the benzimidazolic derivatives 2-benzimidazolymethanol ( $L^1$ ) and 1-methyl-2-benzimidazolymethanol ( $L^2$ ) for the formation of cubane-type complexes with the central structure  $M_4O_4$  with Mn, Co and Ni salts. This group of compounds was characterized by different techniques like infrared spectroscopy (IR), mass spectrometry, elemental analysis (EA), electronic paramagnetic resonance (EPR), and single-crystal X-ray diffraction when possible.

It was possible the synthesis of Mn complexes of higher nuclearity  $Mn_7O_{12}$  (**1**) and  $Mn_8O_8$  (**2**), as well as cubane structures **3-6**. Electrocatalytic activity for water oxidation was tested in phosphate buffer (K-Pi) pH 7, overpotential values were calculated ranging between 344 and 554 mV.

Cobalt cubanes were synthesized (**7-10**), some variations in the reaction conditions led to heterometallic cubane-type complexes  $Co_3MnO_4$  (**11-12**) in good yields. Structural characterization and electrocatalytic activity in water oxidation were studied, some stability experiments were performed. For this group of complexes activity in  $CaCl_2$  was especially interesting, showing enhancement in comparison with K-Pi activity, this behavior was extended to seawater.

Finally, Ni cubane-type complexes (**13-14**), were synthesized and studied, this group of compounds showed more stability in solution in contrast to Mn and Co ones, as evidenced by different techniques. Apart from the structural and electrocatalytic properties, it was possible to complete the work with some calculations and propose a mechanism for the water oxidation reaction.

## **1. Introducción.**

### **1.1. Problemática ambiental y energía renovable.**

*El mundo se encuentra en una complicada situación energética; por una parte, los recursos fósiles como el carbón, petróleo y gas son cada vez más escasos (además de su impacto negativo sobre el planeta) y, por otro lado, el cambio climático que amenaza a nuestro planeta, poniendo en riesgo a las diferentes especies que lo habitan, incluyendo a los seres humanos.*<sup>1</sup>

*La creciente preocupación derivada de esta crisis energética y ambiental, así como el aumento de emisión de gases tipo invernadero nos obligan a encontrar nuevas fuentes de energía renovables y limpias, es decir, libres de emisiones de CO<sub>2</sub>. Estas fuentes de energía renovables provienen de la propia naturaleza y son muy abundantes, además tienen un menor impacto sobre el medio ambiente. Como ejemplo de ello tenemos a la energía hidráulica, eólica y solar, que representan una importante posibilidad hacia esta transición energética.*<sup>1-5</sup>

*El aprovechamiento de la radiación del sol ha recibido mayor atención en los últimos años. Si bien se le ha aprovechado en el abastecimiento de energía eléctrica, también se ha extendido su uso a otras aplicaciones, es ahí donde podemos encontrar una gran variedad de procesos catalíticos mediante fotoactivación. Este tipo de sistemas se inspiran en procesos compuesto de coordinación que encontramos en la naturaleza, como en la fotosíntesis, donde la energía solar es vital para que a partir de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y nutrientes minerales, las plantas verdes y algunas algas produzcan carbohidratos y oxígeno molecular (O<sub>2</sub>). Este último se forma en el sitio activo del fotosistema II, a partir de la oxidación de moléculas de agua. La oxidación de la molécula de agua implica un proceso de cuatro electrones y cuatro protones.*<sup>6</sup>

*La producción de hidrógeno a través de la oxidación de agua representa una fuente potencialmente importante en la búsqueda de energía limpia y renovable. Una opción bastante atractiva es el uso de la abundante energía solar que llega a nuestro planeta cada día, para dividir la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno. En este sentido, diversos grupos de investigación han realizado un gran esfuerzo para diseñar y desarrollar*

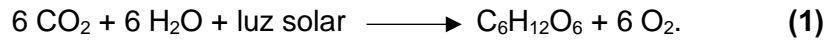
*catalizadores robustos, que sean eficientes en la oxidación de agua. Idealmente estos catalizadores deben presentar bajos sobrepotenciales y ser capaces de integrarse a sistemas que funcionen mediante la captación de energía solar.*

## **1.2. Fotosíntesis.**

*La fotosíntesis es el proceso usado por las plantas, algas y algunas bacterias para aprovechar la energía de la luz solar para convertirla en energía química. Durante la fotosíntesis, las plantas toman el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) del aire y la tierra para convertirla en carbohidratos y como producto de oxidación del  $\text{H}_2\text{O}$  se obtiene oxígeno molecular  $\text{O}_2$ , Ecuación 1.<sup>7</sup> La fotosíntesis se lleva a cabo en los cloroplastos, donde se encuentran los pigmentos capaces de captar y absorber la energía luminosa que proviene del sol, sirviendo de antena. Estos son: la clorofila (400-500 nm verde), xantofila (560-585 nm amarillo) y carotenoides (450-475 nm anaranjados).*

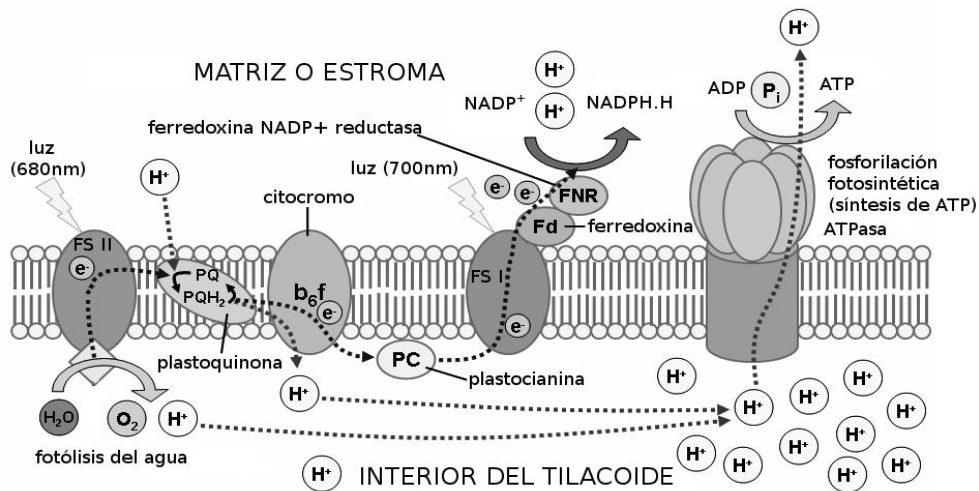
*Existen dos agrupaciones de pigmentos fotosintéticos con proteínas: fotosistema I (FS I) y fotosistema II (FS II). Cada fotosistema está formado por una antena y por un centro de reacción. La antena presenta unas 300 moléculas de pigmentos fotosintéticos. Según la longitud de onda de la luz, se excita un pigmento fotosintético u otro. Los electrones se transfieren siempre hacia los pigmentos que absorben a mayor longitud de onda. La fotosíntesis comprende dos fases: una fase inicial, denominada fase fotoquímica o fase luminosa, en la cual tiene lugar la captación de la energía luminosa, y una fase posterior, denominada fase oscura o biosintética, en la cual se sintetiza materia orgánica (carbohidratos).*

*Los procesos de absorción de luz asociados con la fotosíntesis se llevan a cabo en grandes complejos de proteínas conocidos como fotosistemas. El fotosistema I absorbe a 700 nm, mientras que el fotosistema II lo hace a 680 nm. El fotosistema II comienza el proceso de fotosíntesis tomando un electrón de las moléculas de agua y descomponiéndolo en oxígeno e hidrógeno. El electrón excitado produce ATP cuando regresa a su estado de reposo. En este punto, el electrón es una vez más excitado por el fotosistema I a un nivel de energía mucho más alto. El electrón excitado produce entonces una molécula de NADPH que es utilizada en el ciclo de Calvin.<sup>8-11</sup>*



En el fotosistema I, un grupo de proteínas del grupo ferredoxina – sulfuro de hierro – actúan como aceptores finales de electrones. Actúa primero en el proceso de transformación de la luz en fotosíntesis, pero fue descubierta luego del primer fotosistema. Se encuentra en la superficie interna de la membrana tilacoide y posee mayor cantidad de clorofila b que el fotosistema I. También contiene clorofila a, ficobilinas y xantofilas. El aceptor final de electrones en este fotosistema es una quinona.

El proceso fotosintético requiere ambos fotosistemas (Figura 1). El primer fotosistema en actuar es el II, el cual absorbe luz y por lo que los electrones en la clorofila del centro de reacción se excitan y los aceptores primarios de electrones los captan. Los electrones excitados por la luz viajan al fotosistema I a través de una cadena de transporte de electrones ubicada en la membrana tilacoide. Este desplazamiento ocasiona una caída de energía que permite el transporte de protones ( $\text{H}^+$ ) a través de la membrana hacia el lumen de los tilacoides.



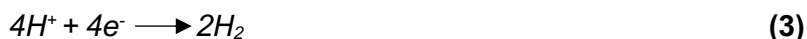
**Figura 1.** Representación esquemática de los procesos que comprende la fotosíntesis y la maquinaria fotosintética, localizada en las membranas de los cloroplastos.<sup>8</sup>

### 1.3. Fotosíntesis artificial.

El fotoquímico italiano Giacomo Ciamician predijo desde hace más de un siglo, que la energía solar podría ser usada para resolver la crisis energética del futuro.<sup>12</sup> La visión de este científico sobre la creación de sistemas artificiales para la generación de combustibles

a partir de energía solar estaba basada en los principios de la fotosíntesis natural y puede ser descrita como la creación de una “hoja artificial”. Esto se refiere a un sistema fotoactivado, donde la energía es almacenada, por ejemplo, en forma de hidrógeno, el cual es producido a partir de la reducción de los protones generados en el proceso de la oxidación de agua.

Una de las principales dificultades para llevar a cabo el rompimiento de la molécula de agua mediante la fotoactivación es que implica dos semi-reacciones de procesos multielectrónicos, Ecuaciones 2-4. Aprovechar la energía solar para la fotoproducción de combustibles renovables, sin embargo, implica comprender diversos y complicados fundamentos fotofísicos, así como transformaciones catalíticas.<sup>12</sup>



En el sistema fotosintético artificial es importante lograr un proceso eficiente que a) sea capaz de absorber un fotón a través de un cromóforo o fotosensibilizador; b) que sea capaz de transferir un electrón para la reducción del catalizador; c) que pueda acumular dos electrones de forma consecutiva para la reducción del catalizador y la subsecuente reducción de dos protones para generar hidrógeno molecular; d) que permita la regeneración del cromóforo por la transferencia de un electrón de la oxidación del catalizador; e) que se dé la transferencia de cuatro electrones consecutivos uno por uno para la oxidación del catalizador, la presencia de un proceso electrón protón acoplado, de dos moléculas de agua para generar una molécula de oxígeno molecular y cuatro protones.<sup>13-15</sup>

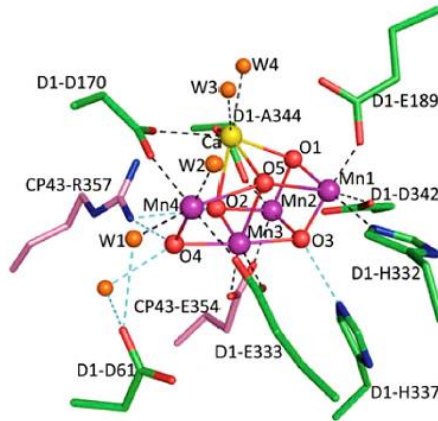


#### **1.4. Fotosistema II y compuesto de coordinación de evolución de oxígeno (CEO).**

*En el fotosistema II, un par central de clorofilas  $P_{680}$ , es excitado y transfiere un electrón al sistema aceptor, el cual como consecuencia reduce al dióxido de carbono. La forma oxidada  $P_{680}^{*+}$ , la cual es un oxidante fuerte con un potencial de oxidación de +1.2 V contra el electrodo normal de hidrógeno (ENH) como referencia, recupera el electrón del cúmulo en el compuesto de coordinación de evolución de oxígeno (CEO). Después de la abstracción consecutiva de cuatro electrones de este sitio activo del fotosistema II, dos moléculas de agua son oxidadas para generar una molécula de oxígeno molecular ( $O_2$ ) y cuatro protones ( $4H^+$ ). El estudio de esta “maquinaria fotosintética” requiere del conocimiento de numerosos conceptos que implican diferentes disciplinas, como son la bioquímica, biofísica, biología molecular y estructural, mecánica cuántica, química orgánica e inorgánica, así como un poco de fisiología y ecología.<sup>16-19</sup>*

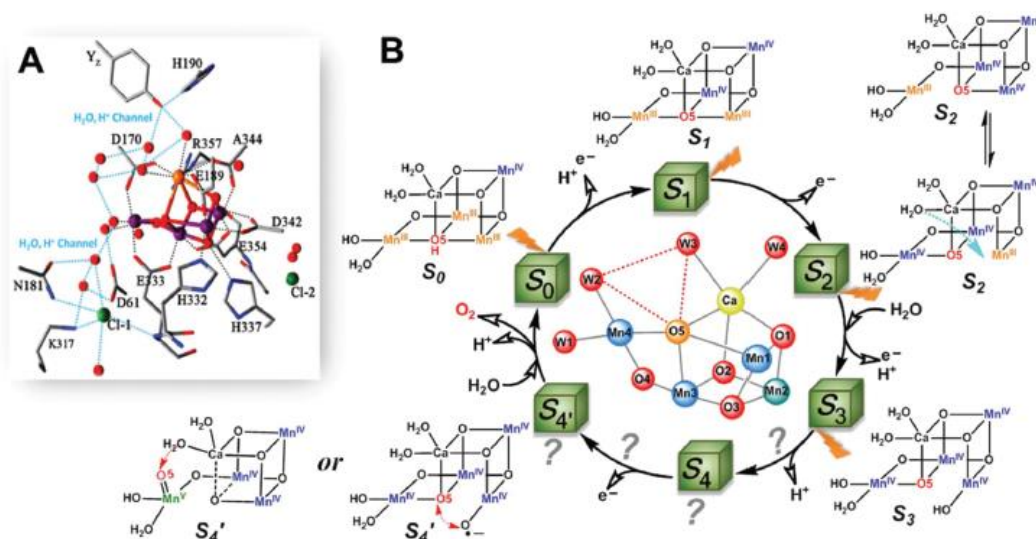
*Para un sistema artificial y una aproximación más práctica del CEO, sería posible usar la energía solar. Para romper la molécula de agua en oxígeno molecular e hidrógeno, este proceso requiere de el acoplamiento de dos semi reacciones: 1) oxidación de la molécula de agua para generar los equivalentes reducidos o electrones y 2) la reducción de protones para obtener hidrógeno molecular (Ecuaciones 2-4).*

*La estructura del sitio activo del fotosistema II o CEO, como es conocido, ha sido estudiado mediante técnicas cristalográficas y espectroscópicas. El compuesto de coordinación de evolución de oxígeno está comprendido por cuatro átomos de manganeso y un átomo de calcio, unidos mediante ligantes con conexiones  $\mu$ -hidroxo y  $\mu$ -oxo, en un ordenamiento de tipo cubano, donde tres de los centros de manganeso ocupan un vértice del cubo, al igual que el calcio, mientras el cuarto átomo de manganeso se encuentra formando parte de una cara adyacente a este cubo a través de dos grupos oxo, Figura 2.*



**Figura 2.** Estructura del compuesto de coordinación de evolución de oxígeno o sitio activo del fotosistema II ( $Mn_4CaO_5$ ).<sup>1</sup>

El mecanismo por el cual el compuesto de coordinación de evolución de oxígeno cataliza la oxidación de  $H_2O$  ha sido estudiado extensamente. Una de las propuestas generales, es que el sitio activo del fotosistema II pasa a través de cinco estados de oxidación denotados como  $S_0$ - $S_4$  (ciclo de Kok). Dentro de este esquema, el estado cero o  $S_0$  representa el estado más reducido del ciclo catalítico. El estado fotooxidado en cuatro electrones,  $S_4$ , es el más oxidado y es a través de la transición  $S_4$ - $S_0$  que el oxígeno molecular es liberado, Figura 3.<sup>20-24</sup>

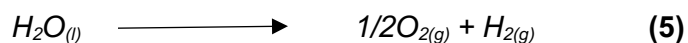


**Figura 3.** A) Estructura del CEO ( $Mn_4CaO_5$ ) en el fotosistema II. B) Representación general del ciclo de Kok, para la oxidación de agua a oxígeno molecular en el CEO.<sup>20-24</sup>

## 1.5. Catalizadores para oxidación de agua (WOCs)

El sitio activo del fotosistema II es el compuesto de coordinación natural más importante para el sustento de la vida aeróbica y ha existido en organismos fotosintéticos por mucho tiempo. Resulta fascinante, tanto en estructura como en función, especialmente en el entendimiento del mecanismo catalítico de la oxidación de la molécula de agua. Todos estos estudios han permitido al ser humano comprender de mejor manera el proceso de la fotosíntesis en la naturaleza, dando paso a un área muy interesante que es la de la mimetización del sitio activo del fotosistema II o CEO. Es entonces que podemos hablar de catalizadores para oxidación de agua o mejor conocidos como WOCs (Water Oxidation Catalysts) por sus siglas en inglés.

A simple vista la oxidación de agua parece ser una transformación sencilla, debido a la simplicidad estructural de la materia de partida y los productos. Sin embargo, definitivamente no se trata de una tarea fácil. La mayoría de los procesos redox en la naturaleza son procesos de uno o dos electrones y la oxidación de agua es una excepción, porque requiere de la transferencia de cuatro electrones, el reordenamiento de múltiples enlaces y finalmente la formación del enlace del oxígeno molecular. Los requerimientos básicos termodinámicos para la ruptura de la molécula de agua de acuerdo a la Ecuación 5 están asociados con una energía libre de Gibbs de 237 kJ/mol convirtiendo estos valores a un potencial electroquímico por medio del uso de la ecuación de Nerst, que es la Ecuación 6, donde  $n$  es el número de electrones por mol transferidos en la reacción,  $F$  es la constante de Faraday (96,485 C/mol), todo esto se traslada a un potencial de 1.229 V contra el electrodo normal de hidrógeno (ENH) a temperatura y presión estándar.<sup>25</sup>



$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad (6)$$

Esto implica que un haz de luz con una longitud de onda menor a 1000 nm tiene la energía suficiente para romper la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno molecular, lo cual implicaría el uso del total del espectro visible y parte del infrarrojo cercano, lo cual en conjunto sumaría alrededor de un ~80% del total de la radiación solar. Sin embargo, en la electrólisis, el rompimiento de la molécula de agua es asociado con valor de sobrepotencial

alto, fenómeno cinético que incrementa el potencial requerido para llevar a cabo una reacción específica (la desviación entre el potencial aplicado y el potencial termodinámico). En el contexto de catálisis, este sobrepotencial se traduce como una alta barrera de activación para la reacción en cuestión, la cual requiere que un catalizador promueva el rompimiento de la molécula de agua bajando o disminuyendo esta barrera de activación.<sup>26</sup>

Debido a la complejidad y el alto potencial de oxidación requerido para oxidar a la molécula de agua, esta semi-reacción es actualmente considerada el cuello de botella, en el desarrollo de un sistema sustentable basada en la energía solar. Con esto, se pone en evidencia la necesidad de un catalizador capaz de acumular cuatro equivalentes de oxidación, es decir un proceso multielectrónico y que además opere cerca del potencial termodinámico de la oxidación de esta molécula. Un catalizador para oxidación de agua debe ser rápido, fácil de ensamblar con sistemas o materiales fotosensibles y estable a la oxidación, hidrólisis y degradación térmica durante el proceso.<sup>27</sup>

La catálisis de transferencia multielectrónica puede ser facilitada mediante procesos de transferencia de electrones acoplados a protones, lo cual es esencial en muchos procesos biológicos y químicos. La transferencia de electrón acoplada a protón permite a la carga total de una especie química permanecer sin cambio. La transferencia de un electrón acoplada a un protón podría permitir la acumulación de múltiples equivalentes redox e influenciar el mecanismo de reacción y los aspectos energéticos de cierta reacción química. Esta es la característica esencial para mimetizar el proceso de cuatro electrones de oxidación de la molécula de agua en la fotosíntesis artificial.<sup>28a-e</sup>

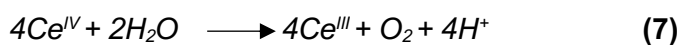
La búsqueda de nuevos y mejores catalizadores para la oxidación de agua o WOCs ha conducido al desarrollo de un gran número de catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos, con diversas estructuras, dando oportunidad al estudio de aproximaciones al mecanismo de oxidación de agua en el CEO que se encuentra en el sistema fotosintético natural.

### 1.5.1. Tipos de activación de catalizadores para oxidación de agua

*Al examinar un compuesto de coordinación con actividad para oxidación de agua, los experimentos catalíticos usualmente son llevados a cabo usando un oxidante de sacrificio, sin embargo, estas condiciones no mimetizan exactamente a una celda fotosintética artificial. Un prerrequisito de estos oxidantes de sacrificio es que tengan un potencial de oxidación más positivo que el catalizador investigado para oxidación de agua, para tener un proceso termodinámicamente favorable.*

#### 1.5.1.1. Oxidación Química

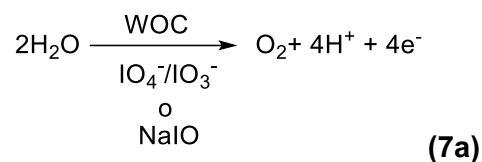
*Cuando se evalúa la actividad de un catalizador para oxidación de agua, el oxidante puede ser agregado a la disolución acuosa que contiene el compuesto de coordinación metálico de interés o viceversa. El oxígeno generado es cuantificado directamente en disolución por un electrodo específico tipo Clark, o en fase gas por técnicas como cromatografía de gases. El oxidante más usado para la activación de WOCs de un electrón es el nitrato de cerio y amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , el cual también es ampliamente usado para la oxidación de compuestos orgánicos. El  $\text{Ce}^{4+}$  tiene un potencial redox de aproximadamente +1.7 V vs ENH y tiene débil absorción en la región del ultravioleta-visible (UV-vis), haciéndolo una buena opción en su uso en estudios mecanísticos mediante diversas técnicas espectroscópicas; además, está disponible comercialmente y es estable en disolución acuosa en condiciones ácidas, Ecuación 7.<sup>29-31</sup>*



*Sin embargo, hay algunas desventajas asociadas al uso del  $\text{Ce}^{4+}$ , ya que para su uso se requieren disoluciones de ácidos fuertes con valores de pH < 1.0, lo cual excluye su uso al trabajar con catalizadores con poca estabilidad en dichas condiciones. Recientemente, también se ha estudiado que este tipo de reactivos pueden involucrar transferencia de átomos de oxígeno, lo cual puede afectar el mecanismo de la evolución de oxígeno, ya que uno de los átomos de oxígeno se puede estar originado a partir del nitrato de este agente oxidante, en lugar de la molécula de agua.*

*El periodato de sodio  $\text{NaIO}_4$  es un oxidante de dos electrones que ha sido empleado en el estudio de este tipo de catalizadores, el potencial de oxidación que presenta es cercano a +1.6 V vs ENH a pH 1.0 y puede ser usado en disoluciones de hasta pH 7.5, permitiendo el*

estudio de oxidación de agua en condiciones neutras. También se ha empleado el hipoclorito de sodio NaClO como un oxidante de dos electrones en medio alcalino. Los peróxidos han sido empleados para llevar a cabo oxidación de agua principalmente con metales de transición de la primera serie, sin embargo, como con todos los oxidantes de dos electrones se dificulta la identificación de la procedencia de los átomos de oxígeno.<sup>32</sup>



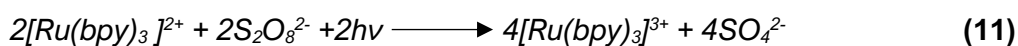
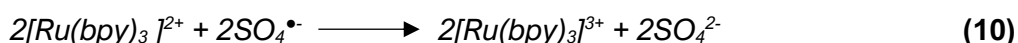
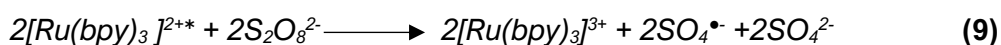
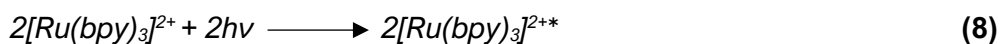
También podemos encontrar oxidantes de un electrón como  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ , un oxidante suave. Este oxidante presenta un potencial de +1.26 V vs ENH, y su principal ventaja es la actividad que presenta en condiciones cercanas a pH neutro. Aunque este compuesto posee algunas propiedades atractivas para la evaluación de potenciales catalizadores, sigue siendo poco usado. Esto se debe al bajo potencial redox del compuesto de coordinación, el cual puede ser insuficiente para activar la mayoría de los WOCs. Además, es un oxidante relativamente caro comparado con los otros reactivos mencionados. Otra razón es que el  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  se descompone de forma rápida a valores de pH > 4.0 en una reacción que resulta en la formación de una pequeña cantidad de oxígeno molecular. La transferencia de electrones del catalizador para oxidación de agua debe competir con la descomposición del  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ , para permitir una oxidación de agua eficiente y una buena cantidad de evolución de oxígeno.<sup>33-36</sup>

### 1.5.1.2. Fotoactivación

Para evitar los problemas asociados con el  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  se puede desarrollar un sistema de tres componentes para su fotoactivación (aceptor de electrones de sacrificio, un oxidante y un fotosensibilizador), el cual está basado en la formación in situ de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ . Una ventaja de este sistema fotoactivado es que se pueden emplear diferentes derivados del compuesto de coordinación de rutenio, variando así los potenciales de oxidación de trabajo, que van desde 1.10 hasta 1.54 V vs ENH.

En estos sistemas fotoactivados se necesita: un acepto de electrones de sacrificio, el más comúnmente empleado es el persulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Este sistema ha sido bastante estudiado y sirve para generar el compuesto de coordinación de rutenio oxidado, sulfato y

el radical  $\text{SO}_4^\bullet$ . El radical sulfato es un oxidante fuerte y su potencial es suficiente ( $E > 2.4$  V vs ENH) para oxidar directamente al  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  y generar el segundo equivalente del oxidante  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ . Cuatro equivalentes fotogenerados de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ , consecuentemente van a oxidar el catalizador, el cual oxidará a la molécula de agua, después de la transferencia consecutiva de cuatro electrones. La química de la fotoactivación se muestra en las Ecuaciones 8-11 <sup>37</sup>



Es importante notar que el radical sulfato generado, con su alto potencial de oxidación tiene la posibilidad de oxidar directamente al catalizador. Para asegurar que el radical sulfato reaccione preferentemente con  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , por tanto, es vital conducir los experimentos fotocatalíticos de oxidación de agua con una concentración significativamente más alta del fotosensibilizador que del catalizador.

### 1.5.1.3. Foelectroactivación y electroactivación

Otra forma de estudiar a los WOCs son los métodos electroquímicos, aunque tener un catalizador con un material conductor podría parecer relativamente sencillo esto requiere cierta experiencia y equipo, lo cual explicaría el número limitado de ejemplos reportados. Los catalizadores para oxidación de agua han sido depositados sobre la superficie de un electrodo o fotoquímica y electroquímicamente activados para la oxidación de esta molécula. <sup>38</sup>

El catalizador de interés puede ser ensamblado sobre una superficie conductora por diferentes métodos, por ejemplo, por fisorción o interacciones covalentes. Los grupos funcionales que han sido usados para formar estas interacciones covalentes con diferentes materiales conductores han sido los carboxilatos ( $-\text{CO}_2^-$ ) y fosfonatos ( $-\text{PO}_3^{2-}$ ), todo esto hablando de catalizadores que actúan bajo los principios de la catálisis heterogénea. <sup>38-39</sup>

Un factor muy importante que debe considerarse para semi reacciones electroquímicas es el valor de sobrepotencial. En catálisis homogénea de WOCs, el sobrepotencial puede ser

*simplemente considerado como la diferencia entre el potencial redox del oxidante empleado y el potencial de equilibrio para la evolución de oxígeno. La clave fundamental para lograr la fragmentación eficiente de la molécula de agua es bajar lo más posible el sobrepotencial requerido para dicho proceso. El sobrepotencial está relacionado a las barreras de activación para los pasos individuales de una reacción y puede ser descrito como el obstáculo cinético para el proceso estudiado. Sin embargo, en electrocatálisis el término sobrepotencial es el potencial que ha sido aplicado en una celda electrolítica en adición al potencial termodinámico determinado para cierta semi-reacción.*

*El sobrepotencial es una característica de la celda individual, que depende de sus características y de las condiciones de operación, es un concepto esencial que puede ser usado para caracterizar procesos catalíticos, ya sean homogéneos o heterogéneos.*

#### **1.6. Catalizadores homogéneos *versus* heterogéneos**

*La oxidación de H<sub>2</sub>O requiere de condiciones altamente oxidantes para obtener O<sub>2</sub>, las cuales pueden hacer que los catalizadores sean susceptibles a modificaciones estructurales irreversibles, incluyendo la transformación de las especies moleculares iniciales a especies heterogéneas, ya sean óxidos o hidróxidos. Una pregunta que regularmente se hace respecto a estos catalizadores, es si en verdad se trata de especies homogéneas consistentes con un compuesto de coordinación metálico molecular bien definido, o sí es una especie heterogénea activa que se está generando in situ.*

*Debido a la formación de óxidos resulta en especies robustas que pueden ser eficientes catalizadores para oxidación de agua, se genera la duda de si se ha conservado la estructura inicial de la especie molecular. Para abordar este problema, es de vital importancia tener conocimiento general acerca del mecanismo catalítico por el cual los compuestos de coordinación metálicos llevan a cabo la oxidación de H<sub>2</sub>O; este es un prerrequisito para diseñar y mejorar un catalizador. El punto importante es distinguir entre un catalizador homogéneo y heterogéneo generado in situ, que no es sólo tema del área de oxidación de H<sub>2</sub>O, sino en general, una pregunta latente en el campo de la catálisis con compuesto de coordinación metálicos.*



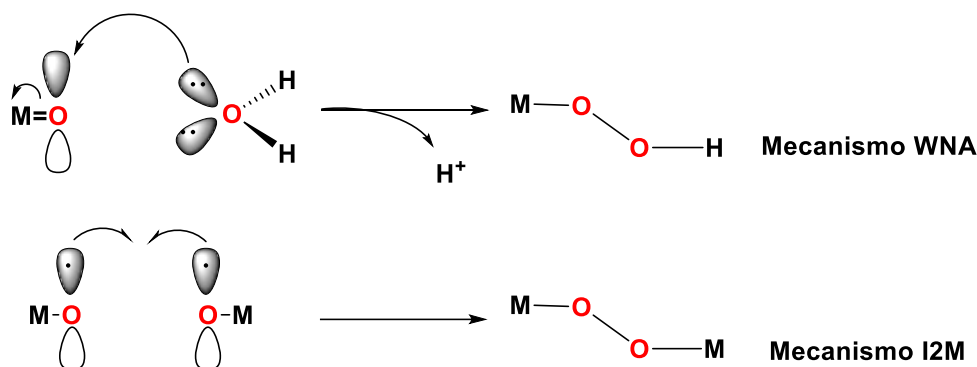
*Una señal bastante clara de que el proceso se trata de la formación in situ de un catalizador heterogéneo es la deposición visible de un precipitado metálico o espejo en el matraz de reacción el cual puede ser fácilmente aislado y empleado para la actividad catalítica deseada. Otro caso que puede presentarse es la formación de nanopartículas a partir del compuesto molecular de inicio, y que estas posteriormente se depositen como especies no necesariamente activas. También puede tratarse de la descomposición del catalizador. Por métodos electroquímicos se puede detectar la formación de otras especies, no necesariamente de tipo heterogéneo, como los casos en los que el compuesto de coordinación es un precursor que lentamente se convierte a otra especie homogénea con actividad catalítica.*

*En años recientes, han aumentado los estudios para diferenciar entre catálisis homogénea y heterogénea, siendo estudiada en diferentes sistemas, con compuesto de coordinación metálicos nanopartículas metálicas y en nanomateriales. Las nanopartículas son especies que se encuentran en un rango de tamaño de hasta alrededor de 100 nm, las disoluciones de este tipo no pueden ser distinguidas a simple vista e incluso, en algunas ocasiones, pueden conservar el mismo color del compuesto de coordinación metálico inicial, lo cual dificulta identificar la formación de dichas especies. Más complicado aún es el caso en el que solo una pequeña parte del compuesto de coordinación de inicio se transforma en nanopartículas catalíticamente activas y la mayor parte del compuesto de coordinación inicial permanece sin cambio. Las nanopartículas pueden presentar alta actividad catalítica, incluso a bajas concentraciones, también pueden actuar por un mecanismo totalmente diferente.<sup>40-44</sup>*

### **1.7. Mecanismos generales propuestos para WOCs**

*Existen algunas características específicas con las que deben cumplir los WOCs para producir especies metal-oxo estables en altos estados de oxidación, que participen en procesos multielectrónicos como es la oxidación de agua. Para un diseño racional de estos catalizadores se ha extendido la investigación hacia el entendimiento de los pasos que sigue dicho proceso. Uno de los pasos que requiere particular atención es la formación del enlace O-O; a pesar de la dificultad que representa determinar un mecanismo, se ha tenido progreso a través del estudio de diferentes catalizadores, resultando en la propuesta de*

dos mecanismos generales, mejor identificados por sus siglas en inglés como: a) WNA (*water nucleophilic attack*) y b) I2M (*Interaction of 2 M-O units*), Figura 4.<sup>45</sup>



**Figura 4.** Representación esquemática de los mecanismos WNA y I2M para la formación del enlace O-O.

En el mecanismo WNA, el agua actúa como un nucleófilo atacando a la especie electrofílica, las especies metal-oxo. Esto resulta en la reducción formal de dos electrones del centro metálico para formar la especie hidroperoxo ( $M\text{-OOH}$ ), la cual por su posterior oxidación libera  $O_2$ . La otra propuesta de mecanismo I2M implica el acoplamiento de dos metal-oxo radicales, generando la especie  $M\text{-O-O-M}$ , que se reduce en el metal, liberando la molécula de  $O_2$ .

Estas propuestas son muy generales sin embargo aún existe la necesidad de desarrollar modelos que describan de forma más detallada el proceso de oxidación de agua, de igual forma es necesario establecer los parámetros que favorecen uno u otro mecanismo.

### 1.8. Metales de transición como catalizadores para oxidación de agua

Inspirados en el sitio activa del fotosistema II, que presenta una estructura  $Mn_4Ca$ , muchos investigadores han dedicado sus esfuerzos a la síntesis de WOCs, basados en manganeso. El manganeso presenta una abundancia natural alta, bajo costo, y es especialmente interesante la elección de este metal, hecha por la naturaleza. Además, presenta una química redox extensa, debido a que el manganeso puede presentarse en distintos estados de oxidación siendo un oxidante fuerte. Desafortunadamente, los altos estados de oxidación también pueden implicar inestabilidad de las especies, por tanto, se deben buscar ligantes

*que propicien estabilidad, evitando la descomposición de los compuestos de coordinación, que sean estables contra la degradación oxidativa.*

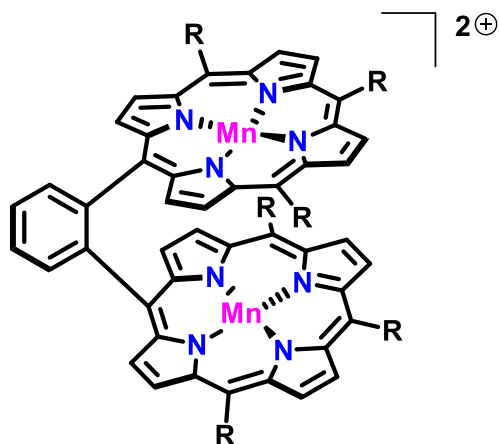
*La naturaleza del  $Mn_4Ca$ , es mantener la estructura de tipo cubano mediante enlaces de tipo  $\mu$ -oxo, este centro inorgánico está rodeado de residuos de aminoácidos con estructuras derivadas de imidazoles y carboxilatos. Esta estabilización bastante eficiente permite que el sitio activo del fotosistema II pase por cinco estados de oxidación en el ciclo de Kok aproximadamente  $10^6$  veces durante la oxidación de agua. Sin embargo, debido a la presencia de especies de altos números de oxidación a través de este ciclo, existe daño oxidativo y pequeñas modificaciones al entorno peptídico estructural.<sup>46</sup>*

*Inicialmente el trabajo en mimetizar este sitio inorgánico del fotosistema II, se consideraba al manganeso como el principal objetivo, para poder emplear estos modelos y entender de mejor manera el mecanismo de la oxidación de agua. Esto desencadenó una serie de estudios estructurales con diferentes estados de oxidación del Mn, diferentes ligantes y de compuesto de coordinación de diferente nuclearidad.*

*Los compuestos de coordinación dinucleares comenzaron a captar la atención con una gran variedad de ligantes basados en nitrógeno, por ejemplo, bipyridinas, terpiridinas y fenantrolinas, para elaborar ligantes multidentados. Aunque estos compuestos dinucleares probaron ser útiles en cuanto a la elucidación de estructuras bimetálicas de manganeso y ligantes biomiméticos, estos modelos no fueron suficientes para mimetizar compuesto de coordinación tetranucleares tal como el del sitio activo del fotosistema II. Por ello, el reto se dirigió a la síntesis de especies con mayor nuclearidad, como los compuestos de tipo cubano, esperando obtener un mejor entendimiento del proceso que ocurre en este compuesto de coordinación.*

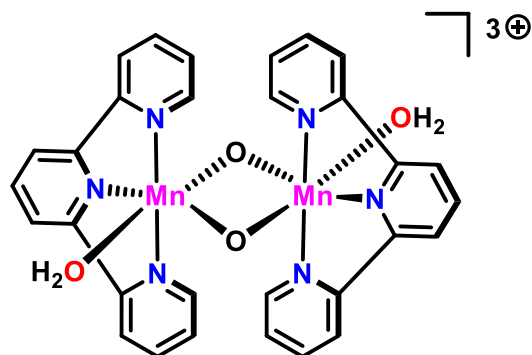
### **1.8.1. Catalizadores de Manganeso**

*Existen diversas propuestas de compuesto de coordinación de manganeso, entre ellas destaca la síntesis de compuesto de coordinación diméricos. En los años 1990s, Akerman<sup>47</sup> y su grupo de investigación se enfocó en la síntesis de estructuras heterobimetálicas. Naruta y colaboradores<sup>48</sup> reportan dímeros derivados de ligantes porfirínicos (Figura 5), con alta actividad frente a oxidación de agua, con un TON de 9.2; cabe mencionar que el análogo monomérico no presentó actividad catalítica.*



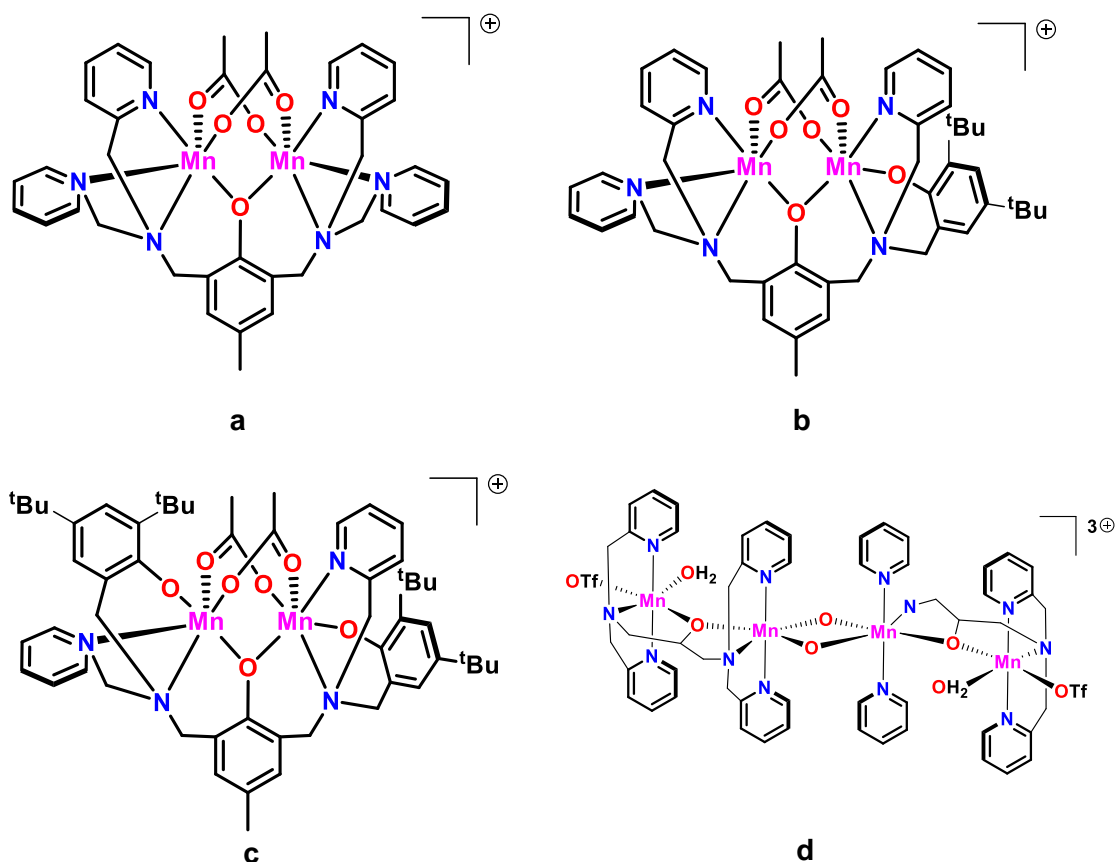
**Figura 5.** Compuesto de coordinación diméricos de Mn, derivados de ligantes de tipo porfirínico reportados por Naruta y colaboradores ( $R = 4\text{-}^i\text{BuC}_6\text{H}_4$ ;  $R = 2,4,6\text{-}(\text{Me})_3\text{C}_6\text{H}_2$ ;  $R = \text{C}_6\text{F}_5$ ).

Probablemente el compuesto dimérico de Mn que más se ha estudiado es el reportado por los grupos de investigación de Crabtree y Brudvig con la estructura  $[(\text{tpy})(\text{OH}_2)\text{Mn}-(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{OH}_2)(\text{tpy})]^{3+}$  (Figura 6), donde  $\text{tpy} = 2,6\text{-bis}(2\text{-piridil})\text{piridina}$ .<sup>49-51</sup>



**Figura 6.** Estructura molecular de  $[(\text{tpy})(\text{OH}_2)\text{Mn}-(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{OH}_2)(\text{tpy})]^{3+}$ .<sup>49-51</sup>

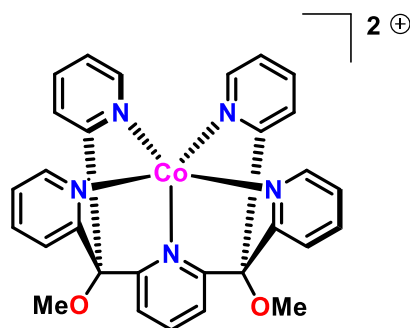
Anderlund<sup>52</sup> y colaboradores reportaron una serie de compuesto de coordinación diméricos de Mn, además de algunos ejemplos de compuestos tetrametálicos, (Figura 7 a-d).



**Figura 7.** Compuesto de coordinación de Mn estudiado frente a oxidación de agua.

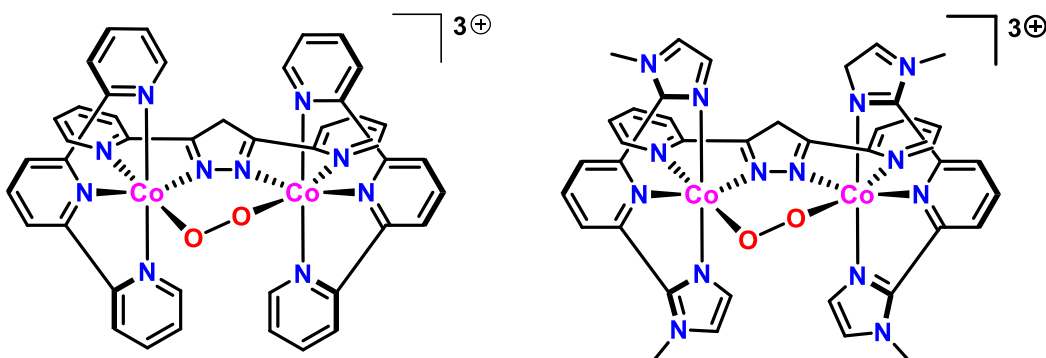
### 1.8.2. Catalizadores de Cobalto

Aunque ya se habían probado algunas sales de cobalto para catalizar la oxidación de agua, fue hasta 1980 que desencadenó el interés por la síntesis de compuesto de coordinación moleculares para oxidación de agua a partir de los reportes de Nocera y colaboradores, en donde generaban *in situ* catalizadores basados en cobalto en condiciones de pH neutro y con valores de sobrepotencial bajos ( $\sim 400$  mV). Sin embargo, debido a la inestabilidad del centro de  $\text{Co}^{\text{II}}$ , se ha vuelto un reto la búsqueda de un catalizador que sea robusto y eficiente; en la Figura 8 podemos observar el compuesto de coordinación propuesto por el grupo de Nocera, el cual fue reportado como buen catalizador para oxidación de agua.<sup>53</sup>



**Figura 8.** Estructura del compuesto de coordinación molecular  $[Co(Py_5)(OH_2)]^{2+}$ .

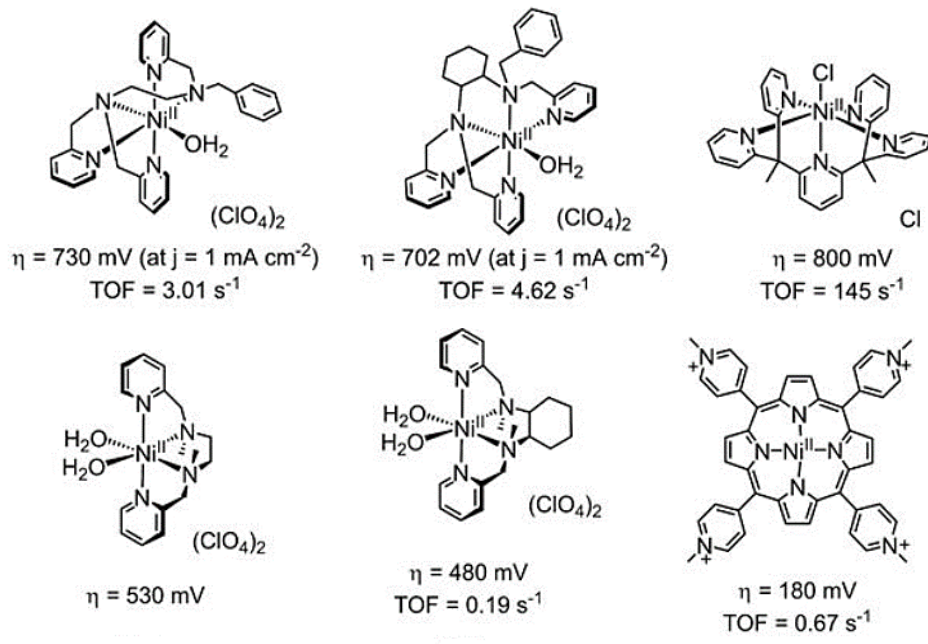
En 2011, Berlinguette<sup>54</sup> reporta un compuesto de coordinación estable y con actividad catalítica en la oxidación de agua mediante un proceso de electrón acoplado a protón, con actividad dependiente del pH. Posteriormente se desarrollaron nuevas estrategias de síntesis encaminadas a tener compuestos estables, activos y de mayor nuclearidad.



**Figura 9.** Compuesto de coordinación dinucleares peroxo de  $Co^{III/II}$ .<sup>54</sup>

### 1.8.3. Catalizadores de Níquel

El Ni es un metal abundante de la primera serie de transición, generalmente en estado de oxidación  $Ni^{II}$ . Se han reportado compuesto de coordinación monometálicos de Ni con potencial actividad para oxidación de agua, además de especies heterogéneas<sup>55</sup> de tipo  $NiO_x$  empleadas en evolución de oxígeno. Algunos compuestos de coordinación han mostrado poca estabilidad, sin embargo, otros han resultado bastante eficaces en condiciones de pH neutro (Figura 10).<sup>56</sup>

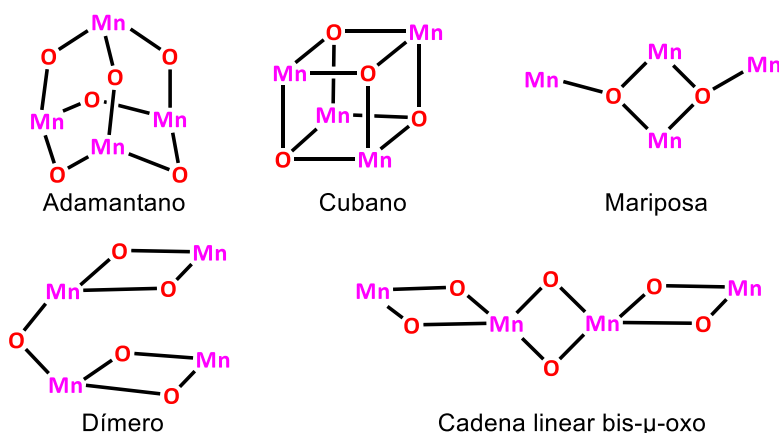


**Figura 10.** *Compuesto de coordinación de Ni empleados para oxidación de agua a pH neutro.*<sup>56</sup>

## 2. Antecedentes

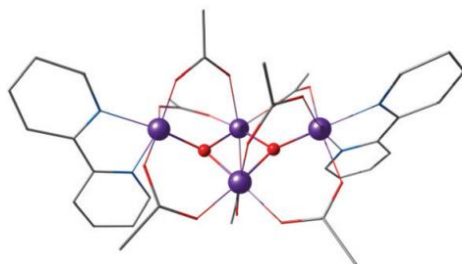
### 2.1. Compuestos tipo cubano de Manganeso

Muchos cúmulos basados en Mn han sido objeto de investigación debido a sus propiedades magnéticas y redox al mimetizar la actividad catalítica del centro activo de fotosistema II. En la literatura es posible encontrar una gran variedad de sistemas tetranucleares con Mn en estados de oxidación II a IV, incluso se puede mencionar una clasificación en término de sus distintos patrones estructurales (Figura 11).



**Figura 11.** Patrones estructurales para sistemas tetranucleares de Mn.

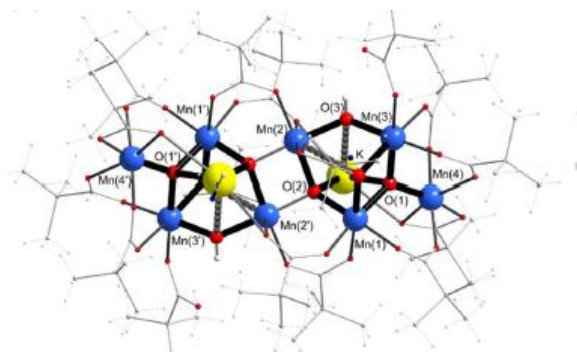
Un ejemplo de estos patrones estructurales es el compuesto de coordinación que se muestra en la **Figura 12** reportado por Vincent,<sup>57</sup> donde se observa un compuesto de coordinación tipo mariposa con Mn en estados de oxidación II y III.



**Figura 12.** Patrón estructural tipo mariposa, para un compuesto de coordinación de Mn.<sup>57</sup>

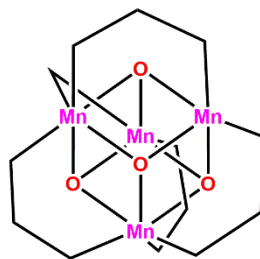
Existen reportes de compuestos derivados de cubanos de mayor nuclearidad, como es el caso de la estructura  $Mn_8K_2$  reportada por Schmidt y colaboradores en 2012 (**Figura 13**), dicho compuesto de coordinación presenta actividad en la oxidación de agua a pH neutro.





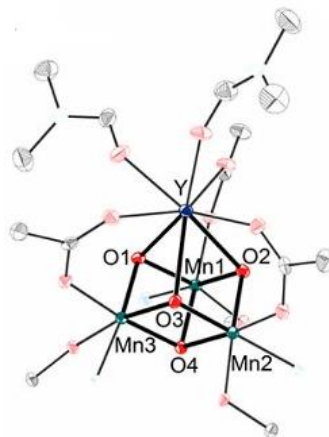
**Figura 13.** Compuesto de coordinación con estructura central  $Mn_8K_2$ .<sup>57a</sup>

En 2003, Dismukes<sup>58</sup> y su grupo de investigación reportan una estructura tipo cubano de Mn a partir de ligantes de fósforo  $Mn_4O_4(Ph_2PO_2)_6$ . Dicho estudio analiza procesos de un electrón acoplado a un protón, los cuales están presentes en la oxidación de agua del sitio activo del fotosistema II; por tanto, este compuesto de coordinación tiene potencial ante la oxidación de agua, pero debe de tomarse en cuenta, sin embargo, durante el proceso catalítico se forma la estructura tipo mariposa, debido a la labilidad del  $Mn^{II}$  (Figura 14).



**Figura 14.** Estructura de  $Mn_4O_4(Ph_2PO_2)_6$ .

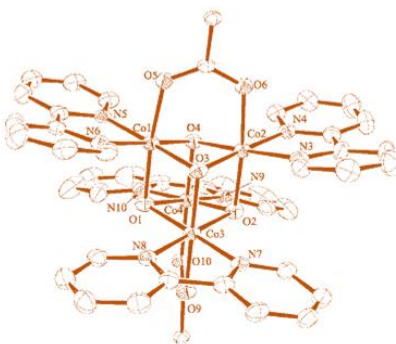
Resaltan trabajos de síntesis, en donde se obtuvieron compuesto de coordinación tipo cubano mixtos, con Mn y Ca o Mn e Y en su estructura, reportados por el grupo de investigación de Agapie.<sup>59</sup>



**Figura 15.** *Compuesto de coordinación tipo cubano mixtos.*

## 2.2. Compuestos tipo cubano de Cobalto

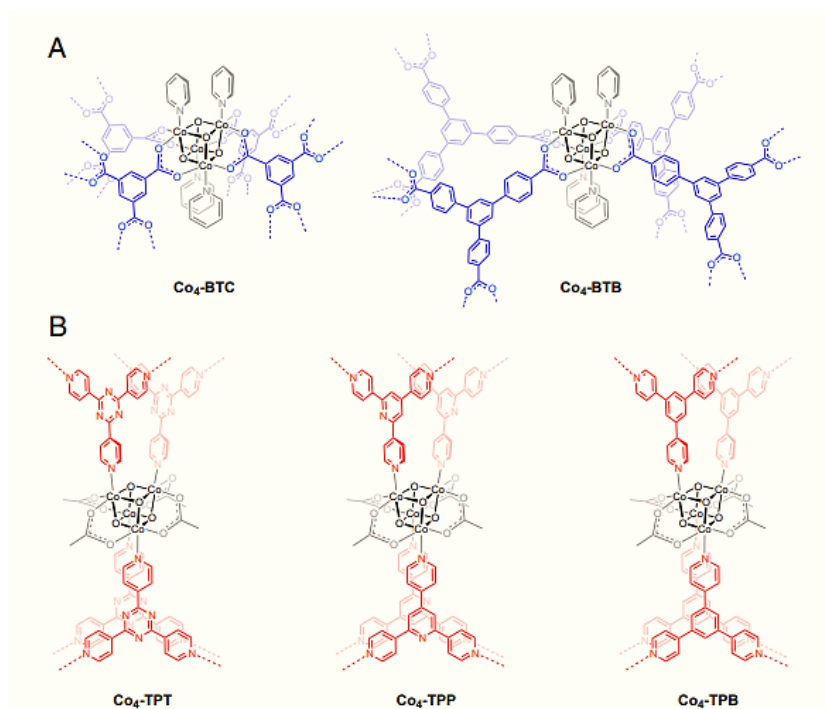
Derivado del interés por mimetizar el sitio activo del Fotosistema II ( $Mn_4CaO_4$ ), las propuestas de síntesis se extendieron a otros metales de transición, tal es el caso de los compuestos tipo cubano de Co. Los primeros reportes sobre cubanos de cobalto fueron meramente estructurales, Christou<sup>60</sup> y su grupo de investigación reportan un grupo de compuestos de tipo iónico  $[Co_4O_4(O_2CR)_2(bpy)_4]^{3+}$ . Donde  $R = H, CH_3$  y  $bpy = 2,2'$ -bipiridina.



**Figura 16.** *Compuesto cubano de tipo iónico  $[Co_4O_4(O_2CR)_2(bpy)_4]^{3+}$ .*<sup>60</sup>

Nguyen<sup>61</sup> sintetiza una serie de compuestos tipo cubano de Co y estudia la influencia de las características electrónicas que confieren los ligantes a las propiedades redox de los compuestos de coordinación. Mencionando que es un reto sintético el control y obtención de cubanos, propone sus compuestos para oxidación de agua. Sin embargo, resalta los problemas de estabilidad que pueden presentar este tipo de catalizadores, estabilizándolos

después al incorporarlos a estructuras metal-orgánicas (MOF por las siglas en inglés de Metal Organic Framework).

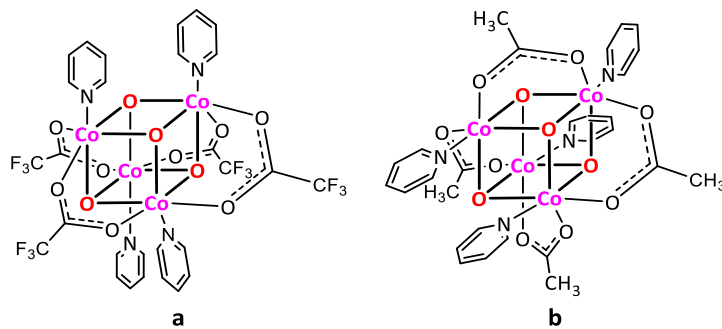


**Figura 17.** Compuesto de coordinación con estructura central  $Co_4O_4$  incorporadas en MOFs.<sup>61</sup>

En publicaciones posteriores Nguyen<sup>62</sup> reporta un compuesto de coordinación tipo cubano mixto de Mn y Co, haciendo un análisis estructural y de propiedades magnéticas. Por otro lado, Chakrabarty<sup>63</sup> y su grupo de investigación reporta compuestos tipo cubano de Co<sup>III</sup>, a los cuales dan una aplicación diferente, la oxidación de sustratos orgánicos como son el etilbenceno y el *p*-xileno (**Figura 18**).

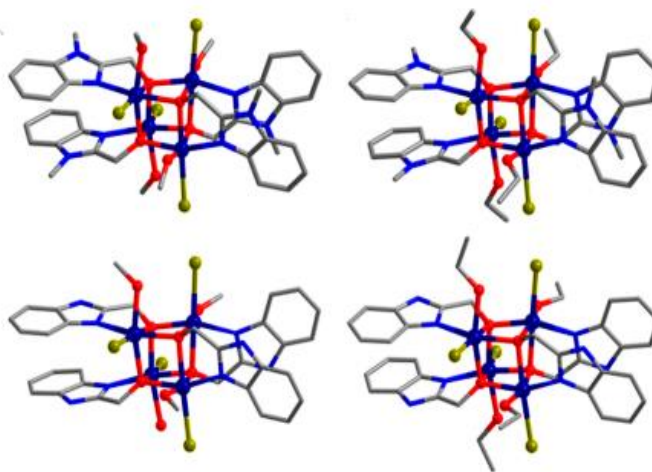


**Figura 18.** Compuesto tipo cubano  $Co_3MnO_4$ .<sup>62</sup>



**Figura 19.** Estructuras tipo cubano de Co (a) para catalizar oxidación de agua (b) con actividad en la oxidación de hidrocarburos aromáticos como etilbenceno y *p*-xileno.

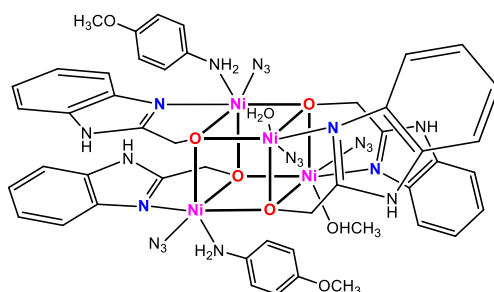
En la literatura los compuestos tipo cubano destacan por su estudio como imanes moleculares. Es donde encontramos estructuras sintetizadas a partir de bencimidazoles y sales de Co, de las cuales no había sido explorada su actividad como catalizadores en oxidación de agua.<sup>64</sup>



**Figura 20.**  $[Co_4(L^1 \text{ o } L^2)_4(ROH)_4Br_4]$  (1-MeOH, 1-EtOH, 2-MeOH, and 2-EtOH, where 1 =  $[Co_4(L^2)_4Br_4]$ , 2 =  $[Co_4(L^1)_4Br_4]$ ).<sup>64</sup>

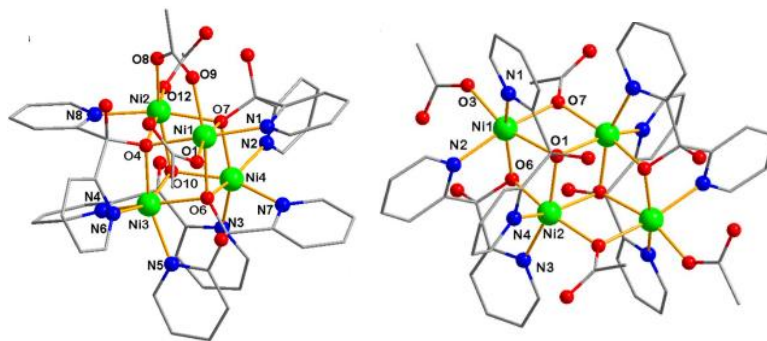
### 2.3. Compuestos tipo cubano de Níquel

Por otra parte, varios compuestos de níquel han sido descritos en la literatura, como el sintetizado por Song<sup>65</sup> con la unidad  $Ni_4O_4$ , donde se hace alusión a su aplicación en el área de materiales aprovechando sus propiedades magnéticas. Este compuesto de coordinación es antecedente estructural directo de los compuestos de coordinación sintetizados en este proyecto de investigación.



**Figura 21.** Compuesto de coordinación  $Ni_4O_4$  derivado de ligantes bencimidazólicos.<sup>65</sup>

El único antecedente de compuesto de coordinación tipo cubano con aplicación en oxidación de agua, es el realizado en 2021 por Mei Wang y su grupo de investigación, logrando sintetizar los compuestos de coordinación  $[Ni_4(L-H)_4(CH_3COO)_3] \cdot Cl$  (**1**) y  $[Ni_4(L-H)_4(CH_3COO)_4] \cdot 2CH_3OH$  (**2**) ( $L = di(pyridin-2-il)metanodiol$ ), con sobrepotenciales  $\eta = 420-790$  mV y TOF de  $139$  s<sup>-1</sup>.



**Figura 22.** Primer reporte de compuestos tipo cubano de Ni para oxidación de agua.<sup>66</sup>

### **3. Hipótesis**

*Los ligantes derivados de bencimidazoles propician un entorno electrónico y estérico favorable para la formación de estructuras tipo cubano con metales de transición como el Mn, Co y Ni. Dichos compuestos de coordinación debido a sus propiedades redox tienen posible actividad catalítica en reacciones de oxidación de agua, derivado de su similitud con el centro activo del fotosistema II.*

### **4. Objetivo general**

*Sintetizar y caracterizar compuestos tipo cubano basados en metales de transición (Mn, Co y Ni) a partir de ligantes derivados de bencimidazol, inspirados en el sitio activo del fotosistema II para su estudio en la reacción de oxidación de la molécula de agua.*

#### **4.1. Objetivos específicos**

- *Síntesis y caracterización de materias primas y ligantes.*
- *Diseño de estrategias sintéticas adecuadas para la obtención de los compuestos de coordinación tipo cubano.*
- *Caracterización espectroscópica mediante diversas técnicas como FAB (Fast Atom Bombardment), ESI (Electro Spray Ionization), Infrarrojo, EPR (Electronic Paramagnetic Resonance), análisis elemental por combustión y análisis estructural de los compuestos obtenidos mediante difracción de rayos X, en caso de obtener cristales adecuados.*
- *Estudio de propiedades magnéticas y electroquímicas (voltamperometría cíclica).*
- *Estudio de reactividad frente a agua de los sistemas con propiedades oxidantes (electrocatalisis).*

## 5. Discusión de resultados

### 5.1. Compuestos de manganeso

#### 5.1.1. Síntesis y caracterización de 1-6

En las primeras propuestas de síntesis de los compuestos de coordinación de manganeso (Esquema 1), se obtuvieron los compuestos multimetálicos **1** (42%) y **2** (72%), ambos estables a temperatura y condiciones medio ambientales. El compuesto **1** presenta una estructura central  $Mn_7O_{12}$ , los átomos de oxígeno corresponden a doce equivalentes de  $L^1$ , a este tipo de estructura se le puede considerar un polioxometalato (formado por polioxoaniones metálicos), específicamente de tipo Anderson, el cual se caracteriza por tener la forma de una “corona” de seis octaedros fusionados por las aristas, cuyo centro puede estar ocupado o no. Mientras que **2** tiene como estructura central  $Mn_8O_8$ , semejando la fusión de dos cubanos “defectuosos” o incompletos, también denominado dicubano.

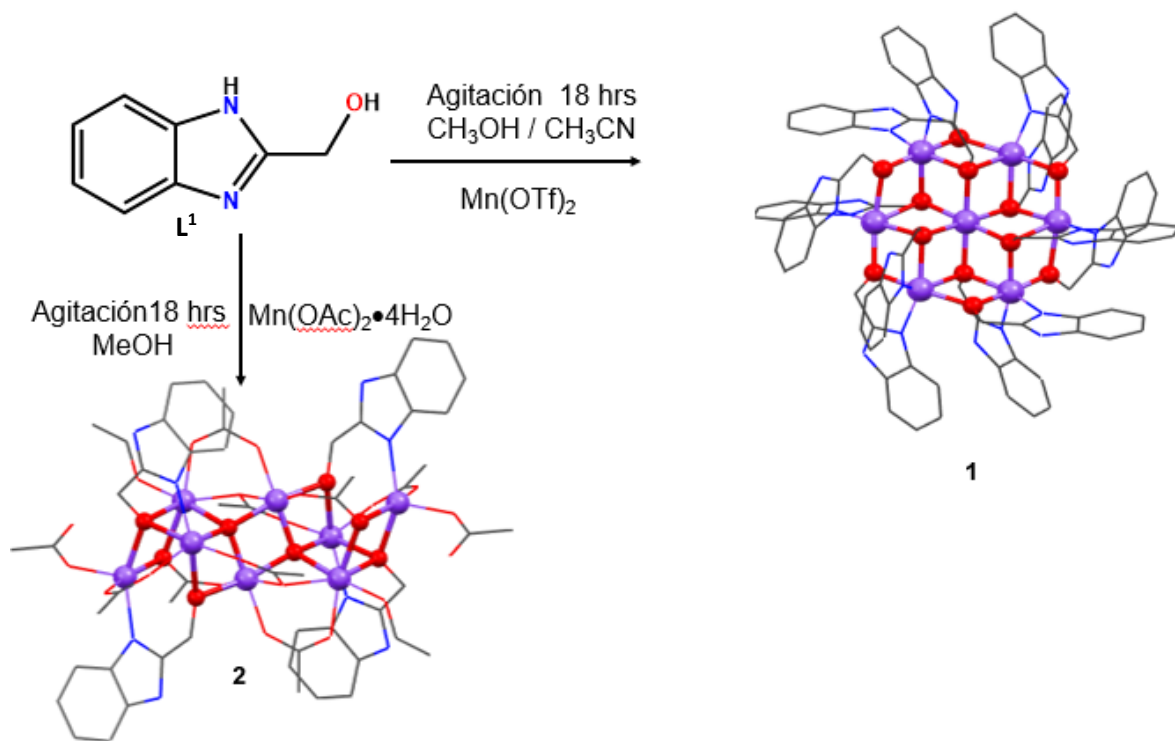
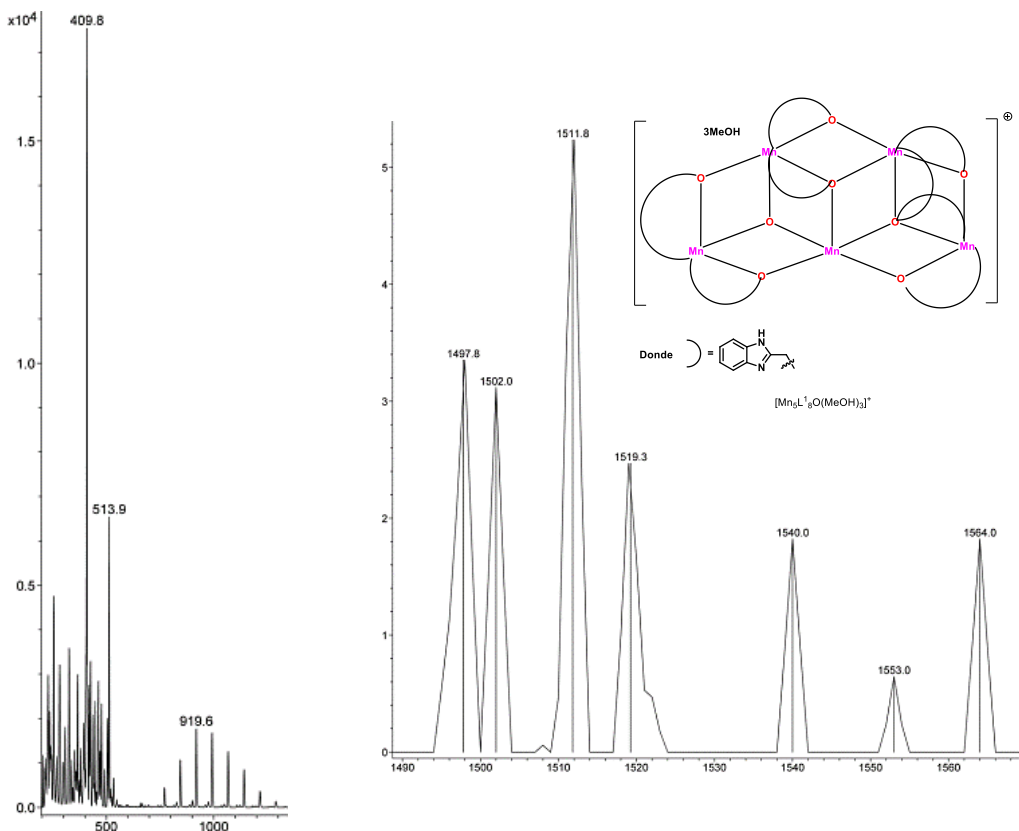


Figura 23. Síntesis de **1** y **2**.

El compuesto **1** es soluble en  $MeOH$  y  $CH_3CN$ , pero insoluble en benceno y  $CH_2Cl_2$ . Este compuesto fue caracterizado por espectrometría de masas APCI (Figura 24) donde se detectan los fragmentos  $m/z$  919 que corresponde a  $[Mn_3L^1_5(H_2O)]^+$  y  $m/z$  1564  $[Mn_5L^1_8O(MeOH)_3]^+$ ; espectroscopia de infrarrojo con las asignaciones  $2919\text{ cm}^{-1}$ ;  $2849\text{ cm}^{-1}$

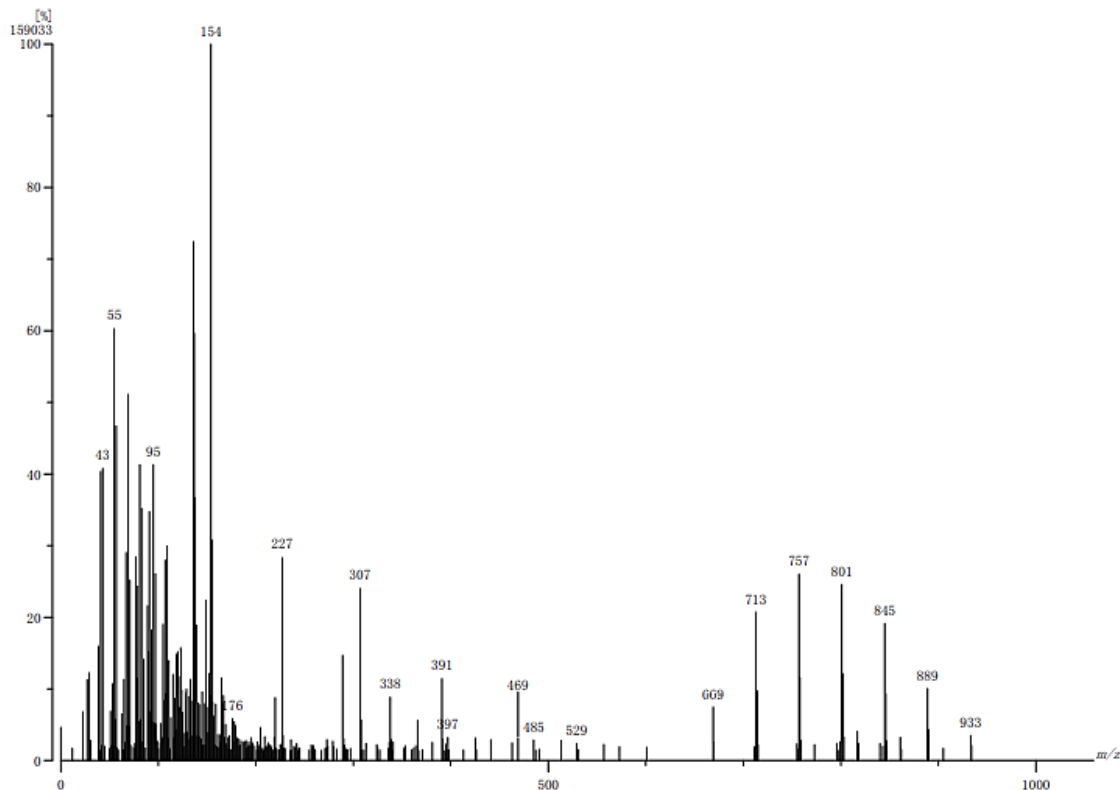
$^1(\text{C-H})$ ;  $1583\text{ cm}^{-1}$ ;  $1479\text{ cm}^{-1}(\text{C=N})$ ;  $1450\text{ cm}^{-1}(\text{C-H})$ ;  $1374\text{ cm}^{-1}$ ;  $1323\text{ cm}^{-1}(\text{N-H})$ ;  $992\text{ cm}^{-1}(\text{N-H})$ , (Figura 25); UV-Vis (Figura 26) y análisis elemental.



**Figura 24.** Espectros de masas APCI de **1**, en MeOH.

El compuesto **2**, se obtiene en forma de un sólido cristalino color café oscuro, es soluble en MeOH,  $\text{CH}_3\text{CN}$  e insoluble en tolueno, benceno y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se caracterizó por espectrometría de masas  $\text{FAB}^+$ , donde se pudo identificar el fragmento correspondiente a un medio de la molécula  $m/z\ 801\ [\text{Mn}_4\text{L}^{1.2}(\text{OAc})_4\text{MeOH}(\text{H}_2\text{O})]^+$ , los fragmentos cercanos detectados corresponden a la pérdida de moléculas de disolvente (MeOH) y acetatos.



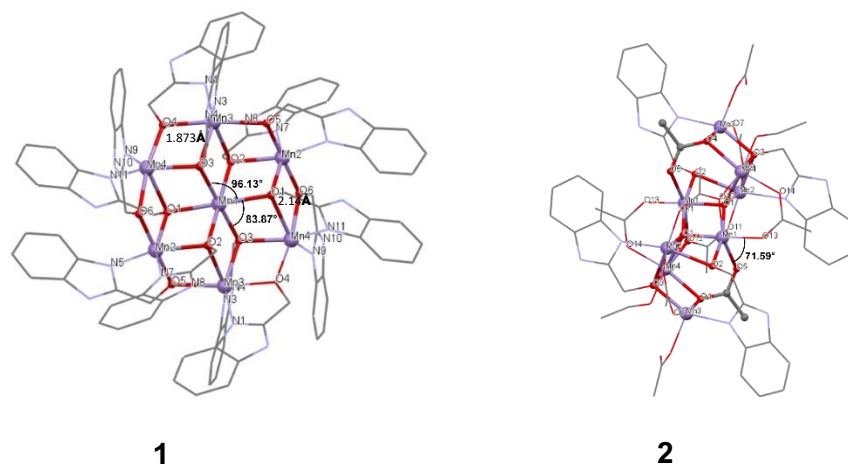


**Figura 25.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de **2**, en MeOH.

Se realizó espectroscopia de infrarrojo para el compuesto **2**, tal como se muestra en la Figura 27, donde podemos observar las siguientes bandas  $3191\text{ cm}^{-1}$ ;  $1564\text{ cm}^{-1}$  (C=N);  $1418\text{ cm}^{-1}$  (C-H);  $1309\text{ cm}^{-1}$ ;  $1027\text{ cm}^{-1}$ ;  $746\text{ cm}^{-1}$ . En contraste al compuesto **1**, para el compuesto **2** se observan bandas anchas alrededor de  $3191\text{ cm}^{-1}$  debido a la posible presencia de moléculas de disolvente y agua coordinados.

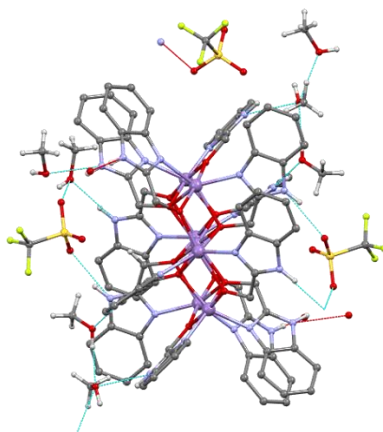
### 5.1.2. Estructuras cristalinas de **1** y **2**

Fue posible obtener cristales apropiados para difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **1** y **2**, mediante evaporación lenta de una disolución de metanol o etanol a temperatura ambiente. Las estructuras moleculares de estos compuestos se encuentran en las Figura 28.



**Figura 26.** Diagramas Mercury de **1** y **2**. Modelo de esferas para átomos de oxígeno y de Mn, los ligantes y algunos acetatos en **2** se muestran con las representaciones tipo alambre. Las moléculas de disolvente y átomos de se han omitido para mayor claridad.

El compuesto **1** cristalizó en el grupo espacial monoclinico  $P21/n$ , con media molécula del compuesto, 1.5 moléculas de triflato y cinco moléculas de metanol en la unidad asimétrica. La estructura de **1** corresponde a un ordenamiento tetrametálico M-O-M con dos tipos de centros metálicos de Mn. El átomo central de Mn, en estado de oxidación 3+ se encuentran hexacoordinado, a los átomos de O de seis equivalentes del ligante, generando así una geometría octaédrica, la cual presenta una ligera desviación con ángulos sobre el mismo plano de O(1)-Mn(1)-O(3) 83.87° y O(1)-Mn(1)-O(3') 96.13°. Las distancias Mn-O de este centro metálico son de 2.184 y 2.197 Å, la primera corresponde a Mn(1)-O(2) y Mn(1)-O(2'), mientras que el segundo valor es asignado a Mn(1)-O(3) y Mn(1)-O(3'). Los centros metálicos de Mn 2+ restantes exhiben geometrías octaédricas distorsionadas a través de la coordinación a dos unidades de ligante a través del átomo de N y las otras cuatro posiciones se encuentran ocupadas por un átomo de oxígeno también perteneciente a ligantes, las distancias Mn-O oscilan entre 1.873-2.148 Å, mientras que para Mn-N son 2.098-2.131 Å. La distorsión en la geometría está dada por el ángulo formado entre O-Mn-N, cuyo valor se encuentra alrededor de 76.38°. Existen interacciones de tipo puente de hidrógeno entre los átomos de N disponibles de los ligantes y moléculas de disolvente, en este caso metanol, además de interacciones de la misma naturaleza con los átomos de O de los aniones triflato. Esto puede observarse en la Figura 29, donde los aniones triflato estabilizan las cargas presentes en el compuesto **1**.



**Figura 27.** Diagrama Mercury de **1**, modelo de esferas y bastones. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad, a excepción de aquellos donde se observan interacciones de tipo puente de hidrógeno (líneas punteadas color cian).

El compuesto **2** cristalizó en el grupo espacial triclinico *P*-1, con media molécula del compuesto en la unidad asimétrica. La estructura de **2** presenta ocho centros metálicos de manganeso, seis de ellos se encuentran hexacoordinados, resultando en una geometría octaédrica distorsionada con enlaces de tipo ( $\mu^3$ -L<sup>1</sup>O)M. El centro metálico Mn(1) mantiene ángulos de entre 83.60-97.59° para los átomos de oxígeno coordinados; para el centro Mn(2), la distorsión en la geometría se encuentra principalmente en el ángulo O(1)-Mn(1)-O(2) con un valor de 71.59°; para Mn(4) se presenta un caso similar en O(1)-Mn(1)-O(2) 77.60°; mientras que los dos centros metálicos restantes de Mn, que se encuentran a los extremos de la estructura son pentacoordinados, con una geometría de bipirámide triangular con distorsión en los ángulos del plano ecuatorial, como es O(3)-Mn(3)-N(3) 153.43°, los centros metálicos están coordinados por dos átomos de O y uno de N, derivados de los ligantes mientras que el último sitio lo ocupa un átomo de O perteneciente a un acetato.

### 5.1.3. Síntesis y caracterización de 3-6

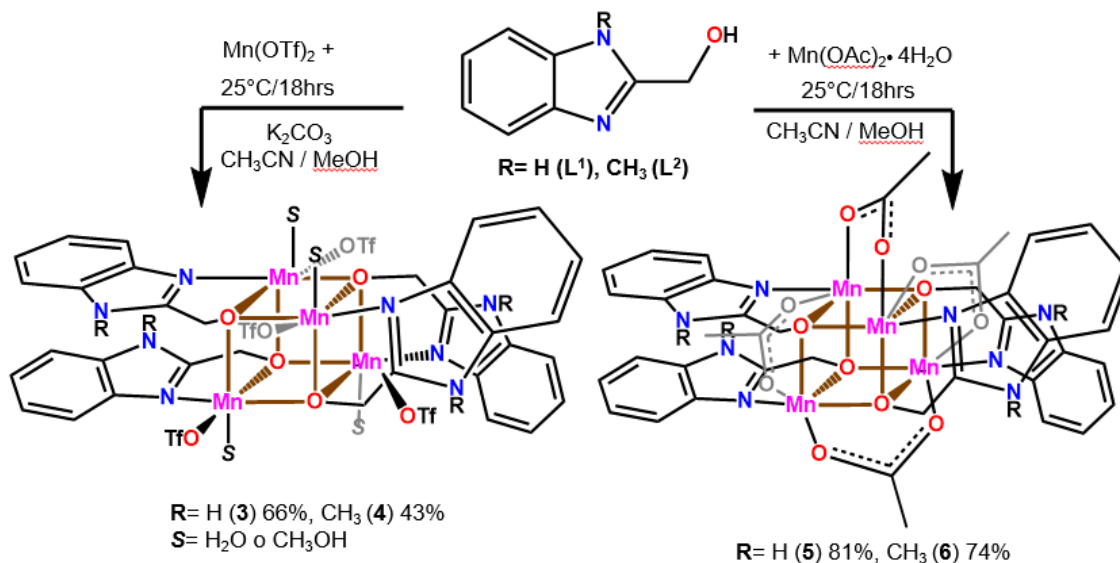
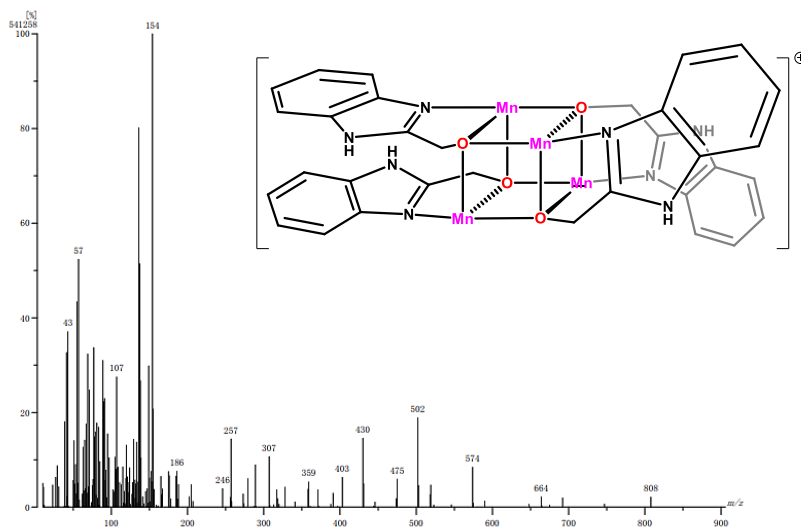


Figura 28. Síntesis de 3-6.

Haciendo modificaciones a las condiciones de reacción, lograron obtenerse compuestos tetranucleares de manganeso, con estructura central  $Mn_4O_4$ , la sal de triflato fue empleado para **3** y **4**, compuestos solubles en MeOH,  $CH_3CN$  e insolubles en tolueno. Con el empleo de acetato de manganeso tetrahidratado se obtuvieron **5** y **6**, compuestos solubles en MeOH e insolubles en  $CH_2Cl_2$ . Se caracterizaron de manera similar a los compuestos **1** y **2**, mediante espectrometría masas (a modo de ejemplo se presenta el espectro de masas ESI de **5** en la Figura 30) y otras técnicas espectroscópicas como IR, UV-Vis (ver parte experimental). Sin embargo, para el grupo de compuesto **3-6**, no fue posible obtener cristales adecuados para su medición en difracción de rayos X de monocristal.



**Figura 29.** Espectro de masas  $FAB^+$ , para el compuesto **5**. Donde se identifica el fragmento correspondiente a  $m/z$  808  $[Mn_4(L^1O)_4]^+$ .

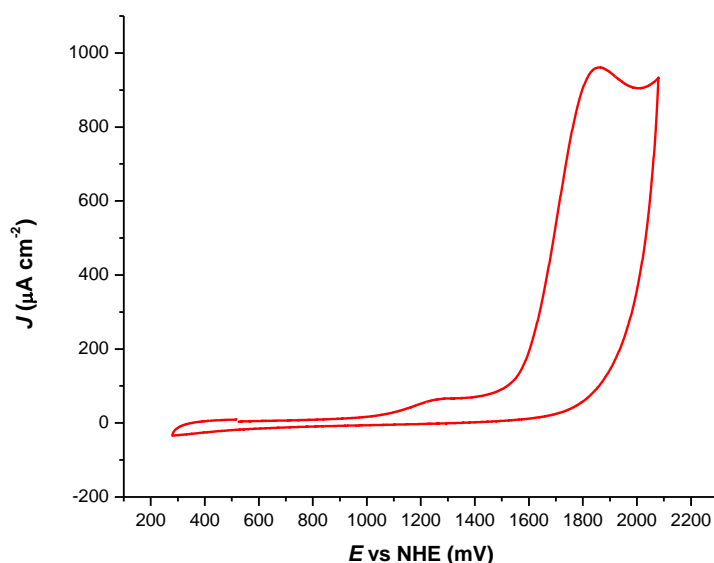
Una vez caracterizados estructuralmente los compuestos **1-6**, se procedió a probar su actividad catalítica frente a oxidación de agua en buffer de fosfatos de potasio.

#### 5.1.4. Actividad catalítica de **1-6** en buffer de K-Pi pH7

Se probó la actividad electrocatalítica de **1-6** frente al proceso de oxidación de la molécula de agua, mediante voltamperometría cíclica observándose un aumento de la corriente catalítica alrededor de 1750 mV vs NHE. Los voltamperogramas de **1-6** son muy similares, así que a modo de ejemplo se presenta solo el de **1** en la Figura 31, los restantes pueden encontrarse en la parte de anexos. Los compuestos **1-6** mostraron actividad moderada en buffer de fosfatos de potasio (K-Pi), 0.1 M a pH 7, los experimentos fueron realizados a una velocidad de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Como parámetro de comparación de la actividad de este grupo de compuestos se llevó a cabo el cálculo de sobrepotencial<sup>68</sup> ( $\eta$ ), obteniéndose los valores  $\eta = 465, 441, 344, 349, 554$  y  $500 \text{ mV vs NHE}$  respectivamente.

Los compuestos **1-6**, se emplearon en una concentración de 0.5 mM, con respuestas catalíticas de  $1000\text{-}1500 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Los compuestos de mayor nuclearidad (**1** y **2**), presentan un valor de sobrepotencial intermedio dentro del grupo de compuesto de coordinación, mientras que **3** y **4**, que son compuestos tipo cubano derivados de  $L^1$ , presentan los

menores valores de sobrepotencial; la presencia de  $L^2$  coincide con los mayores valores de  $\eta$ .

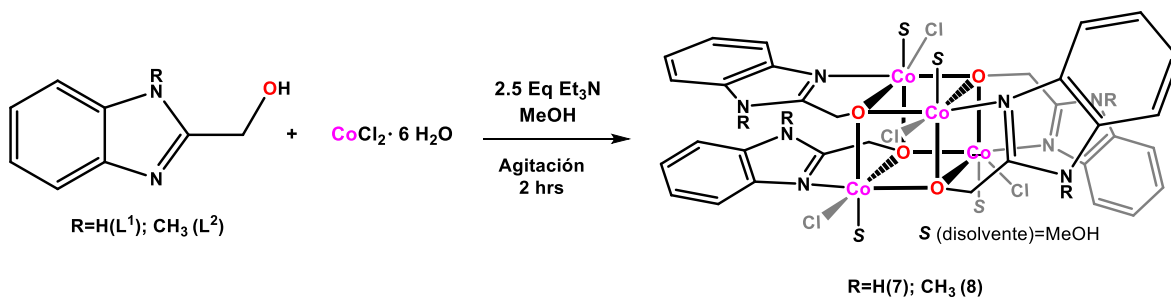


**Figura 30.** Voltamperograma de **1**, a una concentración 0.5 mM, en buffer de K-Pi 0.1 M, donde  $J$  es la densidad de corriente.

## 5.2. Compuestos de cobalto 7-10

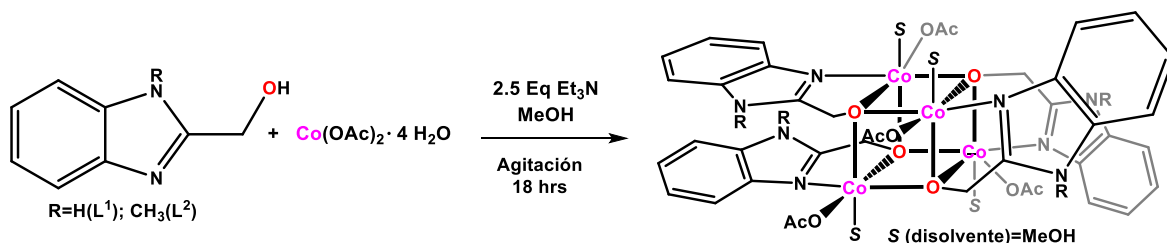
### 5.2.1. Síntesis y caracterización de 7-10

Se sintetizó el grupo de compuestos **7-10**, cuya estructural central característica es  $Co_4O_4$ , se trata de ordenamientos tetrametálicos enlazados mediante átomos de oxígeno pertenecientes al ligante ( $L^1$  o  $L^2$ ). **7** y **8** se obtuvieron en forma de sólidos color morado y rosa respectivamente, con buenos rendimientos (95 y 92 %); son solubles en MeOH,  $CH_3CN$  e insolubles en tolueno. Se muestran las condiciones de reacción de **7** y **8**, así como la estructura general obtenida, donde se observa como contraiones a los cloruros y moléculas de disolvente (MeOH) coordinadas al compuesto de coordinación en el Esquema 3.



**Figura 31.** Síntesis de **7** y **8**.

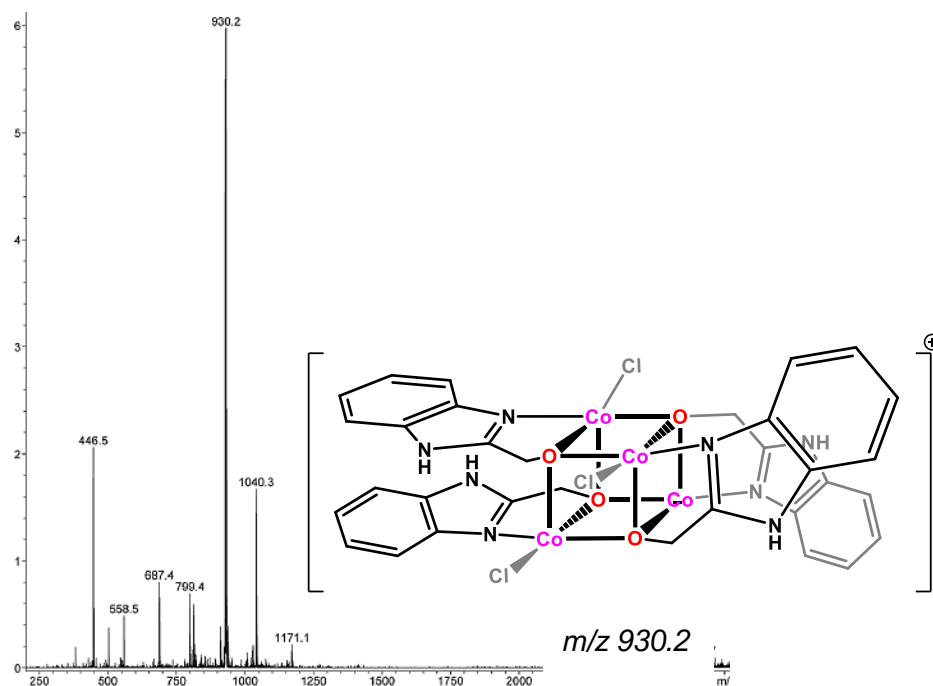
También se empleó acetato de cobalto para la síntesis de los compuestos tipo cubano, para obtener **9** y **10**, en este caso los rendimientos son menores (86 y 80%), el contraión es el aceto y de igual manera se encuentran moléculas de disolvente coordinadas a los compuestos de coordinación. **9** y **10** tienen menor solubilidad en metanol y alta solubilidad en agua, son insolubles en tolueno y THF. En el Esquema 4 se encuentran las condiciones de reacción para la síntesis de dichos compuestos.



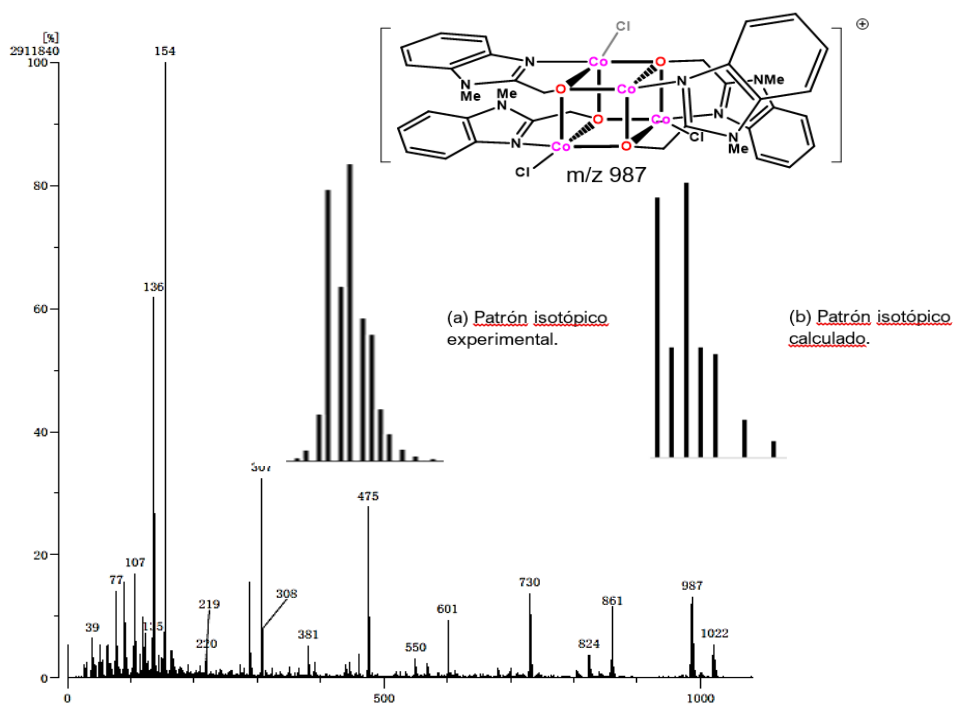
**Figura 32.** Síntesis de **9** y **10**.

Se llevó a cabo la caracterización de **7-10** mediante espectrometría de masas ESI (Figuras 32-35) donde se observan los fragmentos  $[\text{Co}_4(\text{L}^{1,2}\text{O})_4\text{X}_3]^+$  en todos los casos, con la pérdida de un equivalente del anión; análisis elemental, espectroscopia IR, resonancia paramagnética electrónica (EPR) y difracción de rayos X de monocristal en los casos en que se obtuvieron cristales adecuados.

Derivado del estudio en EPR de los compuestos **7-10**, cabe mencionar que los centros metálicos de cobalto están en una geometría octaédrica, de alto espín, y por tanto para cada compuesto de coordinación se tiene un spin total  $S = 4 \times \frac{3}{2}$ , con un acoplamiento ferromagnético.



**Figura 33.** Espectro de ESI-MS<sup>+</sup> de **7** en MeOH, con *m/z* 930.2 asignado a la especie  $[\text{Co}_4(\text{L}^1\text{O})_4\text{Cl}_3]^+$ .



**Figura 34.** Espectro de ESI-MS<sup>+</sup> de **8** en MeOH. (a) Patrón isotópico experimental; (b) Patrón isotópico calculado.



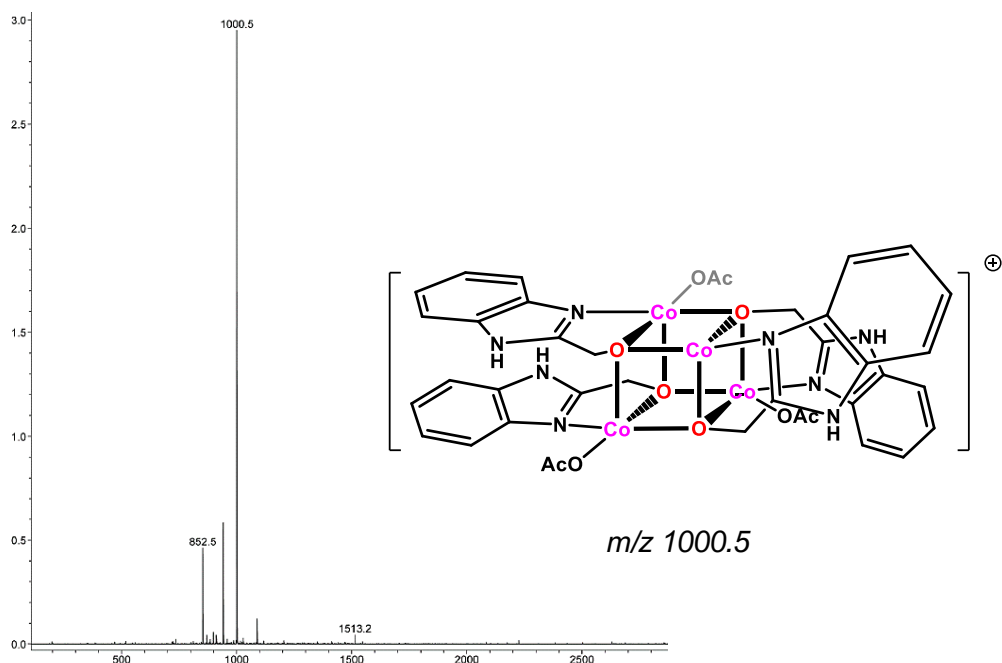


Figura 35. Espectro ESI-MS<sup>+</sup> de 9 en MeOH.

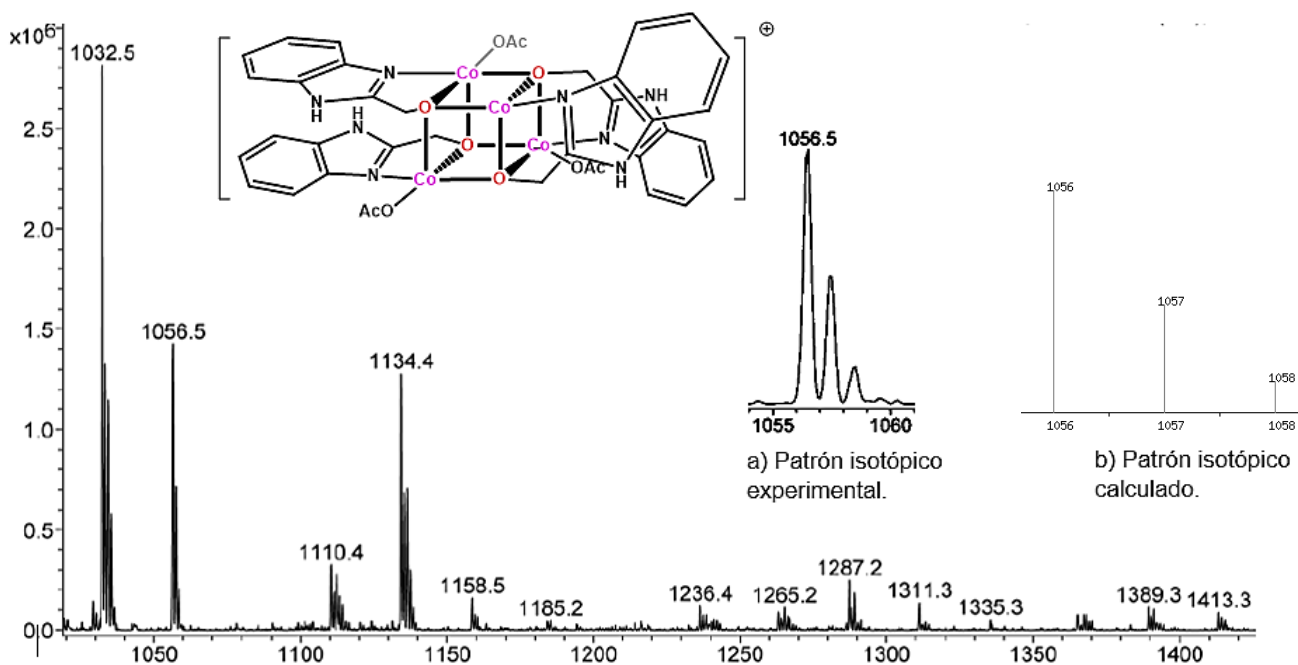


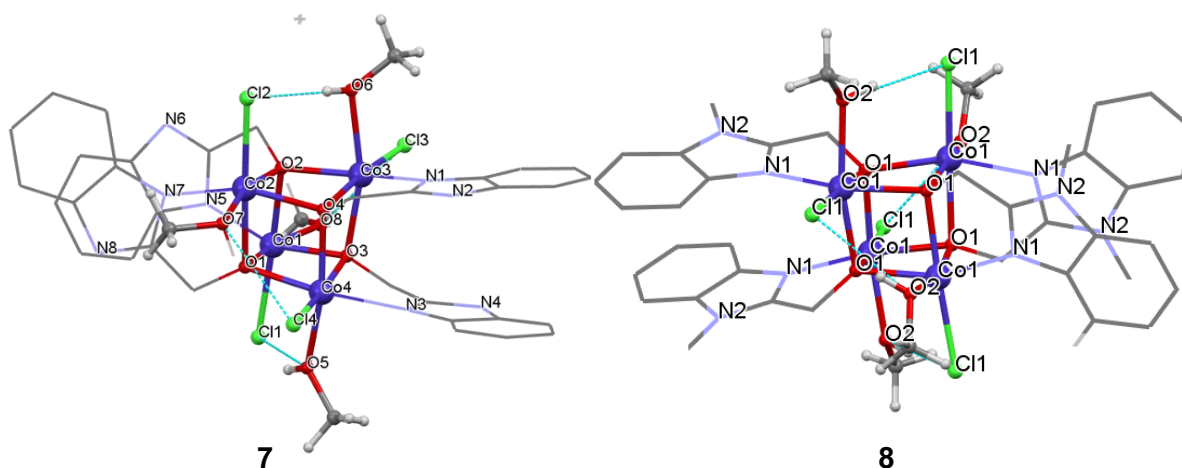
Figura 36. Espectro de ESI-MS<sup>+</sup> de 10. (a) Patrón isotópico experimental; (b) Patrón isotópico calculado.

### 5.2.2. Estructuras cristalinas de 7 y 8

Se obtuvieron cristales rojos apropiados para difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **7** y **8**, mediante evaporación lenta de disoluciones en metanol y 1,1,2,2-tetracloroetano. Las estructuras moleculares de estos compuestos se encuentran en las Figura 36.

El compuesto **7** cristalizó en el sistema triclinico  $P-1$ , mientras que **8** cristalizó en un sistema tetragonal  $P-4$  21 c. Se trata de cubanos distorsionado, con estructuras centrales  $Co_4O_4$ , donde cada centro metálico de cobalto es hexacoordinado, unido a tres átomos de O, un átomo de N del ligante, un cloruro y al oxígeno de una molécula de metanol. Las distancias Co-O para el compuesto **7**, oscilan entre 2.048-2.144 Å, muy similares a **8** con valores entre 2.078-2.140 Å. Los ángulos internos sobre una cara del cubo de **7** son O(3)-Co(1)-O(2) 79.96° y Co(1)-O(2)-Co(3) 98.98°, mientras que para **8** son O(3)-Co(1)-O(2) 81.40° y Co(1)-O(2)-Co(3) 97.39°.

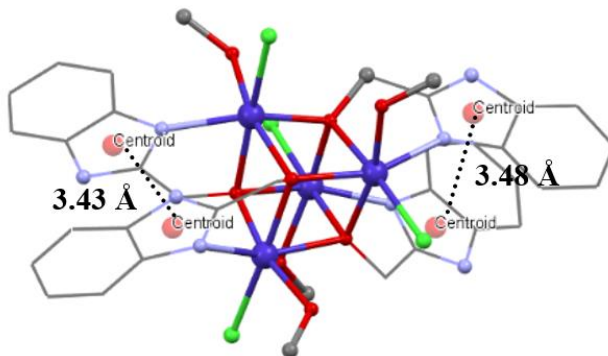
Ambos compuestos presentan interacciones de tipo puente de hidrógeno entre el hidrógeno de la molécula de disolvente coordinado y el cloruro del centro metálico cercano.



**Figura 37.** Diagramas Mercury de **7** y **8**. Modelo de esferas y bastones, las moléculas de disolvente y átomos de hidrógeno (excepto aquellos que están involucrados en interacciones de tipo puente de hidrógeno) se han omitido para mayor claridad. Las interacciones  $Cl \cdots H$  y  $O \cdots H$ , intramoleculares y con el disolvente se muestran con líneas punteadas.

Se calcularon los centroides y la distancia entre ellos para **7** y **8**, con valores entre 3.43-3.48 Å, por tanto, se propone la presencia de interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  entre los centros de

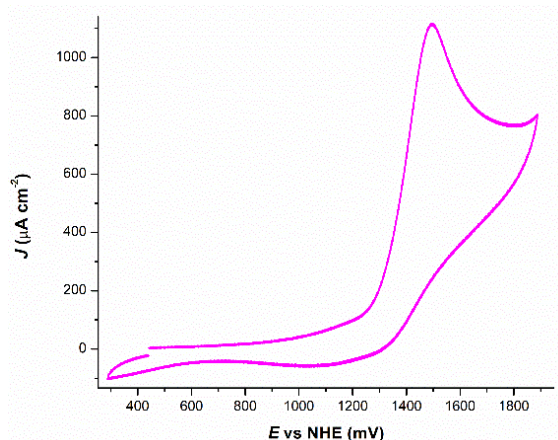
la fracción imidazólica del ligante, los cuales podrían dar estabilidad a la estructura tipo cubano, esto puede observarse en la Figura 37, donde tenemos como ejemplo la estructura de **7** con los centroides indicados.



**Figura 38.** Diagrama Mercury de **7**. Distancia entre centroides. Diagrama de esferas y bastones, las moléculas de disolvente y átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad, los ligantes se muestra en representación de alambre.

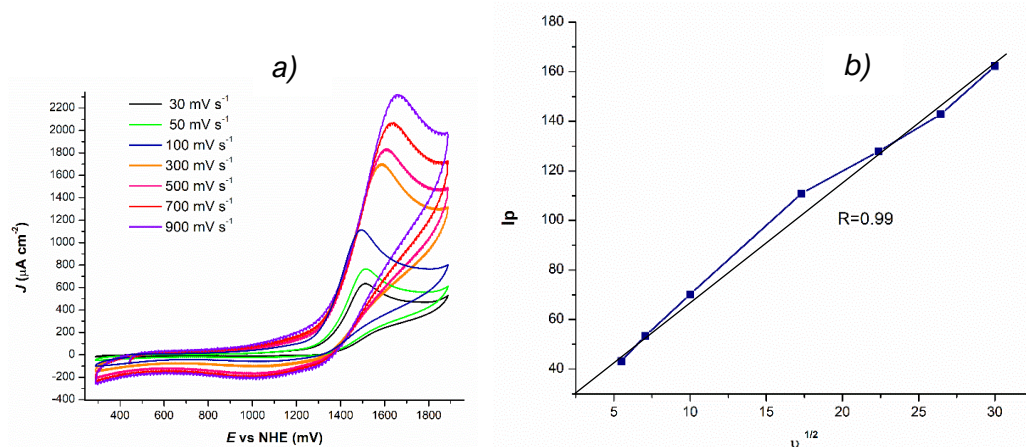
### 5.2.3. Caracterización electroquímica de 7-10

Como parte de la caracterización de **7-10**, se llevaron a cabo experimentos de voltamperometría cíclica en DMF anhidro bajo atmósfera de  $N_{2(g)}$ , en todos los casos a una concentración del compuesto 1 mM, empleando como electrolito soporte tetrabutilamonio hexafluorofosfato ( $NBu_4PF_6$ ). Como electrodo de referencia Ag/AgCl, electrodo de referencia de Pt y como electrodo de trabajo carbono vítreo. En los voltamperogramas de **7**, **8** y **10** se observan procesos irreversibles, con valores de potencial de pico anódico de 1492, 1505 y 1154 mV vs NHE respectivamente, en la Figura 38 solo se muestra el voltamperograma de **7**, ya que los restantes son muy similares y se incluyen en la parte de anexos.



**Figura 39.** Voltamperograma cíclico de **7**, a una concentración 1 mM en DMF anhidro, con  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  0.1 M como electrolito soporte.

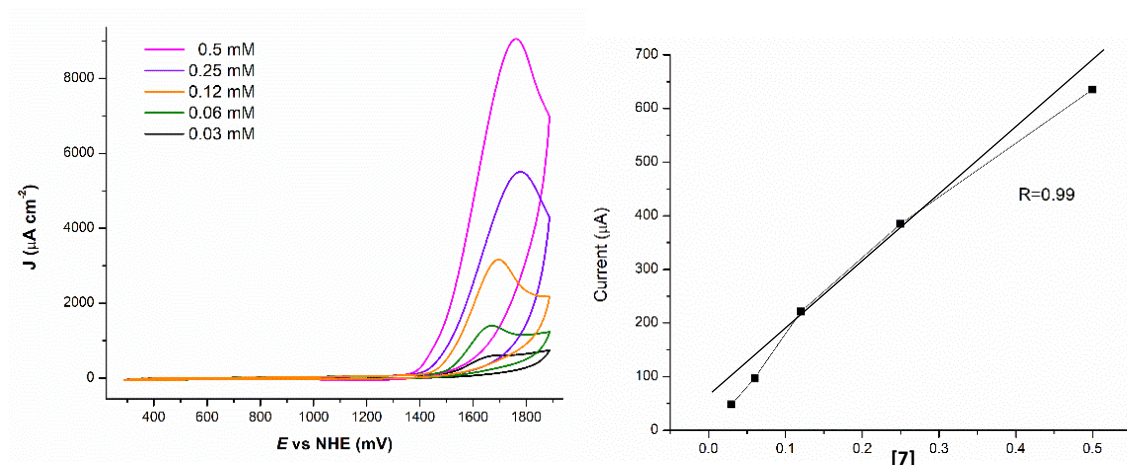
Se midieron los voltamperogramas a diferente velocidad de barrido ( $30\text{-}900\text{ mVs}^{-1}$ ) para **7**, **8** y **10**, a partir de los cuales se observa que al graficar la intensidad de pico ( $I_p$ ) contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $v^{1/2}$ ) hay una relación lineal, lo cual corresponde a un sistema controlado por efectos de difusión. Dicho comportamiento se muestra en la Figura 39, representado en función de potencial contra densidad de corriente ( $J$ ) para el compuesto **7** y para **8-10** (anexos).



**Figura 40.** a) Voltamperograma de **7** en DMF anhidro, a diferente velocidad de barrido ( $30\text{-}900\text{ mV s}^{-1}$ ), usando  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  como electrolito soporte. b) Gráfico  $I_p$  vs  $v^{1/2}$  de **7**.

#### 5.2.4. Actividad catalítica de 7-10 en buffer de K-Pi pH 7

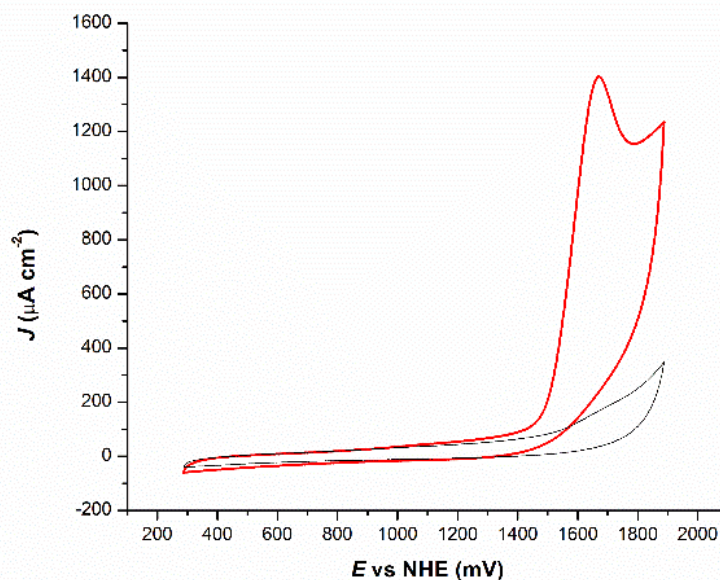
Para evaluar la actividad catalítica de **7-10**, frente a la reacción de oxidación de agua, se trabajó en disolución de buffer de fosfatos (K-Pi) 0.1 M a pH 7, se observan procesos irreversibles y valores altos como respuesta en densidad de corriente, que son indicativos de un proceso catalítico.



**Figura 41.** Izquierda: voltamperogramas de **7** a diferentes concentraciones (0.03 – 0.5 mM) en buffer 0.1 K-Pi a pH 7.0, velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>. Derecha: gráfico de corriente contra concentración de **7**.

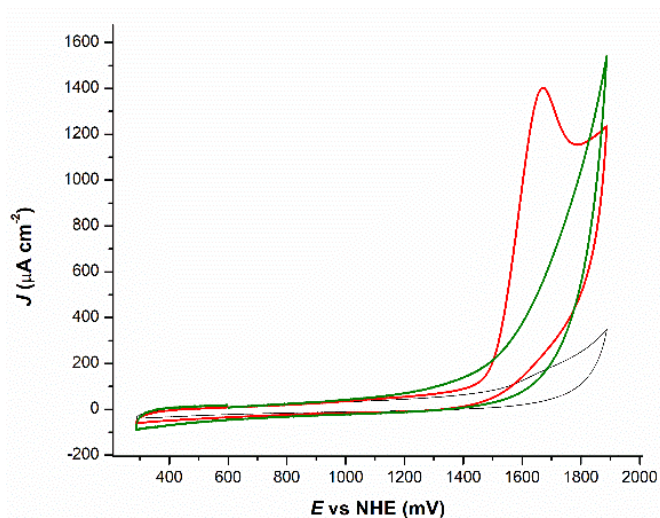
Los estudios se realizaron a diferentes concentraciones (0.06-0.5 mM), a velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>. Se observa una relación polinomial de segundo grado entre la concentración y la respuesta catalítica, que se muestra en la Figura 40, lo cual es un primer indicio de un mecanismo de tipo I2M (interaction of 2 metallic centers), es decir donde participan dos centros metálicos cercanos que contienen un átomo de oxígeno de tipo radicalario, sin embargo, fue necesario extender el estudio para tener mayor respaldo y hacer una propuesta de mecanismo. También se calcularon los valores de  $k_{obs} = 1.82, 1.18, 2.25$  y  $2.60$  respectivamente para **7-10**.

Derivado de los experimentos electrocatalíticos, se calculó el sobrepotencial de los compuestos **7-10**, en buffer de K-Pi a pH 7, a una concentración de 60 μM (Figuras 41), obteniendo los valores  $\eta = 343, 337, 344$  y  $353$  mV vs NHE. Los voltamperogramas restantes se encuentran en la sección de anexos.



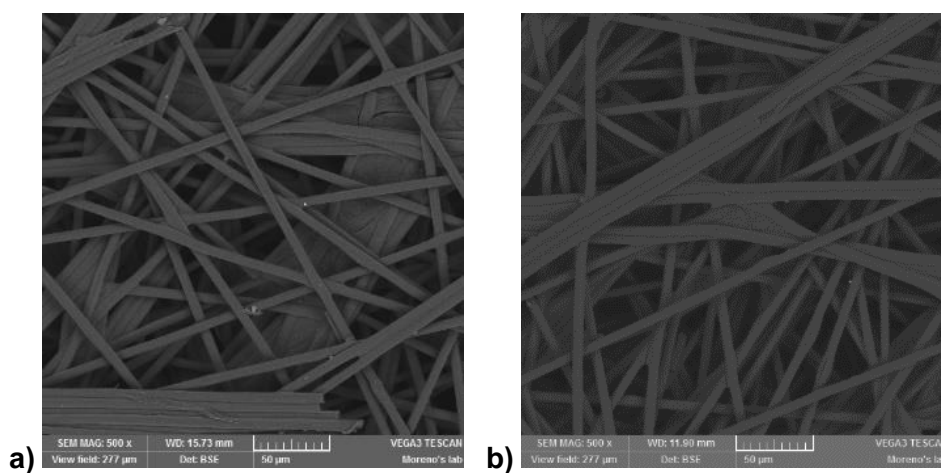
**Figura 42.** Voltamperograma de **7**, 60  $\mu\text{M}$  en buffer de K-Pi pH 7, velocidad de barrido 100  $\text{mV s}^{-1}$ .

Al realizar pruebas de actividad catalítica de compuesto de coordinación moleculares, la estabilidad de estos en disolución siempre es una interrogante. Una prueba sencilla para descartar la formación de especies heterogéneas activas que se depositen en el electrodo consiste en utilizar el electrodo sin pulir en una disolución limpia de buffer, para observar si hay actividad proveniente de algún depósito. En el caso de **7-10**, se observa actividad catalítica en la prueba del electrodo sin pulir, como se observa en la Figura 42, el experimento en color verde. La especie depositada en el electrodo presenta un voltamperograma característico de especies heterogéneas, donde no logra definirse un diagrama de tipo “S”, ni un pico anódico bien definido. Basado en diversos reportes del grupo de Nocera<sup>67-69</sup>, el depósito observado podría tratarse de un catalizador heterogéneo formado *in situ* (Co-Pi), al trabajar en una solución de buffer de fosfatos de K, a un pH neutro en presencia de iones  $\text{Co}^{2+}$ , los cuales se oxidan a  $\text{Co}^{3+}$ . En su investigación sobre catalizadores monometálicos de Co, Nocera<sup>69</sup> y colaboradores observaron la formación de estas especies depositándolos en láminas de óxido de indio y estaño (ITO), por medio de electrólisis durante 8 horas. En dicho caso se observaron partículas de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , con composición de 31.1% Co, 7.70% P y 7.71% K. Queda abierto el estudio posterior sobre las especies heterogéneas que se forman en el proceso.



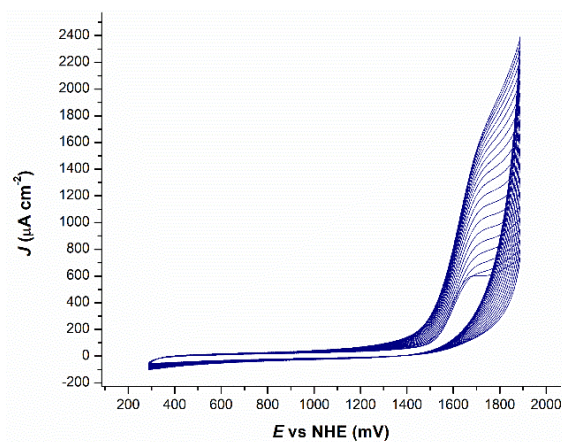
**Figura 43.** Voltamperograma del buffer de K-Pi pH 7 (negro), **7** a concentración 60  $\mu\text{M}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  K-Pi (rojo). Electrodo de trabajo sin pulir, después de electrólisis con **7** en buffer limpio (verde).

Otra de las pruebas que se realizaron para descartar la formación de especies de tipo heterogéneo depositadas sobre la superficie del electrodo consistieron en realizar un experimento de cronoamperometría de un paso, es decir, a potencial constante por 60 min, empleando como electrodo de trabajo placas de grafito. Al término de ese tiempo, se enjuagaron las placas con agua destilada y se observaron bajo el microscopio electrónico de barrido, mejor conocido por sus siglas en inglés como SEM. No se observa la presencia de ningún depósito sobre el electrodo de trabajo, como se aprecia en la Figura 43.



**Figura 44.** a) Imagen 500x del electrodo de grafito antes de la electrólisis; b) Imagen 500x después de 60 min de electrólisis de **7**, 60  $\mu\text{M}$  en 0.1 M buffer de K-Pi pH 7.

Como parte de esta serie de experimentos para asegurar la integridad del catalizador durante la electrólisis, se midió el espectro de UV-VIS de **7-10** antes y después de la electrólisis, sin mostrar algún cambio significativo. En la Figura 44, se muestra el voltamperograma de 20 ciclos sucesivos de **7**, a una concentración de  $60 \mu\text{M}$  en buffer de K-Pi, con la finalidad de estudiar la estabilidad del catalizador en disolución. En este caso se observa un aumento de corriente al pasar de un ciclo al otro, sin embargo, se conserva la forma del pico de oxidación en  $1650 \text{ mV}$  y el valor del potencial no se ve desplazado. Aunado a las pruebas del electrodo sin pulir, podría atribuirse la actividad catalítica a la sinergia entre el catalizador molecular y la especie heterogénea.



**Figura 45.** Voltamperogramas cíclicos sucesivos de **7**,  $60 \mu\text{M}$  en buffer de K-Pi pH 7. Electrodo de trabajo de carbono vitreo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y Pt como contraelectrodo. Velocidad de barrido  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

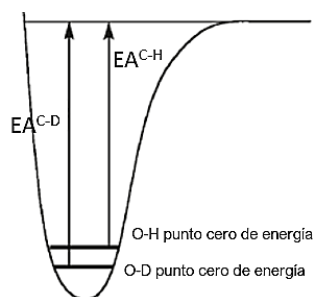
### 5.2.5. Mecanismo propuesto

Para el estudio de compuestos moleculares como catalizadores de oxidación de agua, existen dos propuestas mecanísticas generales, WNA y I2M. Para analizar dichas propuestas podemos basarnos en el estudio de las constantes de los procesos, así como en el efecto isotópico cinético (KIE por sus siglas en inglés), para comprender de mejor manera como están actuando estos catalizadores.

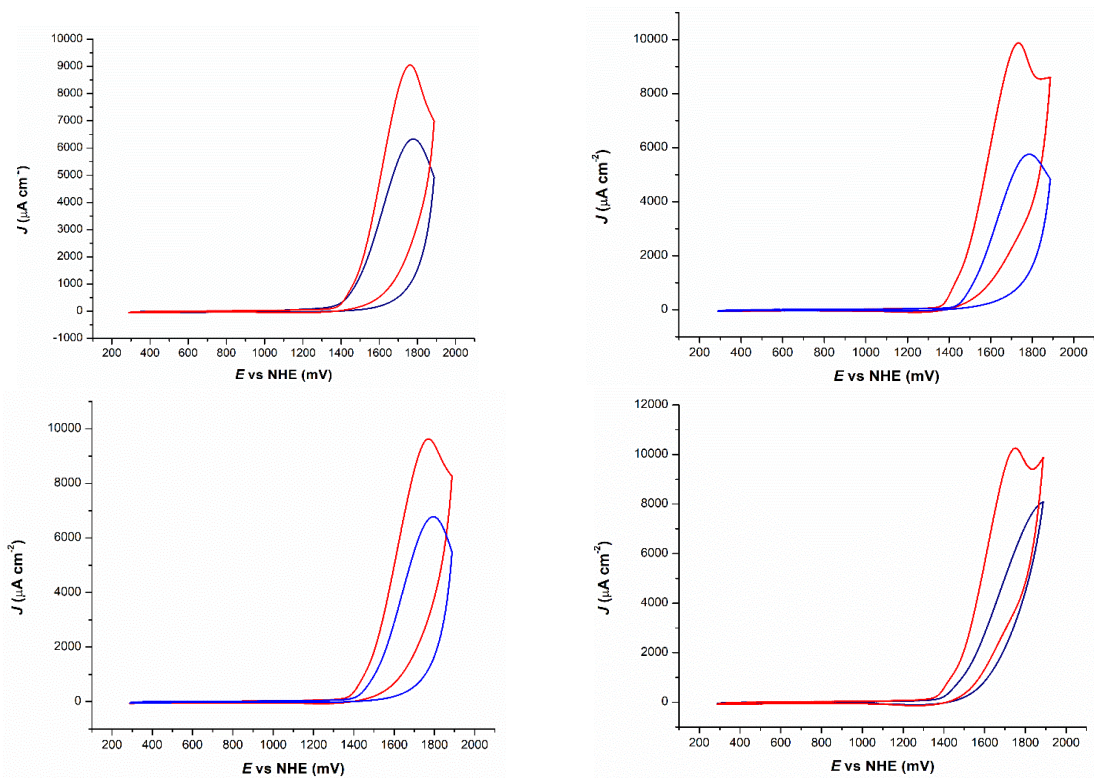


### Efecto isotópico cinético

Se estudió el KIE al realizar los experimentos en  $D_2O$ , lo cual nos da información al verse o no modificada la velocidad del proceso y en qué medida, esto se relaciona directamente al mecanismo por el cual **7-10** oxidan a la molécula de agua. Al intercambiar un átomo de hidrógeno por uno de deuterio, esta diferencia de masas se ve reflejada en las frecuencias de los modos vibracionales del enlace O-H (O-D), lo cual podemos relacionar directamente con la expresión  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$ , donde:  $\nu$  = frecuencia vibracional,  $k$  = constante y  $m$  = masa de H o de D. Por tanto, la energía vibracional jamás será cero y su valor es inversamente proporcional a la masa considerado y el punto cero de energía para O-D es más bajo que para O-H, reflejándose finalmente en una energía de activación (EA) menor para este último<sup>70</sup> (Figura 45), dándonos una idea en caso de que las moléculas del medio estén participando en el proceso, lo cual correspondería a un mecanismo mediante un ataque nucleofílico. Tomando en cuentas estas consideraciones, tendríamos que  $k_H/k_D > 1$ , sin embargo, de pequeña magnitud ( $\leq 1.5$ ). Basado en la proporción  $k_H/k_D$ , se emplea la relación<sup>71</sup>  $KIE = \frac{k_{cat, H_2O}}{k_{cat, D_2O}} = \left(\frac{i_{cat, H_2O}/i_{cat, D_2O}}{1}\right)^2$ , los valores obtenidos fueron KIE = 1.5, 1.3, 1.6 y 1.5 respectivamente; al no presentar variaciones de gran magnitud en la relación  $k_H/k_D$ , se deduce que la formación del oxígeno molecular se da en dos centros metálicos cercanos, los cuales contienen moléculas de agua coordinadas que dan lugar a dos fragmentos metal-oxo (mecanismo I2M). Si se tratara de un ataque nucleofílico por parte de una molécula del agua externa a un solo centro metálico, los valores de KIE esperados serían mayores. Los datos con los que fueron calculados los valores de KIE para **7-10** se muestran en la Figura 46, en color rojo el correspondiente al buffer en  $H_2O$  y en color azul en  $D_2O$ .



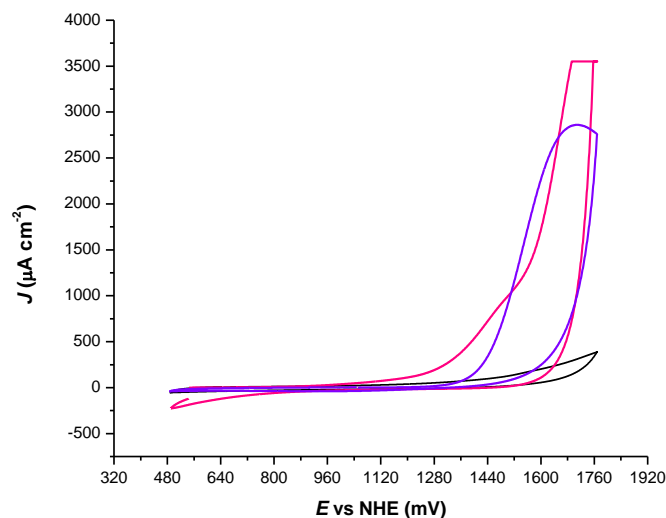
**Figura 46.** Representación general del punto cero de los enlaces O-H y O-D, así como la variación en sus energías de activación.



**Figura 47.** Voltamperogramas de 7-10, 60  $\mu\text{M}$  en buffer de K-Pi pH7 (rojo) y en buffer  $\text{D}_2\text{O}$  K-Pi (azul). Velocidad de barrido  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

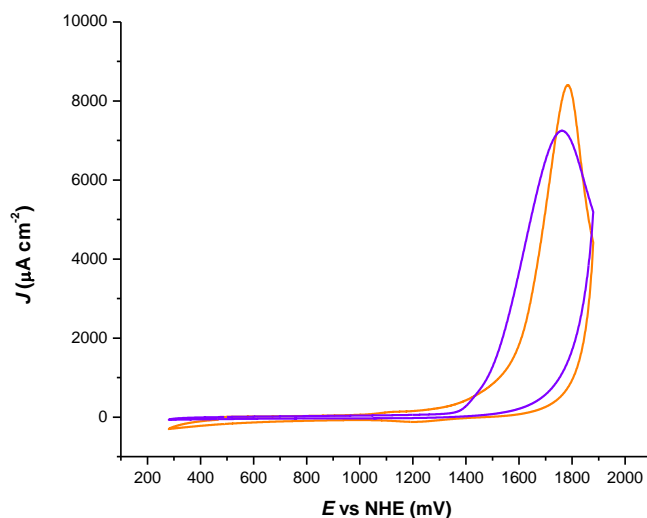
### 5.2.6. Actividad de 7-10 en $\text{CaCl}_2$ y agua de mar

El sitio activo del fotosistema II, además de Mn contiene un átomo de Ca, es de ahí, de donde surge la propuesta de emplear  $\text{CaCl}_2$  como electrolito soporte en el estudio de actividad catalítica de los compuestos. Estos mostraron una respuesta catalítica mayor al emplear  $\text{CaCl}_2$  como electrolito soporte, cabe mencionar que no se conserva la forma de la curva que se presenta al emplear el buffer de fosfatos, lo cual sugiere que la actividad puede solo deberse al compuesto de coordinación molecular. En la Figura 47 podemos observar como ejemplo el comportamiento del compuesto 7. Se probaron diversas sales de calcio y cloruros como  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ , sin embargo, solo con el par  $\text{CaCl}_2$ , se observó dicho comportamiento, resaltando la importancia del ion  $\text{Ca}^{2+}$ .



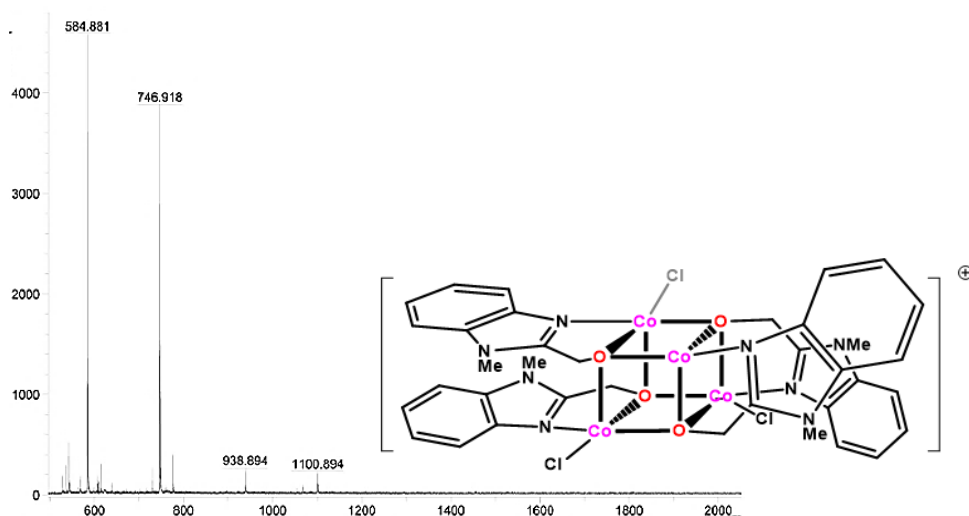
**Figura 48.** Voltamperograma de **7**, 60  $\mu\text{M}$  en buffer de K-Pi pH 7 (violeta) y **7** 60  $\mu\text{M}$  en  $\text{CaCl}_2$  0.1 M (rosa). Velocidad de barrido =  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Se trasladó el uso de estos compuestos a una aplicación práctica, al probar **7-10** directamente en agua de mar como fuente abundante de agua y electrolitos (Figura 48). En este caso se mantiene la forma del voltamperograma tanto en buffer de fosfatos ( $E_p$  1762 mV) como en agua de mar ( $E_p$  1786 mV), con valores de potencial de oxidación muy similares, para la misma concentración de catalizador se observa actividad catalítica ligeramente mayor en el caso del agua de mar ( $\sim 1000 \mu\text{A cm}^{-2}$ ). A partir de estas observaciones se estudiaron por masas (MALDI) las especies presentes en solución en buffer de fosfatos, agua desionizada y agua de mar; en las Figuras 49-51 se presentan los espectros de masas del compuesto **8** a modo de ejemplo, ya que se observó el mismo comportamiento con todo el grupo de compuestos (**7-10**).



**Figura 49.** Voltamperograma de **7**, 0.12 mM en buffer de K-Pi pH 7 (violeta) y **7** 0.12 mM en agua de mar (naranja). Velocidad de barrido= 100 mV s<sup>-1</sup>.

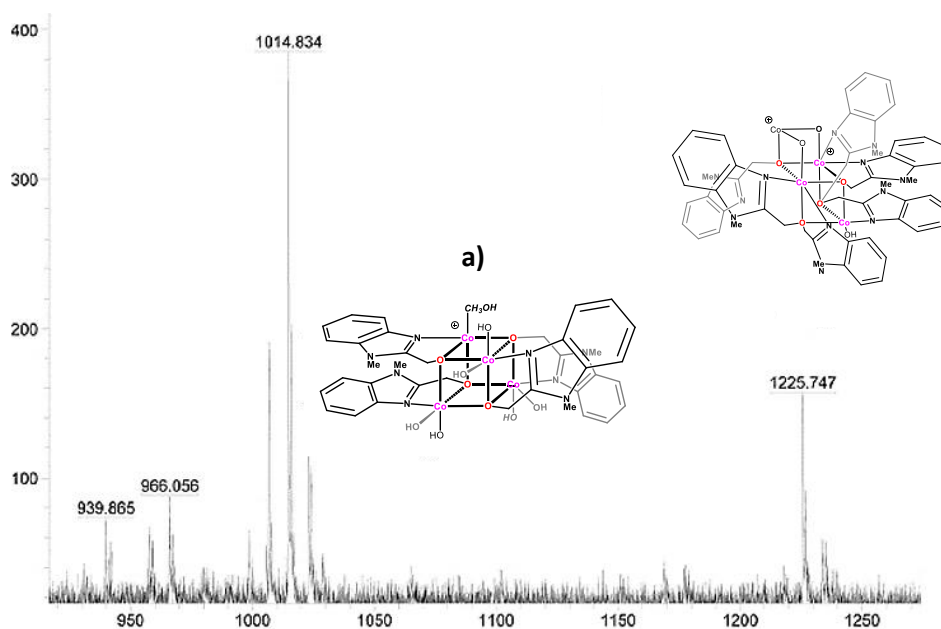
En la Figura 49, se presenta el espectro de masas del compuesto **8** en buffer de fosfatos pH 7.0, después de una semana en disolución, identificándose la estructura tipo cubano, con cloruros y moléculas de metanol coordinadas en m/z 1100.8 [Co<sub>4</sub>(L<sup>2</sup>O)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, cabe mencionar que el compuesto conserva su, indicando estabilidad bajo estas condiciones.



**Figura 50.** Espectro de masas (MALDI) del compuesto **8** en buffer de fosfatos, después de una semana en solución.

En la Figura 50 se presenta el espectro de masas del compuesto **8** en agua desionizada (pH 7.0), es importante señalar que después de algunos minutos la disolución inicialmente rosa

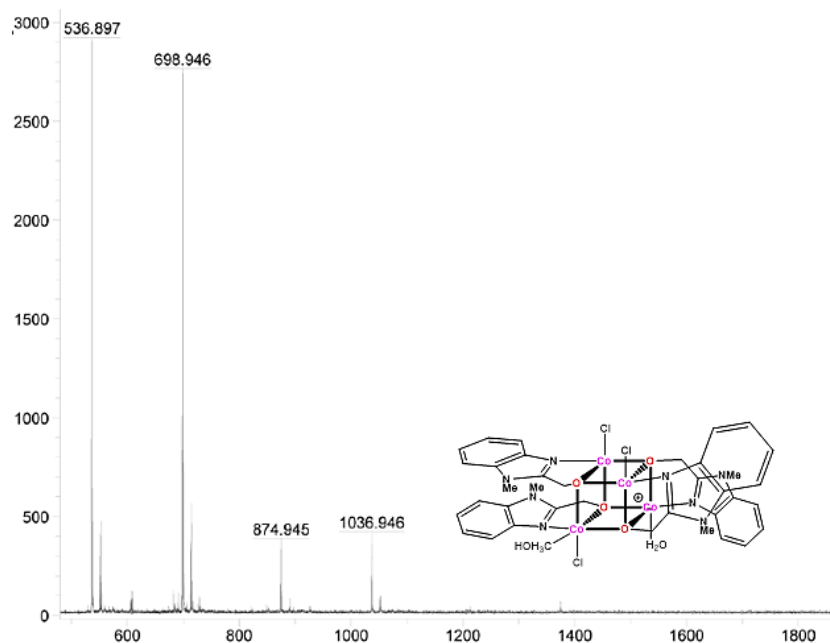
se torna de color verde, dándonos un indicio de la oxidación de los centros metálicos de  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^{3+}$ . Esto se evidencia en los fragmentos detectados, cuya masa indica la presencia de tres centros de  $\text{Co}^{3+}$  con dos grupos hidroxilo cada uno y un centro de  $\text{Co}^{2+}$  en  $m/z$  1014.83  $[\text{Co}_4(\text{L}^2\text{O})_4(\text{OH})_6\text{MeOH}]^+$  (**a**); es decir, en agua desionizada se lleva a cabo el intercambio de las moléculas de metanol por agua, así como la oxidación de los centros de cobalto con el consiguiente reemplazo de cloruros por hidroxilos.



**Figura 51.** Espectro de masas (MALDI) del compuesto **8** en agua desionizada, después de una semana en disolución.

En estas condiciones, también se observa la presencia de una estructura abierta o de mariposa, que corresponde al fragmento  $m/z$  1225.75  $[\text{Co}_4(\text{L}^2\text{O})_6(\text{OH})]^+$  (**b**), la cual contiene cuatro centros metálicos y seis equivalentes del ligante. También se observa cambio de color en la disolución 0.1 M de  $\text{CaCl}_2$ , sin embargo, no fue posible su estudio por masas.

En la Figura 51 se muestra el espectro de masas del compuesto **8** en agua de mar, al igual que en la solución buffer de fosfatos es posible identificar el compuesto tipo cubano con los cloruros coordinados. Por tanto, podemos concluir que tanto en agua de mar como en solución buffer pH 7.0 la estructura original se estabiliza en disolución, es sólo en el caso de la solución de  $\text{CaCl}_2$  donde comienzan a formarse otras especies como el tipo mariposa, además de promoverse la oxidación de los centros metálicos, lo cual podría explicar el comportamiento diferente en la respuesta electrocatalítica.

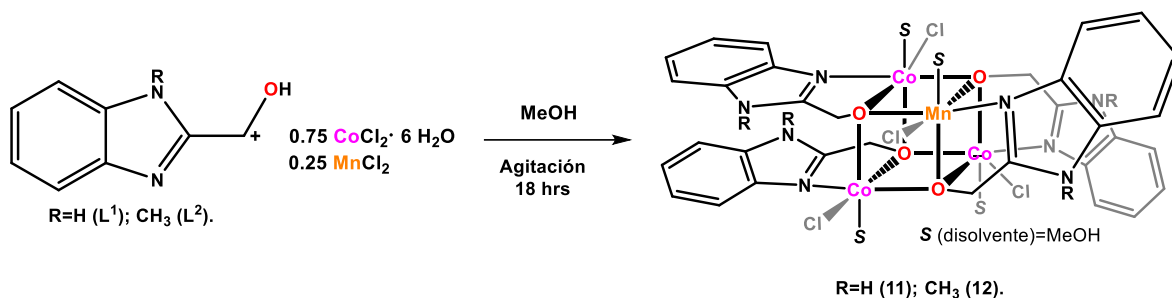


**Figura 52.** Espectro de masas (MALDI) del compuesto **8** en agua de mar, después de una semana en solución.

### 5.3. Compuesto de coordinación mixtos de cobalto y manganeso

#### 5.3.1. Síntesis y caracterización de **11** y **12**

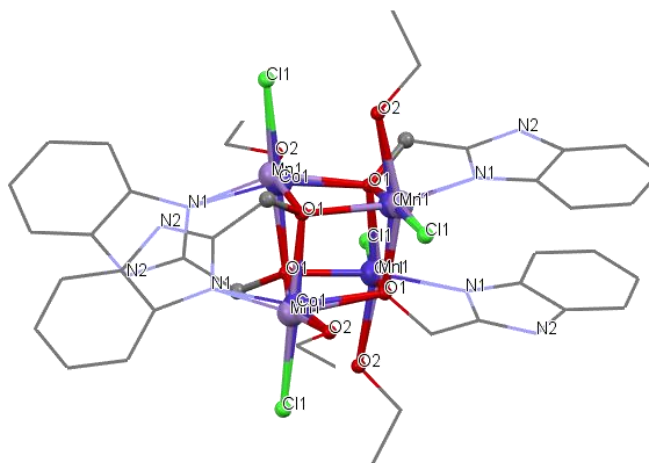
Los compuestos **11** y **12** se obtuvieron en forma de sólidos color rojo y azul respectivamente, con buenos rendimientos (92 y 85% respectivamente). Se trata de compuestos tipo cubano heterometálicos, ya que contienen tres centros metálicos de Co y uno de Mn. Los compuestos **11** y **12** son solubles en MeOH, CH<sub>3</sub>CN e insolubles en tolueno. Se muestran las condiciones de reacción de **11** y **12**, así como la estructura general obtenida, donde se observa como contraiones a los cloruros y moléculas de disolvente (MeOH) coordinadas al compuesto de coordinación (Esquema 5). La caracterización inicial arrojó *pf* de 250 °C para **11** y 198 °C para **12**. El análisis por espectrometría de masas ESI evidenció picos en *m/z* 928.2 [Co<sub>3</sub>Mn(L<sup>1</sup>O)<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup> para **11** y en *m/z* 982.8 [Co<sub>3</sub>Mn(L<sup>2</sup>O)<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup> para **12**.



**Figura 53. Síntesis de 11 y 12.**

### 5.3.2. Estructura cristalina de 11

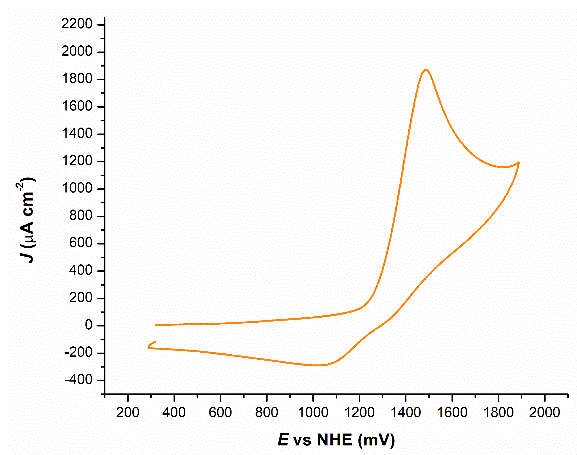
Se obtuvieron cristales apropiados para difracción de rayos X de monocristal del compuesto **11**, mediante evaporación lenta de una disolución del compuesto en etanol y 1,1,2,2-tetracloroetano. La estructura molecular puede observarse en la Figura 52. **11** cristalizó en el sistema tetragonal  $I 41/a$  con una estructura central tipo cubano  $M_4O_4$ , con tres centros metálicos de Co y uno de Mn, por tanto, es  $Co_3MnO_4$  donde cada centro metálico está hexacoordinado, unido a tres átomos de O, un átomo de N del ligante, un cloruro y al oxígeno de una molécula de etanol. Las distancias Co-O para el compuesto **11**, oscilan entre 2.109-2.183 Å, mientras que las distancias Mn-O tienen valores 2.030-2.271 Å. La posición de Mn está completamente desordenada, con ocupaciones de 75% para Co y 25% Mn en cada uno de los vértices del cubo.



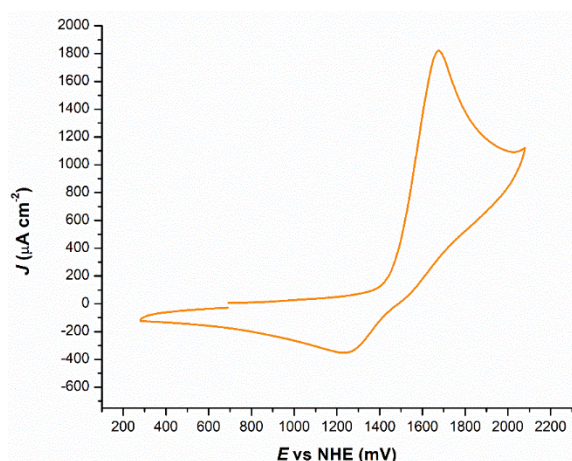
**Figura 54. Diagrama Mercury de 11. Modelo de esferas y bastones, las moléculas de disolvente y átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.**

### 5.3.3. Caracterización electroquímica de 11 y 12

Como parte de la caracterización de **11** y **12**, se llevaron a cabo experimentos de voltamperometría cíclica en DMF anhidro bajo atmósfera de  $N_{2(g)}$ , para ambos casos a una concentración del compuesto 1 mM, empleando como electrolito soporte tetrabutilamonio hexafluorofosfato ( $NBu_4PF_6$ ). En los voltamperogramas se observan procesos irreversibles, con valores de potencial de pico anódico de 1491 y 1679 mV vs NHE respectivamente (Figuras 53 y 54). En la Figuras 55 y 56, observamos una relación lineal entre  $v^{1/2}$  y la corriente, lo cual corresponde a un proceso controlado por difusión.

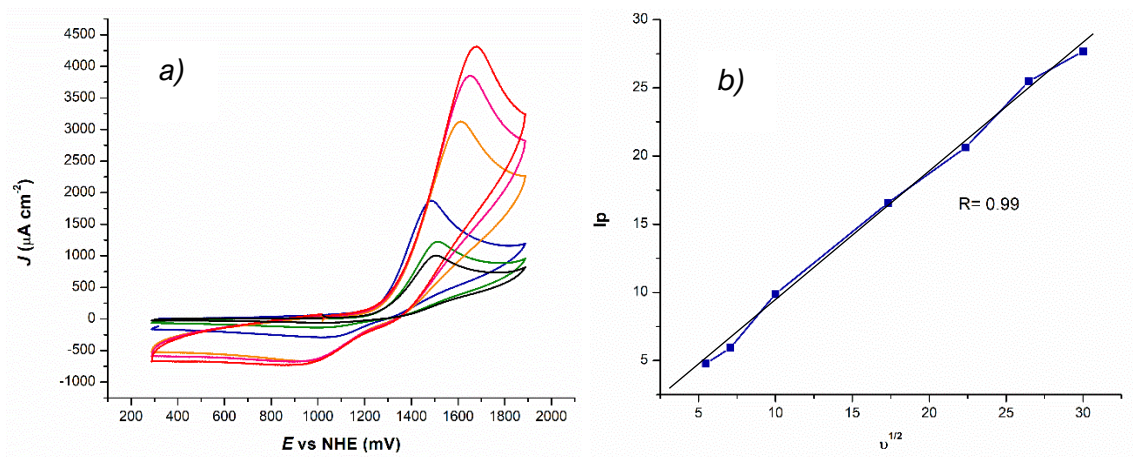


**Figura 55.** Voltamperograma cíclico de **11**, a una concentración 1 mM en DMF anhidro, con  $NBu_4PF_6$  0.1 M como electrolito soporte.

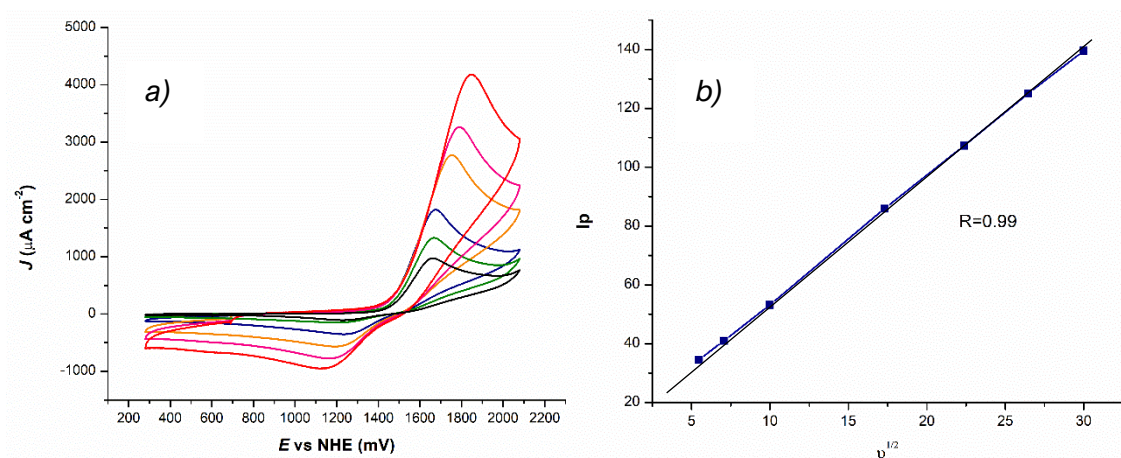


**Figura 56.** Voltamperograma cíclico de **12**, a una concentración 1 mM en DMF anhidro, con  $NBu_4PF_6$  0.1 M como electrolito soporte.





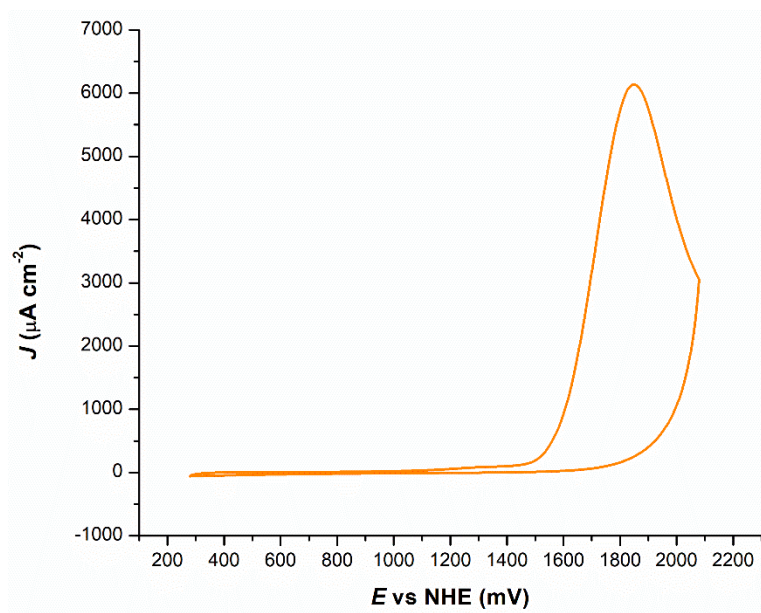
**Figura 57.** Voltamperograma de **11** en DMF anhidro, a diferente velocidad de barrido (30-900  $\text{mV s}^{-1}$ ), usando  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  como electrolito soporte. b) Gráfico  $I_p$  vs  $v^{1/2}$  de **11**.



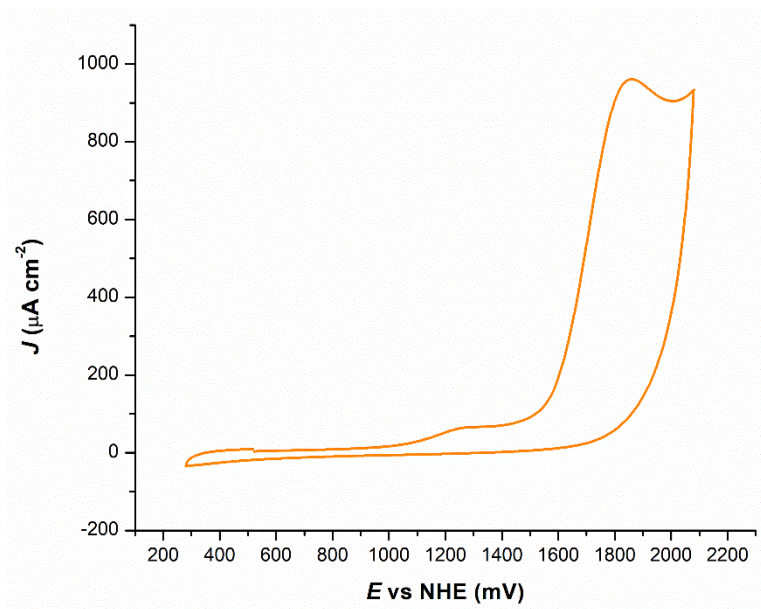
**Figura 58.** Voltamperograma de **12** en DMF anhidro, a diferente velocidad de barrido (30-900  $\text{mV s}^{-1}$ ), usando  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  como electrolito soporte. b) Gráfico  $I_p$  vs  $v^{1/2}$  de **12**.

#### 5.3.4. Actividad catalítica de **11** y **12** en buffer de K-Pi pH7

El par de compuestos heterometálicos **11** y **12** presentaron actividad catalítica frente oxidación de agua. Se calculó el sobrepotencial<sup>68</sup> en buffer de K-Pi 0.1 M a pH 7.0, a una velocidad de barrido de 100  $\text{mV s}^{-1}$  (Figuras 57 y 58), obteniendo los valores  $\eta = 460$  y 455 mV vs NHE respectivamente.



**Figura 59.** Voltamperograma de **11**, 0.5 mM en buffer K-Pi pH 7, velocidad de barrido 100  $\text{mV s}^{-1}$ .



**Figura 60.** Voltamperograma de **12**, 0.5 mM en buffer K-Pi pH 7.

## 5.4. Compuestos de níquel

### 5.4.1. Síntesis y caracterización de 13 y 14

También fue posible obtener compuestos tipo cubano derivados de níquel, como se muestra en el esquema general de síntesis de **13** y **14**. En este caso los rendimientos fueron 85 y 63% respectivamente, con contraiones cloruro y de igual manera moléculas de disolvente coordinadas a los centros metálicos. Los compuestos **13** y **14** son solubles en metanol e insolubles en tolueno y THF.

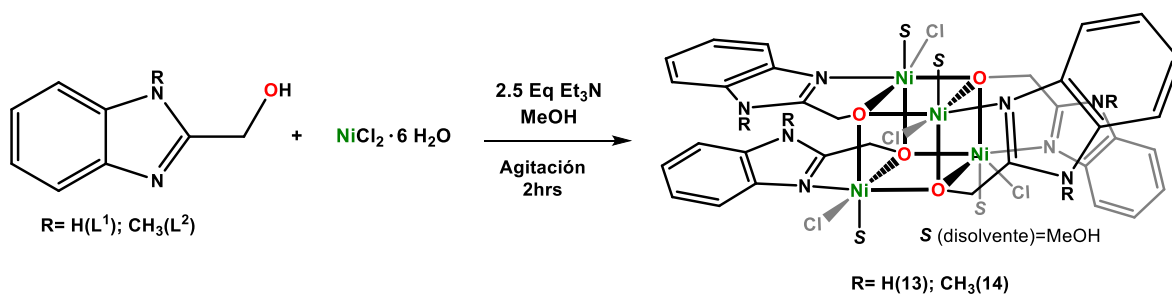


Figure 61. Síntesis de 13 y 14.

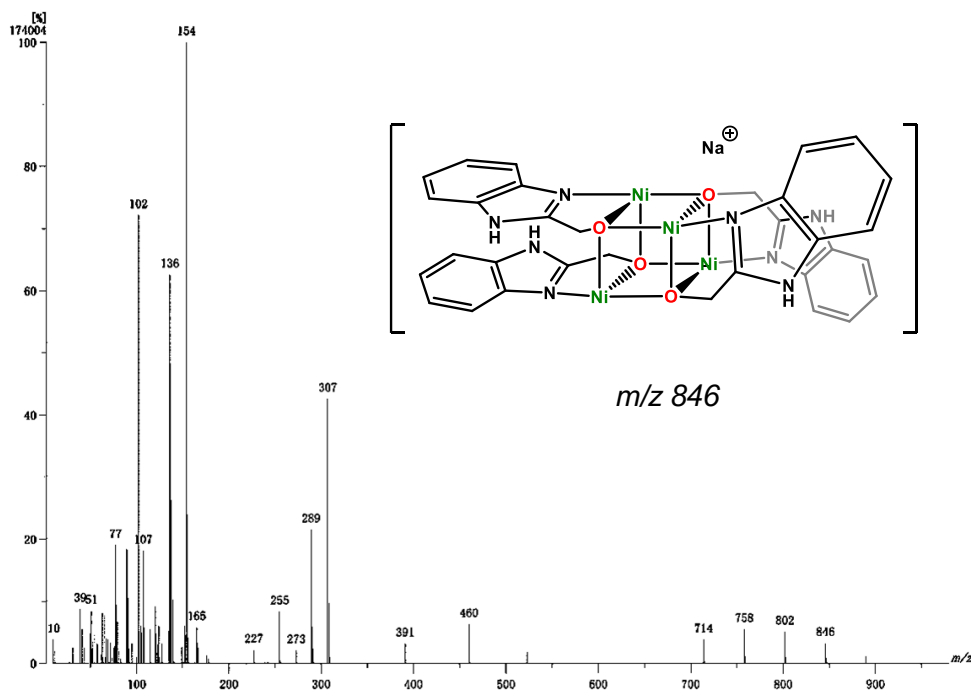
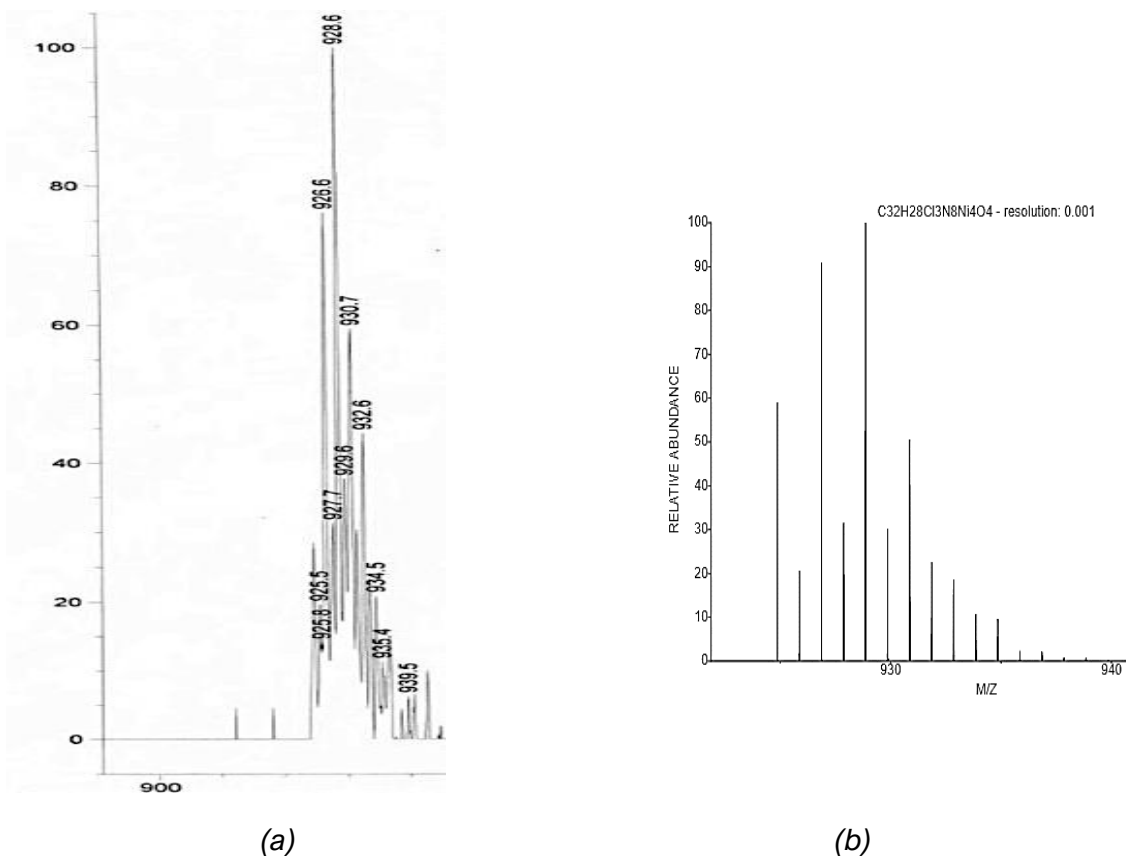


Figura 62. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de 13.

Como parte de la caracterización del compuesto **13**, mediante espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> fue posible identificar el ion molecular  $m/z$  846  $[\text{Ni}_4\text{L}^1_4]^+$ , Figura 59. También se analizó el compuesto mediante ESI-MS, observándose el ion molecular correspondiente en  $m/z$  928.6  $[\text{Ni}_4\text{L}^1_4\text{Cl}_3]^+$ , Figura 60. En la Figura 61 se muestra el espectro de IR del compuesto **13**. Es silencioso en EPR, como se espera para una especie con un spin entero (Figura 62).



**Figura 63.** (a) ESI MS de **13**,  $m/z$  928.6 asignado a  $[\text{Ni}_4\text{L}^1_4\text{Cl}_3]^+$  y (b) patrón isotópico calculado.

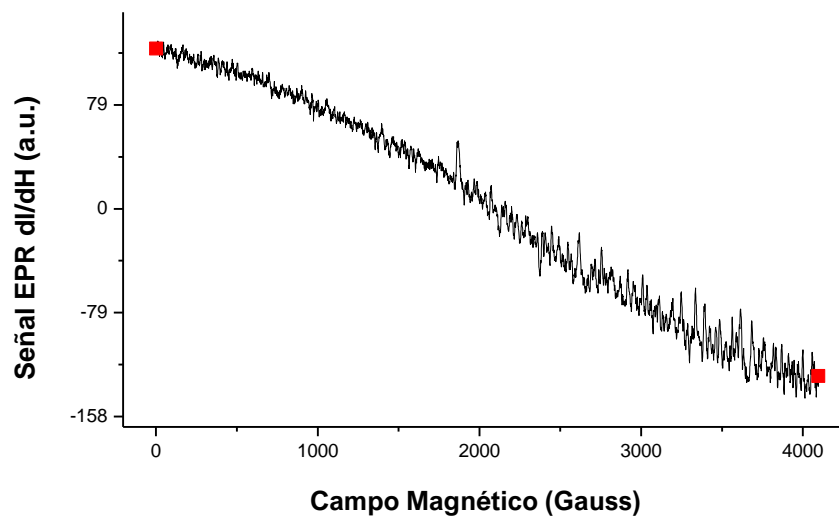


Figura 64. Espectro de EPR para el compuesto **13**, en MeOH a 77K.

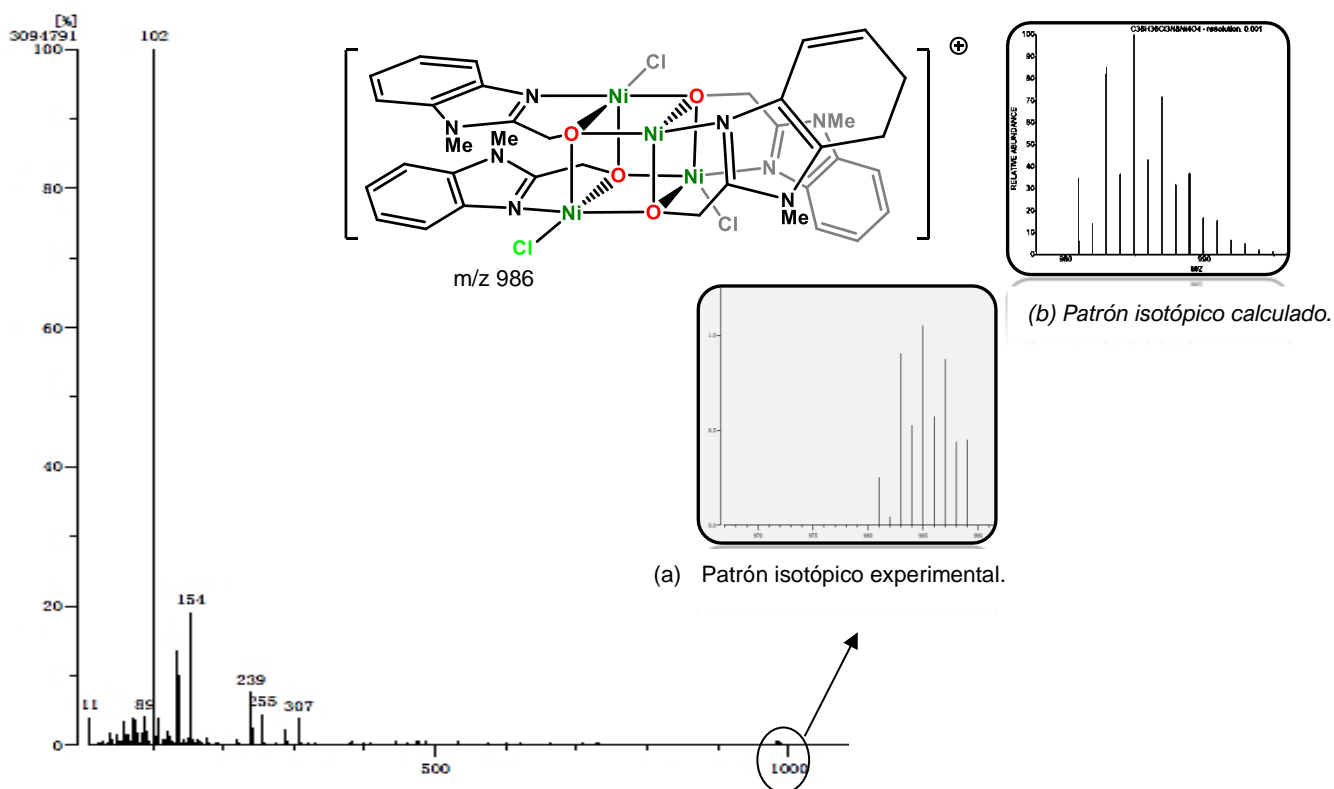
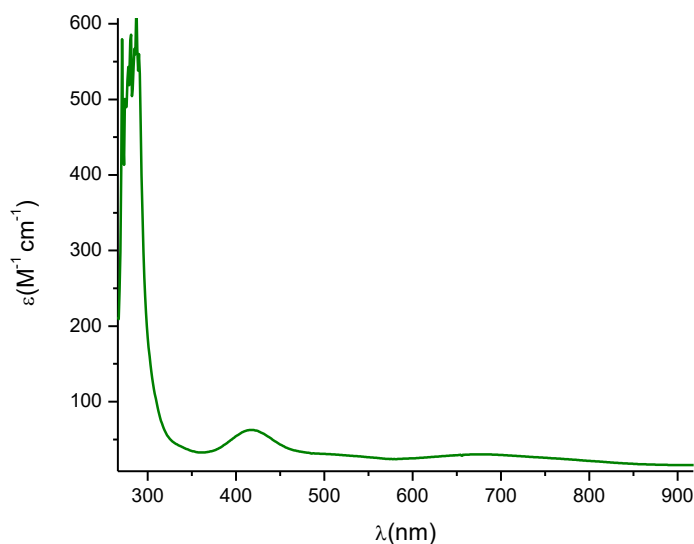


Figura 65. Espectro de masas  $FAB^+$  del compuesto **14**, donde (a) es el patrón isotópico observado en la información experimental.

También se llevó a cabo la caracterización estructural del compuesto **14**, en la Figura 63 podemos observar el espectro de masas  $FAB^+$  detectando  $m/z$  986  $[Ni_4L^{24}Cl_3]^+$ , lo cual

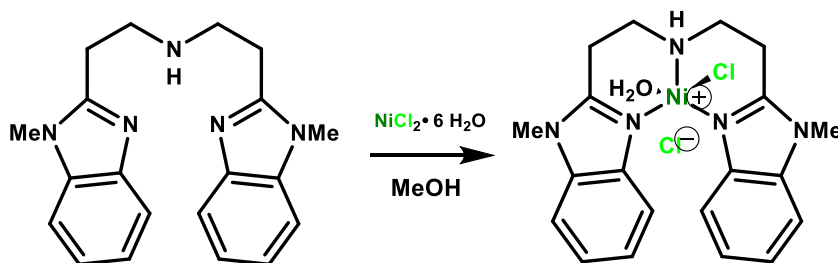
corresponde a la pérdida de un ion cloruro. Además, se presenta la comparación del patrón isotópico experimental (ampliación) contra el calculado o teórico, confirmando la presencia de la especie. En la Figura 64 se muestra el espectro de IR, mientras que en la Figura 65 se presenta el espectro de UV-vis (MeOH): 208 nm ( $\epsilon = 20,420 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 275 (17,800), 418 (63), 680 (30). Este compuesto también es silencioso en EPR.



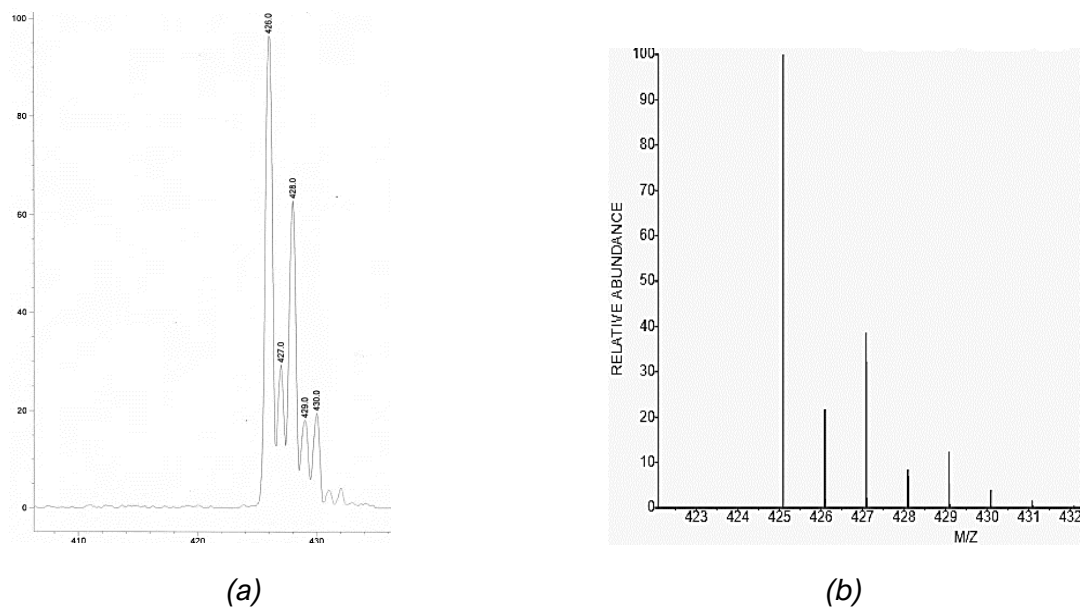
**Figura 66.** Espectro de UV-Vis del compuesto **14**, a una concentración de 5 mM en MeOH.

#### 5.4.2. Síntesis y caracterización de **15**

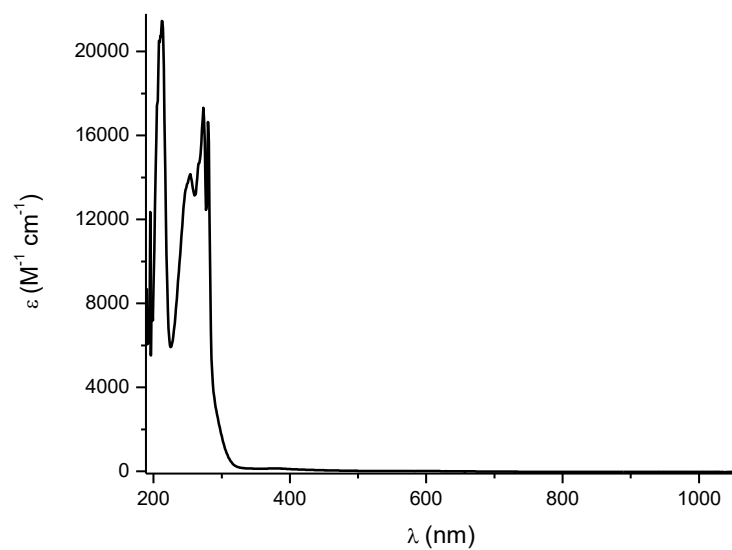
Resulta interesante comparar la actividad de un compuesto tetrametálico ( $M_4O_4$ ) contra la actividad de un derivado con un solo centro metálico, para el proceso de oxidación de agua. Por tanto, se llevó a cabo la síntesis del compuesto **15**. Su caracterización se ejemplifica en las figuras 66-68.



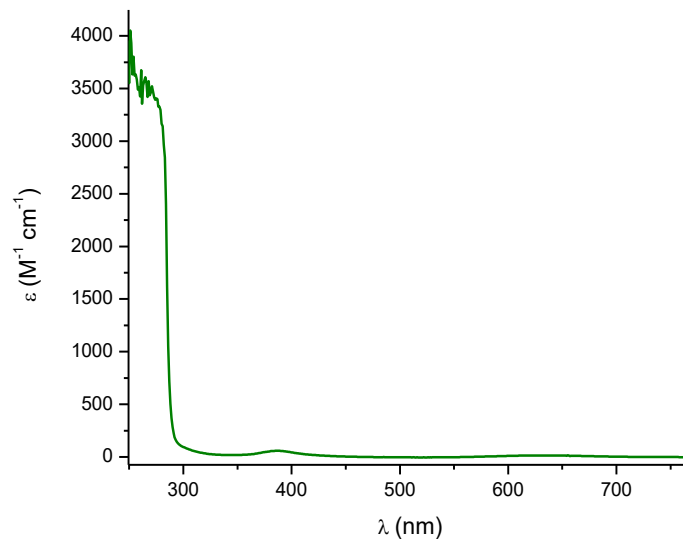
**Figura 67.** Síntesis para el compuesto **15**.



**Figura 68.** (a) ESI MS del compuesto **15**,  $m/z$  426 asignado a  $[\text{NiL}^3\text{Cl}]^+$ , (b) patrón isotópico calculado.



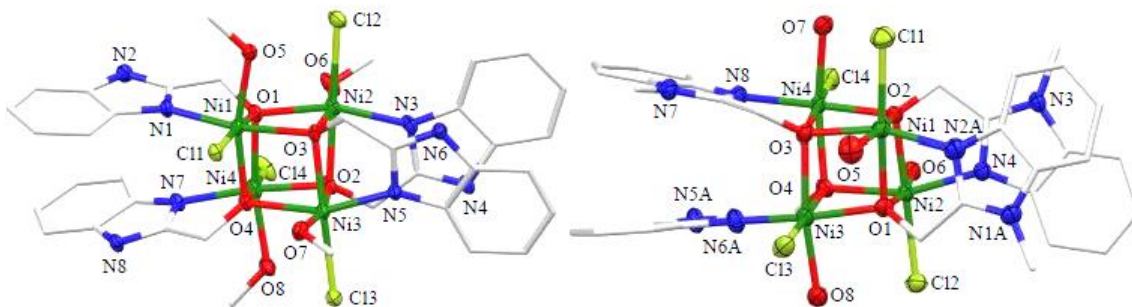
**Figura 69.** Espectro de UV-Vis del compuesto **15**, a una concentración de 0.14 mM en MeOH.



**Figura 70.** Espectro de UV-Vis del compuesto **15**, a una concentración de 0.90 mM en MeOH.

#### 5.4.3. Estructuras cristalinas de 13-15

Fue posible obtener cristales apropiados para DRX de monocristal de los compuestos **13** y **14**, mediante evaporación lenta de una disolución de metanol y 1,1,2,2-tetracloroetano.



**Figura 71.** Diagramas Mercury de **13** y **14**. Las moléculas de disolvente y átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

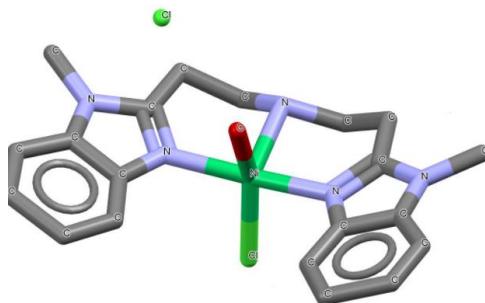
Los datos cristalográficos fueron colectados mediante un difractómetro Bruker Apex-Duo. Las estructuras fueron resueltas mediante métodos directos (SHELXT). Un cristal de **13** (0.081 × 0.046 × 0.028 mm) fue montado en un cryoloop con Paratone. Los datos fueron colectados bajo corriente de nitrógeno en fase gas a 100(2) K. La colección de datos se



hizo al 97.5%. Se recolectaron un total de 8745 reflexiones, cubriendo los índices,  $-12 \leq h \leq 13$ ,  $-17 \leq k \leq 17$ ,  $0 \leq l \leq 19$ . El refinamiento indica una celda primitiva, con un Sistema cristalino triclinico. Para **14**, se empleó un cristal ( $0.118 \times 0.112 \times 0.033$  mm) que fue montado en el cryoloop con Paratone, bajo corriente de nitrógeno en fase gas, colección al 97.7%, con un total de 77979 de reflexiones, índices,  $-17 \leq h \leq 18$ ,  $-18 \leq k \leq 18$ ,  $-20 \leq l \leq 20$ . De igual manera corresponde a una celda primitiva y un sistema cristalino triclinico.

Aunque **13** y **14** tienen estructuras similares, existe diferencia en las distancias de enlace, por ejemplo, las distancias Ni-N son en promedio menores para **14** (2.028 Å) que para **13** (2.058 Å). Sin embargo, la distancia promedio Ni-O en **13** es más corta que en **14** (2.077 vs 2.081 Å). La distorsión en la estructura tipo cubano se refleja en las distancias Ni-O de Ni<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, variando de 2.034(2) a 2.117(2) Å en **13**, y and 2.040(5) a 2.123(4) Å en **14**. Lo ángulos O-Ni-O tienen valores de 79.36(7) a 82.3(1)° para **13** y de 79.0(2) a 82.5(2)° para **14**. Todos los ángulos Ni-O-Ni se encuentran alrededor de 99° en ambos casos.

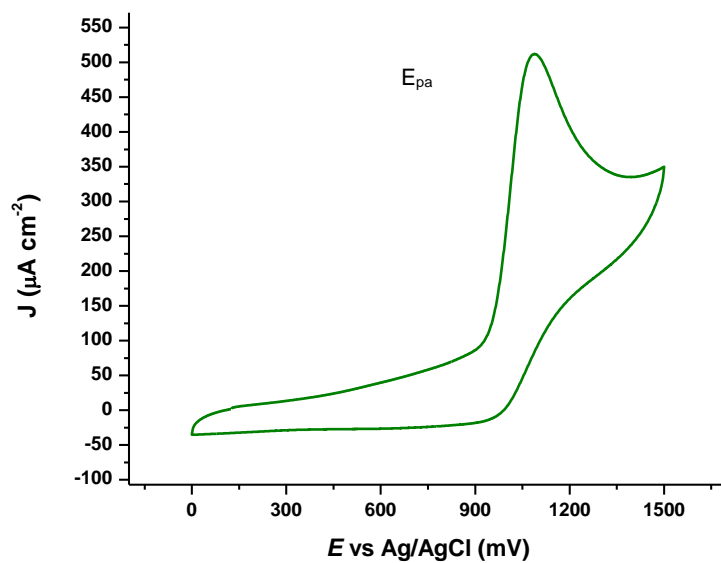
Fue posible obtener una estructura de conexión del compuesto **15**, la cual se muestra en la Figura 70, este cristal se obtuvo por evaporación lenta de una disolución del compuesto en metanol y 1,1,2,2-tetraloroetano.



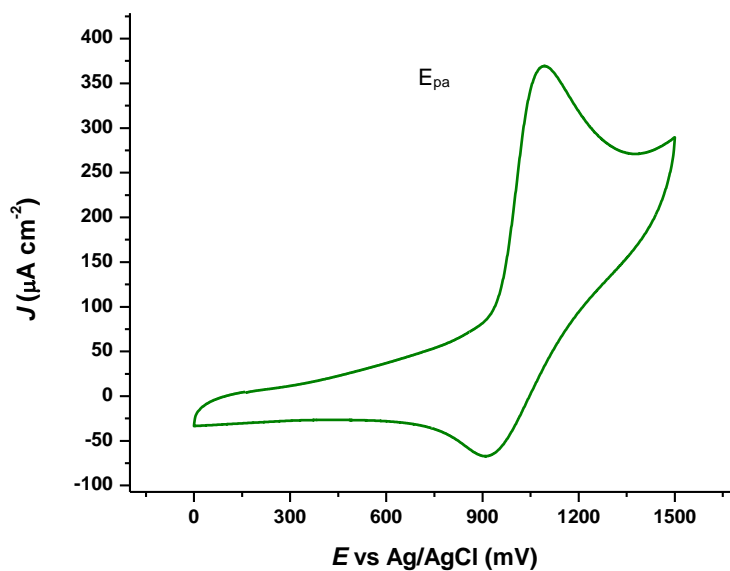
**Figura 72.** Modelo de conectividad de **15**, obtenido mediante DRX de monocristal.

#### 5.4.4. Caracterización electroquímica de 13-15

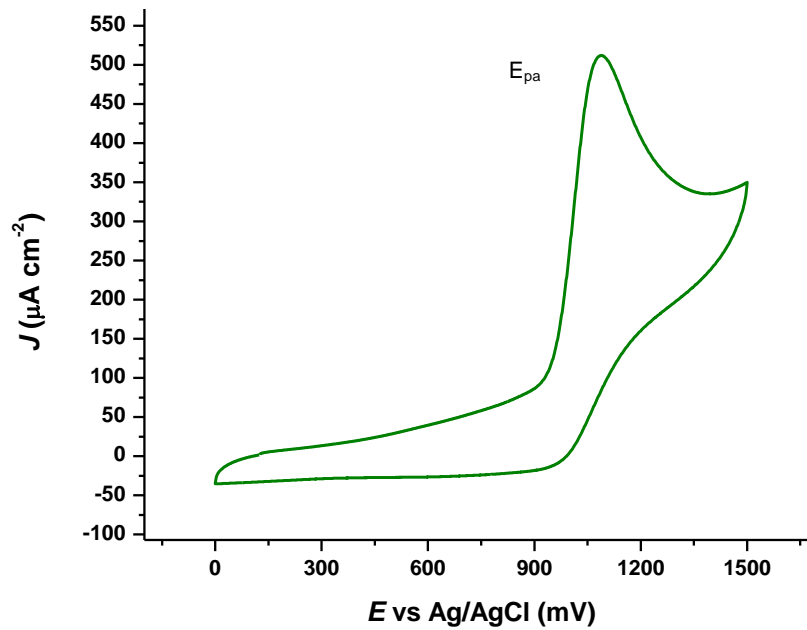
En los voltamperogramas de **13** -**15**, se observan procesos irreversibles, con valores de potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) de 1.15, 1.10 y 1.20 V vs Ag/AgCl respectivamente (Figuras 71-73). La comparación de la corriente observada para **13** y **14**, contra ferroceno equimolar indica que se trata de un proceso multielectrónico (Figura 74).



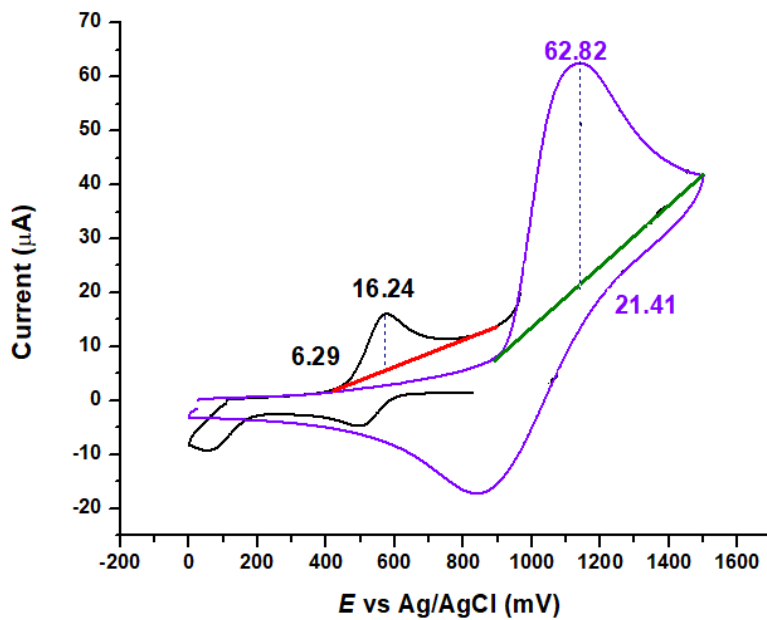
**Figura 73.** Voltamperograma cíclico de **13**, a una concentración 0.15 mM en DMF anhidro, con  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  0.1 M como electrolito soporte.



**Figura 74.** Voltamperograma cíclico de **14**, a una concentración 0.15 mM en DMF anhidro, con  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  0.1 M como electrolito soporte.



**Figura 75.** Voltamperograma cíclico de **15**, a una concentración 0.28 mM en DMF anhidro, con  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  0.1 M como electrolito soporte.



**Figura 76.** Voltamperograma de **13** (lila), 0.15 mM, en presencia de ferroceno equimolar (negro), en DMF usando  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  0.1 M como electrolito soporte.

La comparación en respuesta de corriente ( $\mu\text{A}$ ), entre **13** y el ferroceno equimolar se muestra a continuación:

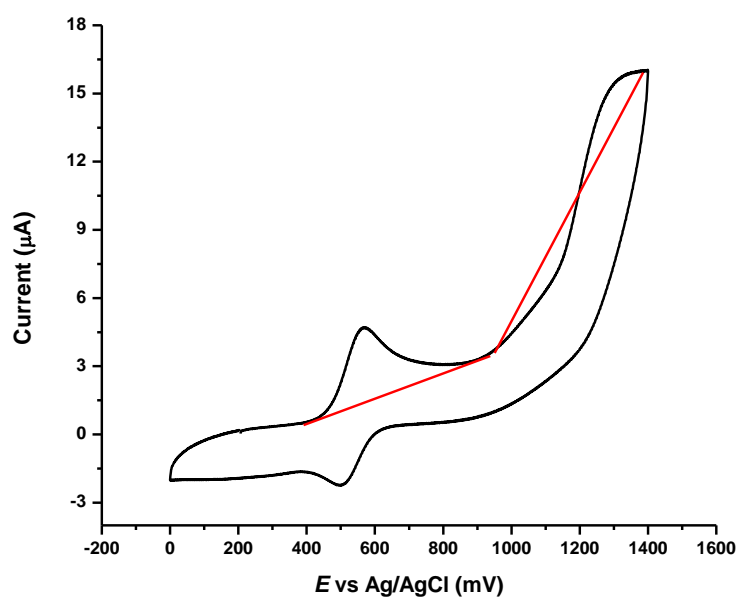
(a) Voltamperograma del ferroceno (negro)

$$\text{Ferroceno } 16.24 \mu\text{A} - 6.29 \mu\text{A} = 9.95 \mu\text{A}$$

(b) Voltamperograma de **13** (lila)

$$62.82 \mu\text{A} - 21.41 \mu\text{A} = 41.41 \mu\text{A}$$

$\therefore$  Relación entre ferroceno en (a) y **13** en (b)  $41.41/9.95 = 4.1$



**Figura 77.** Voltamperograma de **14**, 0.15 mM, en presencia de ferroceno equimolar, en DMF usando  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  0.1 M como electrolito soporte.

La comparación en respuesta de corriente ( $\mu\text{A}$ ), entre **14** y el ferroceno equimolar se muestra a continuación:

(a) Voltamperograma del ferroceno vs **14**

$$\text{Ferroceno } 3.33 \mu\text{A} - 0.55 \mu\text{A} = 2.78 \mu\text{A}$$

$$11.93 \mu\text{A} - 1.84 \mu\text{A} = 10.09 \mu\text{A}$$

Relación entre el ferroceno y **14** en (a)

$$10.09/2.78 = 3.6$$

Para validar esta comparación en respuesta de corriente entre el compuesto y el ferroceno equimolar, es importante conocer el coeficiente de difusión de **13**. Para ello se hizo una aproximación de dicho valor mediante la ecuación de Cottrell (Ecuación 12) y los datos obtenidos mediante cronoamperometría (Figura 76).

$$i = \frac{nFAC_0\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (12)$$

Donde:

$i$  = corriente

$n$  = número de electrones (considerando un proceso de cuatro electrones)

$F$  = constante de Faraday

$A$  = área del electrodo en  $\text{cm}^2$

$C_0$  = concentración

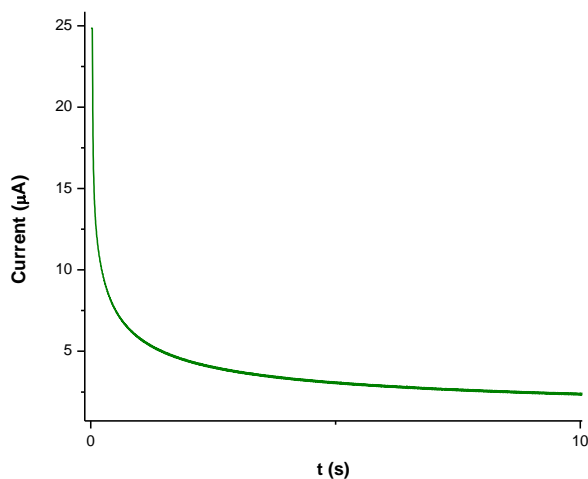
$D$  = coeficiente de difusión

$t$  = tiempo

$$\therefore D_1(\text{DMF}) \approx 1.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

Coeficiente de difusión del ferroceno reportado.<sup>26</sup>

$$D_{\text{Fc}}(\text{DMF}) \approx 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$



**Figura 78.** Cronoamperometría de **13**, a concentración 0.15 mM en DMF, con  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  0.1 M.

#### 5.4.5. Pruebas de electrocatálisis para 13-15

Para evaluar la actividad catalítica de **13-15** frente a la reacción de oxidación de agua, se trabajó en disolución de buffer de fosfatos (K-Pi) 0.1 M a pH 7, se observan procesos irreversibles y los valores altos de respuesta en densidad de corriente son indicativos de un proceso catalítico. Los estudios se realizaron a diferentes concentraciones (0.05 -0.35 mM), a 100 mV s<sup>-1</sup>, observándose una relación lineal entre la concentración y la respuesta catalítica, que se muestra en las Figuras 77-79. Esto es consistente con una contaste de pseudo primer orden, con un valor de  $k_{obs} = 2.05$ , y 1.18 s<sup>-1</sup>, respectivamente para **13** y **14**. Dicho valor corresponde al TOF, sugiriendo un proceso catalítico en un solo centro metálico, para los objetivos planteados en el proyecto nos enfocaremos solo en la redisolución del mecanismo para los compuestos tipo cubano **13** y **14**,

Cálculo de  $k_{obs}$  para **13**<sup>69</sup>

$$i_c / i_p = 1.38(k_{obs}/\nu)^{1/2}$$

$$6.25 = 1.38(k_{obs}/\nu)^{1/2}$$

$$\therefore k_{obs} = 2.05 \text{ s}^{-1}$$

Cálculo de  $k_{obs}$  para **14**

$$i_c / i_p = 1.38(k_{obs}/\nu)^{1/2}$$

$$4.74 = 1.38(k_{obs}/\nu)^{1/2}$$

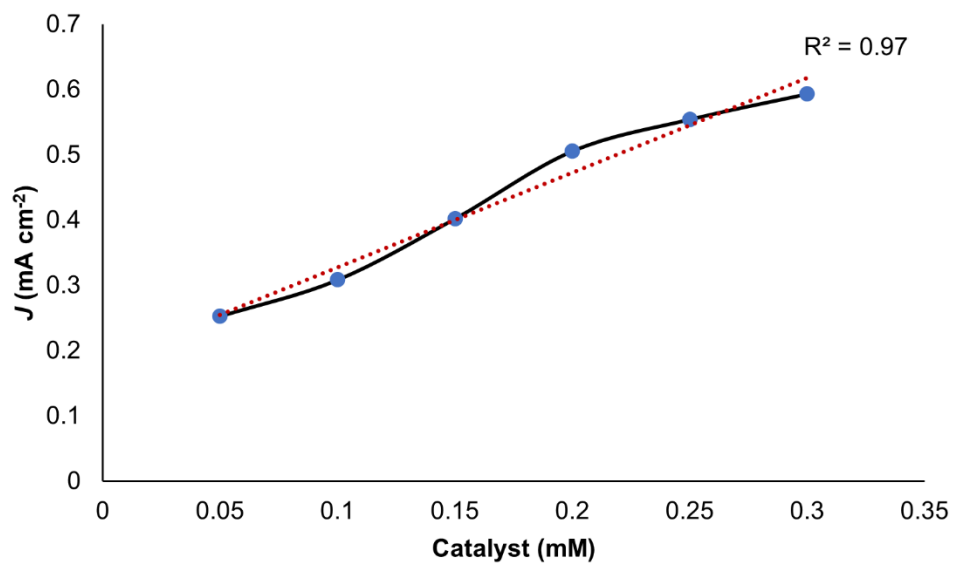
$$\therefore k_{obs} = 1.18 \text{ s}^{-1}$$

Cálculo de  $k_{obs}$  para **15**

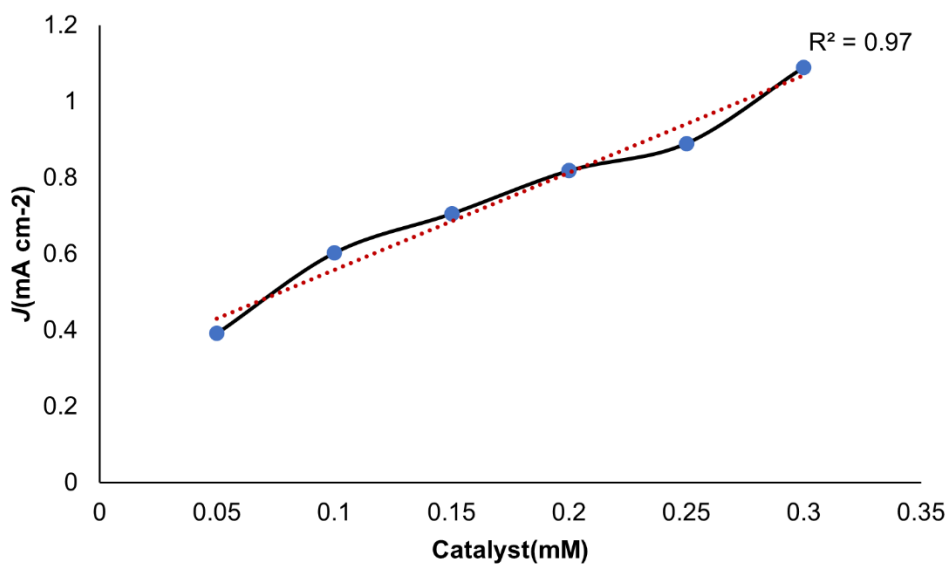
$$i_c / i_p = 1.38(k_{obs}/\nu)^{1/2}$$

$$3.93 = 1.38(k_{obs}/\nu)^{1/2}$$

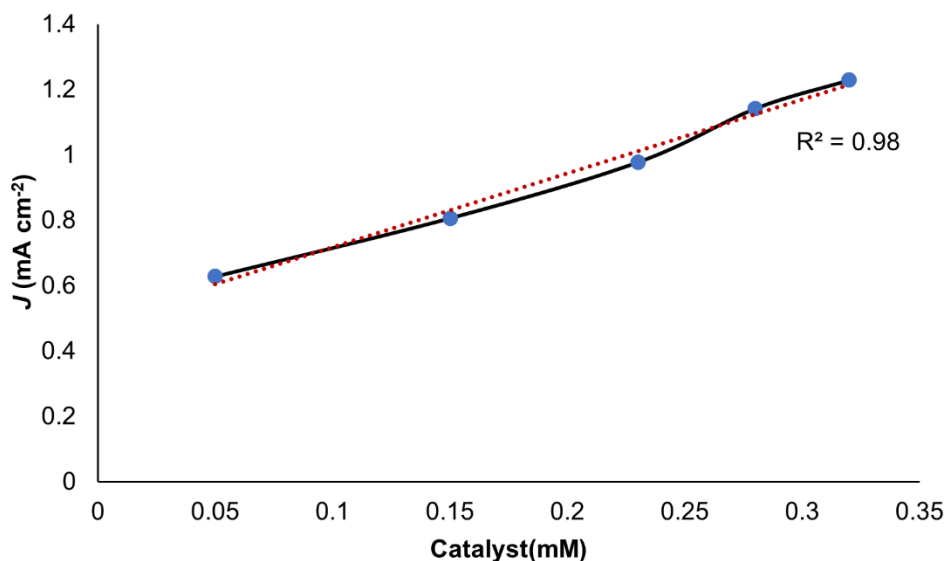
$$\therefore k_{obs} = 8.11 \text{ s}^{-1}$$



**Figura 79.** Relación entre la corriente y la concentración del catalizador **13** (0.05 a 0.35 mM), medido en buffer de K-Pi, 0.1 M a pH 7.



**Figura 80.** Relación entre la corriente y la concentración del catalizador **14** (0.05 a 0.35 mM), medido en buffer de K-Pi, 0.1 M a pH 7.



**Figura 81.** Relación entre la corriente y la concentración del catalizador **15** (0.05 a 0.35 mM), medido en buffer de K-Pi, 0.1 M a pH 7.

Se calculó el sobrepotencial de los compuestos **13-15**, en buffer de K-Pi, 0.1 M a pH 7, a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (Figuras 80-82), obteniendo los valores  $\eta = 210, 160$  y  $260 \text{ mV}$  vs NHE respectivamente. A continuación, se muestra el cálculo de dichos sobrepotenciales, tomando como referencia la propuesta del grupo de investigación de L. Helm<sup>68</sup> para catalizadores moleculares.

Cálculo de sobrepotencial ( $\eta$ ) vs NHE para **13**.

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 1.15 \text{ V}$$

$$\eta = E (\text{vs. NHE}) - E^\circ (\text{vs. NHE}) = 1.44 - 1.23 = 0.21 = 210 \text{ mV}.$$

Cálculo de sobrepotencial ( $\eta$ ) vs NHE para **14**.

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 1.10 \text{ V}$$

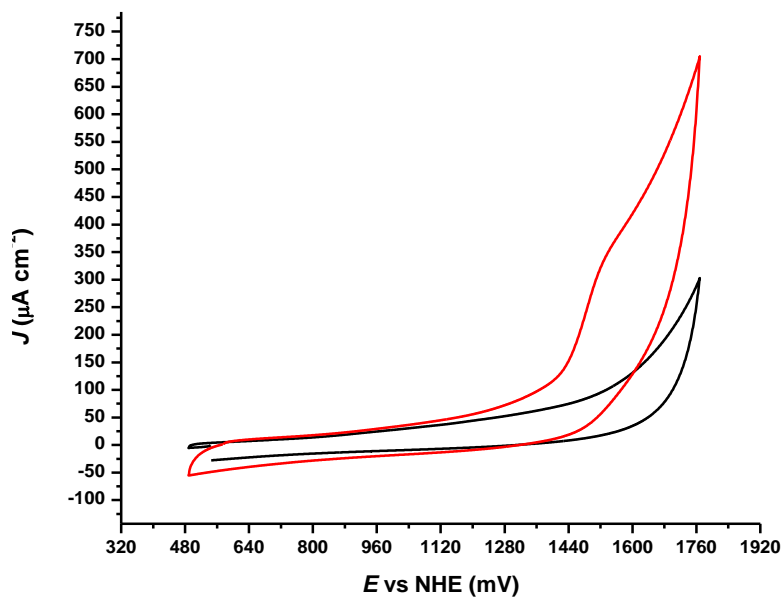
$$\eta = E (\text{vs. NHE}) - E^\circ (\text{vs. NHE}) = 1.39 - 1.23 = 0.16 = 160 \text{ mV}$$

Cálculo de sobrepotencial ( $\eta$ ) vs NHE para **15**.

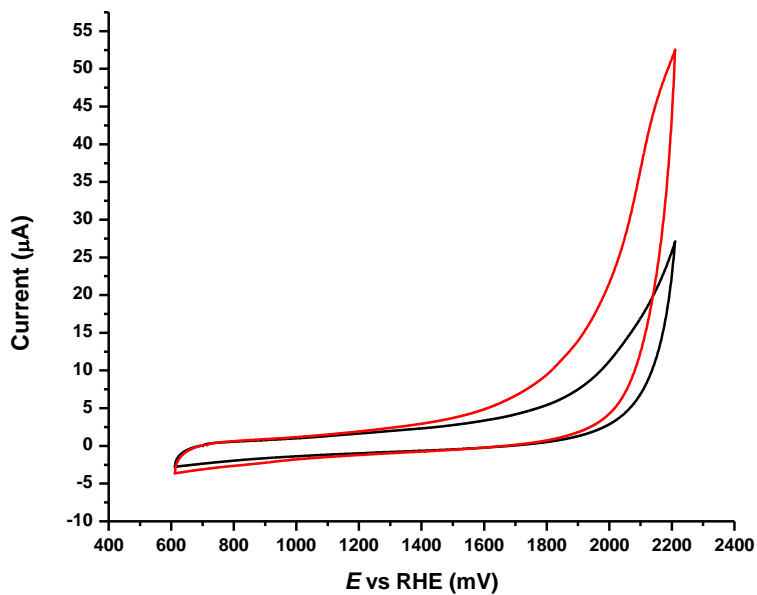
$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 1.20 \text{ V}$$

$$\eta = E (\text{vs. NHE}) - E^\circ (\text{vs. NHE}) = 1.49 - 1.23 = 0.26 = 260 \text{ mV}$$

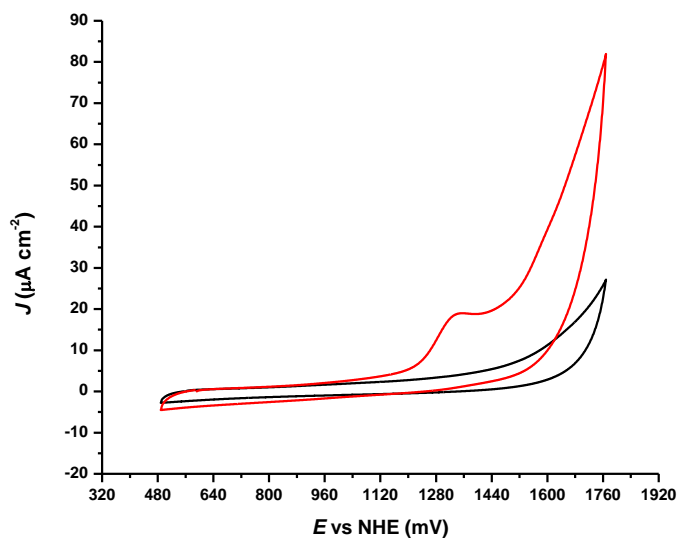




**Figura 82.** Voltamperograma de **13** en buffer de K-Pi pH 7, a una concentración de 0.15 mM. Velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>.

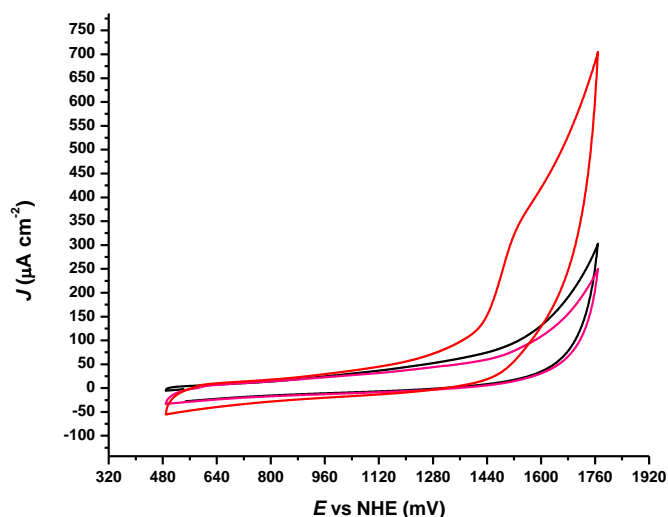


**Figura 83.** Voltamperograma de **14** en buffer de K-Pi pH 7, a una concentración de 0.15 mM. Velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>.

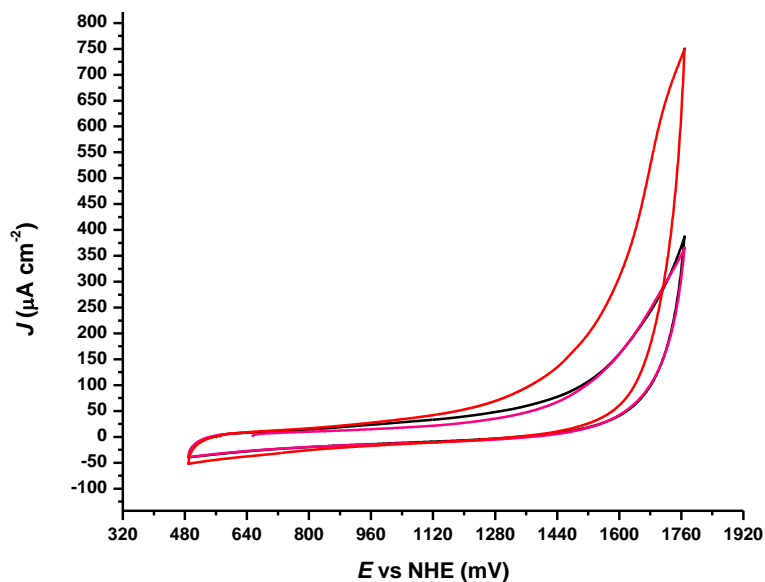


**Figura 84.** Voltamperograma de **15** en buffer de K-Pi pH 7, a una concentración de 0.28 mM. Velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>.

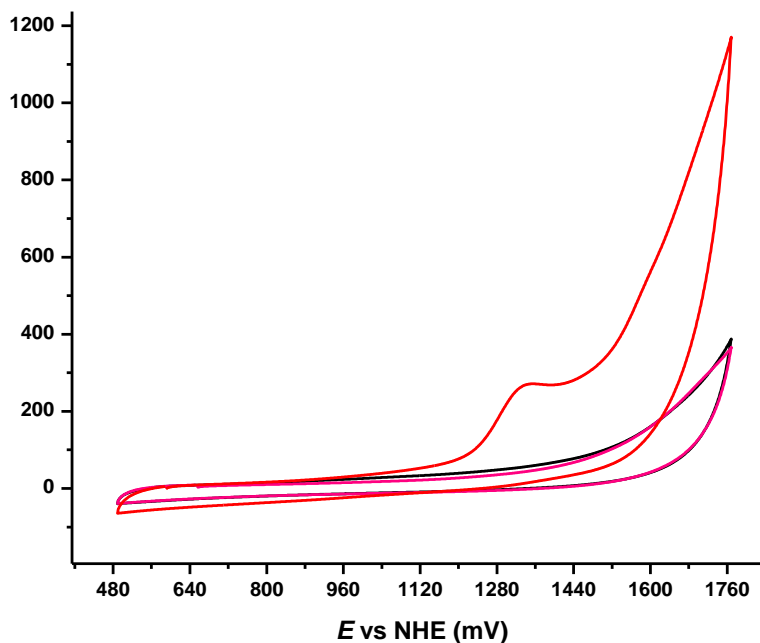
Un aspecto muy importante en el estudio de catalizadores homogéneos para oxidación de agua es, realizar diferentes pruebas y descartar la formación o presencia de especies activas de tipo heterogéneo. Una prueba bastante sencilla consiste en utilizar el electrodo sin pulir en una disolución limpia de buffer, para observar si hay depósitos activos sobre la superficie del electrodo. No se observó actividad de este tipo para **14-15** (Figuras 83-85).



**Figura 85.** Voltamperograma del buffer de K-Pi pH 7 (negro), **13** 0.15 Mm en H<sub>2</sub>O K-Pi (rojo). El electrodo de trabajo, sin pulir, después de haberse usado en disolución buffer que contenía el compuesto de coordinación, se usa en disolución buffer limpia. Velocidad de barrido = 100 mV s<sup>-1</sup>.



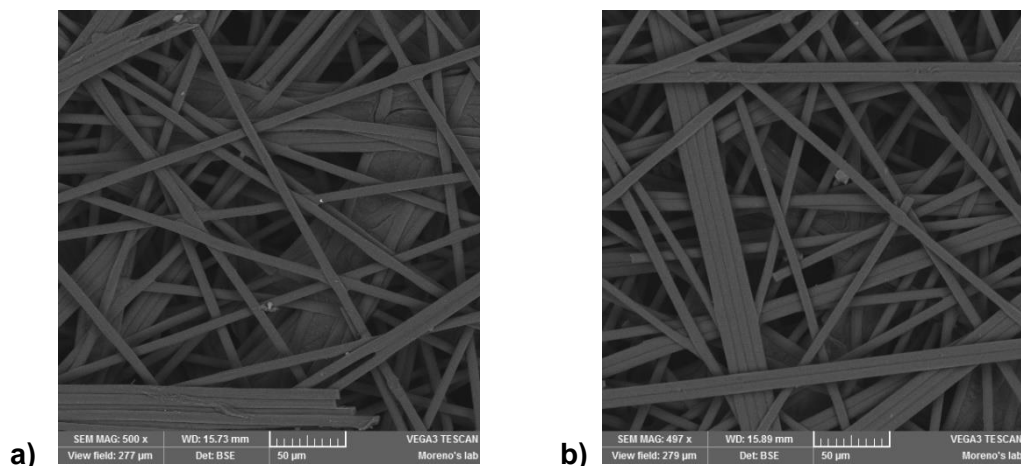
**Figura 86.** Voltamperograma del buffer de K-Pi pH 7 (negro), **14** 0.15 Mm en H<sub>2</sub>O K-Pi (rojo). El electrodo de trabajo, sin pulir, después de haberse usado en disolución buffer que contenía el compuesto de coordinación, se usa en disolución buffer limpia. Velocidad de barrido = 100 mV s<sup>-1</sup>.



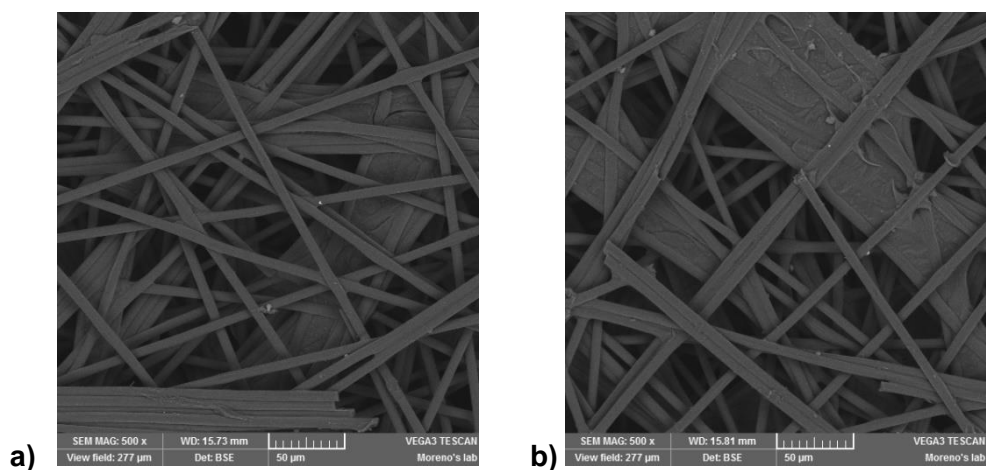
**Figura 87.** Voltamperograma del buffer de K-Pi pH 7 (negro), **15** 0.15 Mm en H<sub>2</sub>O K-Pi (rojo). El electrodo de trabajo, sin pulir, después de haberse usado en disolución buffer que contenía el compuesto de coordinación, se usa en disolución buffer limpia. Velocidad de barrido = 100 mV s<sup>-1</sup>.

Otra de las pruebas que se realizaron para descartar la formación de especies de tipo heterogéneo depositadas sobre la superficie del electrodo consistió en realizar un

experimento de electrólisis a potencial constante por 30 min, empleando como electrodo de trabajo placas de grafito. Al término de ese tiempo, se enjuagaron las placas con agua destilada y se observaron bajo el microscopio electrónico de barrido, mejor conocido por sus siglas en inglés como SEM. No se observa la presencia de ningún depósito sobre el electrodo de trabajo, Figuras 86 y 87.

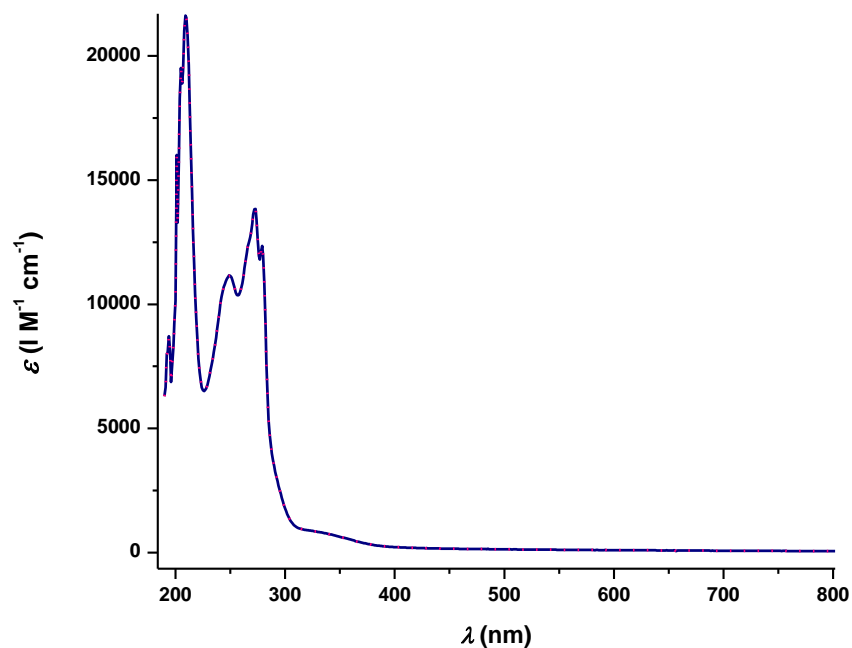


**Figura 88.** Imagen 500x del electrodo de grafito antes de la electrólisis; b) Imagen 500x después de 30 min de electrólisis de **13**, 0.15 mM en 0.1 M buffer de K-Pi pH 7.

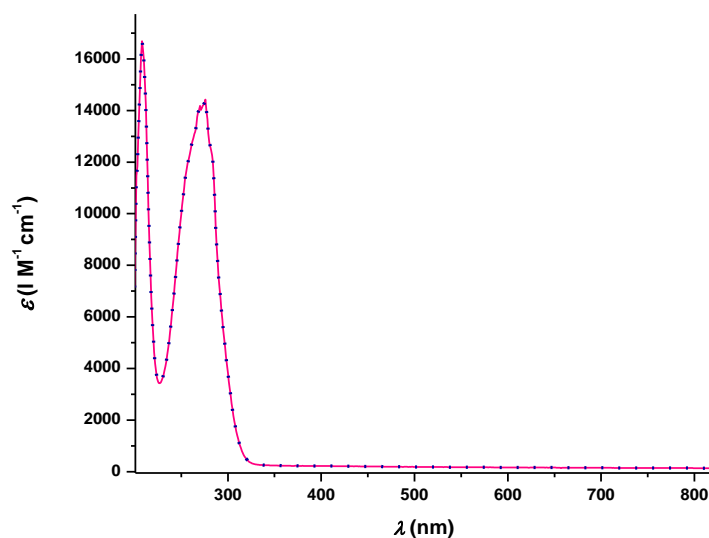


**Figura 89.** Imagen 500x del electrodo de grafito antes de la electrólisis; b) Imagen 500x después de 30 min de electrólisis de **14**, 0.15 mM en 0.1 M buffer de K-Pi pH 7.

Como parte de esta serie de experimentos para asegurar la integridad del catalizador durante la electrólisis, se muestra el espectro de UV-Vis de **13-14**, antes y después de la electrólisis, sin mostrar algún cambio significativo, Figuras 88 y 89.

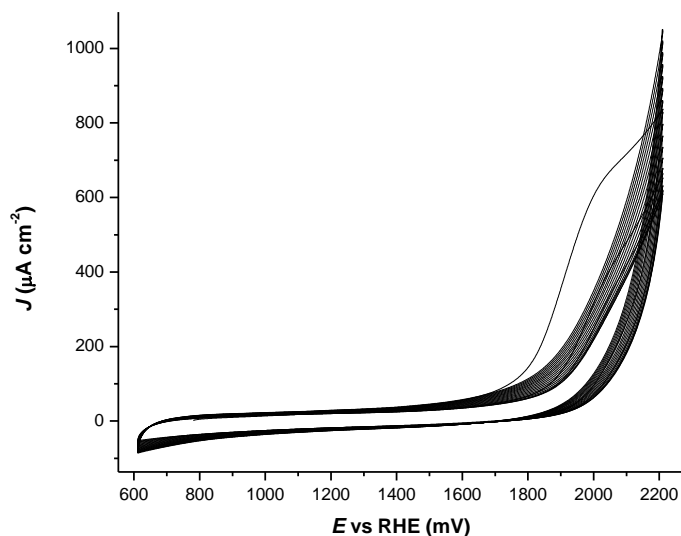


**Figura 90.** Espectro de absorción UV-Vis de **13**, 0.2mM en buffer de K-Pi pH 7, antes (azul) y después (rosa) de 30 min de electrólisis.

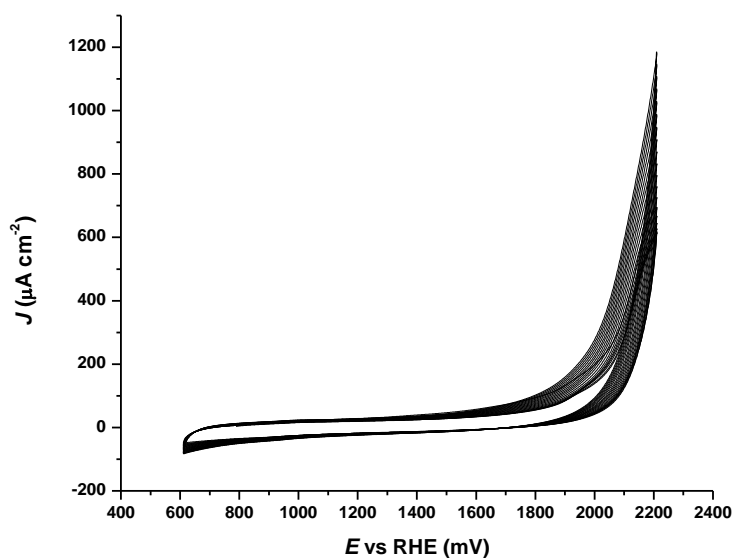


**Figura 91.** Espectro de absorción UV-Vis de **14**, 0.2mM en buffer de K-Pi pH 7, antes (azul) y después (rosa) de 30 min de electrólisis.

En las Figuras 90 y 91, se muestra el voltamperograma de 20 ciclos sucesivos de **13-14**, a una concentración de 0.15 mM en buffer de K-Pi, con la finalidad de estudiar la estabilidad del catalizador en disolución. Se descarta la formación de especies depositadas activas, ya que no se observa un incremento en la corriente catalítica.



**Figura 92.** Voltamperograma cíclico sucesivo de **13**, 0.15 mM en buffer de K-Pi pH 7. Empleando como electrodo de trabajo carbono vitreo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y Pt como contraelectrodo. Velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>.

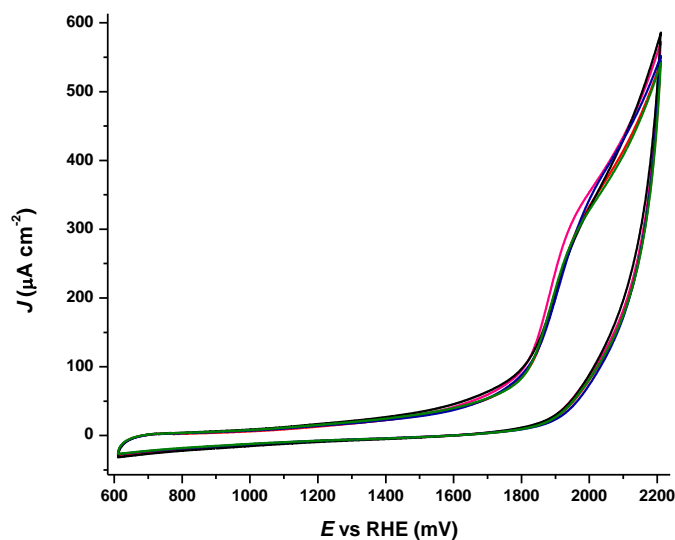


**Figura 93.** Voltamperograma cíclico sucesivo de **14**, 0.15 mM en buffer de K-Pi pH 7. Empleando como electrodo de trabajo carbono vitreo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y Pt como contraelectrodo. Velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>.

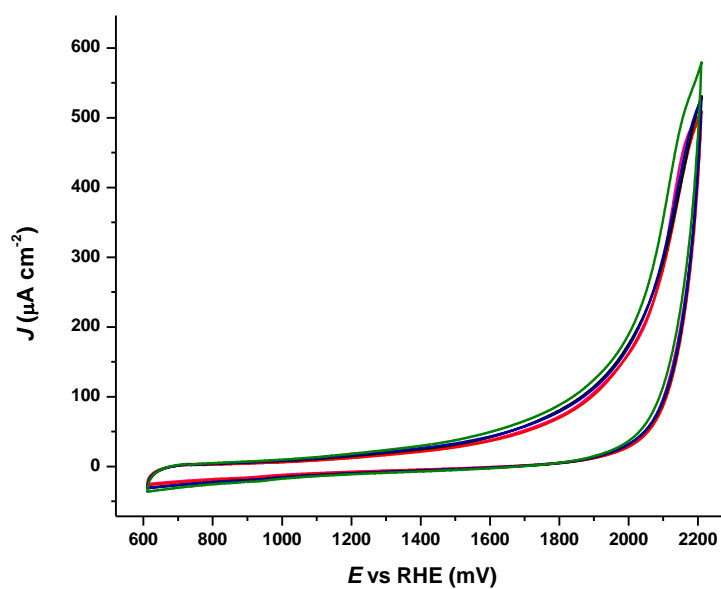
#### 5.4.6. Mecanismo propuesto

Para plantear una propuesta viable, se realizó voltamperometría de **13-14** a pH 7, a diferentes concentraciones del buffer de K-Pi (Figuras 92-94), descartando con esto la influencia del buffer sobre el compuesto de coordinación; incluso se probó la misma

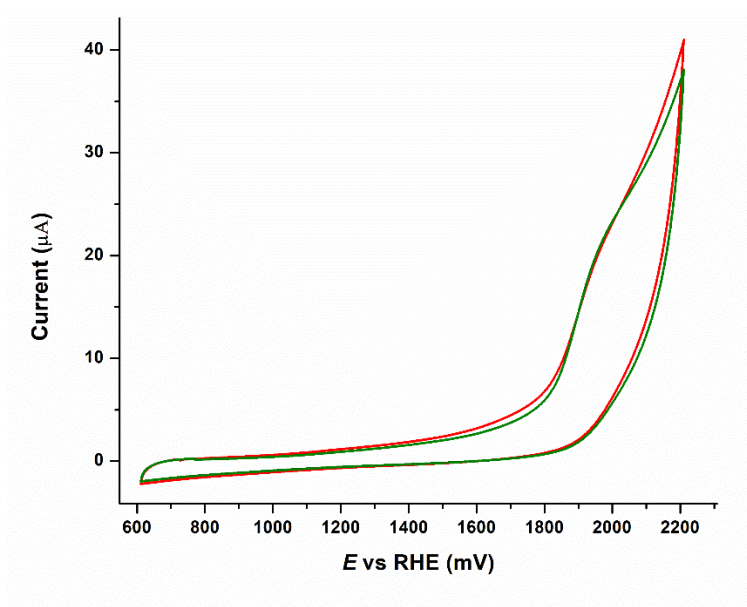
concentración de **13** en un buffer de boratos, se obtuvo la misma respuesta catalítica. Esto permite descartar un posible efecto de la disolución buffer sobre la estabilidad de los compuestos, o el potencial intercambio de los aniones fosfato con repercusión sobre la actividad electrocatalítica.



**Figura 94.** Voltamperogramas de **13**, 0.15 mM a diferentes concentraciones de K-Pi pH 7, 0.025 (negro), 0.035 (azul), 0.050 (rojo), 0.075 (verde) y 0.10 M (rosa).



**Figura 95.** Voltamperogramas de **14**, 0.15 mM a diferentes concentraciones de K-Pi pH 7, 0.025 (negro), 0.035 (azul), 0.050 (rojo), 0.075 (verde) y 0.10 M (rosa).

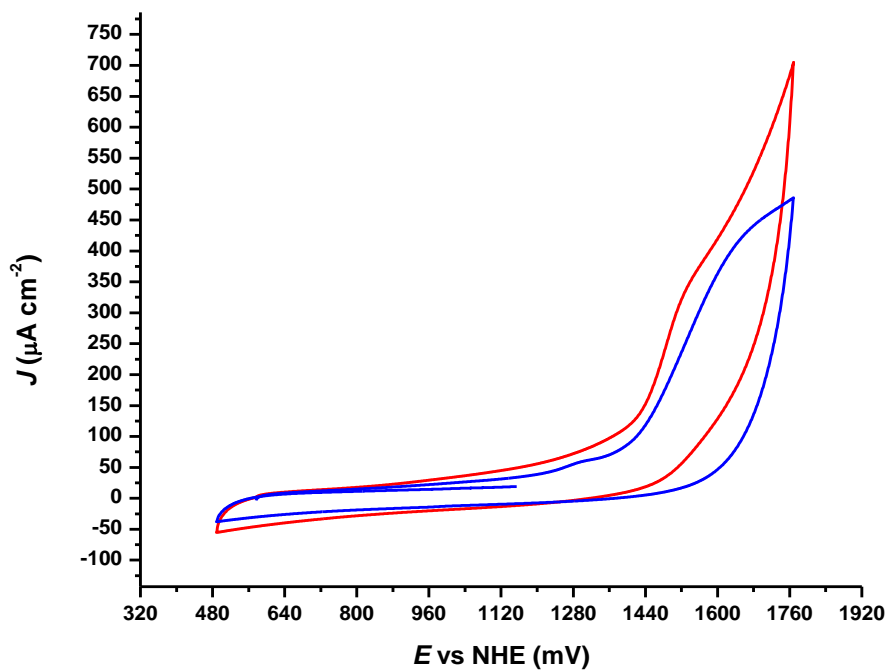


**Figura 96.** Voltamperograma de **13**, 0.15 mM en K-Pi pH 7 y en buffer de boratos pH 8.5.

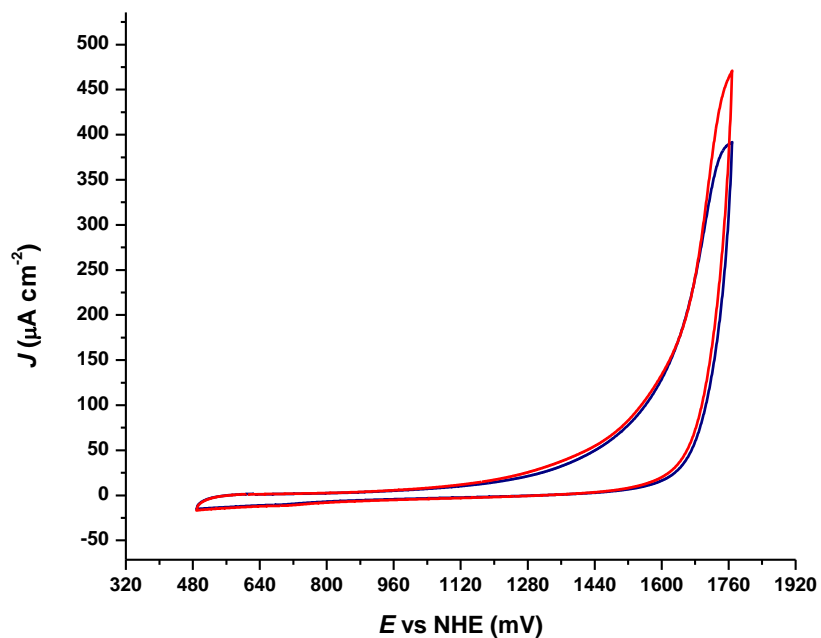
#### 5.4.6.1. Efecto isotópico cinético

Se estudió el efecto isotópico cinético al realizar los experimentos en  $D_2O$ , lo cual también se relaciona directamente con el mecanismo por el cual **13-15** oxidan agua a oxígeno molecular. Los valores obtenidos fueron  $KIE = 0.70, 1.4$  y  $1.7$  respectivamente. Para **13-14** se obtuvieron valores de  $KIE$  menores a 1.5, congruente con un mecanismo I2M, donde participan dos centros metálicos cercanos, cada uno aportando un átomo de oxígeno para la formación del  $O_2$  derivado de dos moléculas coordinadas previamente en dichos centros. Cuando  $KIE > 1.5$  se hace referencia a un mecanismo de tipo WNA, el cual se da en un solo centro metálico, lo cual corresponde a **15**, el cual es un compuesto de coordinación monometálico. En las Figuras 95-97, se muestran los voltamperogramas correspondientes al cálculo de  $KIE$  para **13-15**.

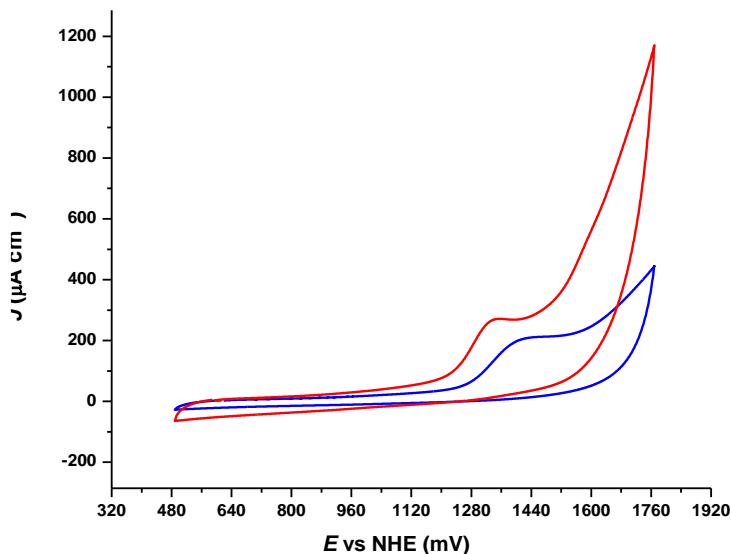




**Figura 97.** Voltamperograma de **13**, 0.15 mM en buffer de K-Pi pH7 (rojo) y **13**, 0.15 mM en buffer D<sub>2</sub>O K-Pi (azul). Velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>.



**Figura 98.** Voltamperograma de **14**, 0.15 mM en buffer de K-Pi pH7 (rojo) y **14**, 0.15 mM en buffer D<sub>2</sub>O K-Pi (azul). Velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>.



**Figura 99.** Voltamperograma de **15**, 0.28 mM en buffer de K-Pi pH7 (rojo) y **15**, 0.28 mM en buffer D<sub>2</sub>O K-Pi (azul). Velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>.

#### 5.4.6.2. Cuantificación de oxígeno

Se realizaron experimentos de electrólisis a potencial constante y se cuantificó el O<sub>2</sub> generado mediante un electrodo de Clark en un sistema cerrado. La concentración de O<sub>2</sub> detectada se reporta en las **Tablas 1-3**.

**Tabla1.** Concentración de O<sub>2</sub> generado electroquímicamente por **13**.

	Tiempo	Concentración O <sub>2</sub> (mg/L)
<i>Buffer K-Pi pH7</i>	0	0
<i>Buffer K-Pi pH7 + 13</i>	16.7 min	≈0.48
<i>Buffer K-Pi pH7 + 13</i>	120 min	4.14

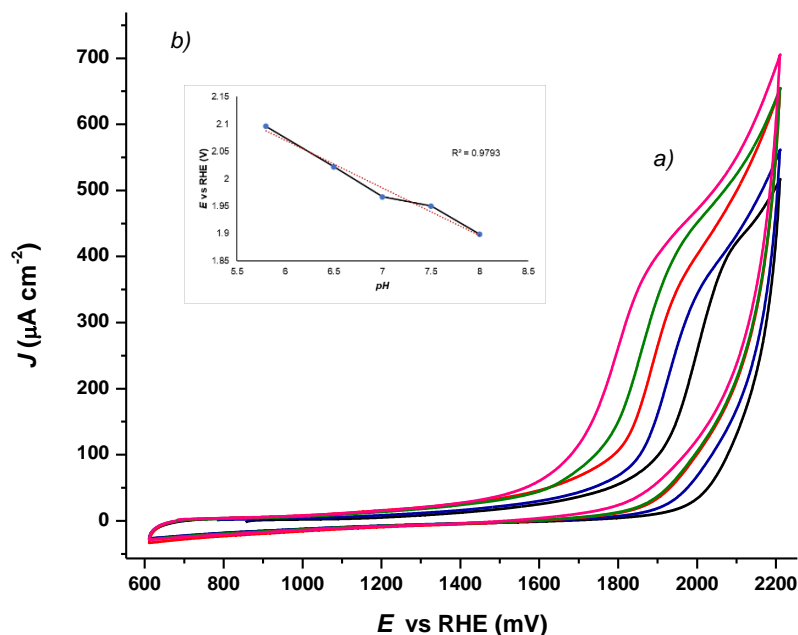
**Tabla 2.** Concentración de O<sub>2</sub> generado electroquímicamente por **14**.

	Tiempo	Concentración O <sub>2</sub> (mg/L)
<i>Buffer K-Pi pH7</i>	0	0
<i>Buffer K-Pi pH7 + 14</i>	16.7 min	≈0.72
<i>Buffer K-Pi pH7 + 14</i>	120 min	6.31

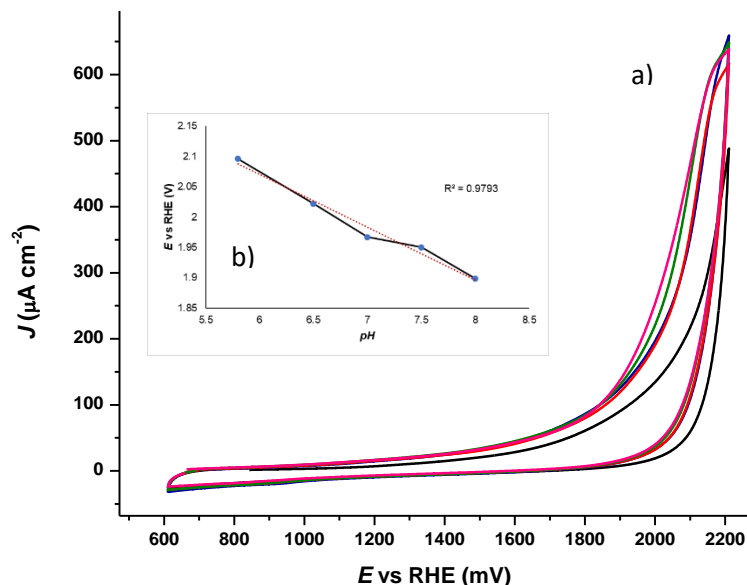
**Tabla 3.** Concentración de O<sub>2</sub> generado electroquímicamente por **15**.

	Tiempo	Concentración O <sub>2</sub> (mg/L)
Buffer K-Pi pH7	0	0
Buffer K-Pi pH7 + <b>15</b>	16.7 min	≈0.41
Buffer K-Pi pH7 + <b>15</b>	120 min	3.28

La oxidación de agua empleando **13** y **14** implica procesos de transferencia de electrón acoplada protón, es decir, cada oxidación del centro metálico va seguida de la transferencia de un protón. Esto se ve reflejado en los voltamperogramas de a una concentración de 0.15 mM en buffer de K-Pi a diferentes valores de pH (Figura 98 y 99), donde vemos una relación lineal entre el aumento de pH y la respuesta catalítica. Esto sugiere que al facilitarse la desprotonación, también se ve favorecido el proceso de transferencia de electrones para la oxidación de agua.

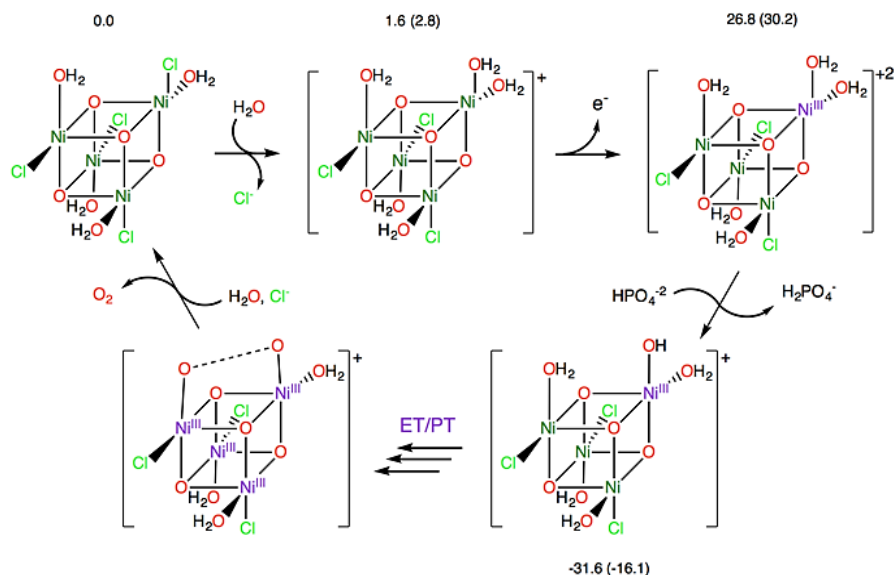


**Figura 100.** a) Voltamperogramas de **13** 0.15 mM en buffer de K-Pi a diferentes valores de pH 5.8 (negro), 6.5 (azul), 7.0 (verde) y 8.0 (rosa). b) Relación entre el valor de pH y potencial de oxidación.

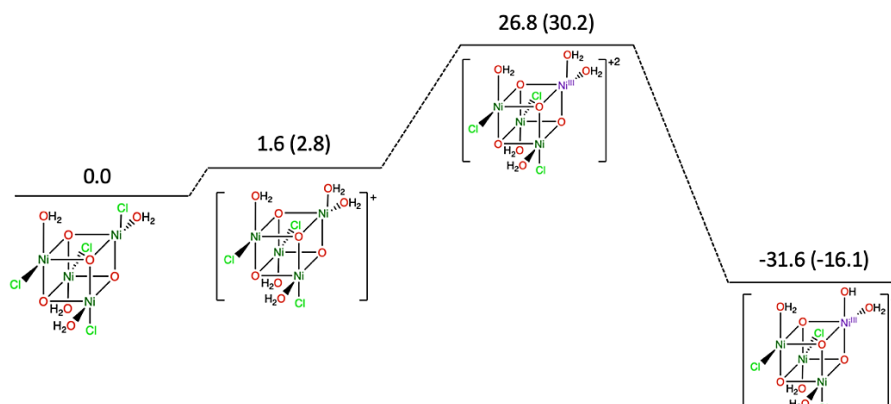


**Figura 101.** a) Voltamperogramas de **14**, 0.15 mM en buffer de K-Pi a diferentes valores de pH 5.8 (negro), 6.5 (azul), 7.0 (verde) y 8.0 (rosa). b) Relación entre el valor de pH y potencial de oxidación.

Basado en el análisis cinético y electroquímico se planteó un mecanismo de tipo I2M para **13-14**, que además fue respaldado por cálculos teóricos por teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés, Figura 100). Este análisis se obtuvo mediante una colaboración con el grupo de investigación de la Dra. Maylis Orio de Aix Marseille Université, CNRS, de Marsella Francia.



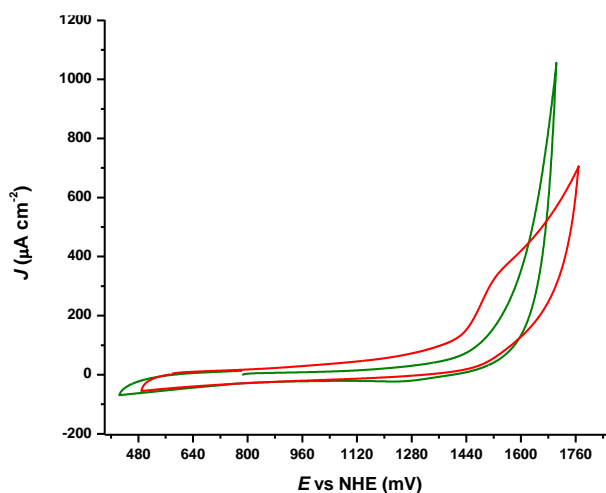
**Figura 102.** Mecanismo I2M propuesto para la formación del enlace O-O, basado en la información experimental y cálculos DFT para **13** y **14**.



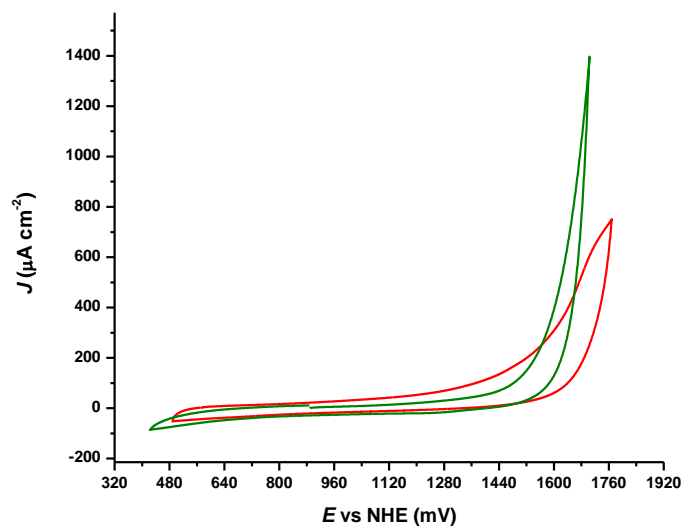
**Figura 103.** Cambios en energía libre calculados para el mecanismo I2M propuesto.

#### 5.4.7. Efecto del $\text{CaCl}_2$ como electrolito

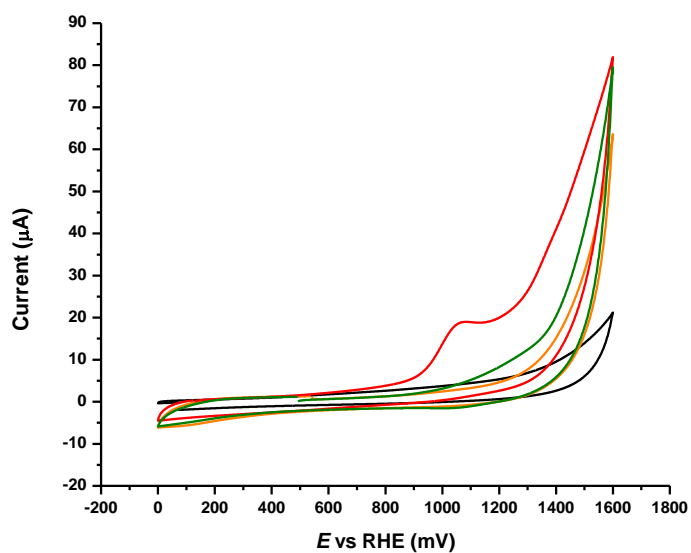
Por último, se empleó  $\text{CaCl}_2$  como electrolito, al igual que con los compuestos de cobalto, mostrándose mejoría en la actividad catalítica de los compuestos de coordinación. En los voltamperogramas de **13** y **14** se observó un incremento en la respuesta catalítica, en comparación con la actividad de estos catalizadores en la misma concentración en buffer de K-Pi (Figuras 102 y 103). En la Figura 103 podemos observar que este comportamiento no se presenta para el compuesto monometálico (**15**). Cabe destacar que se probaron otras sales con el ión cloruro como  $\text{SrCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$ , para descartar que se tratara solo de la oxidación de cloruros (Figura 105), sin embargo, este efecto solo se observó con el par  $\text{CaCl}_2$ .



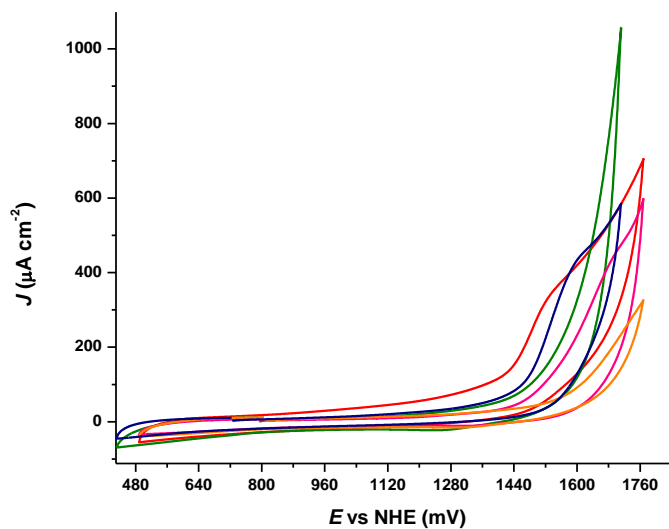
**Figura 104.** Voltamperograma de 0.15 mM **13** en  $\text{H}_2\text{O}$  K-Pi pH 7 (rojo), y 0.15 mM **13** in 0.1 M  $\text{CaCl}_2$  (verde).



**Figura 105.** Voltamperograma de 0.15 mM **14** en H<sub>2</sub>O K-Pi pH 7 (rojo), y 0.15 mM **14** in 0.1 M CaCl<sub>2</sub> (verde).



**Figura 106.** Voltamperograma del buffer de K-Pi pH 7 (negro), **15** 0.28 mM en H<sub>2</sub>O K-Pi (rojo), CaCl<sub>2</sub> 0.1 M (naranja), **15** 0.28 mM en CaCl<sub>2</sub> 0.1 M (verde).



**Figura 107.** Voltamperogramas de **13** en diferentes sales  $H_2O$  K-Pi pH 7 (rojo),  $H_2O$  K-Pi pH 5.8 (azul),  $SrCl_2$  0.1 M (rosa), in  $MgCl_2$  0.1 M (naranja) y  $CaCl_2$  0.1 M (verde).

**Tabla 4.** Valores de  $\eta$  reportados en este trabajo para los compuestos 1-15.

Compuesto		$\eta$ (mV) /Kpi pH7
<b>Mn</b>	<b>1</b>	465
	<b>2</b>	441
	<b>3</b>	344
	<b>4</b>	349
	<b>5</b>	554
	<b>6</b>	500
<b>Co</b>	<b>7</b>	343
	<b>8</b>	337
	<b>9</b>	344
	<b>10</b>	353
<b>Co y Mn</b>	<b>11</b>	460
	<b>12</b>	455
<b>Ni</b>	<b>13</b>	210
	<b>14</b>	160
	<b>15</b>	260

## 6. Summary/ Conclusiones

Los ligantes 1-H-2-bencimidazolilmetanol ( $L^1$ ) y 1-metil-2-bencimidazolilmetanol ( $L^2$ ) fueron empleados en la síntesis de compuestos tipo cubano, a partir de diferentes sales de Mn, Co y Ni. La formación de esta estructura se ve favorecida por interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos aromáticos de los ligantes. La estabilidad en disolución para estos tres grupos de compuesto de coordinación es distinta, siendo los más estables los de Ni, seguidos de Co (descomposición) y por último Mn (labilidad). Los compuestos **1-14** presentan una aproximación estructural y de función del sitio activo del Fotosistema II, sirviéndonos así de modelo para el mejor entendimiento de la reacción de evolución de oxígeno, proceso que se lleva a cabo en la naturaleza.

La síntesis de compuestos de coordinación tipo cubano a partir de las sales de manganeso empleadas puede ser dirigida hacia especies de mayor nuclearidad, por ejemplo, los complejos con estructura central  $Mn_7O_{12}$  y  $Mn_8O_8$ , al modificar las condiciones de reacción, en presencia de una base es posible obtener compuestos  $Mn_4O_4$ , los cuales son solubles en disolventes orgánicos como metanol, etanol, acetonitrilo y DMF. Estos compuestos presentan actividad electrocatalítica en buffer de potasio a un pH 7.

También fue posible obtener compuestos tipo cubano derivado de las sales de cobalto mencionadas, en buenos rendimientos, mediante una síntesis sencilla y rápida, lo cual representa un logro importante comparado con las síntesis reportadas con anterioridad en la literatura. Estos compuestos tienen actividad electrocatalítica frente a oxidación de agua, mostraron ser eficientes, con actividad mayor a los complejos de manganeso. Basado en los estudios de electroquímica podemos proponer el mecanismo I2M, es decir que en la oxidación de la molécula de agua intervienen los dos centros metálicos que se encuentran en la cara del compuesto, permitiendo la formación de especies de tipo radicalarias que posteriormente dan lugar a la formación de oxígeno molecular.

Resalta la síntesis de compuestos de tipo heterometálicos tipo cubano a partir de sales de cobalto y manganeso, los compuestos **11** y **12** se obtuvieron con buenos rendimientos (92 y 85% respectivamente). Los compuestos **11** y **12** son solubles en MeOH,  $CH_3CN$  e insolubles en tolueno. La presencia de estos complejos puede corroborarse por diversas técnicas, como DRX o por análisis de espectrometría de masas ESI donde se observan los picos  $m/z$  928.2  $[Co_3Mn(L^1O)_4Cl_3]^+$  para **11** y en  $m/z$  982.8  $[Co_3Mn(L^2O)_4Cl_3]^+$  para **12**.



Los compuestos de coordinación de Mn (**1-6**) presentan sobrepotenciales con valores entre 344 - 554 mV, mientras que Co (**7-10**) 343, 337, 344 y 353 mV, siendo ligeramente menores, y finalmente Ni (**13-14**) de 210 y 160 mV. Por otro lado, en cuanto a respuesta en densidad de corriente, los cubanos de Co presentan los mejores resultados, alcanzando las mayores densidades a menor sobrepotencial.

Los compuestos tipo cubano de Ni análogos, también fueron sintetizados, resultando tener alta estabilidad en solución, lo cual permitió llevar a cabo un estudio más profundo. Por tanto, podemos mencionar que, basado en la evidencia experimental se calcularon los valores de KIE ( $\leq 1.5$ ) y  $k_{obs}$ , indicando que también para este grupo de compuestos la actividad electrocatalítica frente a oxidación de agua es posible y se trata de un proceso dependiente del pH, es un proceso de con transferencias de un electrón acoplado a un protón. Por tanto, en estos sistemas, la oxidación de agua se lleva a cabo mediante un mecanismo que involucra dos centros metálicos próximos, tipo I2M, dicha propuesta también es respaldada por los cálculos DFT, donde podemos observar valores energéticos de disociación de los aniones cloruro, la coordinación de moléculas de disolvente como el metanol y su intercambio por moléculas de agua, los procesos de oxidación de los centros metálicos y la formación de especies radicalarias para finalmente llevar a cabo la evolución de oxígeno.

Los compuestos presentan mayor actividad catalítica al emplear  $\text{CaCl}_2$  como electrolito soporte, dicho comportamiento no se observa al usar otras sales de  $\text{Ca}^{2+}$  o de  $\text{Cl}^-$ , abriendo un estudio interesante para posterior análisis.

## **7. Parte Experimental**

### **7.1. Materiales y métodos**

*Todos los reactivos químicos empleados son de la más alta pureza comercialmente disponible y fueron usados cómo se recibieron en caso contrario se hará la indicación. El agua usada en todos los experimentos fue desionizada, se obtuvo a través de un sistema Milli-Q de Millipore. Los experimentos de análisis elemental fueron obtenidos con un equipo Thermo Scientific Flash 2000, a una temperatura de 950°C, Usando una microbalanza XP6 Mettler Toledo, como estándar se empleó metionina de Thermo Scientific, con número de certificado 237031. Los experimentos de UV-Vis fueron realizados en un espectrómetro Agilent 8453 a temperatura ambiente. La voltamperometría cíclica y los experimentos de cronoamperometría a potencial constante fueron realizados en un potenciostato modelo CHI 1200B. Se emplearon soluciones buffer de fosfatos de potasio, a diferentes valores de pH, todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, como electrodo de referencia se usó Ag/AgCl, como electrodo de trabajo carbón vitreo y platino como contraelectrodo. El pH fue medido usando un potenciómetro HI9812 de Hanna Instruments. la evolución de oxígeno fue medida con un electrodo de Clark YSI 5100. Los espectros de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$  NMR) se obtuvieron con un equipo Jeol JES-TE300. Los datos cristalográficos fueron colectados mediante un difractómetro Bruker Apex-Duo. Las estructuras fueron resueltas mediante métodos directos (SHELXT).*

### **7.2. Parámetros computacionales**

*Todos los cálculos fueron realizados empleando la paquetería del programa ORCA. El sistema modelo fue optimizado en un estado de alto espín, empleando el funcional GGA BP86. La base usada fue Def2-TZVP y el tiempo del cálculo se disminuyó con el uso de la redisolución de la identidad (RI), en la variante Split-RI-J, con la base auxiliar def2/J. Se emplearon los criterios de convergencia SCF y de integración Grid4 NoFinalGrid SlowConv. En principio, la optimización fue llevada a cabo en fase gas y posteriormente en agua mediante el modelo “The Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM)”. Para asegurar que las estructuras resultantes convergieran en un mínimo local, en el potencial de energía de superficie, los cálculos de frecuencias también se llevaron a cabo, dando como resultado solo vibraciones normales positivas. Las energías relativas fueron calculadas de*

las estructuras optimizadas en fase gas, como una suma de la energía electrónica, correcciones relativísticas y térmicas de la energía libre. Las estructuras electrónicas fueron obtenidas mediante cálculos single-point Broken-Symmetry DFT, usando el funcional híbrido B3LYP, junto con la base def2-TZVP. Todas las configuraciones de spin posibles fueron generadas con "FlipSpin" de ORCA. Los gráficos de densidad de espín, así como los orbitales moleculares fueron generados empleando ORCA y visualizados mediante el programa Chemcraft.

### 7.3. Síntesis y caracterización de los compuestos 1-15

Para la síntesis de **1**, se hizo reaccionar el ligante 1-H-2-bencimidazolilmetanol ( $L^1$ , 0.06 g, 0.40 mmol) y  $Mn(OTf)_2$  (0.14g, 0.40 mmol), en metanol, en agitación por 18 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo en agitación, el producto se filtró en celita, se evaporó el disolvente y se lavó con dietil éter (3 x 2 mL), para finalmente ser llevado a sequedad bajo vacío. Punto de fusión  $> 380^\circ C$ ; rendimiento 42%. IR  $2919\text{ cm}^{-1}$ ;  $2849\text{ cm}^{-1}$  (C-H);  $1583\text{ cm}^{-1}$ ;  $1479\text{ cm}^{-1}$  (C=N);  $1450\text{ cm}^{-1}$  (C-H);  $1374\text{ cm}^{-1}$ ;  $1323\text{ cm}^{-1}$  (N-H);  $992\text{ cm}^{-1}$  (N-H). UV-vis (MeOH): 241 nm ( $\epsilon = 17,180\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 272 (6,370), 279 (8,940), 425 (430), 486 (24).

Para la síntesis de **2**, se hizo reaccionar el ligante 1-H-2-bencimidazolilmetanol ( $L^1$ , 0.06 g, 0.40 mmol) y  $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  (0.10 g, 0.40 mmol), en metanol, en agitación por 18 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo en agitación, el producto se filtró en celita, se evaporó el disolvente y se lavó con dietil éter (3 x 2 mL), para finalmente ser llevado a sequedad bajo vacío. Punto de fusión  $263^\circ C$ ; rendimiento 72%. IR  $3191\text{ cm}^{-1}$  ( $C_{Ar-H}$ );  $1564\text{ cm}^{-1}$  (C=N);  $1418\text{ cm}^{-1}$  (C-H);  $1309\text{ cm}^{-1}$ ;  $1027\text{ cm}^{-1}$ ;  $746\text{ cm}^{-1}$ .

Para **3**, se hizo reaccionar el ligante 1-H-2-benzimidazolilmetanol ( $L^1$ , 0.06 g, 0.40 mmol) y  $Mn(OTf)_2$  (0.14 g, 0.40 mmol), en una mezcla de metanol y acetonitrilo 1:3, en presencia de  $K_2CO_3$ , en agitación por 18 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo en agitación, el producto se filtró en celita, se evaporó el disolvente y se lavó con dietil éter (3 x 2 mL), para finalmente ser llevado a sequedad bajo vacío. Descompone a  $228^\circ C$ ; rendimiento 36%. ESI-MS m/z 968.2 [ $Mn_4(L^1O)_4(MeOH)_3$ ] $^+$ .

Para la síntesis de **4**, se hizo reaccionar el ligante 1-metil-2-bencimidazolilmetanol ( $L^2$ , 0.06 g, 37 mmol) y  $Mn(OTf)_2$  (0.13 g, 0.37 mmol), en una mezcla de metanol y acetonitrilo 1:3, en presencia de  $K_2CO_3$ , en agitación por 18 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo en agitación, el producto se filtró en celita, se evaporó el disolvente y se lavó con dietil éter (3 x 2 mL), para finalmente ser llevado a sequedad bajo vacío. Punto de fusión  $> 380^\circ C$ ; rendimiento 41%. ESI-MS  $m/z$  882.2  $[Mn_4(L^2O)_4H_2O]^+$ .

Para **5**, se hizo reaccionar el ligante 1-H-2-bencimidazolilmetanol ( $L^1$ , 0.06 g, 0.40 mmol) y  $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  (0.14 g, 0.40 mmol), en una mezcla de metanol y acetonitrilo 1:3, en agitación por 18 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo en agitación, el producto se filtró en celita, se evaporó el disolvente y se lavó con dietil éter (3 x 2 mL), para finalmente ser llevado a sequedad bajo vacío. Punto de fusión  $154^\circ C$ ; rendimiento 65%. FAB-MS  $m/z$  808  $[Mn_4(L^1O)_4]^+$ .

Para la síntesis de **6**, se hizo reaccionar el ligante 1-metil-2-bencimidazolilmetanol ( $L^2$ , 0.06 g, 37 mmol) y  $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  (0.14 g, 0.40 mmol), en una mezcla de metanol y acetonitrilo 1:3, en agitación por 18 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo en agitación, el producto se filtró en celita, se evaporó el disolvente y se lavó con dietil éter (3 x 2 mL), para finalmente ser llevado a sequedad bajo vacío. Punto de fusión  $186^\circ C$ ; rendimiento 65%.

Para la síntesis de **7**, se hizo reaccionar el ligante 1-H-2-bencimidazolmetanol ( $L^1$ , 0.06 g, 0.40 mmol) y  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (0.11 g, 0.40 mmol), en metanol, en agitación por 2 horas a temperatura ambiente, en presencia de dos equivalentes de trietilamina (93  $\mu L$ , 0.80 mmol). Después de este tiempo en agitación, se obtuvo un precipitado de color violeta, el cual fue filtrado y lavado con dietil éter (3 x 2 mL) y finalmente llevado a sequedad bajo vacío. Punto de descomposición  $195^\circ C$ ; rendimiento 95%. ESI-MS  $m/z$  930.2  $[Co_4(L^1O)_4Cl_3]^+$ . IR  $3122\text{ cm}^{-1}$  ( $C_{Ar}-H$ );  $2980\text{ cm}^{-1}$  (C-H);  $2954\text{ cm}^{-1}$  (C-H);  $1602\text{ cm}^{-1}$  (C=N);  $1459\text{ cm}^{-1}$  (C-H) (Anexos). Silencioso en EPR.

Para la síntesis de **8**, se hizo reaccionar el ligante 1-metil-2-bencimidazolmetanol ( $L^2$ , 0.06 g, 37 mmol) y  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (0.10 g, 0.37 mmol) en metanol, en agitación por 2 horas a temperatura ambiente, en presencia de dos equivalentes de trietilamina (85  $\mu L$ , 0.74 mmol). Después de este tiempo en agitación, se obtuvo un precipitado de color rosa oscuro, el cual fue filtrado y lavado con dietil éter (3 x 2 mL) y finalmente llevado a sequedad bajo vacío.

Punto de descomposición 220 °C; rendimiento 92%. ESI-MS m/z 987 [Co<sub>4</sub>L<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. IR 3158 cm<sup>-1</sup> (C<sub>Ar</sub>-H); 2979 cm<sup>-1</sup> (C-H); 2945 cm<sup>-1</sup> (C-H); 1580 cm<sup>-1</sup>; 1462 cm<sup>-1</sup>; 1398cm<sup>-1</sup>(Anexos). Silencioso en EPR.

Para la síntesis de **9**, se hizo reaccionar el ligante 1-H-2-bencimidazolmetanol (L<sup>2</sup>, 0.06 g, 37 mmol) y CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.10 g, 0.37 mmol) en metanol, en agitación por 2 horas a temperatura ambiente, en presencia de dos equivalentes de trietilamina (85 µL, 0.74 mmol). Después de este tiempo en agitación, se obtuvo un precipitado de color rosa oscuro, el cual fue filtrado y lavado con dietil éter (3 x 2 mL) y finalmente llevado a sequedad bajo vacío. Punto de descomposición 250 °C; rendimiento 86%. ESI-MS m/z 987 [Co<sub>4</sub>L<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. IR 3089 cm<sup>-1</sup> (C<sub>Ar</sub>-H); 2276 cm<sup>-1</sup> (C-H); 2271 cm<sup>-1</sup> (C-H); 1560 cm<sup>-1</sup>; 1458 cm<sup>-1</sup>; 1396 cm<sup>-1</sup>; 1275 cm<sup>-1</sup> (Anexos). Silencioso en EPR.

Para la síntesis de **10**, se hizo reaccionar el ligante 1-metil-2-bencimidazolmetanol (L<sup>2</sup>, 0.06 g, 37 mmol) y CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.1 g, 0.37 mmol) en metanol, en agitación por 2 horas a temperatura ambiente, en presencia de dos equivalentes de trietilamina (85 µL, 0.74 mmol). Después de este tiempo en agitación, se obtuvo un precipitado de color rosa oscuro, el cual fue filtrado y lavado con dietil éter (3 x 2 mL) y finalmente llevado a sequedad bajo vacío. Punto de descomposición 220°C; rendimiento 80%. ESI-MS m/z 987 [Co<sub>4</sub>L<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. IR 3049 cm<sup>-1</sup> (C<sub>Ar</sub>-H); 2287 cm<sup>-1</sup> (C-H); 2262 cm<sup>-1</sup> (C-H); 1575 cm<sup>-1</sup> (C=N); 1415 cm<sup>-1</sup> (C-H); 1396 cm<sup>-1</sup> (Anexos). Silencioso en EPR.

Para la síntesis de **11** y **12**, se hizo reaccionar L<sup>1</sup> o L<sup>2</sup> (0.06 g, 0.40 mmol) con las proporciones indicadas en el Esquema 5, de CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y MnCl<sub>2</sub>, en metanol, en agitación por 18 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo en agitación, se filtró la disolución por celita y se evaporó el disolvente, para posteriormente lavar con dietil éter (3 x 2 mL) y finalmente llevar a sequedad.

La síntesis de **13** se llevó a cabo a partir del ligante 2-bencimidazolmetanol (L<sup>1</sup>, 0.30 g, 2.02 mmol) y NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.48 g, 2.02 mmol), en metanol, en presencia de trietilamina (0.42 ml, 3.04 mmol), en agitación por 2 horas. Como resultado se obtuvo una disolución de color verde claro, la cual fue filtrada en celita y posteriormente se llevó a sequedad, para finalmente hacer lavados con éter etílico (3 x 2 mL), el producto obtenido es un sólido de color verde. El punto de fusión es de 94-95°C, rendimiento 85%. IR (KBr) 3057 cm<sup>-1</sup> (Ar-H); 2977 cm<sup>-1</sup> (C-H); 2924cm<sup>-1</sup> (C-H); 1570 cm<sup>-1</sup> (C=N); 1454 cm<sup>-1</sup> (C-H); 1396 cm<sup>-1</sup> (C-H); 1277

$\text{cm}^{-1}$  (N-H in-plane-bending);  $837 \text{ cm}^{-1}$  (N-H out-of-plane-bending). UV-Vis (MeOH): 211 nm ( $\epsilon = 17,180 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 243 (6,370), 273 (8,940), 281 (9,160), 296 (1,580), 340 (430), 670 (24). El compuesto **13** es silencioso en EPR. Mediante espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> fue posible identificar el ion molecular  $m/z$  846  $[\text{Ni}_4\text{L}^1_4]^+$ . También se analizó el compuesto mediante ESI-MS, observándose el ion molecular correspondiente con  $m/z$  928.6  $[\text{Ni}_4\text{L}^1_4\text{Cl}_3]^+$ .

Para la síntesis de **14**, se disolvieron en metanol el 1-metil-2-bencimidazolmetanol (**L**<sup>2</sup>, 0.30 g, 1.85 mmol) y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.44 g, 1.85 mmol), en presencia de trietilamina (0.42 mL, 3.04 mmol). La reacción se dejó en agitación por dos horas. Posterior a ese tiempo de reacción, se obtuvo una disolución de color verde traslúcida, la cual fue filtrada por celita y llevada a sequedad. El sólido obtenido se lavó con éter etílico (3 x 2 mL). Punto de fusión: 187-188°C, rendimiento 63%. FAB<sup>+</sup> MS  $m/z$  986  $[\text{Ni}_4\text{L}^2_4\text{Cl}_3]^+$ . IR(KBr)  $2919 \text{ cm}^{-1}$  (HC-H);  $2849 \text{ cm}^{-1}$  (H<sub>2</sub>C-H);  $1614 \text{ cm}^{-1}$  (C=N);  $742 \text{ cm}^{-1}$  (Ar-R<sub>2</sub>). UV-vis (MeOH): 208 nm ( $\epsilon = 20,420 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 275 (17,800), 418 (63), 680 (30).

La síntesis de **15** se realizó en las condiciones que se indican en el Esquema 7, se utilizó el ligante bis(2-(1-metil-1H-bencimidazol-2-il)etil)amina (**L**<sup>3</sup>, 0.30 g, 0.90 mmol) y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.21 g, 0.90 mmol), la reacción se dejó por 18 hora en agitación a temperatura ambiente. Como resultado se obtuvo una disolución de color verde opaco, la disolución fue filtrada en celita, se evaporó el disolvente y el sólido obtenido se lavó con éter etílico (3 x 2 mL). Punto de descomposición 310°C, rendimiento 82%. Se obtuvo el espectro de masas mediante la técnica ESI, identificando el ion molecular  $m/z$  426  $[\text{NiL}^3\text{Cl}]^+$ . IR (KBr)  $3471$  (H-OCH<sub>3</sub>, H-O-H);  $3139$  (Ar-C-H);  $2950$ ,  $2900$ ,  $2869$  (H-CH<sub>2</sub>, -HCH);  $1614$  (C=N);  $1487$ ,  $1457$ ,  $1412$  (Ar-C=C, -CH<sub>3</sub>);  $767$ ,  $759$  (H-CH<sub>2</sub>, -HCH)  $\text{cm}^{-1}$ . UV-vis (MeOH): 213 nm ( $\epsilon = 21,300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 253 (14,040), 274 (16,990), 388 (60), 635 (13).

## 8. Anexos

Tabla A1. Información cristalográfica y refinamiento de las estructuras de 1 y 2.

Compuesto de coordinación	1	2
Fórmula empírica	$C_{112} H_{128} F_{12} Mn_7 N_{24} O_{36} S_4$	$C_{30} H_{44} Mn_4 N_4 O_{17}$
Peso molecular	3127.20	952.45
Temperatura	130(2) K	130(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclinico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Celda unitaria	$a = 19.6496(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ . $b = 16.4195(8) \text{ \AA}$ $\beta = 93.869(5)^\circ$ . $c = 21.0318(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ .	$a = 11.2299(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 109.851(15)^\circ$ . $b = 14.483(2) \text{ \AA}$ $\beta = 104.772(10)^\circ$ . $c = 14.632(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 103.770(11)^\circ$ .
Volumen	6770.2(6) Å <sup>3</sup>	2021.8(5) Å <sup>3</sup>
Z	2	2
Densidad	1.534 Mg/m <sup>3</sup>	1.564 Mg/m <sup>3</sup>
Coef. absorción	0.794 mm <sup>-1</sup>	1.294 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3206	976
Tamaño cristal	0.600 x 0.380 x 0.170 mm <sup>3</sup>	0.118 x 0.112 x 0.033 mm <sup>3</sup>
Θ Rango colección	3.551 to 25.350°.	2.729 to 68.245°
Index	-12<=h<=13, -13<=k<=17, -20<=l<=16	-15<=h<=13, -18<=k<=18, -20<=l<=20
Reflexiones	33561	22316
Completeness Θ=67.679°	99.7 %	97.7 %
Método	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Datos/restraints/par am.	12360 / 0 / 871	9645 / 0 / 497
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.030	1.069
R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0749, wR2 = 0.1927	R1 = 0.0761, wR2 = 0.1837
R indices	R1 = 0.1275, wR2 = 0.2372	R1 = 0.1436, wR2 = 0.2287
diff. peak and hole	1.468 and -1.262 e.Å <sup>-3</sup>	1.224 -0.847 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabla A2.** Información cristalográfica y refinamiento de las estructuras de 7 y 8.

Compuesto de coordinación	7	8
Fórmula empírica	<i>C<sub>38</sub> H<sub>51</sub> Cl<sub>4</sub> Co<sub>4</sub> N<sub>8</sub> O<sub>10</sub></i>	<i>C<sub>10</sub> H<sub>13</sub> Cl Co N<sub>2</sub> O<sub>2</sub></i>
Peso molecular	1157.39	287.60
Temperatura	130(2) K	130(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema cristalino	<i>Triclinico</i>	<i>P -4 21 c</i>
Grupo espacial	<i>P-1</i>	<i>P -4 21 c</i>
Celda unitaria	<i>a = 10.7873(6) Å    α = 86.686(3) ° b = 14.0178(5) Å    β = 72.875(5) ° c = 16.3701(8) Å    γ = 86.271(4) °</i>	<i>a = 10.9927(4) Å    α = 90° b = 10.9927(4) Å    β = 90°. c = 19.6735(19) Å    γ = 90°.</i>
Volumen	2358.7(2) Å <sup>3</sup>	2377.3(3) Å <sup>3</sup>
Z	2	2
Densidad	1.630 Mg/m <sup>3</sup>	1.607 Mg/m <sup>3</sup>
Coef. absorción	13.434 mm <sup>-1</sup>	1.654 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1182	1176
Tamaño cristal	0.370 x 0.090 x 0.060 mm <sup>3</sup>	0.150 x 0.090 x 0.038 mm <sup>3</sup>
Θ Rango colección	4.157 to 73.545°.	3.618 to 29.355°.
Index	-12<=h<=13, -13<=k<=17, -20<=l<=16	-14<=h<=14, -14<=k<=15, -22<=l<=26
Reflexiones	21389	13714
Completeness Θ=67.679°	99.7 %	99.6 %
Método	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Datos/restraints/par am.	9213 / 7 / 589	2945 / 0 / 148
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.056	1.196
R indices [I>2σ(I)]	<i>R1 = 0.0778, wR2 = 0.1987</i>	<i>R1 = 0.0482, wR2 = 0.1003</i>
R indices	<i>R1 = 0.1059, wR2 = 0.2401</i>	<i>R1 = 0.0794, wR2 = 0.1112</i>
diff. peak and hole	1.646 and -1.386 e.Å <sup>-3</sup>	0.887 and -0.506 e.Å <sup>-3</sup>



**Tabla A3. Puentes de hidrógeno, compuesto 7.**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(8)-H(8M)...Cl(3)	0.86(2)	2.27(2)	3.127(5)	172(8)
O(7)-H(7M)...Cl(4)	0.86(2)	2.23(4)	3.044(5)	158(8)
O(6)-H(6M)...Cl(2)	0.86(2)	2.23(3)	3.052(5)	161(8)
O(5)-H(5M)...Cl(1)	0.86(2)	2.30(5)	3.091(5)	153(9)
C(27)-H(27B)...O(9)	0.98	2.65	3.543(10)	151.0
C(35)-H(35B)...Cl(1)	0.99	2.91	3.584(7)	126.0
C(17)-H(17A)...Cl(3)	0.99	2.91	3.567(7)	124.6
C(36)-H(36A)...Cl(4)	0.98	2.75	3.687(8)	161.4
O(9)-H(9M)...Cl(2)	0.86(2)	2.32(5)	3.136(6)	158(10)
O(10)-H(10M)...N(2)	0.87(2)	2.56(10)	2.871(8)	102(7)

**Tabla A4. Puentes de hidrógeno, compuesto 8.**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(8)-H(8M)...Cl(3)	0.86(2)	2.27(2)	3.127(5)	172(8)
O(7)-H(7M)...Cl(4)	0.86(2)	2.23(4)	3.044(5)	158(8)
O(6)-H(6M)...Cl(2)	0.86(2)	2.23(3)	3.052(5)	161(8)
O(5)-H(5M)...Cl(1)	0.86(2)	2.30(5)	3.091(5)	153(9)
C(27)-H(27B)...O(9)	0.98	2.65	3.543(10)	151.0
C(35)-H(35B)...Cl(1)	0.99	2.91	3.584(7)	126.0
C(17)-H(17A)...Cl(3)	0.99	2.91	3.567(7)	124.6
C(36)-H(36A)...Cl(4)	0.98	2.75	3.687(8)	161.4
O(9)-H(9M)...Cl(2)	0.86(2)	2.32(5)	3.136(6)	158(10)
O(10)-H(10M)...N(2)	0.87(2)	2.56(10)	2.871(8)	102(7)

**Tabla A5.** Información cristalográfica y refinamiento de la estructura **11**.

<b>Compuesto de coordinación</b>	<b>11</b>
<b>Fórmula empírica</b>	<i>C<sub>40</sub> H<sub>52</sub> Cl<sub>4</sub> Co<sub>3</sub> Mn N<sub>8</sub> O<sub>8</sub></i>
<b>Peso molecular</b>	1146.42
<b>Temperatura</b>	130(2) K
<b>Longitud de onda</b>	0.71073 Å
<b>Sistema cristalino</b>	<i>Tetragonal</i>
<b>Grupo espacial</b>	<i>I 41/a</i>
<b>Celda unitaria</b>	$a = 16.5555(9) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ.$ $b = 16.5555(9) \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ.$ $c = 17.3202(15) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ.$
<b>Volumen</b>	4747.2(7) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	4
<b>Densidad</b>	1.604 Mg/m <sup>3</sup>
<b>Coef. absorción</b>	1.573 mm <sup>-1</sup>
<b>F(000)</b>	2344
<b>Tamaño cristal</b>	0.320 x 0.230 x 0.160 mm <sup>3</sup>
<b>Θ Rango colección</b>	3.405 to 29.598°.
<b>Index</b>	-21 ≤ h ≤ 10, -20 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 11
<b>Reflexiones</b>	6109
<b>Completeness Θ=67.679°</b>	99.8 %
<b>Método</b>	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
<b>Datos/restraints/par am.</b>	2813 / 1 / 152
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	<i>R1 = 0.0471, wR2 = 0.0864</i>
<b>R indices [I &gt; 2σ(I)]</b>	<i>R1 = 0.0471, wR2 = 0.0864</i>
<b>R indices</b>	<i>R1 = 0.0845, wR2 = 0.1064</i>
<b>diff. peak and hole</b>	0.533 and -0.497 e.Å <sup>-3</sup>

Tabla A6. Información cristalográfica y refinamiento de las estructuras de 13 y 14.

Compuesto de coordinación	13	14
Fórmula empírica	C <sub>38</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>47</sub> H <sub>55.74</sub> Cl <sub>26</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>8.37</sub>
Peso molecular	1157.51	2023.19
Temperatura	100(2) K	100(2) K
Longitud de onda	1.54178 Å	1.54178 Å
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	P-1	P-1
Celda unitaria	a = 10.8544(10) Å    α = 86.3726(7)° b = 13.9030(2) Å    β = 72.2389(8)° c = 16.2102(2) Å    γ = 86.3793(7)°	a = 15.1023(6) Å    α = 93.357(3)° b = 15.5842(6) Å    β = 108.671(2)° c = 17.1586(7) Å    γ = 94.518(3)°
Volumen	2322.52(5) Å <sup>3</sup>	3798.9(3) Å <sup>3</sup>
Z	2	2
Densidad	1.655 Mg/m <sup>3</sup>	1.769 Mg/m <sup>3</sup>
Coef. absorción	4.467 mm <sup>-1</sup>	9.975 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1192	2029
Tamaño cristal	0.081 × 0.046 × 0.028 mm <sup>3</sup>	0.118 × 0.112 × 0.033 mm <sup>3</sup>
Θ Rango colección	2.865 to 71.816°	2.729 to 68.245°
Index	-12 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 19	-17 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 18, - 20 ≤ l ≤ 20
Reflexiones	8745	77979
Completeness Θ=67.679°	97.5 %	97.7 %
Método	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Datos/restraints/par am.	8745 / 612 / 740	13578 / 3296 / 1609
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.043	1.047
R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0812	R1 = 0.0846, wR2 = 0.2322
R indices	R1 = 0.0442, wR2 = 0.0866	R1 = 0.1009, wR2 = 0.2500
diff. peak and hole	0.425 and -0.464 e Å <sup>-3</sup>	1.590 and -1.645 e Å <sup>-3</sup>

**Tabla A7. Puentes de hidrógeno, compuesto 13.**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(5)-H(5O)...Cl(2)	0.836(10)	2.282(14)	3.092(18)	163(3)
O(6)-H(6O)...Cl(4)	0.836(10)	2.202(14)	3.020(2)	166(4)
O(7)-H(7O)...Cl(1)	0.830(10)	2.265(14)	3.070(19)	163(3)
O(8)-H(8O)...Cl(3)	0.837(10)	2.175(11)	3.006(2)	172(3)
N(2)-H(2N)...O(9)	0.848(10)	1.941(11)	2.783(3)	172(3)
N(6)-H(6N)...Cl(1)1	0.858(7)	2.411(10)	3.250(2)	166(3)
N(8)-H(8N)...Cl(1)2	0.830(3)	2.440(3)	3.234(2)	162(3)

**Tabla A8. Puentes de hidrógeno, compuesto 14.**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(5)-H(5B)...Cl(3)	0.839(10)	2.249(13)	3.070(5)	166(5)
O(5)-H(5C)...Cl(12)1	0.838(10)	2.960(7)	3.434(7)	118(6)
O(5)-H(5C)...Cl(15)1	0.838(10)	2.550(4)	3.235(7)	140(6)
O(5)-H(5C)...Cl(55)1	0.838(10)	2.668(15)	3.503(8)	174(6)
O(6)-H(6B)...Cl(4)	0.838(10)	2.255(13)	3.083(4)	168(5)
O(6)-H(6C)...Cl(4)2	0.842(10)	2.410(2)	3.192(4)	156(4)
O(7)-H(7A)...Cl(1)	0.840(10)	2.259(14)	3.019(5)	150(2)
O(7)-H(7B)...Cl(20)2	0.830(10)	2.910(3)	3.375(6)	118(2)
O(7)-H(7B)...Cl(79)2	0.830(10)	2.750(4)	3.430(2)	140(3)
O(8)-H(8E)...Cl(2)	0.840(5)	2.200(9)	3.017(4)	164(3)
O(8)-H(8F)...Cl(3)1	0.840(5)	2.500(2)	3.246(5)	148(3)

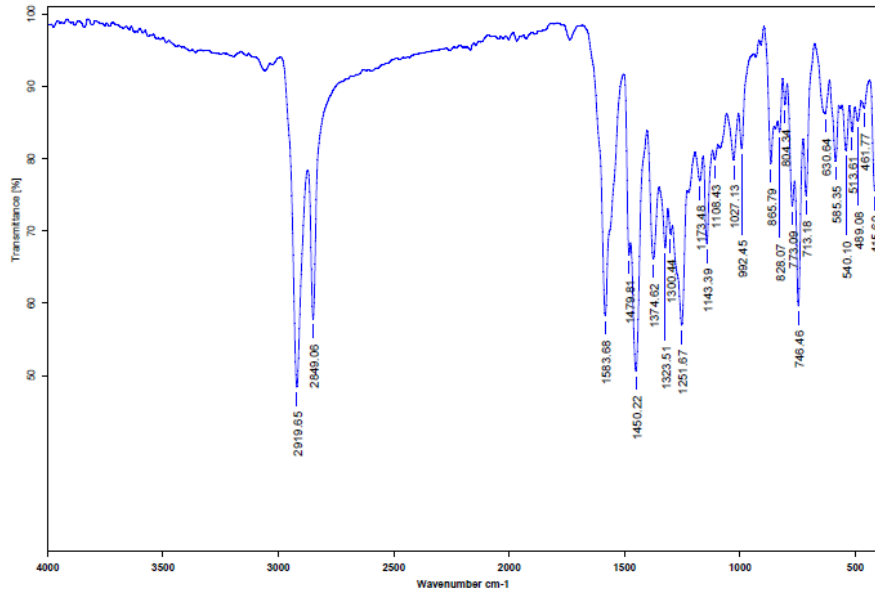


Figura A1. Espectro de IR de 1.

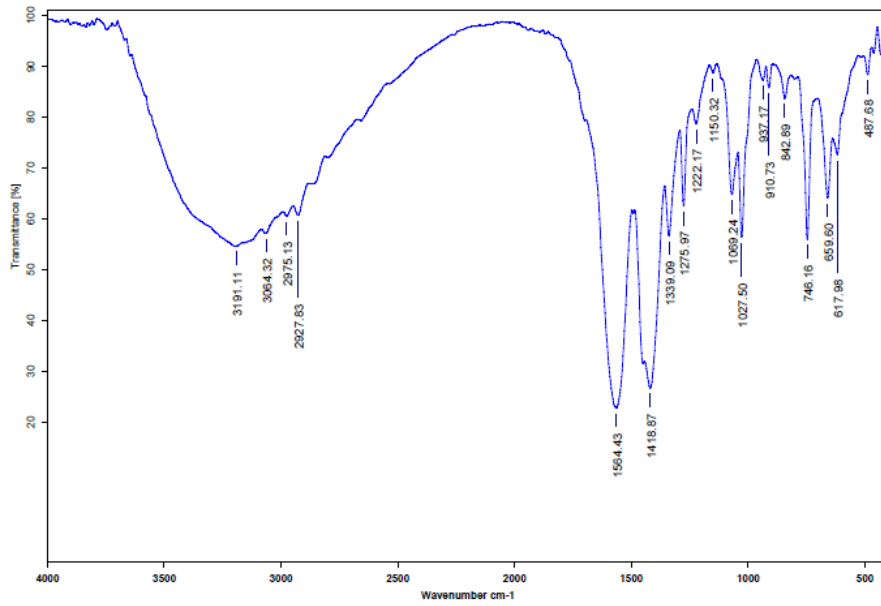


Figura A2. Espectro de IR de 2.

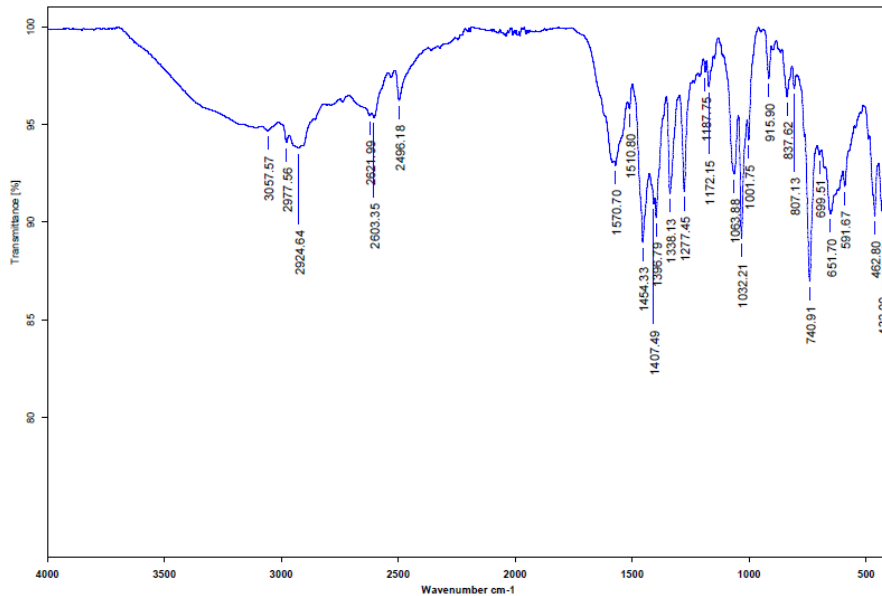


Figura A3. Espectro de IR del compuesto 13.

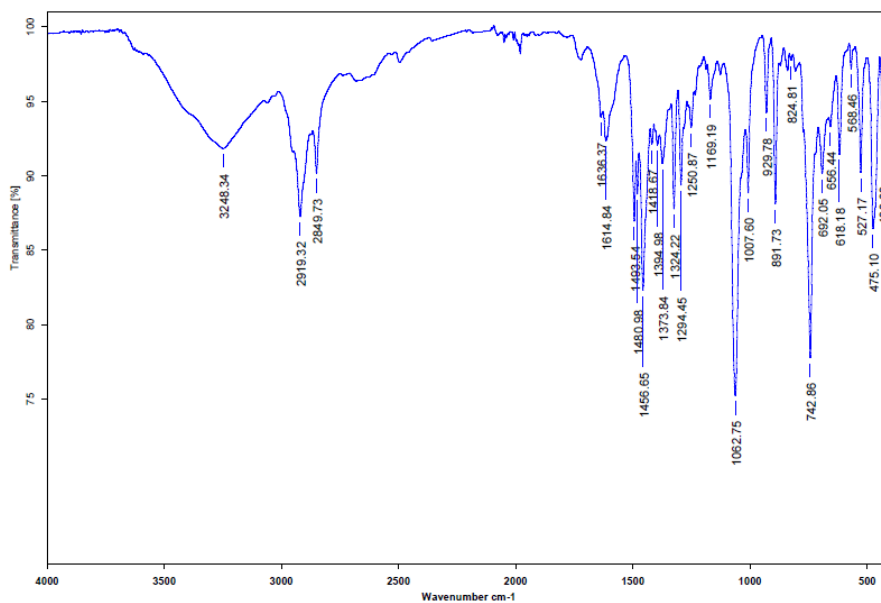
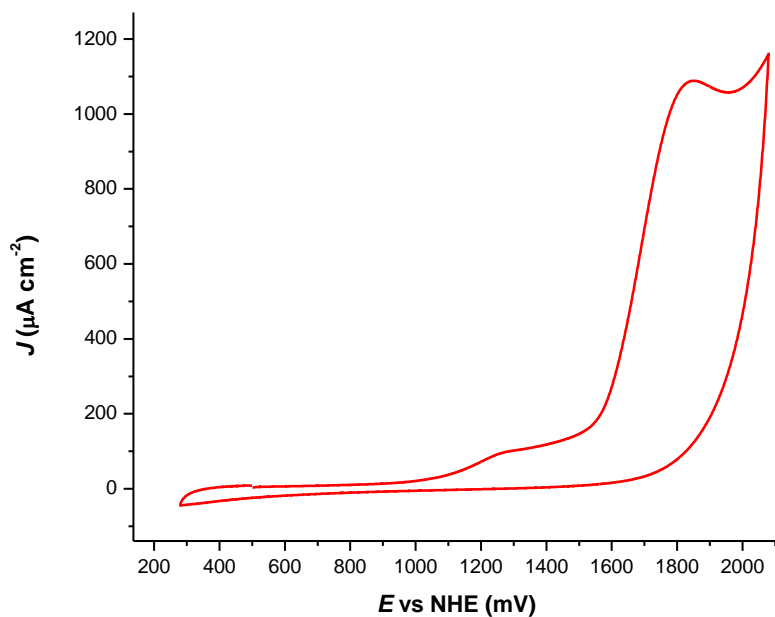
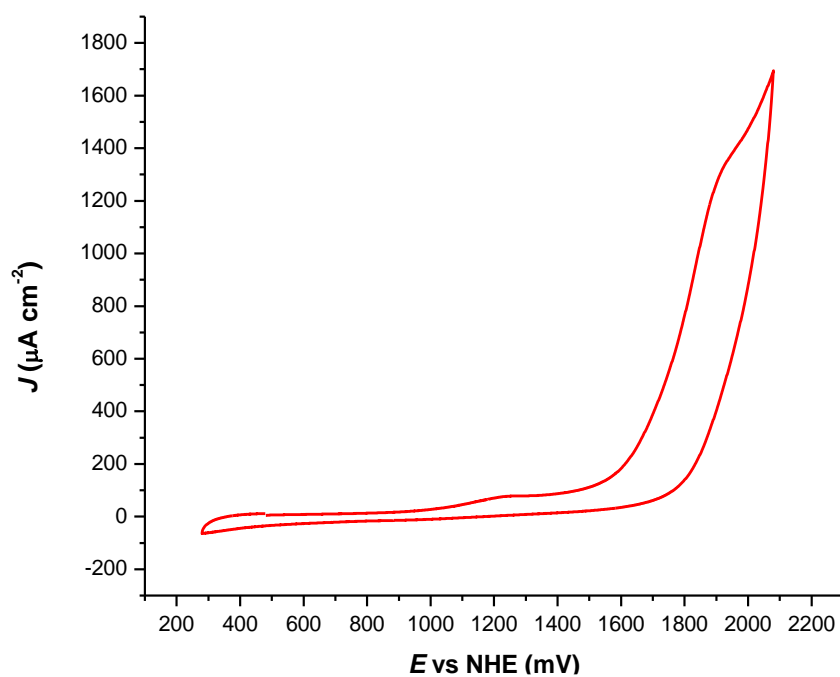


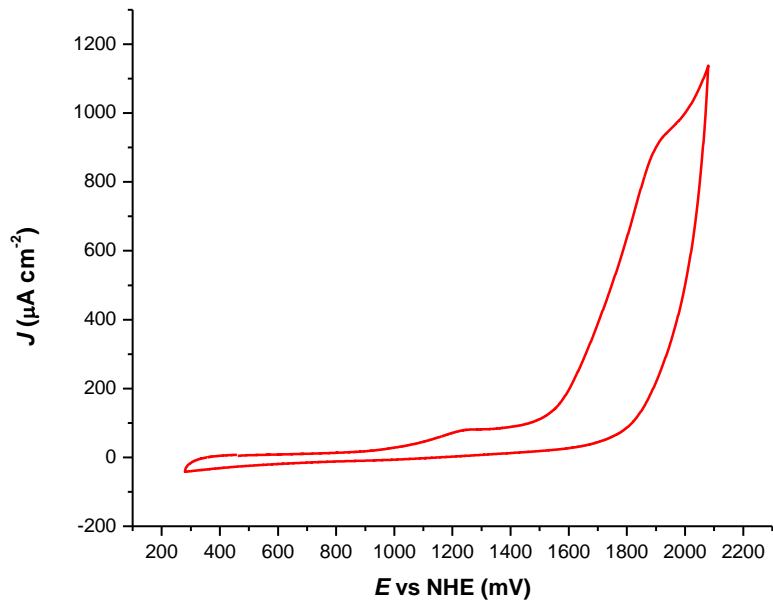
Figura A4. Espectro de IR del compuesto 14.



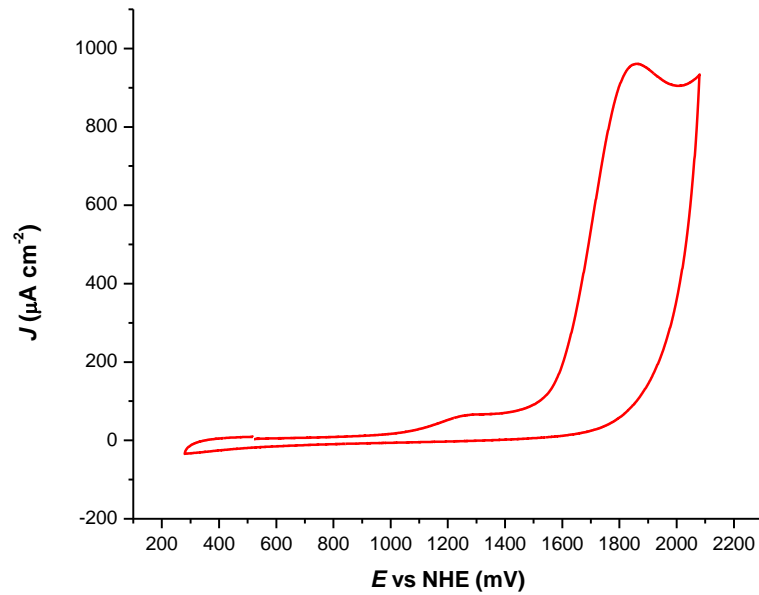
**Figura A5.** Voltamperograma de **2**, 0.5 mM en buffer de K-Pi pH 7, velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>.



**Figura A6.** Voltamperograma de **3**, 0.5 mM en buffer de K-Pi pH 7, velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>.

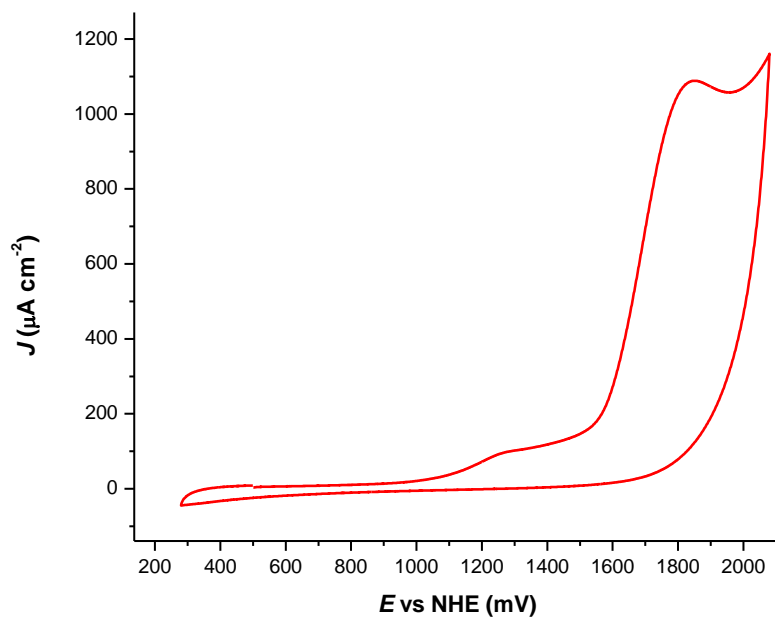


**Figura A7.** Voltamperograma de **4**, 0.5 mM en buffer de K-Pi pH 7, velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>.

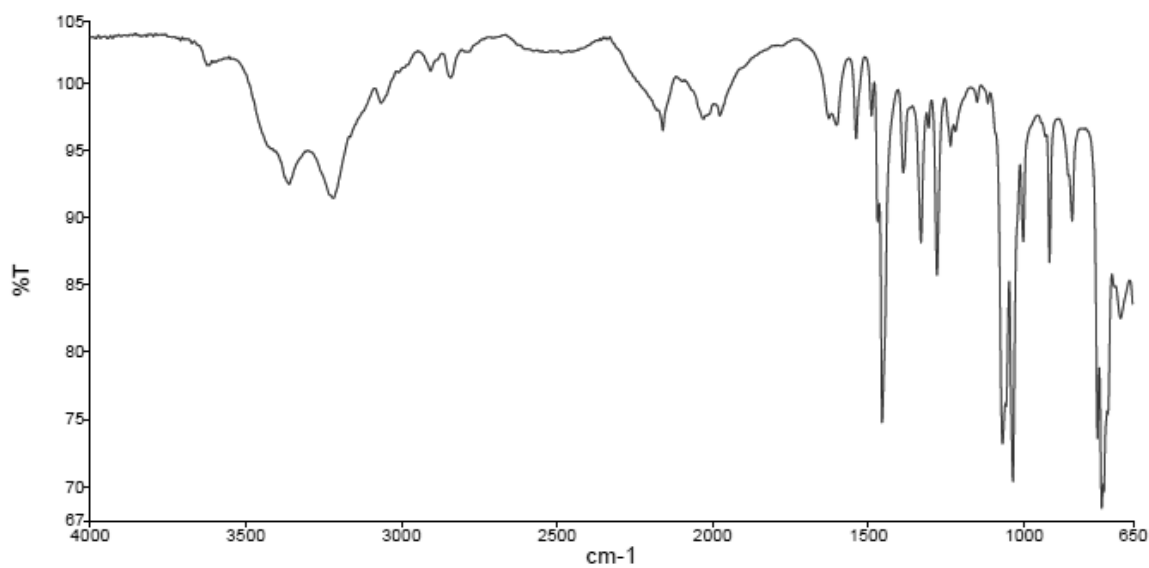


**Figura A8.** Voltamperograma de **5**, 0.5 mM en buffer de K-Pi pH 7, velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>.

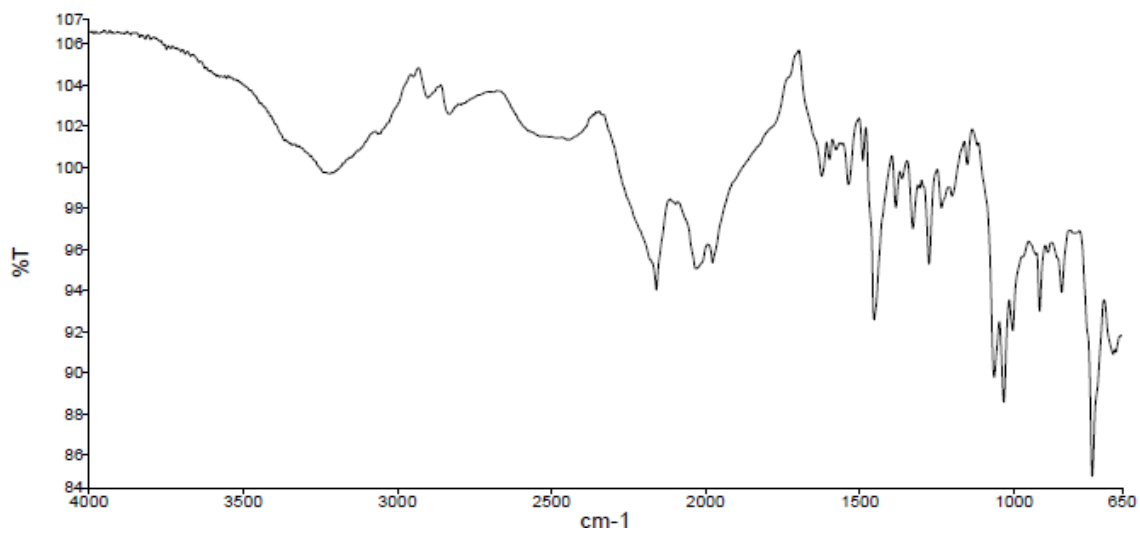




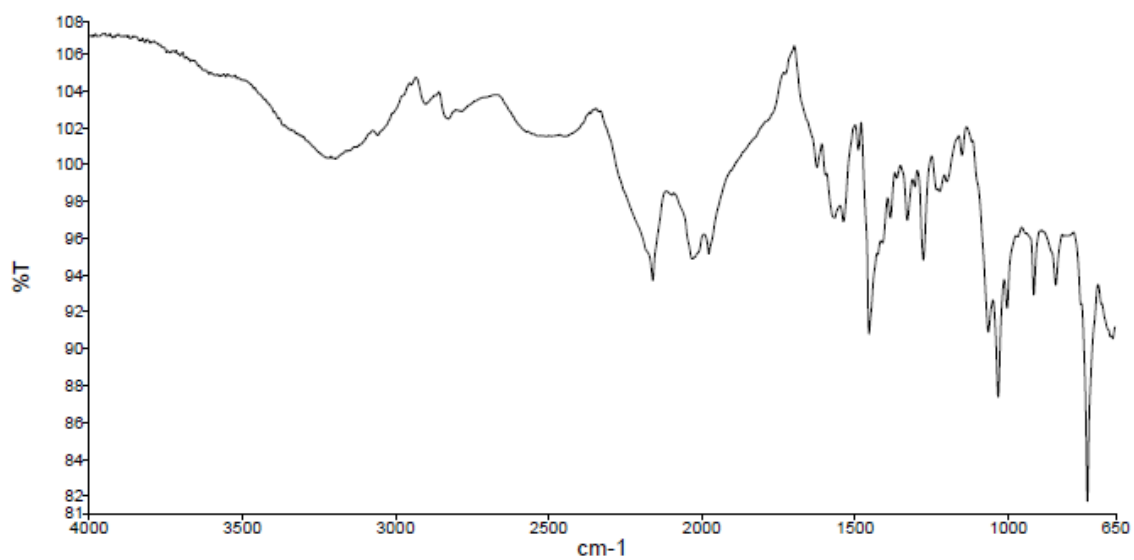
**Figura A9.** Voltamperograma de **6**, 0.5 mM en buffer de K-Pi pH 7, velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>.



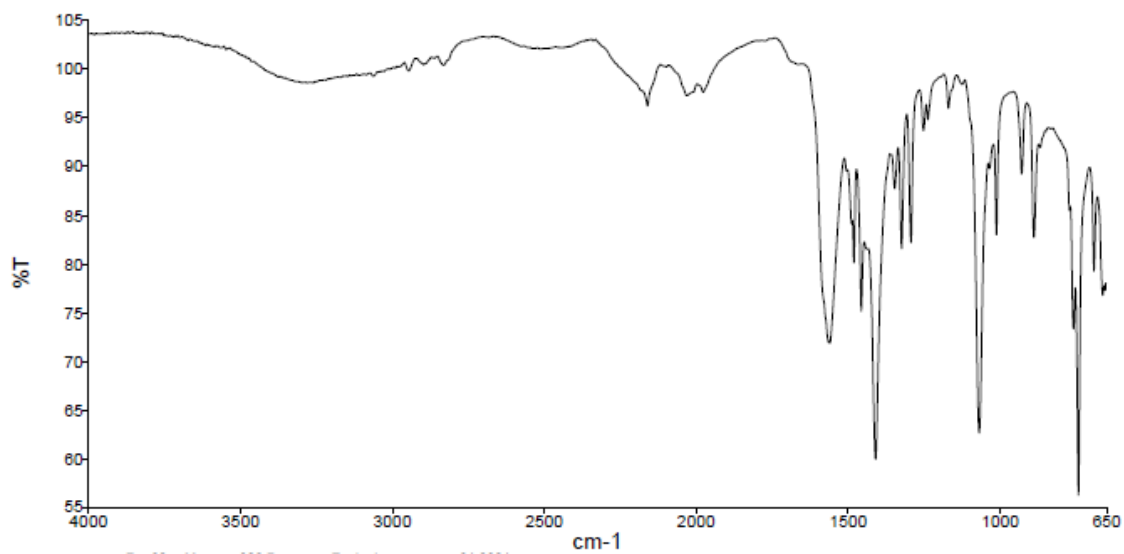
**Figura A10.** Espectro de IR de **7**.



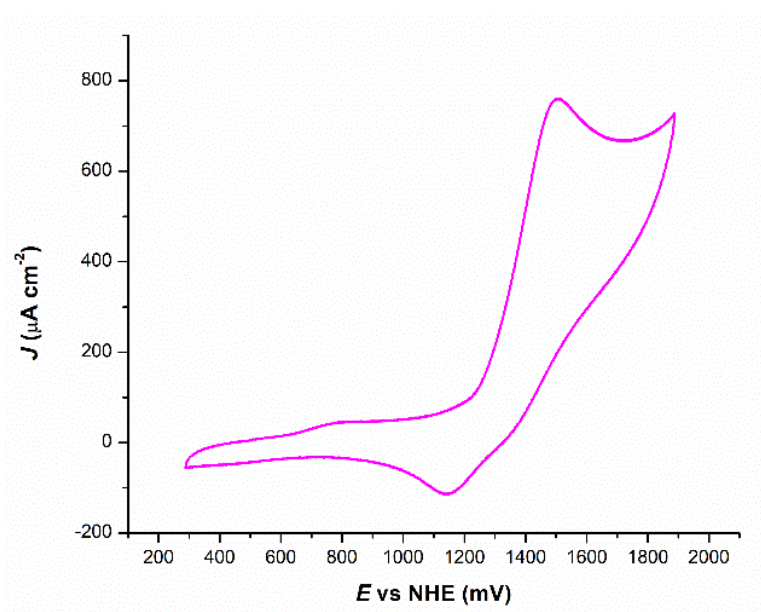
**Figura A11. Espectro de IR de 8.**



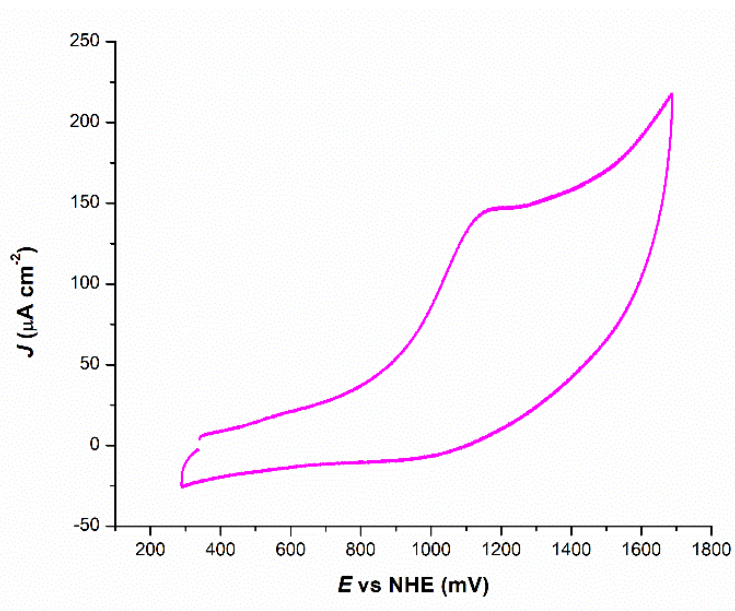
**Figura A12. Espectro de IR de 9.**



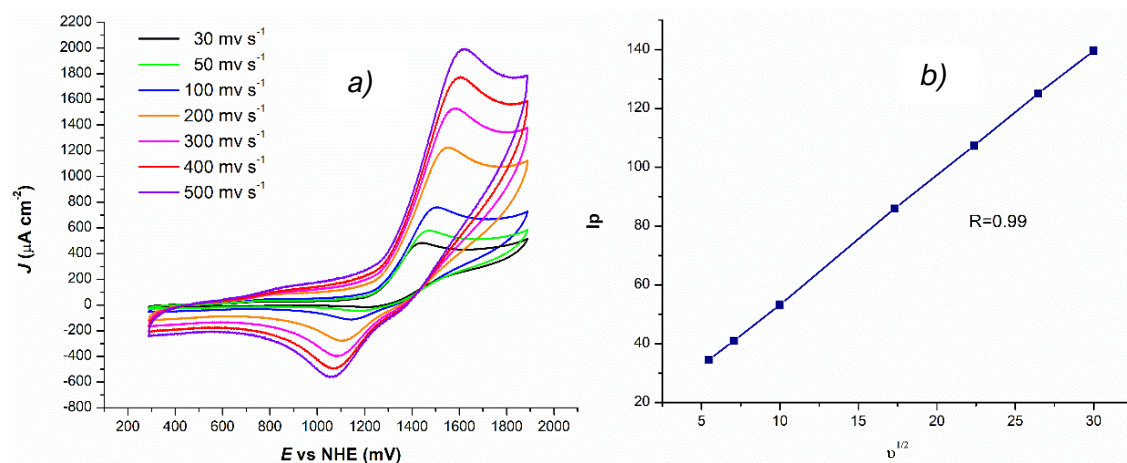
**Figura A13.** Espectro de IR de **10**.



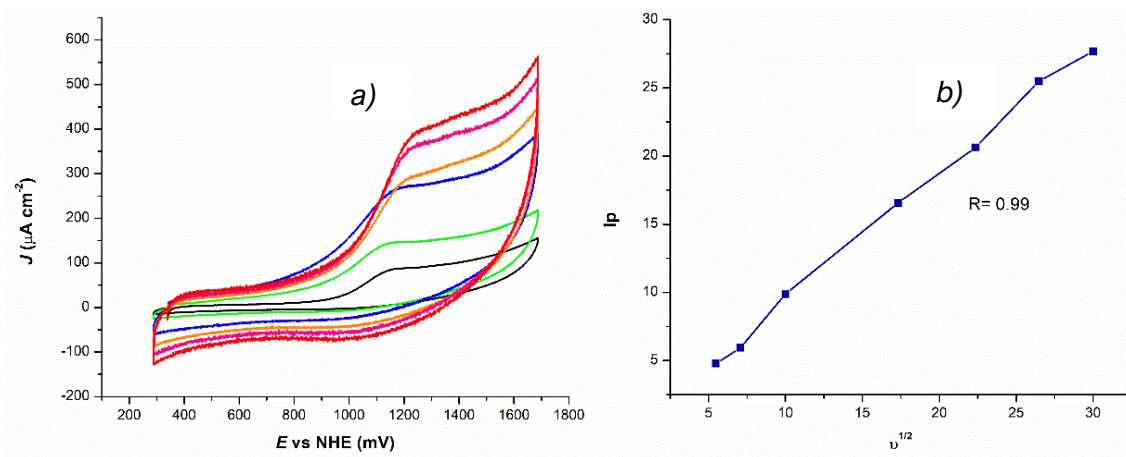
**Figura A14.** Voltamperograma cíclico de **8**, a una concentración 1 mM en DMF anhidro, con  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  0.1 M como electrolito soporte.



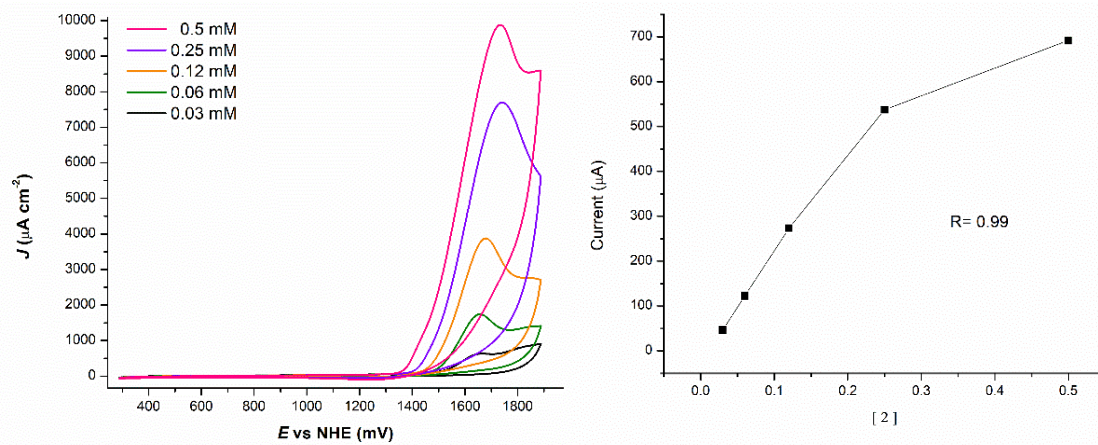
**Figura A15.** Voltamperograma cíclico de **10**, a una concentración 1 mM en DMF anhidro, con  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  0.1 M como electrolito soporte.



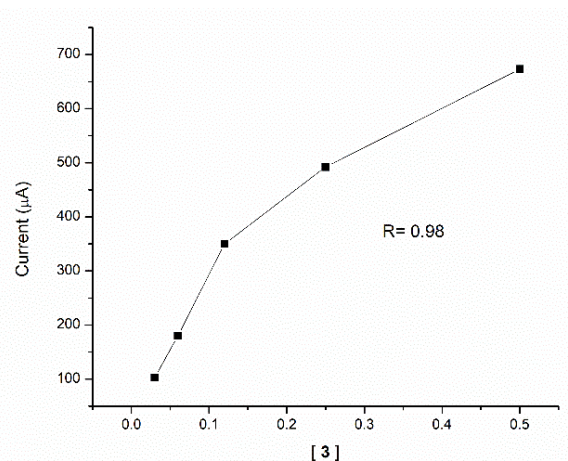
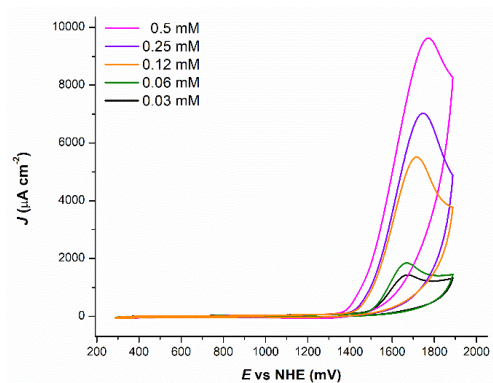
**Figura A16.** a) Voltamperograma de **8** en DMF anhidro, a diferente velocidad de barrido (30- 900  $\text{mV s}^{-1}$ ), usando  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  como electrolito soporte. b) Gráfico  $I_p$  vs  $v^{1/2}$  of **8**.



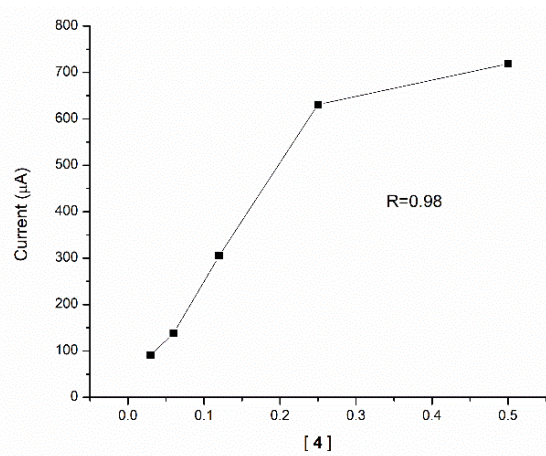
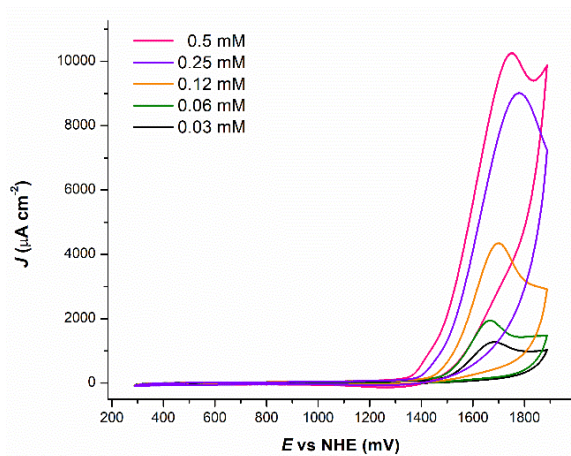
**Figura A17.** a) Voltamperograma de **10** en DMF anhidro, a diferente velocidad de barrido (30- 900  $\text{mV s}^{-1}$ ), usando  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  como electrolito soporte. b) Gráfico  $I_p$  vs  $v^{1/2}$  of **10**.



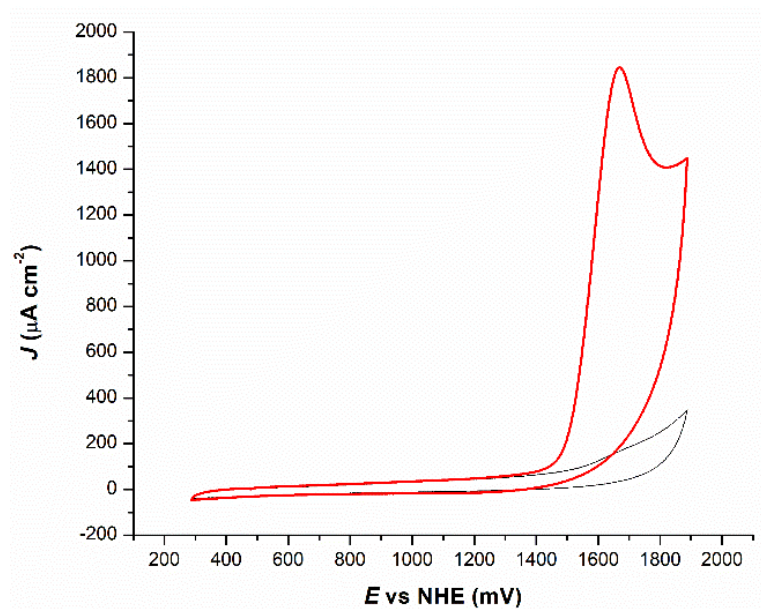
**Figura A18.** Compuesto **8** a diferentes concentraciones (0.03 – 0.5 mM) en buffer 0.1 K-Pi a pH 7.0, velocidad de barrido  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Gráfico de corriente contra concentración de **8**.



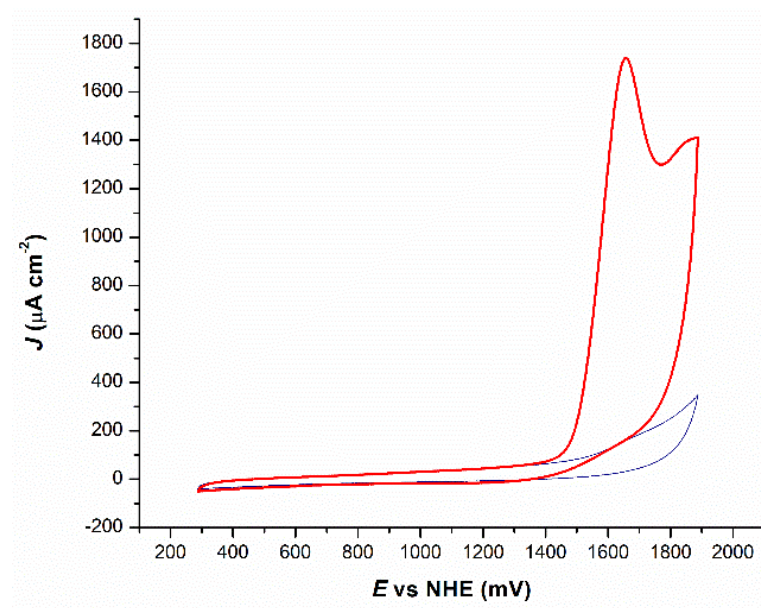
**Figura A19.** *Compuesto 9 a diferentes concentraciones (0.03 mM – 0.5mM) en buffer 0.1 K-Pi a pH 7.0, velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>. Gráfico de corriente contra concentración de 9.*



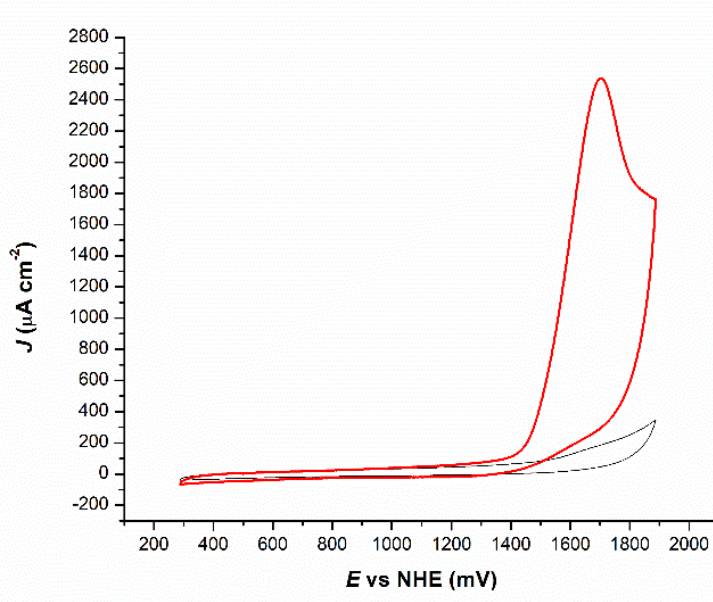
**Figura A20.** *Compuesto 10 a diferentes concentraciones (0.03 mM – 0.5mM) en buffer 0.1 K-Pi a pH 7.0, velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>. Gráfico de corriente contra concentración de 10.*



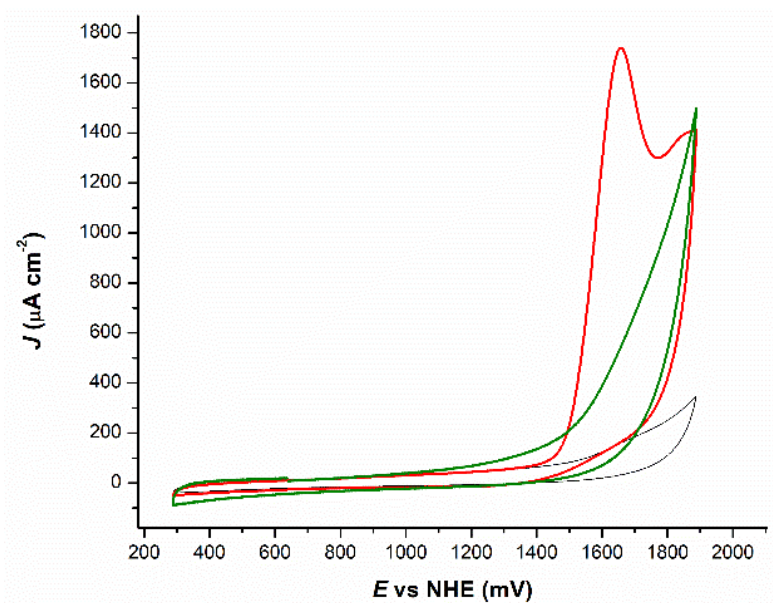
**Figura A21.** Voltamperograma de **8**, 60  $\mu\text{M}$  en buffer de K-Pi pH 7, velocidad de barrido  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura A22.** Voltamperograma de **9**, 60  $\mu\text{M}$  en buffer de K-Pi pH 7, velocidad de barrido  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

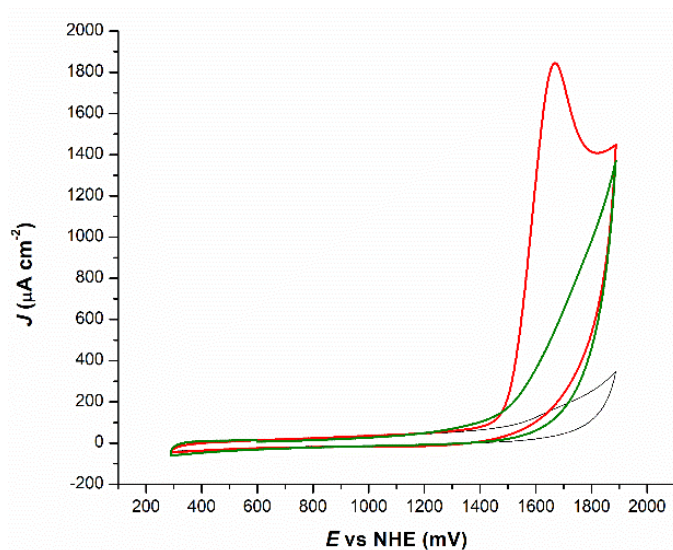


**Figura A23.** Voltamperograma de **10**,  $60 \mu\text{M}$  en buffer de K-Pi pH 7, velocidad de barrido  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

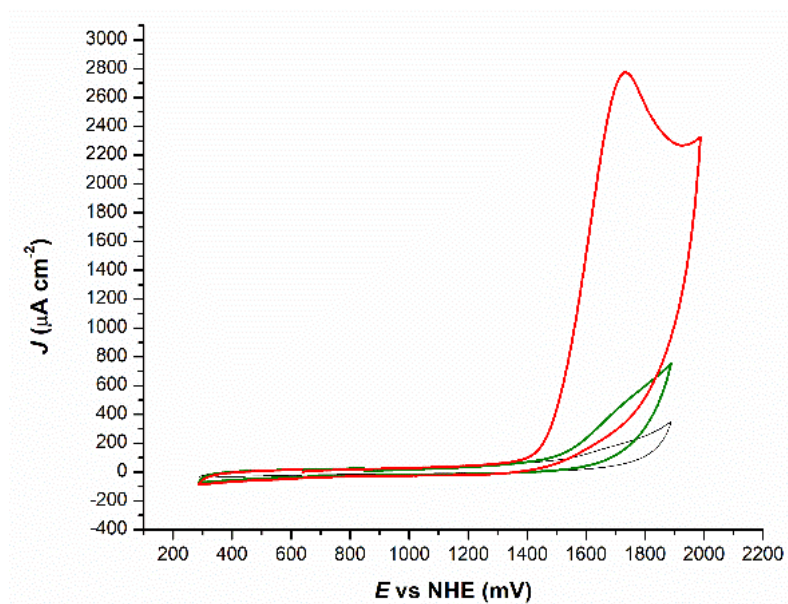


**Figura A24.** Voltamperograma del buffer de K-Pi pH 7 (negro), **8** a concentración  $60 \mu\text{M}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  K-Pi (rojo). El electrodo de trabajo, sin pulir, después de haberse usado en disolución buffer que contenía el compuesto de coordinación, se usa en disolución buffer limpia. No hay presencia de actividad (verde). Velocidad de barrido =  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

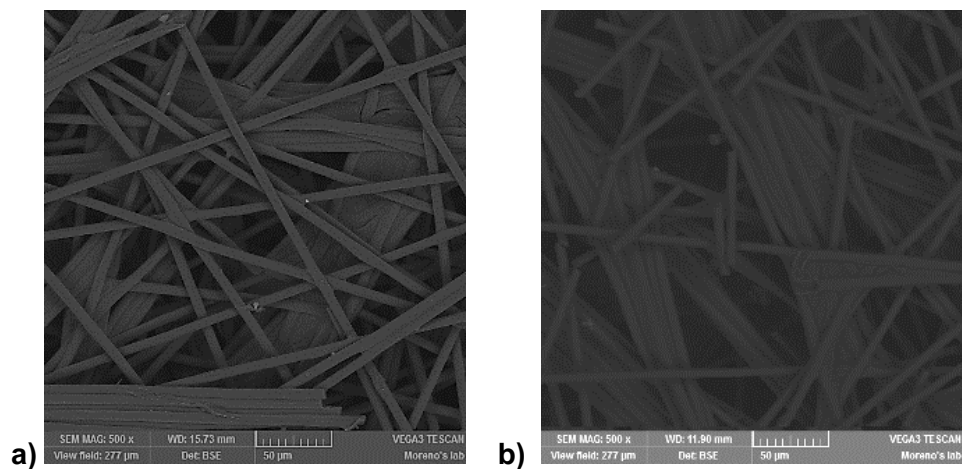




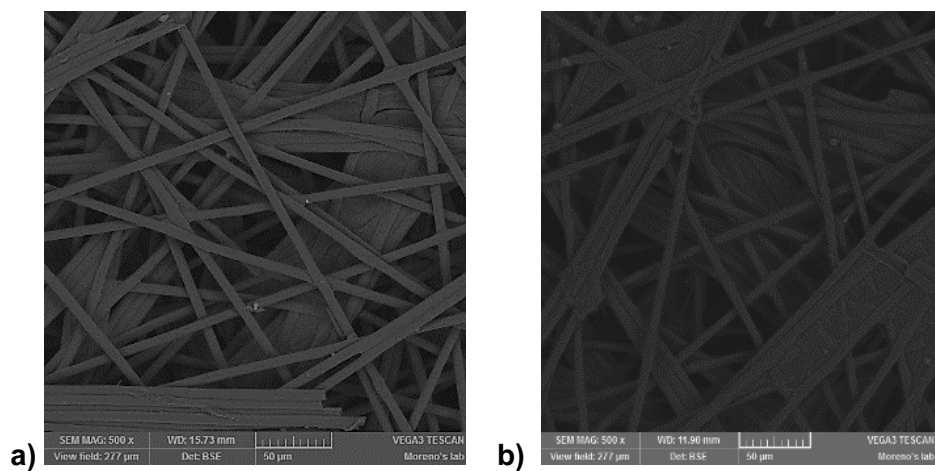
**Figura A25.** Voltamperograma del buffer de K-Pi pH 7 (negro), **9** a concentración  $60 \mu\text{M}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  K-Pi (rojo). El electrodo de trabajo, sin pulir, después de haberse usado en disolución buffer que contenía el compuesto de coordinación, se usa en disolución buffer limpia. No hay presencia de actividad (verde). Velocidad de barrido =  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



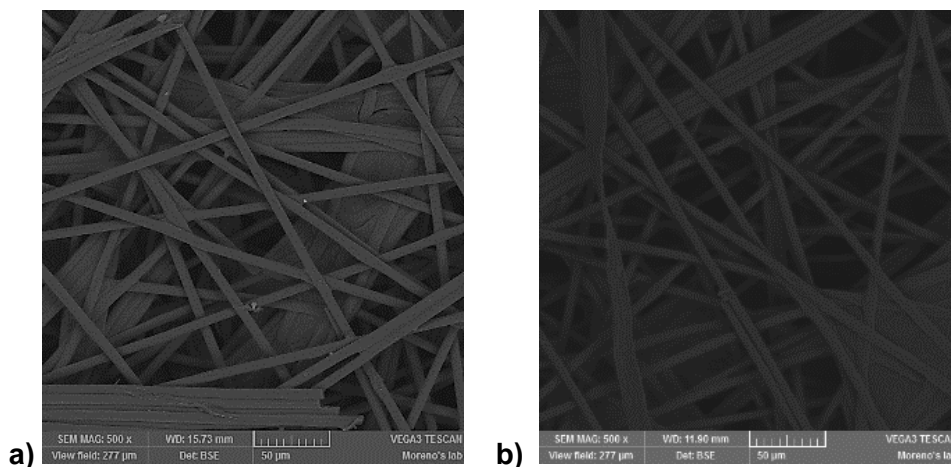
**Figura A26.** Voltamperograma del buffer de K-Pi pH 7 (negro), **10**  $60 \mu\text{M}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  K-Pi (rojo). El electrodo de trabajo sin pulir después de haberse usado en disolución buffer que contenía el compuesto de coordinación, se usa en disolución buffer limpia. No hay presencia de actividad (verde).



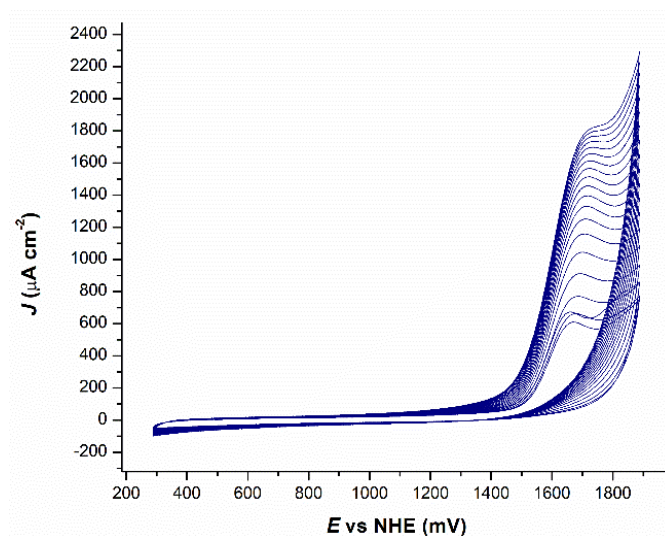
**Figura A27.** a) Imagen 500x del electrodo de grafito antes de la electrólisis; b) Imagen 500x después de 60 min de electrólisis de **8**, 60 μM en 0.1 M buffer de K-Pi pH 7.



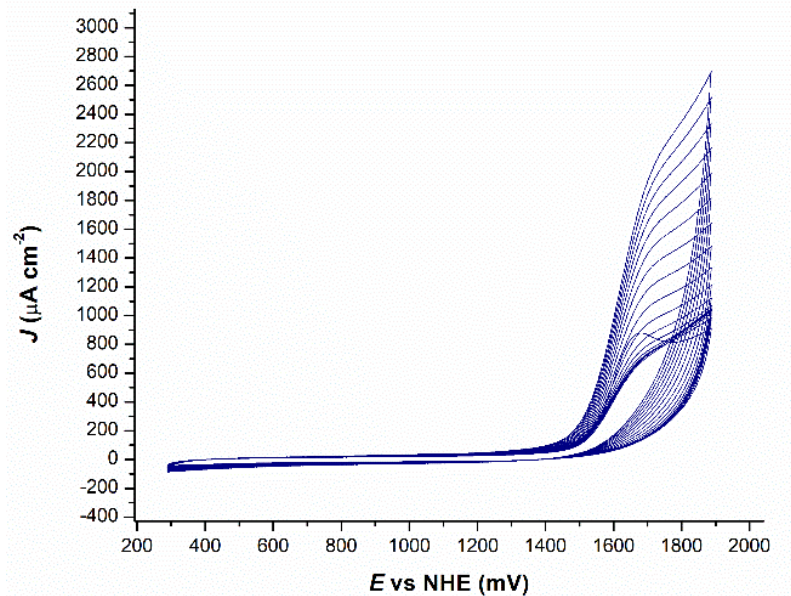
**Figura A28.** a) Imagen 500x del electrodo de grafito antes de la electrólisis; b) Imagen 500x después de 60 min de electrólisis de **9**, 60 μM en 0.1 M buffer de K-Pi pH 7.



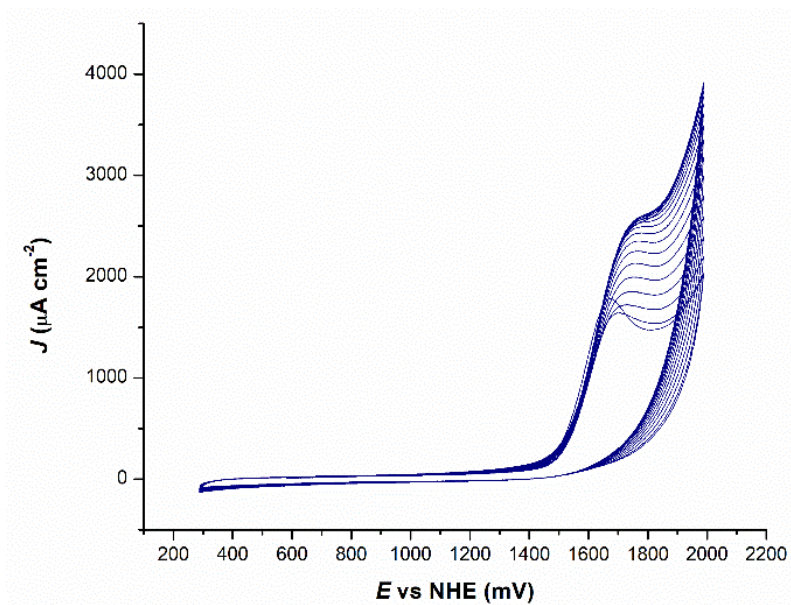
**Figura A29.** Imagen 500x del electrodo de grafito antes de la electrólisis; b) Imagen 500x después de 60 min de electrólisis de **10**, 60  $\mu\text{M}$  en 0.1 M buffer de K-Pi pH 7.



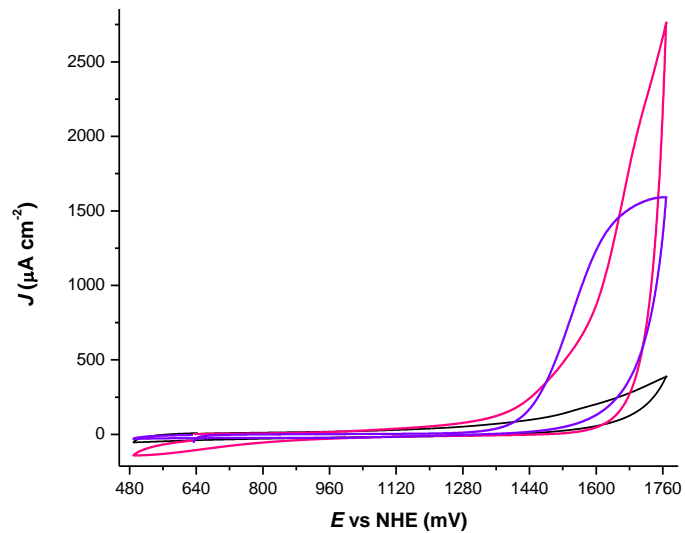
**Figura A30.** Voltamperograma cíclico sucesivo de **8**, 60  $\mu\text{M}$  en buffer de K-Pi pH 7. Empleando como electrodo de trabajo carbono vitreo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y Pt como contraelectrodo. Velocidad de barrido 100  $\text{mV s}^{-1}$ .



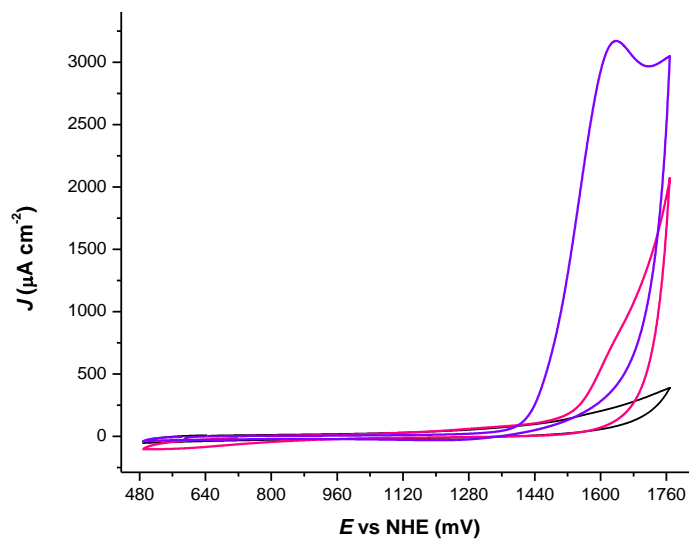
**Figura A31.** Voltamperograma cíclico sucesivo de **9**, 60  $\mu\text{M}$  en buffer de K-Pi pH 7. Empleando como electrodo de trabajo carbono vitreo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y Pt como contraelectrodo. Velocidad de barrido 100  $\text{mV s}^{-1}$ .



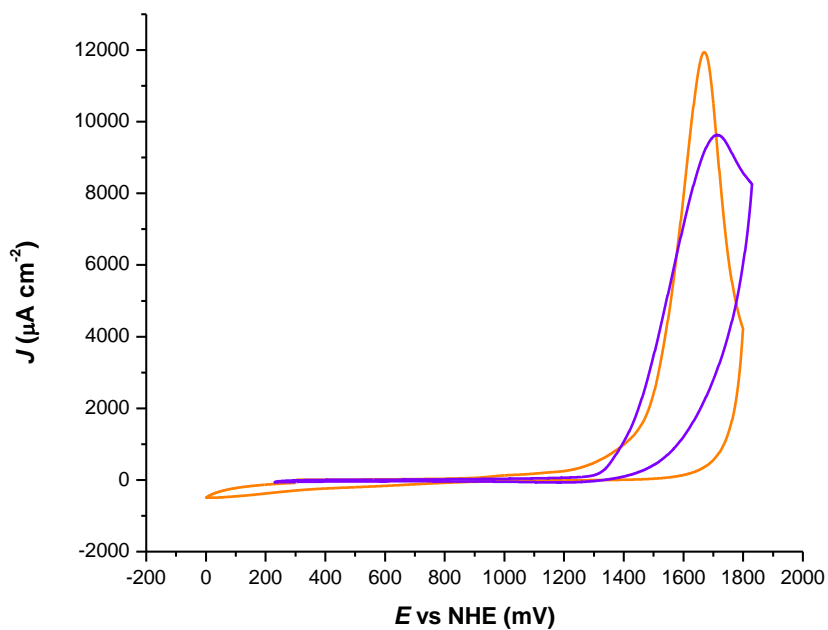
**Figura A32.** Voltamperograma cíclico sucesivo de **10**, 60  $\mu\text{M}$  en buffer de K-Pi pH 7. Empleando como electrodo de trabajo carbono vitreo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y Pt como contraelectrodo. Velocidad de barrido 100  $\text{mV s}^{-1}$ .



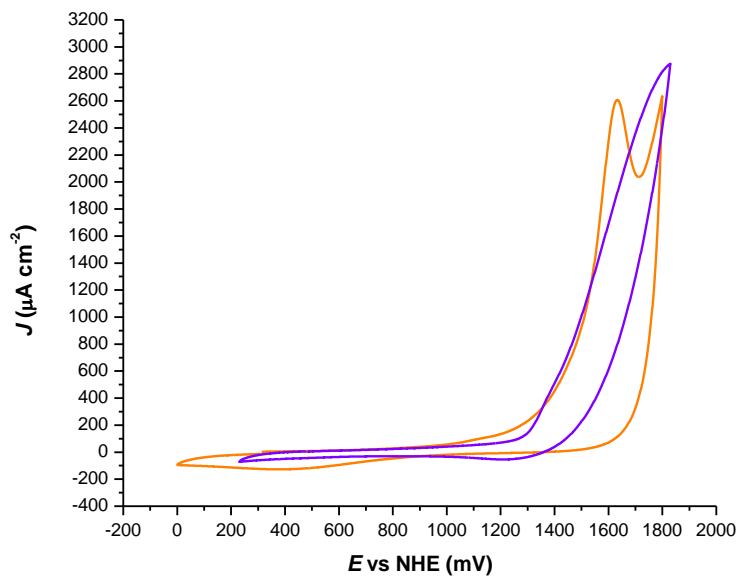
**Figura A33.** Voltamperograma de **9**, 60  $\mu\text{M}$  en buffer de K-Pi pH 7 (violeta) y **9** 60  $\mu\text{M}$  en  $\text{CaCl}_2$  0.1 M (rosa). Velocidad de barrido= 100  $\text{mV s}^{-1}$



**Figura A34.** Voltamperograma de **10**, 60  $\mu\text{M}$  en buffer de K-Pi pH 7 (violeta) y **10** 60  $\mu\text{M}$  en  $\text{CaCl}_2$  0.1 M (rosa). Velocidad de barrido= 100  $\text{mV s}^{-1}$ .



**Figura A35.** Voltamperograma de **9**, 0.12 mM en buffer de K-Pi pH 7 (violeta) y **9** 0.12 mM en agua de mar (naranja). Velocidad de barrido= 100 mV s<sup>-1</sup>.



**Figura A36.** Voltamperograma de **10**, 0.12 mM en buffer de K-Pi pH 7 (violeta) y **10** 0.12 mM en agua de mar (naranja). Velocidad de barrido= 100 mV s<sup>-1</sup>.

# ChemComm

Chemical Communications

Accepted Manuscript

This article can be cited before page numbers have been issued, to do this please use: A. C. García-Álvarez, S. Gamboa-Ramírez, D. Martínez-Otero, M. Orío and I. Castillo, *Chem. Commun.*, 2021, DOI: 10.1039/D1CC03227E.



This is an Accepted Manuscript, which has been through the Royal Society of Chemistry peer review process and has been accepted for publication.

Accepted Manuscripts are published online shortly after acceptance, before technical editing, formatting and proof reading. Using this free service, authors can make their results available to the community, in citable form, before we publish the edited article. We will replace this Accepted Manuscript with the edited and formatted Advance Article as soon as it is available.

You can find more information about Accepted Manuscripts in the [Information for Authors](#).

Please note that technical editing may introduce minor changes to the text and/or graphics, which may alter content. The journal's standard [Terms & Conditions](#) and the [Ethical guidelines](#) still apply. In no event shall the Royal Society of Chemistry be held responsible for any errors or omissions in this Accepted Manuscript or any consequences arising from the use of any information it contains.

## COMMUNICATION

## Self-assembled nickel cubanes as oxygen evolution catalysts

Ana C. García-Álvarez,<sup>a</sup> Stefani Gamboa-Ramírez,<sup>b</sup> Diego Martínez-Otero,<sup>c</sup> Maylis Orio,<sup>\*b</sup> and Ivan Castillo<sup>\*a</sup>Received 00th January 20xx,  
Accepted 00th January 20xx

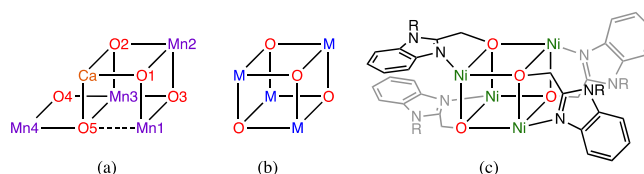
DOI: 10.1039/x0xx00000x

**Ni<sub>4</sub>O<sub>4</sub> cubanes**  $[(\mu_3\text{-L}^1\text{O})\text{NiCl}(\text{MeOH})]_4$  (**1**) and  $[(\mu_3\text{-L}^2\text{O})\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})]_4$  (**2**) ( $\text{L}^1\text{OH} = 1\text{-H-2-benzimidazolymethanol}$ ,  $\text{L}^2\text{OH} = 1\text{-methyl-2-benzimidazolymethanol}$ ) self-assemble from commercially available 1-H- and 1-methyl-2-benzimidazolymethanol and  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in high yields under mild conditions. Both complexes were characterised spectroscopically and by X-ray crystallography. The cubanes oxidise water electrocatalytically to dioxygen at neutral pH in aqueous potassium phosphate buffer solutions.

Catalytic water oxidation is a global challenge representing the bottleneck for water splitting, which could provide abundant fuels from renewable sources. Molecular compounds and materials that catalyse the 4-electron oxidation of water to dioxygen have benefitted from the insight gained on the structure of the  $\text{Mn}_4\text{O}_5\text{Ca}$  oxygen-evolving complex of photosystem II (PSII, Chart 1a).<sup>1</sup> Nature accumulates four oxidising equivalents in a multimetallic-oxo cluster, and this has emerged as an appealing strategy to obtain compounds featuring metal-oxo subunits, with emphasis on complexes and materials that feature the “cubane”-type  $\text{M}_4\text{O}_4$  motif (Chart 1b). Such clusters appear as superior alternatives to monometallic complexes, since the former may offer the synergistic action of four metal centres, without the problems inherent to the identification of well-defined active sites in heterogeneous systems that catalyse the oxygen evolution reaction (OER).

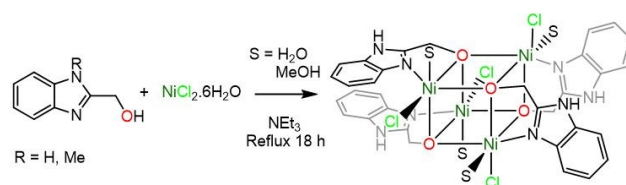
$\text{M}_4\text{O}_4$  structures that can be easily obtained from readily available starting materials and earth-abundant metals represent a synthetic challenge for efficient OER catalysts as renewable and sustainable energy sources,<sup>2</sup> with artificial photosynthesis as the ultimate goal.<sup>3</sup> The need for predictable synthetic methods has resorted to computational approaches,<sup>4</sup> including machine learning methods.<sup>5</sup> Although breakthroughs

for the synthesis of  $\text{M}_4\text{O}_4$  cubanes have been reported,<sup>2a,6</sup> much remains to be established in the field.



**Chart 1.** a)  $\text{Mn}_4\text{O}_5\text{Ca}$  cluster in PSII; b) cubane-type  $\text{M}_4\text{O}_4$  motif; c) core of benzimidazole-derived  $\text{Ni}_4\text{O}_4$ .

In this context, the use of nickel has resulted in  $\text{Ni}_4\text{O}_4$  structures, but benzimidazole-derived cubanes have not been tested in a rational and systematic fashion as OER electrocatalysts.  $\text{Ni}_4\text{O}_4$  cubanes have been obtained with sterically encumbering,<sup>7</sup> and intricate polydentate ligands.<sup>8</sup> In contrast, 2-benzimidazolymethanol formed *in situ* allowed the crystallisation of a  $\text{Ni}_4\text{O}_4$  complex, featuring alkoxide moieties that serve as  $\mu_3$ -edges (Chart 1c).<sup>9a</sup> The original report focused exclusively on structural and magnetic aspects of the serendipitously obtained cubane. Rational synthesis with equimolar amounts of  $\text{L}^n\text{OH}$  and  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  affords complexes with the empirical formulae  $[(\text{L}^n\text{O})\text{NiCl}(\text{S})]_4$  ( $\text{L}^1\text{OH} = 1\text{-H-2-benzimidazolymethanol}$ ,  $\text{L}^2\text{OH} = 1\text{-methyl-2-benzimidazolymethanol}$ ;  $\text{S} = \text{MeOH}, \text{H}_2\text{O}$ , Scheme 1), in 85%  $[(\text{L}^1\text{O})\text{NiCl}(\text{MeOH})]_4$  and 63%  $[(\text{L}^2\text{O})\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})]_4$  yield.



**Scheme 1** Self-assembly of  $[(\mu_3\text{-L}^n\text{O})\text{NiCl}(\text{S})]_4$ .

Fast Atom Bombardment (FAB-MS) and/or Electrospray Mass Spectrometry (ESI-MS) revealed the presence of tetrameric aggregates in the form of  $[(\text{L}^n\text{O})_4\text{Ni}_4]^+$  (presumably by reduction of the  $\text{Ni}^{\text{II}}$  centres in the ionisation chamber) or  $[(\text{L}^n\text{O})_4\text{Ni}_4\text{Cl}_3]^+$  in methanolic solution, see Electronic Supporting Information

<sup>a</sup> Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, CU, Ciudad de México, 04510, México

<sup>b</sup> Aix Marseille Université, CNRS, Centrale Marseille, iSm2, 13397, Marseille, France

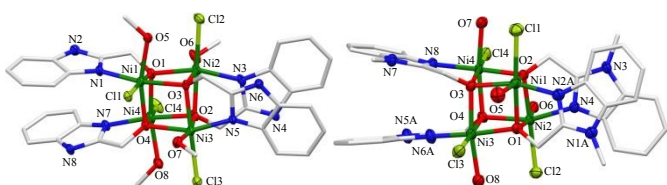
<sup>c</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlaconulco km. 14.5, Toluca, 50200, Estado de México, Mexico

Electronic Supplementary Information (ESI) available: crystallographic, spectroscopic, cyclic voltammetry, and DFT data. See DOI: 10.1039/x0xx00000x



(ESI) Figs. S1-S3.  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy in methanol- $d_4$  indicates that the cubanes are paramagnetic,<sup>8a,9</sup> based on the broad signals observed from 30 to -15 ppm. Both complexes are ESR silent at X-band frequency in perpendicular mode, as expected for  $\text{Ni}^{\text{II}}$  systems with  $S > 1/2$ . Their optical spectra feature ligand-centred bands around 210 ( $\epsilon \sim 18\text{-}20,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) and 274 (18,000), as well as  $d\text{-}d$  transitions at 675 nm (25) in methanol. UV-vis titration of the deprotonated ligands with  $\text{NiCl}_2$  in DMF shows the same bands at all ligand/metal ratios, consistent with a 1:1 stoichiometry for the species in solution (Fig. S2c).

The cubane-type architecture of  $[(\mu_3\text{-L}^1\text{O})\text{NiCl}(\text{MeOH})]_4$  (**1**) and  $[(\mu_3\text{-L}^2\text{O})\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})]_4$  (**2**) was confirmed in the solid-state by X-ray crystallography (Table S1 in ESI). Although **1** and **2** have similar structures, differences among bond lengths appear to be related to the better  $\sigma$ -donor properties of N-methylated  $\text{L}^2\text{OH}$ , with shorter average Ni-N distance of 2.028 Å in **2** vs 2.058 Å in **1**. Conversely, the average Ni-O distance in the  $\text{Ni}_4\text{O}_4$  framework of **1** are shorter at 2.077 vs 2.081 Å in **2**. The average Ni-O distances to the exogenous MeOH or  $\text{H}_2\text{O}$  donors are also shorter in **1** (2.092 vs 2.114 Å in **2**). Distortion of the cubanes is reflected in the Ni-O lengths within the  $\text{Ni}_4\text{O}_4$  framework, varying from 2.034(2) to 2.117(2) Å in **1**, and 2.040(5) to 2.123(4) Å in **2**. The O-Ni-O angles range from 79.36(7) to 82.3(1)° in **1**, and 79.0(2) to 82.5(2)° in **2**. All Ni-O-Ni<sup>10</sup> angles are around 99° in both cases, with similar 2-2.5° dispersion (Fig. 1). Comparison with the analogous cubane featuring  $\text{L}^1\text{OH}$  reveals similar metric parameters.<sup>9</sup> In contrast, a related cubane featuring 2-(hydroxymethyl)pyridine ligands is less distorted,<sup>11</sup> as reflected in the smaller dispersion of bond lengths and angles around the  $\text{Ni}_4\text{O}_4$  core. A significantly longer average Ni-N distance to the pyridine donors at 2.070 Å was determined.

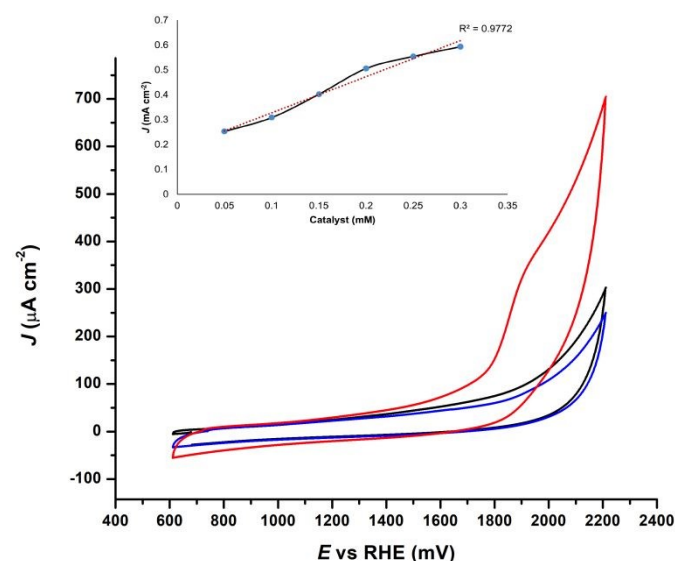


**Fig. 1** Mercury diagrams of **1** and **2** at the 50% probability level. H atoms and solvent molecules omitted; C atoms shown as wireframe for clarity.

All  $\text{Ni}^{\text{II}}$  centres in **1** and **2** have one solvent molecule and one chloride as monodentate and potentially labile ligands (see computational studies), necessary for the coordination of water molecules as substrate. Moreover, H-bonding facilitates proton transfer processes such as OER. Methanol acts as H-donor towards the chlorides on the same face of the cubane in **1**, with O5 through O8 at distances of 3.006-3.092 Å to Cl1-Cl4; the corresponding O-H...Cl angles range from 163 to 172° (Table S2 and Fig. S5). In **2**,  $\text{H}_2\text{O}$  plays the role of H-donor towards the adjacent chlorides at distances ranging from 3.017 to 3.083 Å, and O-H...Cl angles from 150 to 168° (Table S3 and Fig. S6).

Cyclic voltammetry (CV) of **1** and **2** in DMF reveals irreversible oxidation waves at anodic peak potentials ( $E_{\text{ap}}$ ) of 1.15 and 1.09

V vs Ag/AgCl (Figs. S7 and S13). Comparison of the currents observed for **1** and **2** vs that of ferrocene as internal standard at the same concentration of the cubanes indicates multi-electron processes (Figs. S8 and S14). In aqueous phosphate buffer (K-Pi) at pH 7, irreversible peaks are also detected (Fig. 2). The high currents are indicative of a catalytic process, with onset potentials determined at 0.15 mM as shown in Figs. S11 and S17, and overpotentials  $\eta = 950$  and 900 mV vs RHE at  $\sim 0.7 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $\eta = 210$  and 160 mV vs NHE) for **1** and **2**, respectively. These values are lower than the one example of nickel cubanes previously reported as WOC,<sup>12</sup> while a related  $\text{Ni}_4\text{O}_4$  was reported as having no activity.<sup>13</sup> A linear dependence of the current relative to the concentration of **1** and **2** in the range 0.05-0.30 mM is consistent with a pseudo-first-order rate constant, with  $k_{\text{obs}} = 2.05$  and  $1.18 \text{ s}^{-1}$  respectively, corresponding to the turnover frequencies (TOF) at single-site catalysts.<sup>14</sup>



**Fig. 2** CV of 0.1 M K-Pi pH 7 (black trace); 0.15 mM **1** in K-Pi (red trace), and clean K-Pi with working electrode after removal from solution of **1** (blue trace, all CVs at scan rate  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). Inset: current dependence on the concentration of **1**.

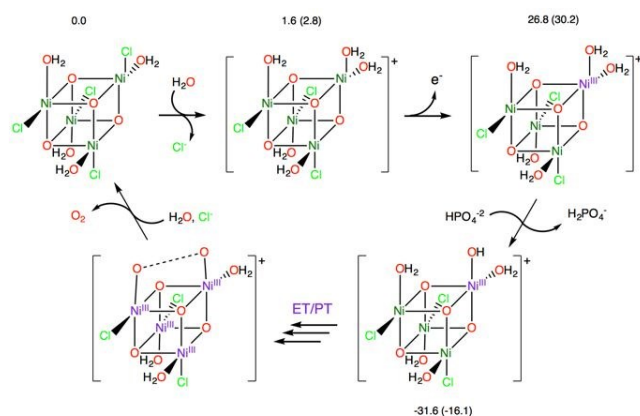
Reuse of the glassy carbon working electrode in fresh buffer after electrolysing solutions of **1** or **2** does not show electrocatalytic response (Fig. 2, blue trace). This indicates that Ni-containing deposited materials are not responsible for heterogeneous catalysis. Further support for the integrity of the molecular complexes was provided by FAB<sup>+</sup> MS, showing the same fragmentation pattern of **1** before (Fig. S1a) and after (Fig. S1b) electrolysis. Scanning electron microscopy (SEM) on a planar graphite working electrode before and after controlled potential electrolysis of 0.15 mM **1** and **2** in K-Pi evidenced no deposition after 30 min (Figs. S18-S20).<sup>8d</sup> UV-Vis absorption spectra of 0.15 mM solutions of **1** and **2** in 0.1 M K-Pi were measured before and after electrolysis, with no significant changes (Figs. S21 and S22). Lastly, successive CV scans of 0.15 mM of **1** and **2** in 0.1 M K-Pi at pH 7 showed no increase in catalytic current that may be ascribed to deposition of a heterogeneous catalyst (Figs. S23 and S24). All these experiments

are consistent with a homogeneous catalytic process by the robust **1** and **2**, which is not affected by phosphate at different concentrations (Figs. S25a and S26); the electrochemical response is identical in borate buffer at pH 8.5 (Fig. S25b).

Electrochemical measurements in D<sub>2</sub>O K-Pi buffer allowed determination of a kinetic isotope effect (KIE), affording values of 0.7 and 1.4 for **1** and **2**, respectively (Figs. S27 and S28). This is consistent with observations involving two proximal metal-oxygen moieties during O-O bond formation in the rate-limiting step (I2M mechanism).<sup>15</sup> A relatively small KIE suggests that primary H/D isotope effects that would directly involve O-H bonds is not likely.<sup>3c,16-19</sup> Secondary effects, such as protons involved within hydrogen bond networks,<sup>20-23</sup> could contribute to the extent measured. For comparative purposes, the monometallic complex [bis(2-(1-methylbenzimidazol-2-yl)ethyl)amine]NiCl<sub>2</sub> (**3**) featuring a tridentate benzimidazole-based ligand was employed in analogous electrochemical measurements. CV in DMF reveals  $E_{ap}$  at 1.10 vs Ag/AgCl, while in K-Pi at a concentration of 0.28 mM to reach comparable current densities to those observed for **1** and **2**, an overpotential  $\eta = 1.0$  V vs RHE and KIE = 1.7 (Figs. S29-S33) was determined. This points to a cooperative effect in **1** and **2** that is absent in monometallic **3**. The overall behaviour of the cubanes is analogous to that of related homogeneous monometallic Ni systems previously reported as water oxidation electrocatalysts, and differs from Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> that serves as precursor for NiO as heterogeneous catalyst.<sup>24</sup> Confirmation of dioxygen formation during the electrocatalytic processes mediated by the cubanes was obtained by controlled potential electrolysis at 1.5 V to ensure production of O<sub>2</sub> in K-Pi by Clark electrode measurements (Figs. S34 and S35).

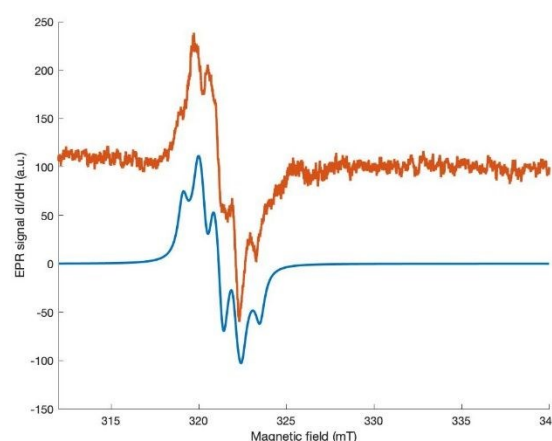
To gain insight on the mechanism of water oxidation, DFT calculations were carried out on **1** and **2** by gas phase optimisation of geometric parameters with the BP86<sup>25</sup> functional, and subsequently in water. Standard deviations are in the range of DFT precision, 0.035-0.043 Å and 1.5-1.6° for bond lengths and angles of **1** and **2**, respectively (ESI Figs. S38-S40, S54-S56 and Tables S7-S8, S22-S23). Single-point broken symmetry calculations confirmed the high-spin nature of the electronic ground state (Figs. S41-S42, S57-S58, Tables S9, S24), with weak ferromagnetic coupling among the Ni<sup>II</sup> ions, as expected given the average Ni-O-Ni angle of 99° (Fig. S44 and Tables S11-S12, S25-S26).<sup>9,26-28</sup> Cooperativity among metal centres for O-O bond formation during OER has been invoked in related systems, and a reasonable sequence would require initial ligand exchange. First, substitution of MeOH by H<sub>2</sub>O in **1** is calculated to be exothermic by -7.1 kcal mol<sup>-1</sup> (Figs. S45-S46 and Tables S13-S14). Water molecules at adjacent Ni centres requires Cl<sup>-</sup> exchange for H<sub>2</sub>O, estimated at 2.8 and 1.6 kcal mol<sup>-1</sup> for **1** and **2** (Scheme 2, Figs. S47-S48, S59-S60 and Tables S15-S16, S27-S28). Oxidation of one nickel ion per water-substituted cubane [(μ<sub>3</sub>-L<sup>n</sup>O)<sub>4</sub>Ni<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> to formally Ni<sup>III</sup> in [(μ<sub>3</sub>-L<sup>n</sup>O)<sub>4</sub>Ni<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> (Figs. S49-S51, Tables S17-S18) was calculated at  $E = 1.16$  and 1.31 V (vs RHE), which are reasonably close to the experimentally determined onset potentials for

OER by **1** and **2** (Figs. S52, S61 and Tables S19-S20, S29-S30). Next, exergonic deprotonation of a water molecule coordinated to the formally Ni<sup>III</sup> centre would result in a Ni<sup>III</sup>-OH moiety, calculated at  $\Delta G = -31.5$  (**1**) and -16.1 kcal mol<sup>-1</sup> (**2**) with HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> as base at pH 7 (Figs. S53, S62 and Tables S21, S31-S32). Sequential electron/proton transfer (ET/PT) steps would lead to oxo/hydroxo ligands at adjacent Ni centres, and ultimately to O<sub>2</sub> evolution as depicted in the proposed I2M mechanism in Scheme 2.



**Scheme 2** Proposed I2M mechanism for O-O bond formation based on experimental data and DFT calculations. Free energy changes for **1** and **2** are indicated in kcal mol<sup>-1</sup> (Fig. S60).

Experimental support for the initial oxidation was provided by low-temperature ESR spectroscopy: reaction of **1** with one equiv. of ceric ammonium nitrate in DMF at 77 K resulted in a weakly anisotropic ESR signal that was simulated considering a single paramagnetic species, leading to three different principal  $g$  values at  $g_1 = 2.045$ ,  $g_2 = 2.053$ ,  $g_3 = 2.061$  and  $^{14}N_N = 25$  MHz. The  $g$  values are consistent with a Ni<sup>III</sup>-centred  $S = \frac{1}{2}$  species (Fig. 3)<sup>29</sup> and in good agreement with the DFT findings regarding the computed ESR parameters for **1** (Table S33); oxidation of **2** afforded a weak signal similar to that observed for **1**.



**Fig. 3** Simulated (blue) and experimental (orange line) cw X-band ESR spectra of 1 mM complex **1** in DMF at  $T = 77$  K.

In summary, the robust nickel cubanes **1** and **2** can be easily prepared in good yields from readily available starting materials

under ambient conditions. The tetranuclear complexes are active in electrocatalytic water oxidation at neutral pH. Extension of this self-assembly strategy for the preparation of other water oxidation catalysts with benzimidazole-based ligands and earth-abundant metals is currently underway.

A. C. García-Álvarez and S. Gamboa-Ramírez contributed in investigation, methodology, analysis, and writing; D. Martínez-Otero in crystallographic data collection and analysis; M. Orío and I. Castillo in conceptualisation, funding acquisition, project administration, supervision and writing. There are no conflicts to declare.

## Notes and references

† The authors thank L. Velasco and J. Pérez for FAB MS, M. P. Orta for combustion analysis, V. Gómez-Vidales and S. Bertaina for EPR, R. Patiño<sup>†</sup> for IR, Prof. Jorge Tiburcio and Geiser Cuéllar at Cinvestav for ESI MS. We gratefully acknowledge financial support from Conacyt (A1-S-8682, beca 336107), Conacyt-ECOS Nord 291247, DGAPA-PAPIIT (IN217020), and the French National Research Agency (CUBISM, grant no. ANR-18 CE092 0040 01).

- 1 Y. Umena, K. Kawakami, J. R. Shen, N. Kamiya, *Nature*, 2011, **473**, 55.
- 2 a) G. C. Dismukes, R. Brimblecombe, G. A. N. Felton, R. S. Pryadun, J. E. Sheats, L. Spiccia, G. F. Swiegers, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1935; b) R. Mattheu, P. Garrido-Barros, M. Gil-Sepulcre, M. Z. Ertem, X. Sala, C. Gimbert-Suriñach, A. Llobet, *Nat. Rev. Chem.*, 2019, **3**, 331; c) M. D. Kärkäs; B. Åkermark, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 14421.
- 3 a) N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2007, **104**, 20142; b) R. Eisenberg, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 1697; c) M. D. Kärkäs, O. Verho, E. V. Johnston, B. Åkermark, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 11863.
- 4 a) E. Kim, K. Huang, S. Jegelka, E. Olivetti, *NPJ Comput. Mater.*, 2017, **3**, 1120; b) M. G. Mavros, J. J. Shepherd, T. Tsuchimochi, A. R. McIsaac, T. Van Voorhis, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 15665.
- 5 a) C. W. Coley, W. H. Green, K. F. Jensen, *Acc. Chem. Res.* 2018, **51**, 1281; b) S. Back, K. Tran, Z. W. Ulissi, *ACS Catal.* 2019, **9**, 7651.
- 6 a) M. D. Symes, Y. Surendranath, D. A. Lutterman, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5174; b) P. F. Smith, C. Kaplan, J. E. Sheats, Robinson, D. M.; McCool, N. S.; Mezle, N.; Dismukes, G. C. *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 2113; c) A. I. Nguyen, M. S. Ziegler, P. Oña-Burgos, M. Sturzbecher-Hohne, W. Kim, D. E. Bellone, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 12865.
- 7 A. N. Ponomaryov, N. Kim, J. Hwang, H. Nojiri, J. Van Tol, A. Ozarowski, J. Park, Z. Jang, B. Suh, S. Yoon, K. Y. Choi, *Chem. Asian J.*, 2013, **8**, 1152.
- 8 a) K. Isele, F. Gigon, A. F. Williams, G. Bernardinelli, P. Franz, S. Decurtins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2006, 332; b) A. Das, F. J. Klinke, S. Demeshko, S. Meyer, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 8141; c) F. Song, K. Al-Ameed, M. Schilling, T. Fox, S. Luber, G. R. Patzke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 8846; d) G. Azadi, Z. Zand, Y. Mousazade, R. Bagheri, J. Cui, Z. Song, R. Bikas, K. Wozniak, S. I. Allakhverdiev, M. M. Najafpour, *Int. J. Hydrog. Energy* 2019, **44**, 2857. DOI: 10.1039/D1CC03227E
- 9 a) X.-Y. Song, Y.-H. Xu, L.-C. Li, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 2039.
- 10 M. A. Halcrow, J.-S. Sun, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 4167.
- 11 C. G. Efthymiou, C. Papatriantafyllopoulou, N. I. Alexopoulou, C. P. Raptopoulou, R. Boča, J. Mrozinski, E. G. Bakalbassis, S. P. Perlepes, *Polyhedron*, 2009, **28**, 3373.
- 12 J. Wang, X. Meng, W. Xie, X. Zhang, Y. Fan, M. Wang, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2021, **26**, 205.
- 13 F. Song, R. Moré, M. Schilling, G. Smolentsev, N. Azzaroli, T. Fox, S. Luber, G. R. Patzke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 14198.
- 14 W. S. Gao, J. M. Wang, N. N. Shi, C. N. Chen, Y. H. Fan, M. Wang, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 4640.
- 15 M. D. Kärkäs, B. Åkermark, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 14421.
- 16 V. Fourmond, P. A. Jacques, M. Fontecave, V. Artero, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 10338.
- 17 V. Artero, J. M. Saveant, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 3808.
- 18 A. M. Appel, M. L. Helm, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 630.
- 19 C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 11235.
- 20 R. S. Khnayzer, V. S. Thoi, M. Nippe, A. E. King, J. W. Jurss, K. A. El Roz, J. R. Long, C. J. Chang, F. N. Castellano, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 1477.
- 21 L. Chen, G. Chen, C. F. Leung, S. M. Yiu, C. C. Ko, E. Anxolabéhère-Mallart, M. Robert, T. C. Lau, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 356.
- 22 Z. Han, W. R. McNamara, M. S. Eum, P. L. Holland, R. Eisenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 1667.
- 23 Y. Xu, X. Yin, Y. Huang, P. Du, B. Zhang, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 4571.
- 24 D. Wang, C. O. Bruner, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 13638.
- 25 J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8822.
- 26 J. Mayans, A. A. Athanasopoulou, A. T. Pham, M. Font-Bardia, E. C. Mazarakioti, M. Pilkington, T. C. Stamatatos, A. Escuer, *Dalton Trans.*, 2019, 10427.
- 27 H. A. Rudbari, F. Lloret, M. Khorshidifard, G. Bruno, M. Julve, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 7189.
- 28 Q.-L. Zhang, Z.-L. Wu, H. Xu, B. Zhai, Y.-F. Wang, G.-W. Feng, Y.-L. Huang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2016, **642**, 414.
- 29 a) F. F. Pfaff, F. Heims, S. Kundu, S. Mebs, K. Ray, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 3730; b) M.-C. Kafentzi, M. Orío, M. Réglie, S. Yao, U. Kuhlmann, P. Hildebrandt, M. Driess, A. J. Simaan, K. Ray, *Dalton Trans.* 2016, **45**, 15994.

## 9. Referencias

- (1) Bockris, J. O. M. *Energy: The Solar-Hydrogen Alternative*; Hogbin and Poole: Redfern, Australia, **1975**.
- (2) Bard, A. J.; Fox, M. A. *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 141–145.
- (3) Meyer, T. J. *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 163–170.
- (4) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2006**, 103, 15729–15735.
- (5) Gray, H. B. *Fuel. Nat. Chem.* **2009**, 1, 7.
- (6) Cho, A. *Science* **2010**, 329, 786–787
- (7) Wasylenko, D. J.; Palmer, R. D.; Schott, E.; Berlinguette. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2107–2109.
- (8) Zouni, A.; Witt, H.-T.; Kern, J.; Fromme, P.; Krauss, N.; Saenger, W.; Orth, P. *Nature* **2001**, 409, 739–743.
- (9) Kamiya, N.; Shen, J.-R. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2003**, 100, 98–103.
- (10) Ferreira, K. N.; Iverson, T. M.; Maghlaoui, K.; Barber, J.; Iwata, S. *Science* **2004**, 303, 1831–1838.
- (11) Umena, Y.; Kawakami, K.; Shen, J.-R.; Kamiya, *Nature* **2011**, 473, 55–60.
- (12) Ciamician, G. *Science* **1912**, 36, 385.
- (13) Nocera, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 767.
- (14) Hurst, J. K. *Science* **2010**, 328, 315.
- (15) Meyer, T. J. *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 163
- (16) Ferreira, K. N.; Iverson, T. M.; Maghlaoui, K.; Barber, J.; Iwata, S. *Science* **2004**, 303, 1831.
- (17) Loll, B.; Kern, J.; Saenger, W.; Zouni, A.; Biesiadka, J. *Nature* **2005**, 438, 1040.

(18) Yano, J.; Kern, J.; Irrgang, K.-D.; Latimer, M. J.; Bergmann, U.; Glatzel, P.; Pushkar, Y.; *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, 102, 12047.

(19) Yano, J.; Kern, J.; Sauer, K.; Latimer, M. J.; Pushkar, Y.; Biesiadka, J.; Loll, B.; Saenger, W.; Messinger, J.; Zouni, A.; Yachandra, V. K. *Science* **2006**, 314, 821.

(20) Umena, Y.; Kawakami, K.; Shen, J.-R.; Kamiya, N. *Nature* **2011**, 473, 55.

(21) Kern, J.; Alonso-Mori, R.; Tran, R.; Hattne, J.; Gildea, R. J.; Echols, N.; Glöckner, C.; Hellmich, J.; Laksmono, H.; Sierra, R. G.; Lassalle-Kaiser, B.; Koroidov, S.; J. *Science* **2013**, 340, 491.

(22) Cox, N.; Messinger, J. *Biochim. Biophys. Acta* **2013**, 1827, 1020.

(23) Glatzel, P.; Schroeder, H.; Pushkar, Y.; Boron, T., III; Mukherjee, S.; Christou, G.; Pecoraro, V. L.; Messinger, J.; Yachandra, V. K.; Bergmann, U.; Yano, J. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 5642-5646.

(24) Rapatskiy, L.; Cox, N.; Savitsky, A.; Ames, W. M.; Sander, J.; Nowaczyk, M. M.; Rögner, M.; Boussac, A.; Neese, F.; Messinger, J.; Lubitz, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16619.

(25) Kulik, L. V.; Epel, B.; Lubitz, W.; Messinger, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13421.

(26) Inoue, H.; Shimada, T.; Kou, Y.; Nabetani, Y.; Masui, D.; Takagi, S.; Tachibana, H. *ChemSusChem* **2011**, 4, 173.

(27) Hamann, C. H.; Hamnett, A.; Vielstich, W. *Electrochemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, **2007**.

(28) (a) Weinberg, D. R.; Gagliardi, C. J.; Hull, J. F.; Fecenko Murphy, C.; Kent, C. A.; Westlake, B. C.; Paul, A.; Ess, D. H.; Granville McCafferty, D.; Meyer, T. *J. Chem. Rev.* **2012**, 112, 4016. (b) Gagliardi, C. J.; Vannucci, A. K.; Concepcion, J. J.; Chen, Z.; Meyer, T. *J.*

*Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7704. (c) Wenger, O. S. *Chem.Eur. J.* **2011**, 17, 11692. (d) Meyer, T. J.; Huynh, M. H. V.; Holden Thorp, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007, 46, 5284. (e) Huynh, M. H. V.; Meyer, T. J. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5004.

(29) Parent, A. R.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2247.

(30) Nair, V.; Deepthi, A. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1862.

(31) Wadsworth, E.; Duke, F. R.; Goetz, C. A. *Anal. Chem.* **1957**, 29, 1824.

(32) Robert, A.; Meunier, B. *New J. Chem.* **1988**, 12, 885.

(33) Limburg, J.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 297, 301.

(34) Hetterscheid, D. G. H.; Reek, J. N. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 742.

(35) Weavers, L. K.; Hua, I.; Hoffmann, M. R. *Water Environ. Res.* **1997**, 69, 1112.

(36) Ghosh, P. K.; Brunschwig, B. S.; Chou, M.; Creutz, C.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4772.

(37) Bolletta, F.; Juris, A.; Maestri, M.; Sandrini, D. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 44, L175.

(38) Swierk, J. R.; Mallouk, T. E. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2357.

(39) Joya, K. S.; Vallés-Pardo, J. L.; Joya, Y. F.; Eisenmayer, T.; Thomas, B.; Buda, F.; de Groot, H. J. M. *ChemPlusChem* **2013**, 78, 35.

(40) An, K.; Somorjai, G. A. *ChemCatChem* **2012**, 4, 1512.

(41) Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 7852.

- (42) Hamlin, J. E.; Hirai, K.; Millan, A.; Maitlis, P. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1980**, 7, 543.
- (43) Lewis, L. N. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2693.
- (44) Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A* **1999**, 145, 1.
- (45) Privalov, T.; Åkermark, B.; Sun, L. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 8313.
- (46) Mukhopadhyay, S.; Mandal, S. K.; Bhaduri, S.; Armstrong, W. H. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3981.
- (47) Sun, L.; Hammarström, L.; Norrby, T.; Berglund, H.; Davydov, R.; Andersson, M.; Börje, A.; Korall, P.; Philouze, C. *Chem. Comm.* **1997** 607-608.
- (48) Naruta, Y.; Sasayama, M.; Sasaki, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1839.
- (49) Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. *Science* **1999**, 283, 1524.
- (50) Limburg, J.; Vrettos, J. S.; Chen, H. Y.; de Paula, J. C.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 423.
- (51) Cady, C. W.; Shinopoulos, K. E.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3985
- (52) Kurz, P.; Berggren, G.; Anderlund, M. F.; Styring, S. *Dalton Trans.* **2007**, 4258.
- (53) Dogutan, D. K.; McGuire, R., Jr.; Nocera, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9178
- (54) Wasylenko, D. J.; Palmer, R. D.; Schott, E.; Berlinguette, C. P. *Chem. Comm.* **2012**, 48, 2107.
- (55) Vinayak, R.; Harinath, A.; Gomez-Garcia, C. J.; Panda, T. K.; Benmansour, S.; Nayek, H. *P. Struct Magn Prop Chem Select.* **2016**, 1(20), 6532–6539.

- (56) Zhang, L. H.; Yu, F.; Shi, Y.; Li, F.; Li, H. *Chem Commun.* **2019**, 55(43), 6122–6125.
- (57) Mishra, W.; Wernsdorfer, K. A.; Abboud, G.; Christou, *Chem. Commun.* **2005**, 54-56.  
57a) Schmidt. *Sust. Energ. Fuels.* **2020**, 4, 4464-4468.
- (58) Dismukes, G.C.; Brimblecombe, F.; Felton, G.A.; Pryadun, R. S.; Sheats J.E.; Spiccia, L.; Swiegers, G.F. *Acc Chem Res.* **2009** 1935-43
- (59) Kanady J. S.; Tsui E. Y.; Day M. W.; Agapie T. *Chem. Commun.* **2011** (33).
- (60) Dimitrou, K.; Brown, A. D.; Folting, K. and Christou G. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1834-1841.
- (61) Nguyen, A. I.; Allsburg, V, Terban, M. W.; Bajdich, M.; Oktawiec, J.; Amtawong, J. *PNAS* **2019** 116(24): 11630–11639.
- (62) Nguyen, A. I.; Suess, D. L. M.; Darago, L. E.; Oyala, P. H.; Levine, D. S.; Ziegler, M. S.; Britt, R. D. and Tilley, T. D. *J. Am Chem. Soc.* **2017** 139 (15), 5579-5587.
- (63) Chakrabarty, R.; Bora, S. J.; Das, B. K. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 22, 9450-9462.
- (64) Xiong-Feng, M.; Zhenxing, W.; Xue-Li, C.; Kurmoo, M. and Ming-Hua, Z. *Inorg. Chem.* **2017** 56 (24), 15178-15186.
- (65) Song, X.; Xu, Y. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 2039-2044.
- (66) Jinmiao, W.; Xiangmin, M.; Wangjing, X.; Zhang, X. *JBIC.* **2021**, 26, 205–216.
- (67) Lutterman, A. D.; Surendranath, Y. and Nocera, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3838–3839.
- (68) Appel, A. M. and Helm, M. L. *Catal.* **2014**, 4, 630–633.
- (69) (a) Lu-Hua, Z.; Fengshou, Y.; Yumeng, S.; Fei, L. and Henan, L. *Chem. Comm.*, **2019**, **55**, 6122-6125. (b) Walden, A. G. and Miller, A. J. M. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 2405- 2410. (c) Rountree, E. S.; McCarthy, B. D.; Eisenhart, T. T. and Dempsey, J. L. *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 9983-10002.



**(70)** Lowry, H. T. and Schueller, R. K. "Mechanism and Theory in Organic Chemistry" Third Edition, **1987** New York.

**(71)** Mao, Z. and Campbell, C. T. *ACS Catal.* **2020**, 10, 7, 4181–4192