

**ESTUDI COMPUTACIONAL DEL MECANISME D'OXIDACIÓ D'AIGUA
PER L'OBTENCIÓ D'HIDROGEN MOLECULAR A PARTIR DE
CATALITZADORS D'IRIDI**

Marina Díaz Ruiz

Treball de Fi de Grau

Grau de Química

Dirigit per la Dra. Maria Besora Bonet



Universitat Rovira i Virgili

Facultat de Química

Departament de Química Física i Inorgànica

Juny 2020

Agraïments

En primer lloc, vull agrair a la meva tutora, Dra. Maria Besora Bonet, tot l'esforç, dedicació i constància durant aquests mesos.

També vull agrair a la Prof. Monserrat Diéguez, al Dr. Òscar Pàmies, al Prof. Josep Maria Poblet i, especialment, a la Dra. Jèssica Margalef per la confiança dipositada i tota l'ajuda.

Als meus companys durant aquests quatre anys, els bocadillets, per fer el camí més entretingut.

A elles quatre, per ser-hi sempre.

A la meva família, pel seu recolzament incondicional.

I per últim, a l'Albert, per fer que tot sigui més fàcil.

Abstract

En els darreres anys s'ha donat molta importància a la formació d' H_2 per utilitzar-lo com a font d'energia renovable i sostenible. Diversos complexos d'iridi mostren una bona activitat catalítica i, experimentalment, s'ha demostrat que formen hidrogen mitjançant l'oxidació d'aigua en presència d'un agent oxidant. Aquest estudi computacional se centra en buscar el mecanisme complet d'oxidació d'aigua mitjançant un catalitzador d'iridi monomèric sintetitzant recentment. La reacció es dona a pH neutre, amb aigua com a solvent i periodat de sodi com agent oxidant. Els resultats obtinguts permeten postular que el catalitzador monomèric estudiat no assoleix alts estats d'oxidació i, que l'espècie inicial caracteritzada experimentalment no es correspon amb la inicial del mecanisme proposat. Els resultats permeten explicar els TOF trobats experimentalment, tot i que les barreres computacionals trobades són relativament altes, l'alta concentració d'un dels reactius (aigua) facilita la reacció.

In recent years, the formation of H_2 as a renewable and sustainable energy source has become very important. Several iridium complexes show good catalytic activity and experimentally have been observed to can produce hydrogen through water oxidation process in the presence of a sacrificial oxidant. This computational study is focused on the investigation of the whole mechanism of water oxidation through a monomeric iridium catalyst which has been recently synthesized. The reaction takes place at neutral pH, with water as solvent and sodium periodate as oxidant. The achieved results show that the studied monomeric catalyst cannot reach high oxidation states and the active experimental specie does not match with the initial specie of this computational study. The results can explain the TOF experimentally found although the computational energetic barriers are relatively high; the high concentration of one of the reactants (water) facilitates the reaction.

ÍNDIX

1. OBJECTIUS.....	1
2. INTRODUCCIÓ	2
2.1. Oxidació d'aigua.....	2
2.2. Iridi com a catalitzador	3
2.3. Metalls catalitzadors de l'oxidació d'aigua	3
2.3.1. Iridi com a WOC	4
2.3.2. Periodat de sodi	7
3. ESTUDI COMPUTACIONAL	8
3.1. Sistema d'estudi	8
3.2. Detalls computacionals	11
4. RESULTATS I DISCUSSIÓ	13
4.1. Mecanisme proposat	13
4.2. Primers passos de la reacció	14
4.3. Formació de l'enllaç O-O	18
4.3.1. Estats de transició singlet i triplet i MECP.....	18
4.3.2. Estats de transició amb una aigua addicional	21
4.3.3. Estudi d'altres isòmers	23
4.3.4. Estats de transició més simètrics	25
4.3.5. Discussió dels estats de transició trobats.....	26
4.4. Passos electroquímics per a la formació d'O ₂	27
4.5. Tancament del cicle catalític.....	28
4.6. Mecanisme postulat d'acord amb els resultats d'aquest estudi	29
5. CONCLUSIONS.....	31
6. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES.....	33

1. OBJECTIUS

Un dels reptes presents de la societat actual és la necessitat de solucionar el problema energètic. Es necessita aconseguir energia d'una manera més sostenible i neta. Un dels camins que semblen més prometedors per aconseguir-ho, és l'oxidació d'aigua per formar hidrogen. Aquests procés és possible actualment però, és massa car i poc eficient, l'energia que es gasta per formar H_2 és superior a la que es produeix. D'aquí sorgeix la gran necessitat de sintetitzar catalitzadors més eficients. Mitjançant estudis computacionals es poden investigar mecanismes de reacció que permeten entendre i aprendre de les reaccions químiques investigades.

L'objectiu principal d'aquest treball és fer un estudi computacional del mecanisme d'oxidació de l'aigua per l'obtenció d'hidrogen molecular mitjançant catalitzadors d'iridi. Concretament per als catalitzadors d'iridi amb lligands bidentats neutres carbè-tiazol, que s'ha vist experimentalment que donen resultats prometedors.

2. INTRODUCCIÓ

2.1. Oxidació d'aigua

L'hidrogen molecular, H_2 , és una font d'energia que, igual que l'energia solar, estarà disponible durant un llarg període de temps. Algunes de les característiques de l'hidrogen són:¹

- Produeix una energia neta, sense produir contaminació. El combustible és respectuós amb el medi ambient.
- És l'element més abundant l'univers.
- Produeix el combustible menys pesant.
- Es pot emmagatzemar fàcilment.
- Es pot produir a partir d'aigua.
- Té un gran ventall d'aplicacions: produir electricitat, combustible de vehicles elèctrics, per cuinar menjar, etc.

Per aquestes raons, l'hidrogen és un combustible de gran interès però, com s'obté l'hidrogen?

- A partir de combustibles fòssils: reformat amb vapor d'aigua. Els gasos principals que s'obtenen són hidrogen i monòxid de carboni.
- A partir de biomassa.
- A partir d'aigua: electròlisis o electroforesis industrials, voltàmetre de Hoffmann.

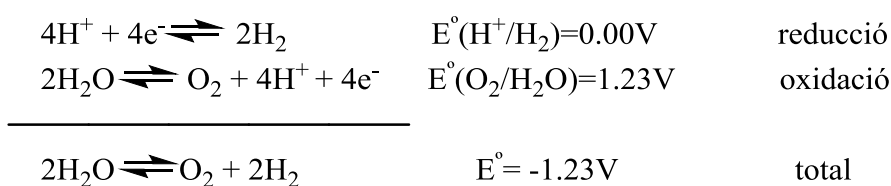


Figura 1. Reacció d'oxidació d'aigua.

Segons l'equació 1 on, n és el nombre d'electrons intercanviats, F és la constant de Faraday i E^0 és el potencial de la reacció; el procés d'oxidació d'aigua no és favorable termodinàmicament, per tant, es necessita aplicar energia externa, com per exemple, corrent elèctric.

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \quad (1)$$

Per oxidar l'aigua es necessita molta energia. Per tal de reduir aquest cost, durant les últimes dècades s'han emprat catalitzadors de metalls de transició com: ruteni, iridi, vanadi, manganés, cobalt, ferro o coure.² Aquests catalitzadors reben el nom de WOC, provinent del terme anglès: Water Oxidation Catalysts.

2.2. Iridi com a catalitzador

L'iridi és un element químic amb nombre atòmic 77, situat al grup 9 i al 6è període. Forma part del grup del platí, els elements del grup del platí o platinoides són: ruteni, rodi, pal·ladi, osmi, iridi i platí. Tots ells són metalls de transició nobles i preciosos, tenen propietats químiques i físiques similars i acostumen a trobar-se en els mateixos jaciments minerals. Destaquen per les seves propietats catalítiques i la seva resistència al desgast, a la temperatura i a l'atac químic.³

És el metall de transició que té el rang més ampli d'estats d'oxidació: des de -3 fins a +9, per aquest fet, mostra un ampli rang d'aplicacions: industrial, mèdica i catalítica. És un dels elements d'origen natural menys abundants a l'escorça terrestre, malgrat això, es pot obtenir a partir d'alguns minerals poc comuns.

Aquest element químic, en els darrers anys, ha mostrat un gran ventall d'aplicacions en catàlisi homogènia: hidrogenació, oxidació d'aigua, agent anticancerígen,... Dues de les seves principals aplicacions catalítiques són: com a catalitzador de la formació d'hidrogen i també com a catalitzador de la fotosíntesi artificial.⁴

Alguns complexos d'iridi s'han aplicat amb èxit en química homogènia com a catalitzadors com per exemple: en reaccions de substitució al·lèlica, reaccions de cicloadició 1-3 dipolar per sintetitzar compostos heterocíclics, funcionalització de l'enllaç carboni-hidrogen, hidrogenació per reduir dobles enllaços, formació d'enllaços carboni-carboni,...

2.3. Metalls catalitzadors de l'oxidació d'aigua

Diversos estudis experimentals i/o computacionals es centren en l'activitat catalítica del ruteni com a catalitzador per l'obtenció d'oxigen a partir d'aigua, mostrant el mecanisme que segueix aquest procés. El ruteni és un element químic amb nombre atòmic 44, situat al grup 8 i al 5è període. Igual que l'iridi,

el ruteni forma part dels metalls del grup del platí, per tant, les seves propietats químiques i físiques són similars, per això s'espera trobar semblances en els mecanismes.

El manganès també és un metall amb activitat catalítica i té un paper important en la natura, concretament al fotosistema II (PS II), què utilitza la llum solar per dur a terme l'oxidació d'aigua i així fer la fotosíntesi.⁵ L'estudi d'aquest catalitzador natural ha ajudat a entendre el mecanisme de la reacció amb la finalitat de dissenyar bons catalitzadors artificials. El catalitzador és un tetracúster homonuclear. Es coneix que dos àtoms de Mn poden ser substituïts per Fe degut a la semblança de la química d'ambdós metalls.⁶

El ferro és un metall molt abundant a la Terra, per tant, el seu cost és baix. S'empra el ferro per formar catalitzadors artificials i sostenibles per l'oxidació d'aigua, centrats en la fotosíntesi artificial.⁷ Aquest metall destaca per les seves propietats químiques redox i, a diferència d'altres metalls, pot emprar-se com a WOC usant nitrat d'amoni cèric (CAN) com agent oxidant primari.⁸

2.3.1. Iridi com a WOC

Com s'ha comentat anteriorment, l'iridi és un metall de transició que actua com a catalitzador en la reacció d'oxidació d'aigua. A continuació es mostra un breu resum de la història de l'iridi com a WOC:

El primer estudi basat en l'activitat catalítica de l'iridi com a catalitzador en l'oxidació d'aigua es va dur a terme al 2008 per Bernhard et al.⁹ Van proposar un aquo complex d'iridi (III) amb lligands ciclometalats que, en presència d'un agent oxidant, permetia l'obtenció d'O₂.

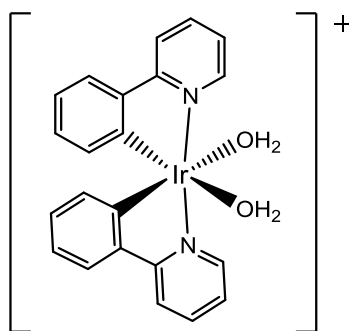


Figura 2. Aquo complex d'iridi: [Ir(ppy)₂(H₂O)₂]⁺. (Bernhard, 2008)

Poc temps després, al 2009, el grup de Brudvig i Crabtree van incorporar el pentametilciclopentadienil (Cp*) com a lligand. Es va veure que la presència d'aquest lligand millorava l'activitat catalítica dels compostos d'iridi. Els complexos s'anomenen 'half-sandwich' per la presència d'un Cp*.¹⁰

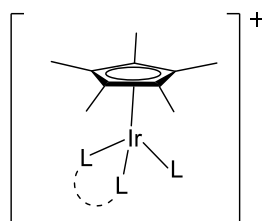


Figura 3. Catalitzadors d'iridi amb un Cp*. (Brudvig i Crabtree, 2009)

Seguidament, Macchioni et al,¹¹ van confirmar que la reacció tenia una dependència de primer ordre respecte al catalitzador, els resultats concorden amb els que van extreure el mateix any el grup de Brudvig i Crabtree.¹² Ambdós estudis tractaven complexos del tipus [(Cp*)Ir(L₂)] o [(Cp*)Ir(LX)].

Amb els anys s'han anat descobrint nous catalitzadors d'iridi, cada cop més actius per dur a terme l'oxidació d'aigua. Però, com es pot saber quin catalitzador és millor?

Per conèixer quina és l'activitat d'un catalitzador, es mesura el nombre de cicles catalítics que completa per unitat de temps. Aquesta mesura s'anomena TOF: Turnover Frequency. Un mateix catalitzador tindrà diferent valor de TOF depenent de les condicions de reacció: agent oxidant, temperatura,... Si es comparen catalitzadors, un TOF major significa que el catalitzador és més eficaç.

Per fer els estudis de l'activitat catalítica dels complexos d'iridi, es mesura la quantitat d'oxigen molecular que s'allibera durant la reacció. Aquesta mesura es pot fer mitjançant diverses tècniques, per exemple, cromatografia de gasos.

El principal canvi que es duu a terme per dissenyar nous catalitzadors és la modificació dels seus lligands. Com s'ha esmentat, els complexos d'Ir amb un lligand Cp* mostren una bona activitat ja que aquest lligand estabilitza els complexos amb estats d'oxidació alts. La seva incorporació, suposa una gran millora en aquests catalitzadors. Tot i això, s'ha observat que no són estables

experimentalment i que es degraden a altres espècies que són les que mostren l'activitat catalítica. Per tal de conèixer quina és aquesta espècie activa s'han realitzat estudis experimentals que han estudiat com és la seva degradació. Els productes de degradació dels complexos IrCp^*L_2 s'han estudiat mitjançant RMN i són: àcid acètic, àcid fòrmic i àcid glicòlic.¹³

Per alguns catalitzadors amb determinats lligands s'ha pogut observar que els productes de la degradació són òxids d'iridi en forma de nanopartícules. Aquest fet comporta un canvi, ja que s'estaria treballant en catàlisi heterogènia en comptes d'homogènia, fent que la major contribució a l'oxidació d'aigua fos per part de les nanopartícules d'òxids d'iridi.¹⁴ En canvi, per molts altres lligands aquestes nanopartícules no s'observen i es creu que el sistema evoluciona a través de processos catalítics en dissolució.

Per assegurar que el sistema és homogeni, es necessita que el catalitzador sigui l'espècie catalítica activa durant tota la reacció. Per fer-ho, s'ha de minimitzar la degradació del catalitzador. Això es possible utilitzant un agent oxidant suau, com NaIO_4 en comptes de CAN, i també amb l'addició de lligands quelats.¹⁵ Generalment s'acostumen a realitzar els estudis experimentals en dues condicions diferents: a pH neutre i usant NaIO_4 o pH molt àcid i usant CAN.¹⁶

Diversos estudis conclouen que l'opció més recomanable és utilitzar NaIO_4 com agent oxidant.¹⁵ De totes maneres, l'ús de periodat de sodi també té algun inconvenient com que si es degrada produeix O_2 ,¹⁷ que pot confondre's amb l'oxigen format per l'oxidació de l'aigua.

Experimentalment s'ha observat que els lligands i grups que poden formar enllaços d'hidrogen milloren l'activitat catalítica, els més utilitzats són els lligands amb grups hidroxil com per exemple la dihidroxibipiridina (dhbp).^{15,18} Aquesta millora s'atribueix a la fàcil protonació/desprotonació dels grups hidroxil que permet alterar les propietats redox i contribuir en la transferència d'electró acoblada a protó (PCET) segons el pH al qual es treballa. S'ha proposat que els lligands d'aquest tipus poden tenir dues funcions diferents:¹⁸

- Interaccionar amb el substrat i facilitar l'intercanvi de protons.

- Canviar la densitat electrònica del metall segons si el lligand està protonat o desprotonat, en funció del pH, obtenint així les formes activa i inactiva del catalitzador.

Un cop es té el catalitzador i s'ha testat per a dur a terme l'oxidació d'aigua, és important investigar el seu mecanisme de reacció, per dos motius principals. El primer és augmentar el coneixement químic i el segon és que només coneixent el mecanisme de reacció, es pot fer un disseny racional de nous i millors catalitzadors. Estudis mecanístics experimentals poden aportar informació rellevant sobre el mecanisme, com l'ordre de reacció o l'efecte d'algun dels reactius en la cinètica i, en el millor dels casos, poden detectar un o uns pocs intermedis de reacció però, és necessari fer un estudi computacional per poder postular un mecanisme detallat amb tots els passos del cicle catalític.

2.3.2. Periodat de sodi

El periodat s'utilitza com agent oxidant de la reacció d'oxidació d'aigua. En dissolució es troba en equilibri amb la seva forma dihidratada: l'àcid ortoperiòdic.¹⁹

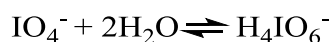


Figura 4. Equilibri del periodat en dissolució.

La reaccions de reducció del periodat són:²⁰

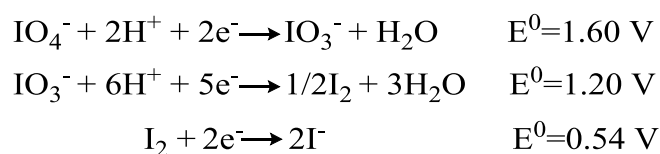


Figura 5. Reaccions de reducció del periodat.

El potencial estàndard de reducció del iodat (1.20 V) és més baix que el del periodat (1.60 V), això indica que el periodat és millor oxidant que el iodat. Tot i això, segons quina sigui l'espècie a oxidar, la reacció es podrà dur a terme.

Un dels inconvenients que té utilitzar periodat de sodi és que pot degradar-se donant lloc a la formació d'oxigen.¹⁷ Aquest oxigen dificulta la determinació de l'oxigen que s'ha format a partir de l'oxidació d'aigua.

3. ESTUDI COMPUTACIONAL

3.1. Sistema d'estudi

Aquest estudi és una col·laboració amb la Prof. Montserrat Diéguez, el Dr. Òscar Pàmies i la Dra. Jèssica Margalef que formen el grup de recerca “innCAT-Innovation in catalysis” del departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili. En aquest treball s'estudia el següent complex d'iridi, que han sintetitzat experimentalment (Figura 6).

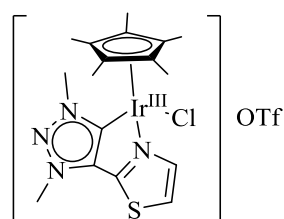


Figura 6. Catalitzador d'Ir^{III} que s'estudiarà.

Els catalitzadors d'iridi que contenen lligands fàcilment oxidables presenten solucions blaves per la formació de nanopartícules (IrO_x) en solució degut a les condicions oxidants de reacció. En canvi, quan els precursors Cp*Ir^{III} tenen lligands quelats resistents a l'oxidació, aquestes solucions són homogènies.¹⁴

En aquest cas, el catalitzador que s'estudia té un lligand quelat constituït per dos cicles de cinc membres, un d'ells és un triazol disubstituit i l'altre és un tiazol.

En relació al lligand Cp*, s'observa una pèrdua ràpida i irreversible d'aquest lligand en les condicions oxidants de reacció. Seguint aquestes observacions experimentals de Crabtree,²¹ s'estudia el sistema considerant que el Cp* es descompon obtenint dos acetats, com es mostra a la Figura 7, el sistema d'estudi s'anomenarà al llarg del treball com Ir^{IV}-OH₂.

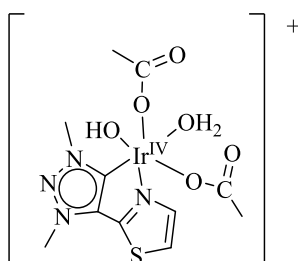


Figura 7. Sistema d'estudi proposat experimentalment, Ir^{IV}-OH₂.

Experimentalment s'ha proposat que, en alguns casos, aquest tipus de complexos catalítics en poden formar dímers,^{22,21} els quals podrien ser, o no, l'espècie catalítica activa de la reacció. Degut a la curta durada d'un Treball de Fi de Grau, no es poden investigar el mecanisme del monòmer d'iridi i el mecanisme del dímer. Així que aquest treball està centrat en el mecanisme del monòmer i en un futur, si és el cas, s'estudiarà el mecanisme dimèric.

La reacció experimental es duu a terme a pH neutre, amb aigua com a solvent i periodat de sodi com agent oxidant. Computacionalment, s'han tingut en compte aquestes condicions dins les limitacions dels mètodes computacionals usats.

Per tractar les reaccions electroquímiques del cicle catalític, no es modelarà el periodat de sodi com a reactiu, és a dir, no s'introdueix al càlcul. Al seu lloc s'empra una font genèrica d'electrons mitjançant l'ús de potencials electroquímics.

S'han de considerar diversos factors alhora de fer un estudi computacional, a continuació es mostren els principals punts a tractar:

- **Multiplicitat dels complexos d'iridi**

L'iridi és un element amb configuració electrònica $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^7 6s^2$, és a dir, amb la capa d semiplena, de manera que en cada estat d'oxidació es poden trobar diferents multiplicitats possibles. Aquest factor s'ha d'estudiar i cada complex s'ha d'optimitzar amb les possibles multiplicitats per saber quina és la de menor energia.

A la Taula 1 es mostren els estats d'oxidació pels que passa l'iridi durant el cicle catalític i les multiplicitats més comuns de cadascun d'ells.

Taula 1. Multiplicitats dels diferents estats d'oxidació de l'Ir.

Estat d'oxidació (Ir)	Multiplicitats més comuns
3	1, 3
4	2
5	1, 3
6	2, 4

- Formació de l'enllaç O-O

La reacció d'oxidació de l'aigua té passos regits per processos electroquímics però, té un pas purament químic que acostuma a tenir un gran cost: la formació de l'enllaç O-O.

L'etapa determinant de la cinètica de la reacció és la que té un estat de transició de major energia. En el cas de l'oxidació de l'aigua mitjançant complexos d'iridi, ruteni, manganés,... és la formació de l'enllaç oxigen-oxigen (atac nucleòfil de l'aigua).¹⁶ A la Figura 8 es mostra, marcat de color vermell, l'estat de transició de formació de l'enllaç O-O.

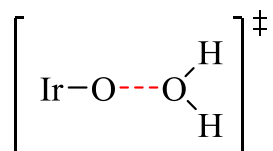


Figura 8. Estat de transició que representa la formació de l'enllaç O-O.

Abans d'arribar a aquest punt, el catalitzador segueix una sèrie de reaccions electroquímiques de transferències d'electrons acoblades a protons però, en quin estat d'oxidació s'acaben aquestes reaccions i es forma l'enllaç O-O?

Els estats d'oxidació més favorables de l'iridi per la formació d'aquest enllaç són alts: +5, +6 o +7, sent aquest últim el menys favorable.²³

3.2. Detalls computacionals

Totes les molècules han estat optimitzades amb Gaussian16²⁴, utilitzant DFT (Density Functional Theory) amb el funcional B3LYP-D3 què és l'àmpliament usat funcional híbrid B3LYP^{25,26} amb la dispersió empírica de Grimme (GD3).²⁷ S'ha usat la base 6-31G(d)²⁸ per tots els àtoms menys per l'iridi. En aquest cas s'ha utilitzat la base SDD²⁹ amb el seu corresponent ECP (Effective Core Potential).

S'ha inclòs el solvent de forma implícita mitjançant el mètode SMD³⁰ (Solvent Method based on Density) què és un model continu de dissolvent.

Totes les energies presentades són energies lliures en dissolució a no ser que s'indiqui d'una altra manera. En els passos governats per l'electroquímica, les unitats són V/eV i en els passos no electroquímics també es donen les energies en kcal/mol.

- Reaccions electroquímiques

Per tractar totes les reaccions electroquímiques s'empra el valor de -11.80 eV com l'energia lliure del protó.³¹ Com a potencial de referència de l'electró s'utilitza -4.24 V.³²

Els càlculs es fan a pH=0 però la reacció experimental es duu a terme a pH neutre, per tant, s'empra l'equació de Nernst a 298 K per fer la correcció en les reaccions que involucren una transferència de protó:

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \times pH = E^0 - 0.059 \times 7 = E^0 - 0.41 \text{ eV}$$

- Localització de mínims i estats de transició

Les espècies s'optimitzen amb les diferents multiplicitats possibles i s'escull en cada cas la més estable. Per poder dibuixar les estructures corresponents i per saber l'estat d'oxidació de l'iridi en cada espècie d'una manera aproximada, es mira el spin sobre cada àtom i les càrregues APT.

La cerca d'estats de transició pot ser complexa i, en alguns casos, es poden trobar estats de transició que no corresponen a la reacció que s'està estudiant. Per assegurar que l'estat de transició és el correcte ha de complir aquestes característiques:

- a. Tenir una freqüència negativa (imaginària).
- b. El mode normal de vibració de la freqüència imaginària ha de correspondre al vector de transició que involucra els àtoms desitjats.

Un cop trobat l'estat de transició, s'empra la coordenada de reacció intrínseca (IRC). L'IRC és una aproximació que s'utilitza en química quàntica per predir el mecanisme de reaccions químiques, donant una connexió entre l'estat de transició amb els mínims locals (reactius i productes).³³ La recerca del camí de reacció està automatitzada i es pot trobar fàcilment.

- **Localització de MECPs**

El MECp és el punt de menor energia en el que es creuen dues superfícies d'energia potencial amb diferents estats electrònics. Per trobar-lo, es pot fer servir un script del Prof. J. N. Harvey per localitzar aquestes espècies.³⁴ En aquest estudi es busca el MECp a través del programa easyMECP.³⁵

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.1. Mecanisme proposat

Abans de començar a buscar el mecanisme, s'han realitzat cerques bibliogràfiques per estudiar els mecanismes de reacció proposats per altres grups d'investigació en sistemes semblants. Basant-se en aquests estudis previs realitzats per altres grups, el mecanisme de reacció podria ser semblant al presentat a la Figura 9.^{16, 31, 36} Al cicle hi ha dues molècules d'aigua implicades, és a dir, dos àtoms d'O²⁻ que s'oxidaran cedint els seus 4 electrons. Per tant, s'espera que el cicle involucri 4 transferències d'electrons acoblades a protons (PCET).

Aquest procés de transferència d'electró acoblada a protó té un paper important en processos biològics i en reaccions electroquímiques. En general, involucra la transferència d'un àtom d'hidrogen, el qual transfereix el seu protó i el seu electró simultàniament.³⁷

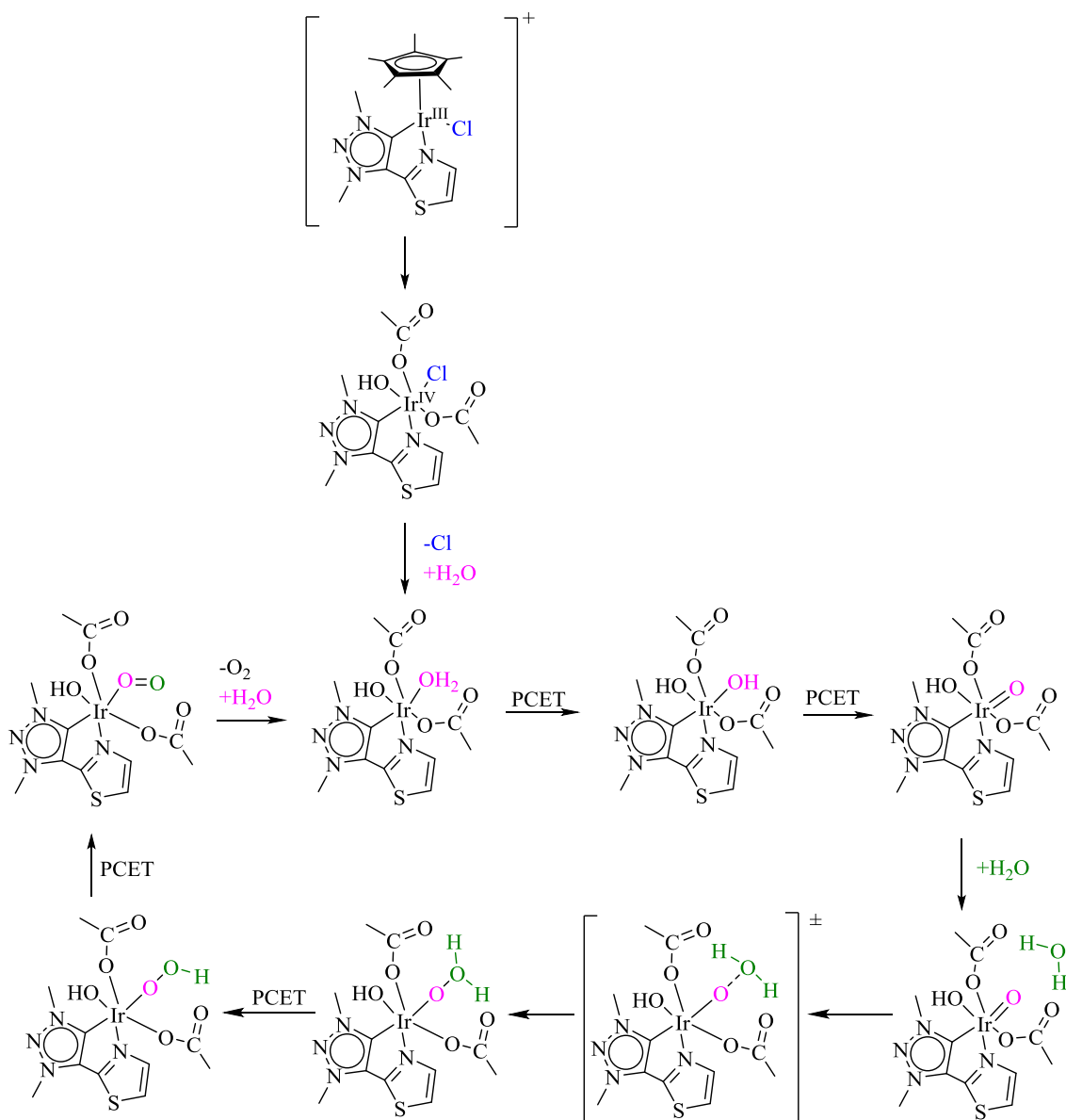


Figura 9. Mecanisme postulat basat en estudis previs.

Primer de tot es degrada el Cp* i l'Ir^{III} s'oxida a Ir^{IV}. Posteriorment, es descoordina l'anió clorur i s'uneix l'aigua. D'acord amb aquests estudis previs s'apunta a que aquest Ir^{IV}-OH₂ és l'espècie de partida i hauria de realitzar dues PCET per arribar a un Ir^{VI}=O que s'espera que sigui una espècie electròfila capaç de formar amb facilitat el nou enllaç O-O. Un cop format aquest enllaç, dues PCET servirien per formar oxigen molecular i recuperar l'Ir^{IV}-OH₂.

4.2. Primers passos de la reacció

Com s'ha esmentat anteriorment (veure apartat 3.1), s'estudiarà el mecanisme des de l'espècie de Ir^{IV}, Ir^{IV}-OH₂, proposada experimentalment. A diferència

dels treballs teòrics anteriors, en aquest cas s'inicia l'estudi a partir de l'espècie activa plantejada per Crabtree²¹ i es pretén estudiar tot el mecanisme.

Per començar, s'estudia l'espècie $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-OH}_2$. L' $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-OH}_2$ és un doblet, presenta una distància Ir-O de 2.17 Å. Tal com es pot observar a la Figura 10, pot desprotonar-se per formar $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-OH}\cdots\text{HAc}$ o oxidar-se a $\text{Ir}^{\text{V}}\text{-OH}\cdots\text{HAc}$, en aquest últim cas cal notar que l'oxidació va acompanyada d'una transferència de protó de l'aigua a l'acetat.

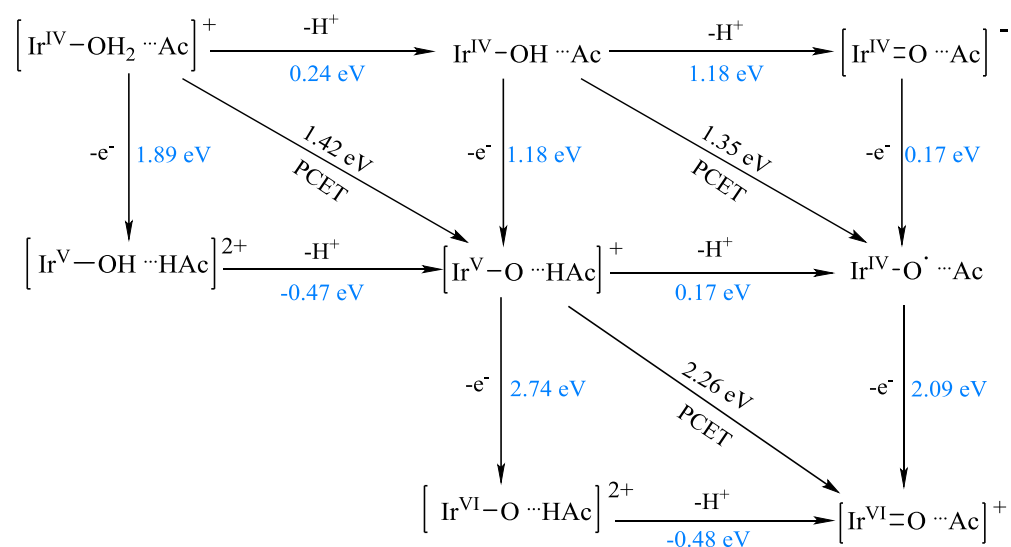


Figura 10. Esquema a pH=0 de les primeres etapes electroquímiques de la reacció.

Les espècies que tenen protons, poden tenir diferents isòmers segons la disposició d'aquests. Per l'espècie inicial Ir-OH_2 es pot tenir: $\text{Ir-OH}_2\cdots\text{Ac}$, $\text{Ir-OH}\cdots\text{HAc}$ i $\text{Ir-O}\cdots\text{HAc}\cdots\text{HAc}$. D'aquestes tres espècies, una és més estable que les altres. En aquests casos, al ser transferències de protó sense canvis importants en la geometria, s'espera que els estats de transició entre una espècie i l'altra siguin baixos i, per tant, que en solució es trobi majoritàriament l'espècie més estable. Pel cas de l' Ir^{IV} l'espècie més estable és $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-OH}_2\cdots\text{Ac}$ doblet, en canvi, per l' Ir^{V} és $\text{Ir}^{\text{V}}\text{-OH}\cdots\text{HAc}$ singlet.

Es comença l'estudi mecanístic per la primera part electroquímica de la reacció. En mecanismes semblants d'oxidació catalítica d'aigua es proposen dues PCET i després la formació química de l'enllaç O-O.

Com ha s'ha dit més amunt, es pot tenir una transferència d'un protó i d'un electró per separat o de forma simultània (PCET). Quan es dona una

transferència de protó de l'Ir^{IV}-OH₂ cap al medi, es poden tenir dos isòmers diferents segons on es trobi el protó que queda: Ir-OH···Ac i Ir-O···HAc. Les dues estructures es poden localitzar i una és més estable que l'altra, com s'ha esmentat, en solució s'espera trobar l'espècie menys energètica. Pel cas de l'iridi +4, l'espècie més estable és Ir^{IV}-OH···Ac doblet, en canvi, per als estats d'oxidació +5 i +6, l'espècie més estable és la que té l'acetat protonat: Ir-O···HAc, amb les multiplicitats triplet i doblet, respectivament.

Al donar-se una segona transferència de protó, ja no queden protons sobre l'oxigen, de manera que només hi ha una geometria possible.

A la Figura 10 es presenten les desprotonacions, les oxidacions i les PCETs a partir de l'espècie Ir^{IV}-OH₂. Les desprotonacions van d'esquerra a dreta, les oxidacions de dalt a baix, mentre que les PCETs, què són l'addició d'ambdós processos, es presenten en les línies transversals.

Per elaborar aquest esquema, s'han optimitzat totes les molècules amb les diferents formes possibles de posar els protons de l'aigua i s'ha escollit en cada cas la geometria i multiplicitat més estable. Les estructures i els estats d'oxidació de les espècies es posen segons els valors de spin i segons les càrregues APT dels seus àtoms.

Mirant la Figura 10 es pot veure que per oxidar l'Ir^{IV}-OH₂ es necessiten 1.82 V i que la desprotonació de l'espècie oxidada Ir^V-OH···HAc és exotèrmica (-0.47 eV), de manera que la primera PCET té un cost de 1.42 V. És un procés que podria tenir lloc en medi àcid. Un cop format Ir^V-O···HAc l'oxidació té un potencial massa elevat (2.74 V) i la PCET corresponent també (2.26 V), la reacció es quedaria en Ir^V-O···HAc, ja que com s'ha dit a la introducció, el potencial del periodat és de 1.60 V. Si la reacció electroquímica té un potencial superior al del periodat, aquesta no es pot dur a terme.

Les espècies Ir-O es representaran com: Ir=O···Ac o Ir-O···Ac segons quina sigui la representació més adequada en cada cas. Les multiplicitats més estables són: Ir^{IV}=O doblet, Ir^{IV}-O· triplet i Ir^{VI}=O doblet.

Tenint en compte que experimentalment no es treballa a pH=0 si no a pH=7, es poden traslladar aquestes energies a pH neutre seguint l'equació de Nernst (veure secció 3.2).

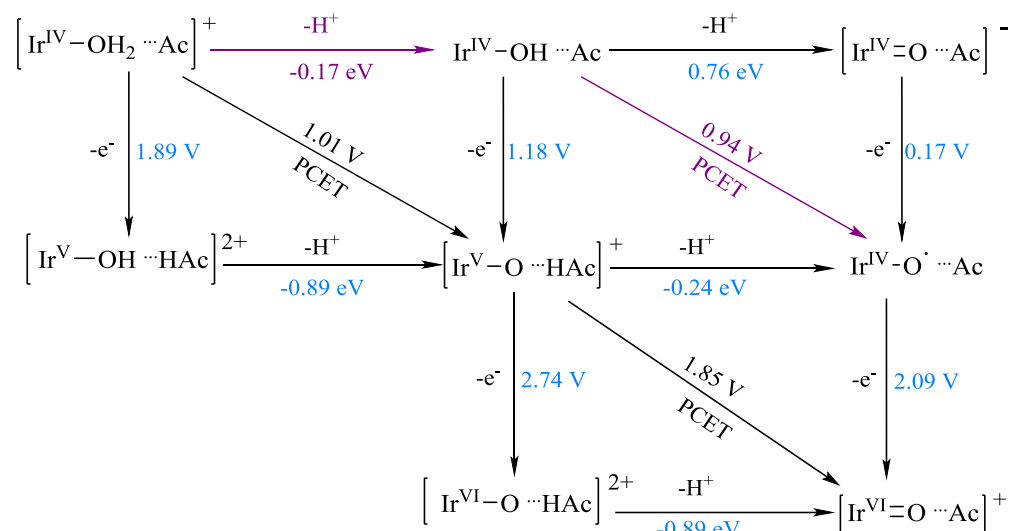


Figura 11. Esquema a pH=7 de les primeres etapes electroquímiques de la reacció.

El primer que es pot observar mirant les dades de la Figura 11, és que l'espècie de partida $\text{Ir}^{\text{IV}}-\text{OH}_2 \cdots \text{Ac}$ no existeix com a tal en aquest pH i es desprotona espontàniament formant $\text{Ir}^{\text{IV}}-\text{OH} \cdots \text{Ac}$. S'ha calculat el pKa de l'espècie inicial $\text{Ir}^{\text{IV}}-\text{OH}_2$ i és 4.1. En aquestes condicions, a partir del $\text{Ir}^{\text{IV}}-\text{OH}$, la segona desprotonació no és espontània i l'oxidació té un cost més elevat que la PCET. Així que s'espera que es doni la PCET, formant l'espècie $\text{Ir}^{\text{IV}}-\text{O} \cdots \text{Ac}$ amb un potencial baix de tant sols 0.94 V. Aquesta espècie es representa com $\text{Ir}^{\text{IV}}-\text{O} \cdots$ enlloc de $\text{Ir}^{\text{V}}=\text{O}$ perquè l'oxigen té un electró desaparellat. El camí que segueix la reacció es troba marcat de color lila de la Figura 11.

L'oxidació de $\text{Ir}^{\text{IV}}-\text{O} \cdots$ a $\text{Ir}^{\text{VI}}=\text{O}$ requereix potencials elevats, 2.09 V. S'ha provat també de fer una segona PCET extraient el H del lligand OH però, el potencial obtingut també és elevat, 1.82 V, per sobre del potencial del periodat sòdic. L'únic camí de reacció possible és la formació de l'enllaç O-O a partir de l'intermedi $\text{Ir}^{\text{IV}}-\text{O} \cdots$.

4.3. Formació de l'enllaç O-O

4.3.1. Estats de transició singlet i triplet i MEC

Seguint l'estudi del mecanisme, es busca l'estat de transició (TS) corresponent a la formació de l'enllaç O-O, que serà l'etapa determinant de la velocitat de la reacció.

La cerca de l'estat de transició es realitza com a triplet donat que l'intermedi $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-O}^{\cdot}$ és més estable en aquesta multiplicitat. El TS trobat té una energia de 42.0 kcal/mol (1.82 eV), amb una distància O-O de 1.66 Å i Ir-O de 2.02 Å. Aquesta energia és massa alta com per poder superar-la en les condicions de reacció.

Després de veure que el producte de formació de l'enllaç O-O és més estable com a singlet, es va decidir buscar el TS corresponent. Aquest TS té una energia de 30.4 kcal/mol (1.32 eV), amb una distància O-O de 1.91 Å i Ir-O de 1.85 Å.

Ambdues estructures trobades compleixen les característiques de TS (veure detalls computacionals) i, per tant, són estats de transició de la reacció estudiada.

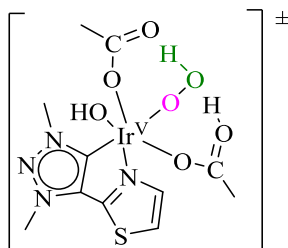


Figura 12. Estructura dels estats de transició trobats.

Aquests dos TSs són força diferents, un es troba a la superfície d'energia potencial singlet i l'altre a la superfície d'energia potencial triplet. Les principals diferències geomètriques que presenten es mostren a la Taula 2.

Taula 2. Diferències principals entre els estats de transició. La referència d'energies és l'espècie Ir^{IV}-O' triplet.

	1	2
Multiplicitat	Singlet	Triplet
$\Delta G(\text{kcal/mol})$	30.4	42.0
$d(\text{O}-\text{O})\text{\AA}$	1.91	1.66
$d(\text{Ir}-\text{O})\text{\AA}$	1.85	2.02
$\text{Angle}(\text{Ir}-\text{O}-\text{O})$	115	127
$\text{Dihedre}(\text{Ir}-\text{O}-\text{O}-\text{H})$	52	23

Les energies lliures dels estats de transició són elevades però, per saber la barrera energètica que han de superar, es busca l'espècie de la qual provenen. Per fer-ho, es realitza un càlcul seguint la coordenada de reacció intrínseca (IRC). Un cop trobats els camins de reacció dels dos TSs, es poden calcular les barreres energètiques.

A la Figura 13 es presenta de color blau el perfil de reacció pel triplet, com es pot observar, l'intermedi previ al TS ($\text{Ir}^{\text{IV}}-\text{O}\cdots\text{OH}_2$) és l'espècie més estable, 2.0 kcal/mol (0.09 eV) per sota de l'espècie Ir^{IV}-O' que es marca com l'espècie de referència d'energia. El producte de la reacció té una energia de 37.8 kcal/mol (1.64 eV), tant sols a 4.2 kcal/mol (0.18 eV) del TS. Per calcular la barrera energètica que s'ha de superar per dur a terme la reacció es calcula la diferència d'energies entre l'estat de transició i el punt més baix en energia abans d'aquest. En el cas del triplet, es necessiten 44.0 kcal/mol (1.91 eV), no es pot assolir aquest TS en les condicions de reacció.

En el cas del singlet (Figura 13, color vermell) el perfil de reacció és força diferent. Els intermedis són menys estables però l'estat de transició té una energia inferior a la del triplet. L'espècie Ir^{IV}-O' té una energia de 18.1 kcal/mol (0.78 eV), més alta que la del triplet corresponent. El reactiu té una energia de 3.8 kcal/mol (0.16 eV), i el producte de 20.5 kcal/mol (0.89 eV), sent els dos més energètics que les espècies corresponents amb multiplicitat triplet. L'estat de transició té una barrera de 32.4 kcal/mol (1.40 eV), mostrant una diferència

de 11.6 kcal/mol (0.50 eV) amb el TS triplet. Tot i disminuir la barrera energètica, segueix sent massa alta.

Aquest sistema és especial per la diferència entre els estats de transició, concretament per la distància O-O de cadascun d'ells. Es pot veure com el TS singlet (vermell) està dibuixat més a prop dels reactius degut a que la seva distància O-O és de 1.91 Å, l'aigua es troba lluny. El TS triplet (blau) es troba més a prop dels productes degut a que aquesta distància és més curta, 1.66 Å, l'aigua es troba més a prop.

A l'esquema conjunt de les dues superfícies hi ha un punt de creuament, es troba marcat de color taronja. És a dir, hi ha un punt entre l'intermedi $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-O}^{\cdot}$ triplet i el producte de formació de l'enllaç O-O en el què es pot produir un salt de la superfície triplet a la singlet, aquest és el punt de creuament de mínima energia (MECP). És molt poc habitual trobar-se amb aquesta situació, el MECP pot facilitar la reacció de formació de l'enllaç O-O, fent que aquesta no passi per cap estat de transició. La reacció no segueix cap dels dos camins mostrats, és a dir, passa sempre pels intermedis més estables, començant pels triplets i després del MECP pels singlets.

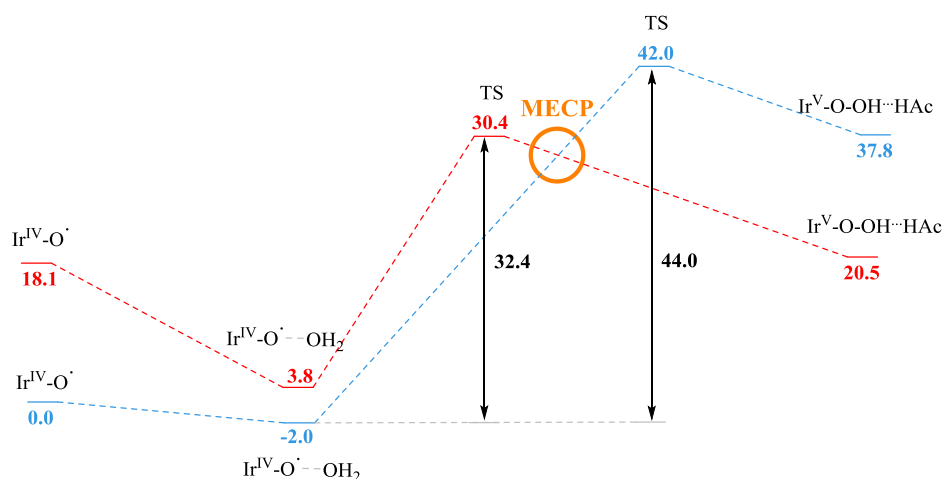


Figura 13. Perfils de reacció corresponents a la formació de l'enllaç O-O. **Vermell:** singlet. **Blau:** triplet. La referència d'energies és l'espècie $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-O}^{\cdot}$ triplet. Energies lliures de Gibbs en dissolució en kcal/mol.

La geometria esperada del MECP és una espècie intermèdia entre el TS singlet i el TS triplet. En aquest cas, s'ha intentat localitzar el MECP amb el programa

del Prof. J. N. Harvey (veure secció 3.2) i tots els intents porten cap al $\text{Ir}^{\text{V}}\text{-O}^{\text{III}}\text{OH}_2$. Per estimar l'energia d'aquest punt s'ha decidit realitzar un *scan* a cada TS, en el cas del singlet s'escurça la distància O-O i en el cas del triplet s'allarga. Es superposen els dos gràfics obtinguts.

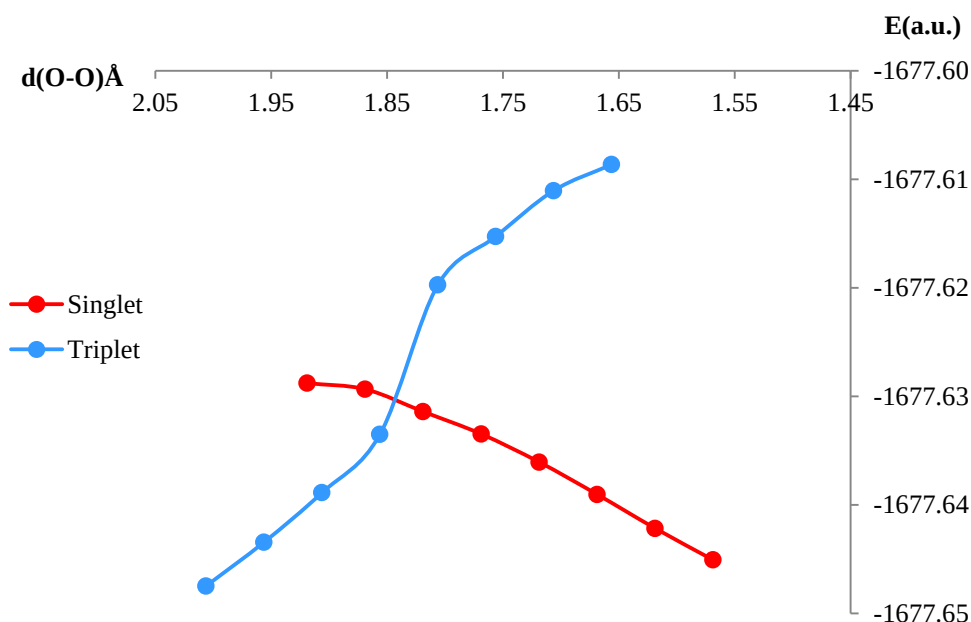


Figura 14. Punt de creuament entre les superfícies singlet i triplet. Les energies es representen com energia potencial en unitats atòmiques.

Seguint aquesta aproximació es pot veure que el punt de creuament tindrà una energia lliure aproximada de 30.3 kcal/mol (1.31 eV), lleugerament per sota de l'estat de transició singlet, segurament per aquest motiu no s'ha pogut localitzar el MECP. Aquesta barrera energètica encara és elevada per un procés d'aquest tipus.

4.3.2. Estats de transició amb una aigua addicional

L'addició d'una segona molècula d'aigua pot ajudar a estabilitzar l'estat de transició corresponent a la formació de l'enllaç O-O.

En aquest cas, s'agafa la geometria dels TSs singlet i triplet (veure secció 4.3.1) i s'afegeix una molècula d'aigua (Figura 15).

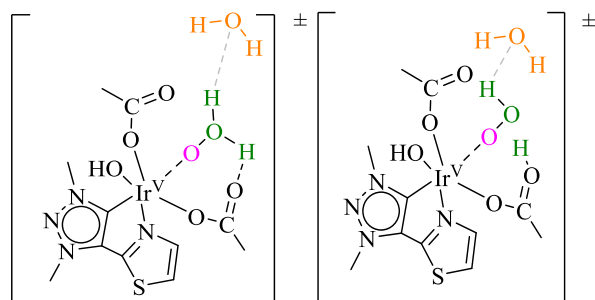


Figura 15. Estat de transició singlet i triplet amb una aigua addicional.

Com en el cas anterior, és més favorable el TS singlet que el triplet i també hi ha diverses diferències en les geometries dels dos estats de transició. En aquest cas, la distància O-O és similar, sent de 1.70 Å per al singlet i 1.65 Å per al triplet. Una diferència que destaca és la distància entre l'H de la primera aigua i l'O de la segona. Aquesta distància és de 2.84 Å per al singlet i 1.82 Å per al triplet.

En el cas del TS singlet, l'aigua conserva els seus dos protons, un d'ells forma un enllaç d'hidrogen amb l'oxigen d'un dels acetats. En canvi, en el TS triplet l'aigua ha transferit un protó a l'acetat. Ambdós productes de reacció es troben amb un protó transferit a l'acetat. A la Taula 3 es mostren les principals diferències.

Taula 3. Diferències principals entre els estats de transició amb una segona molècula d'aigua. La referència d'energies és l'espècie Ir^{IV}-O⁻ triplet.

	1	2
Multiplicitat	Singlet	Triplet
ΔG (kcal/mol)	22.9	36.9
d(O-O) Å	1.70	1.65
d(Ir-O) Å	1.90	2.05
Angle (Ir-O-O)	113	136
Dihedre (Ir-O-O-H)	49	-1
d(H-O)	2.84	1.82

Els estats de transició obtinguts són menys energètics però, també provenen d'espècies més estables, per tant, la barrera energètica segueix sent alta.

Per veure les barreres energètiques de cadascun d'ells, es mostra un esquema conjunt dels dos perfil de reacció (Figura 16). De color vermell es representa la superfície singlet i de color blau la superfície triplet.

En aquest cas, caldria haver buscat el MECP però, per qüestió de falta de temps no ha sigut possible.

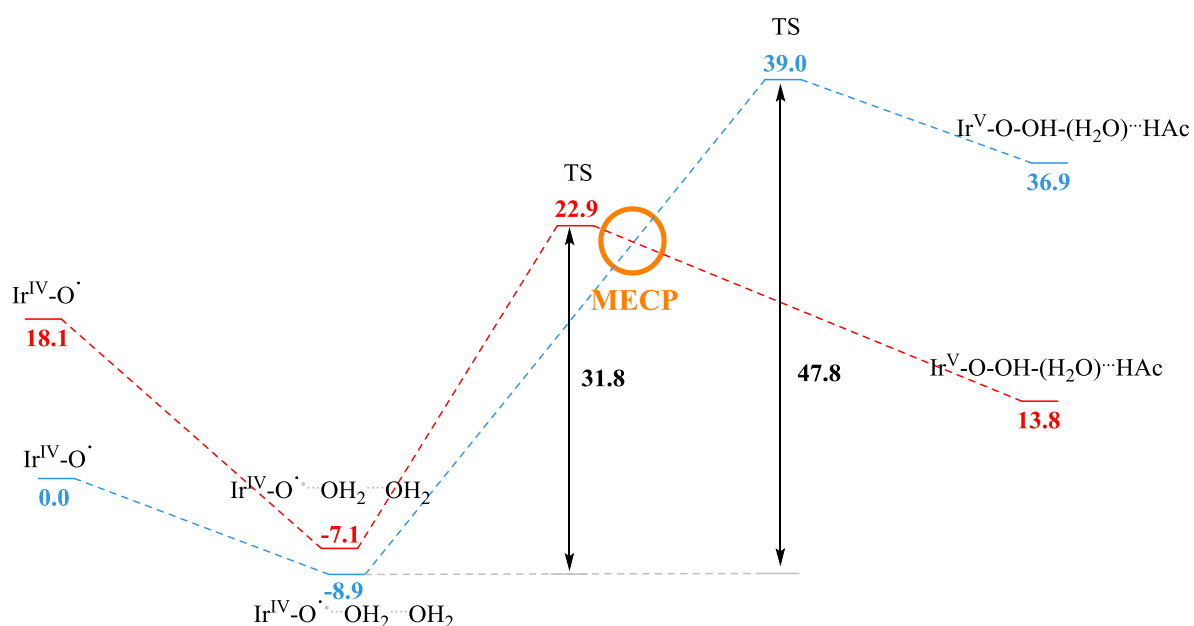


Figura 16. Perfils de reacció corresponents a la formació de l'enllaç O-O amb una molècula d'aigua addicional. **Vermell:** singlet. **Blau:** triplet. La referència d'energies és l'espècie $\text{Ir}^{\text{IV}}-\text{O}^\cdot$ triplet. Energies lliures de Gibbs en dissolució en kcal/mol.

4.3.3. Estudi d'altres isòmers

Als apartats anterior s'estudia l'isòmer més estable del catalitzador però hi ha un altre isòmer amb una energia molt propera, per tant, es proposa buscar l'estat de transició a partir d'aquest isòmer per veure si es pot aconseguir una barrera energètica inferior.

En aquest isòmer, la primera aigua es troba lluny dels acetats, per tant, serà l'OH qui farà un enllaç d'hidrogen amb la segona aigua per formar el producte final. L'espècie a partir de la qual es busca l'estat de transició es mostra a la Figura 17.

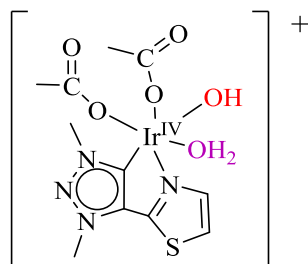


Figura 17. Isòmer del catalitzador.

Es troba el perfil de reacció per a l'estat singlet. L'espècie $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-O}^\bullet$ té una energia de 18.8 kcal/mol (0.82 eV) per sobre de la mateixa espècie amb la conformació anterior. Al ser més inestable, fa pensar que el TS també ho serà. A la Figura 18 es mostra el camí que seguirà aquesta reacció, amb una barrera energètica de 32.6 kcal/mol (1.41 eV).

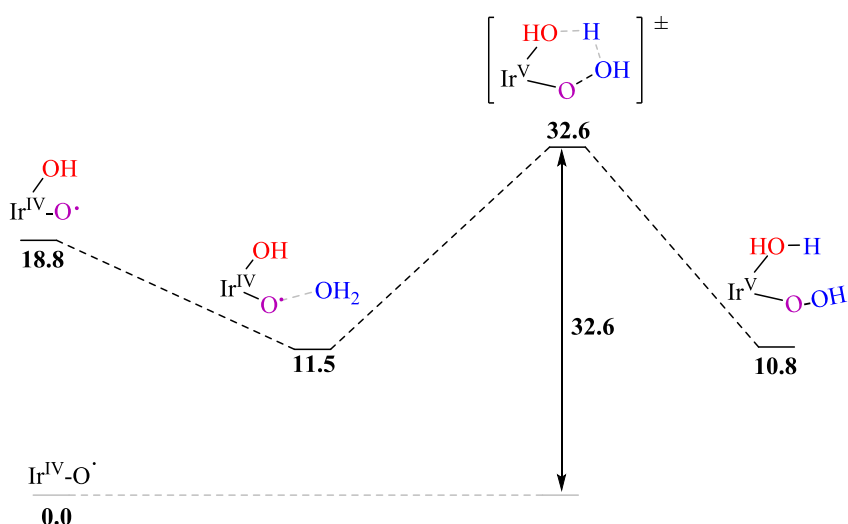


Figura 18. Perfil de reacció singlet corresponent a la formació de l'enllaç O-O. Energies lliures de Gibbs en dissolució en kcal/mol.

L'intermedi previ a l'estat de transició té una distància O-O de 2.85 Å, l'estat de transició de 1.86 Å i el producte de 1.48 Å. Com es pot veure al dibuix, l'aigua transfereix un dels seus protons per arribar al producte final. Aquesta reacció té una energia alta, per tant, no és viable.

S'ha començat a buscar el mateix pel triplet però, per falta de temps, no s'ha aconseguit trobar l'estat de transició.

4.3.4. Estats de transició més simètrics

Fent una avaluació dels estats de transició trobats, es va veure que els TSs presentats en els apartats 4.3.1 i 4.3.2 no eren gaire simètrics. S'han buscat nous estats de transició intentant fer-los més simètrics, l'estructura general seria igual a la presentada a la Figura 12 però, en aquest cas, els dos acetats interaccionen de manera semblant amb els protons de l'aigua addicionada.

Sortosament, aquesta nova disposició fa que les energies dels estats de transició siguin més baixes i la barrera des de l'adducte triplet sigui de 24.5 kcal/mol (1.06 eV). Per una sola molècula d'aigua, els paràmetres geomètrics d'aquest nou TS es poden veure a la Taula 4 i comparar-los amb els de la Taula 2.

Taula 4. Paràmetres geomètrics del nou estat de transició.

Multiplicitat	Singlet
ΔG (kcal/mol)	22.5
d(O-O) Å	1.87
d(Ir-O) Å	1.93
Angle (Ir-O-O)	116
Dihedre (Ir-O-O-H)	-51

La distància O-O és molt similar a la del singlet trobat anteriorment, que era de 1.91 Å i en aquest nou TS és de 1.87 Å. Els altres paràmetres tampoc presenten grans diferències, l'únic canvi és la posició d'un dels acetats, fent així que cada acetat interaccioni amb un protó de l'aigua i s'estabilitzi el TS.

El perfil de reacció es pot veure a la Figura 19. Per falta de temps no s'ha pogut trobar ni l'estat de transició triplet ni el MECF corresponent. Els estats de transició amb dues aigües tenen energies més altes i mostren menys simetria, de manera que s'ha optat per descartar-les.

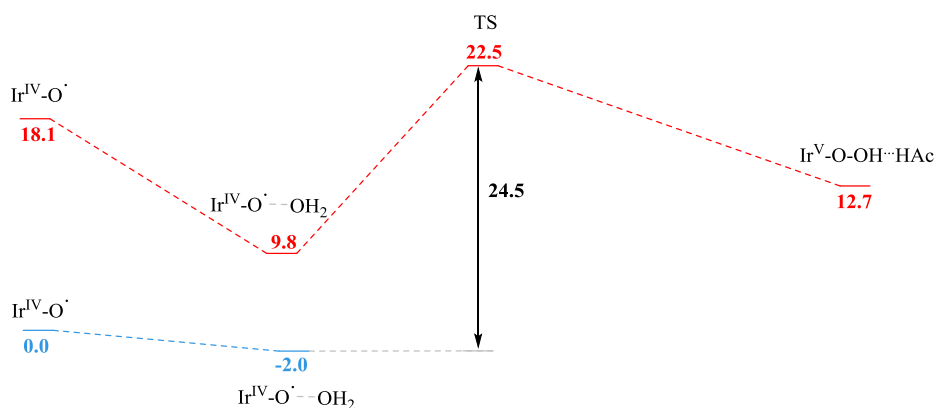


Figura 19. Perfil de reacció singlet corresponent a la formació de l'enllaç O-O. Vermell: singlet. Blau: triplet. La referència d'energies és l'espècie $\text{Ir}^{\text{IV}}-\text{O}\cdot$ triplet. Energies lliures de Gibbs en dissolució en kcal/mol.

Cal tenir compte també, que en els estats de transició estudiats el solvent actua com a reactiu, així que tot i que una barrera de 24.5 kcal/mol (1.06 eV) sigui alta, l'alta concentració d'aigua farà que sigui més ràpida que altres reaccions amb barreres similars. Per poder reproduir els TOF experimentals caldria una barrera cinètica de, com a màxim, 24-25 kcal/mol, que coincideix amb la barrera trobada.

4.3.5. Discussió dels estats de transició trobats

Els estats de transició trobats al llarg d'aquest estudi mostren unes barreres energètiques altes. Es coneix que la formació de l'enllaç O-O té associada una barrera energètica important, les barreres trobades són altes però poden explicar els resultats experimentals.

Per una qüestió de temps no s'ha pogut aprofundir en la cerca de nous estats de transició o MECPs. Tot i això, és possible que un cop esgotades les possibilitats no es trobi un TS o MECP més estable. De totes maneres, cal destacar altres possibles aspectes que afecten a aquestes barreres:

- No s'ha tingut temps de realitzar un estudi de mètodes de referència (benchmark study). Es sap que diferents mètodes DFT poden donar importants errors sobretot en el tractament d'espècies a capa oberta.
- Es sap que aquests sistemes poden formar dímers i, no es coneix exactament si és el monòmer o el dímer el que actua com a espècie activa. Donades les

energies relativament altes del monòmer, seria interessant en un futur estudiar el mecanisme dimèric.

4.4. Passos electroquímics per a la formació d'O₂

Un cop s'ha donat l'atac nucleòfil de l'aigua i s'ha format l'enllaç O-O, s'inicien uns nous passos electroquímics. La formació d'aquest enllaç implica l'oxidació de l'aigua, acompanyada de la reducció de l'iridi del catalitzador. A la Figura 20 es pot veure el camí que segueix la reacció marcat de color lila.

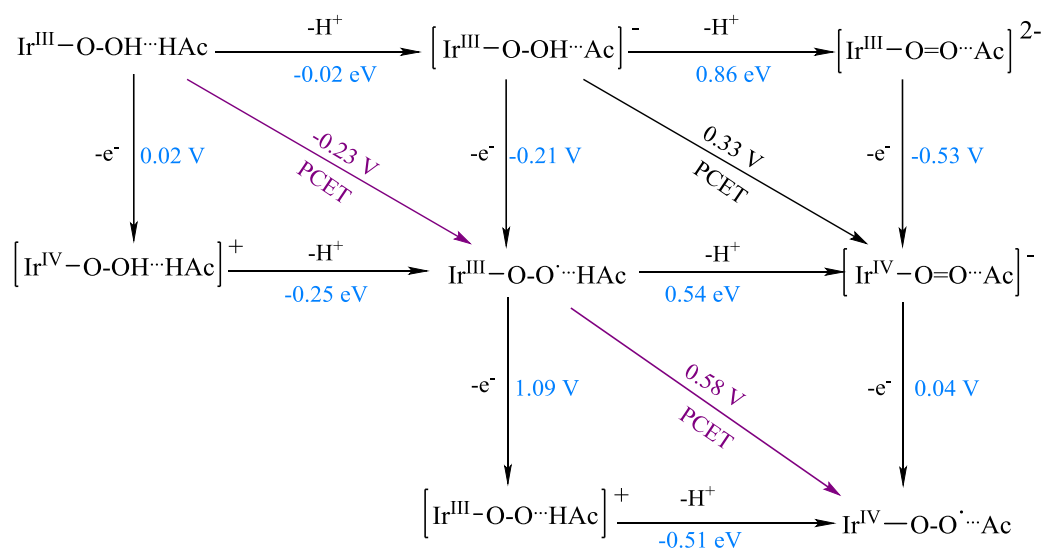


Figura 20. Esquema a pH=7 de les últimes etapes electroquímiques de la reacció.

Després de formar l'enllaç O-O s'obté l'espècie $\text{Ir}-\text{OOH}\cdots\text{HAc}$ que es pot considerar que formalment s'ha reduït a Ir^{III} . A partir d'aquesta espècie, tant sols es necessiten dues PCET per obtenir O₂. La primera PCET és favorable i forma l'espècie $\text{Ir}^{\text{III}}-\text{O}-\text{O}\cdots\text{HAc}$. La segona PCET necessita un potencial baix, només 0.58 V per obtenir $\text{Ir}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{O}\cdots\text{Ac}$, que pot intercanviar fàcilment O₂ per H₂O i tornar a començar el cicle catalític.

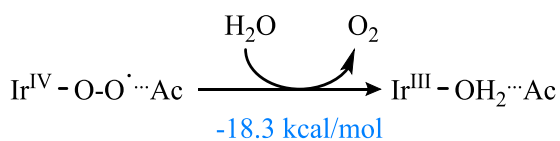


Figura 21. Intercanvi d'oxigen molecular per una molècula d'aigua.

Aquest procés és molt favorable, -18.3 kcal/mol (-0.79 eV), degut a que les estructures són significativament diferents (Figura 21). L'espècie $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-O-O}\cdot$ té un electró desaparellat a l'iridi i un altre a l'oxigen terminal. Mentre que l'espècie $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-OH}_2 + \text{O}_2$ no té cap electró desaparellat a l'iridi, només es tenen electrons desaparellats a l'oxigen molecular ja que el seu estat electrònic és triplet.

Arribats a aquest punt del mecanisme ja s'ha format oxigen, però no s'ha completat el cicle catalític ja que no s'ha recuperat l'espècie inicial.

4.5. Tancament del cicle catalític

Per tal de tancar el cicle catalític un cop format l' $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-OH}_2$, només cal recuperar l'espècie $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-OH}$. Per fer-ho, cal fer una nova PCET de manera que l'espècie $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-OH}_2\cdots\text{Ac}$ passi a $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-OH}\cdots\text{Ac}$, es necessiten 0.85 V (Figura 22).

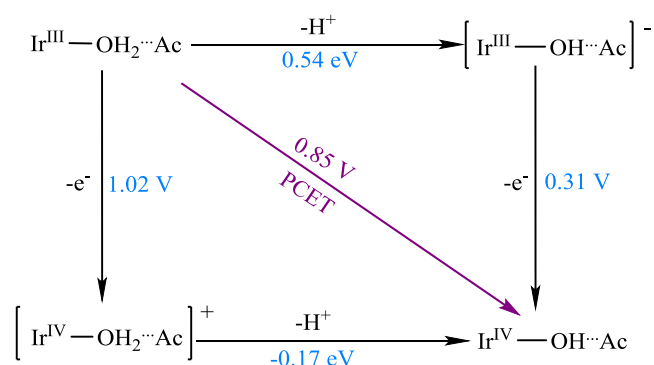


Figura 22. Esquema a pH=7 de l'etapa electroquímica del pas d' $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-OH}_2\cdots\text{Ac}$ a $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-OH}\cdots\text{Ac}$.

Un cop obtinguda l'espècie $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-OH}\cdots\text{Ac}$, ja es pot donar el cicle per finalitzat.

Arribat a aquest punt, es pot interpretar el cicle catalític de dues maneres diferents:

- Considerant com a espècie activa l'espècie $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-OH}_2$. En aquest cas, es fa una PT i una PCET per arribar a $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-O}\cdot$, es forma l'enllaç O-O per obtenir $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-O-OH}\cdots\text{HAc}$, es duen a terme 2 PCETs fins arribar a $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-O-O}\cdot$, aquesta espècie allibera O_2 i recupera H_2O i per tancar el cicle es dona una altra PCET. Els cicles posteriors seran diferents ja que no estarà present l'espècie $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-OH}_2$ sinó que començaran per $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-OH}_2$.

- b. Considerant com a espècie activa l'espècie $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-OH}_2$. Aquesta via és més senzilla ja que el cicle que es duu a terme és el sempre el mateix. Es donen 2 PCETs per obtenir $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-O}^\bullet$, es forma l'enllaç O-O per donar $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-O-OH}^\bullet\text{HAc}$, es duen a terme 2 PCETs més fins arribar a $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-O-O}^\bullet$, aquesta espècie allibera O_2 i recupera H_2O , obtenint l'espècie inicial $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-OH}_2$.

4.6. Mecanisme postulat d'acord amb els resultats d'aquest estudi

El mecanisme d'oxidació d'aigua que s'ha estudiat consta de 4 PCET i de dues etapes purament químiques, què són l'addició d'una molècula d'aigua i l'intercanvi d'oxigen molecular per aigua. Per tenir una visió global de totes les etapes que s'han comentat als apartats anteriors, a continuació es mostra el cicle catalític que s'ha proposat segons els resultats obtinguts en aquest estudi (Figura 23):

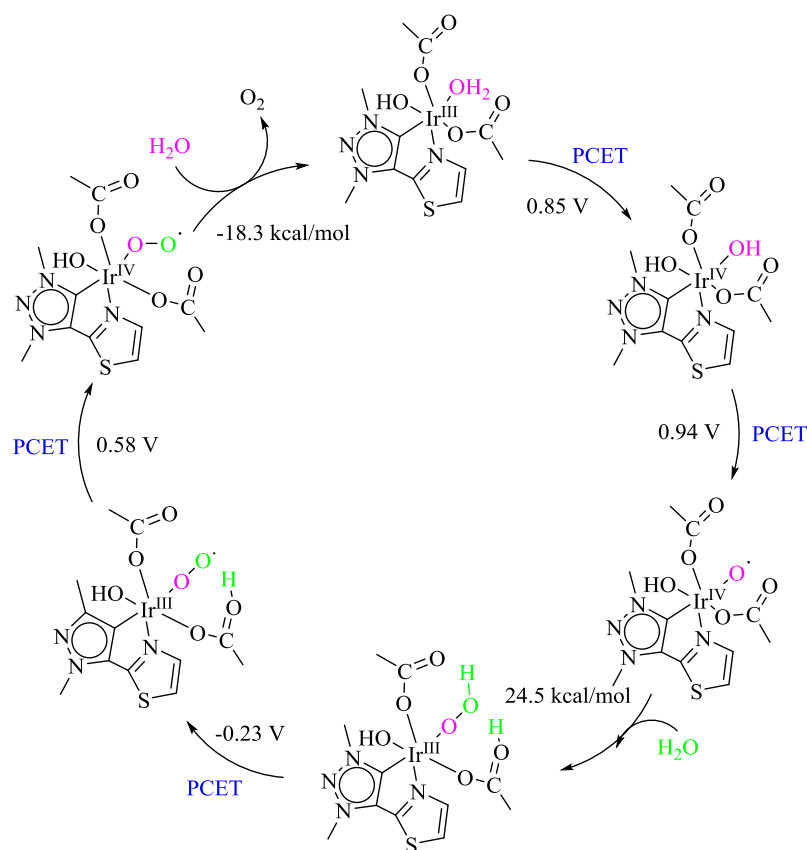


Figura 23. Cicle catalític proposat segons els resultats dels càlculs presentats en aquest treball a pH=7.

L'espècie $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-OH}_2$ necessita un potencial de 0.85 V per dur a terme una PCET i arribar a $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-OH}$. La següent etapa electroquímica és la que té un potencial major, 0.94 V per passar de $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-OH}$ a $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-O}^\cdot$. Posteriorment, s'addiciona una molècula d'aigua i s'arriba a l'etapa química de major energia, 24.5 kcal/mol (1.06 eV) per donar l'espècie $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-O-OH}\cdots\text{HAc}$. Considerant que aquesta energia es pogués superar, el cicle seguiria donant-se una PCET espontània amb un potencial de -0.23 V per obtenir l'espècie $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-O-O}^\cdot\cdots\text{HAc}$. A continuació, es necessita un potencial de 0.58 V per obtenir $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-O-O}^\cdot\cdots\text{Ac}$. S'intercanvia O_2 per H_2O espontàniament (-0.79 eV), recuperant l'espècie inicial $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-OH}_2$.

A la Taula 5 es mostren algunes de les dades de les espècies que intervien en el cicle. S'hi troben la càrrega i multiplicitat de cadascun d'ells, juntament amb el spin de l'iridi i dels dos oxígens implicats en la reacció, la distància Ir-O, la distància O-O i les càrregues APT de l'iridi i dels dos oxígens.

Taula 5. Recopilació de les dades més importants de les espècies implicades en el cicle catalític. Els valors de spin i les càrregues APT es donen amb els hidrògens sumats a l'àtom més pesant.

	Ir-OH ₂	Ir-OH	Ir-O [·]	Ir-O-OH ₂	Ir-O-O [·] ···H	Ir-O-O [·]
Càrrega Ir	3	4	4	3	3	4
Multiplicitat	1	2	3	1	2	3
spin Ir	--	0.60	0.83	--	0.09	0.59
spin O	--	0.22	1.02	--	0.44	0.53
spin O	--	--	--	--	0.46	0.63
d(Ir-O)	2.19	1.89	1.83	2.00	2.06	2.13
d(O-O)	--	--	--	1.46	1.34	1.30
APT Ir	1.72	3.09	2.88	1.72	1.41	2.44
APT O	0.15	-0.74	-0.61	-0.09	0.46	0.39
APT O	--	--	--	-0.45	-1.08	-0.84

5. CONCLUSIONS

En aquest treball s'ha fet un estudi computacional del mecanisme d'oxidació d'aigua mitjançant un catalitzador d'iridi que s'ha sintetitzat recentment i que, experimentalment, mostra bona activitat catalítica. S'han estudiat les diferents etapes electroquímiques i químiques del procés, seguint el camí de mínima energia en cada pas i, estudiant la multiplicitat i geometria dels complexos per trobar en cada cas l'espècie més estable.

En contra del que s'esperava a l'inici de l'estudi, el catalitzador d'iridi estudiat, no arriba a estats d'oxidació de l'Ir molt alts. Els càlculs realitzats mostren les espècies d'Ir^{VI} com inaccessible usant periodat de sodi com agent oxidant.

El cicle catalític proposat s'inicia amb l'espècie activa Ir^{III}-OH₂, es realitzen 2 PCETs, es forma l'enllaç O-O, es realitzen 2 PCETs més i es forma O₂, que s'elimina amb la coordinació d'una nova molècula d'aigua, recuperant l'espècie activa.

El pas electroquímic amb el potencial més elevat és el pas de Ir^{IV}-OH a Ir^{IV}-O', amb un potencial de 0.94 V, molt per sota de la capacitat oxidant del periodat (1.60 V).

L'estat de transició de la reacció de formació de l'enllaç O-O té una energia de 24.5 kcal/mol que gràcies a l'alta concentració de l'aigua (solvent) pot explicar el TOF observat experimentalment.

Seria interessant fer un estudi metodològic per determinar si els mètodes usats són adients per aquest sistema i també fer un estudi del sistema considerant el dímer com l'espècie activa.

Conclusions in English

In this work, a computational study on the mechanism of water oxidation by an iridium catalyst was carried out. The studied iridium catalyst has been recently synthesized and has a good catalytic behavior. A study of all the different electrochemists and chemists steps of the catalytic process has been done, following the minimum energy paths and studying the multiplicity and geometry of all the species, choosing the most stable in each case.

Against of what was initially expected, the iridium catalyst which has been studied does not reach high oxidation states. Calculations showed that species with Ir^{VI} are not accessible when sodium periodate is used as sacrificial oxidant.

The proposed catalytic cycle starts with the active specie $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-OH}_2$, 2 PCET are performed, O-O bond is formed, 2 PCET more took place and O_2 is realized and substituted by a new water molecule, obtaining the active specie.

The electrochemist step with the highest potential is the PCET from $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-OH}$ to $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-O}^\bullet$, this step needs a potential of 0.94 V to take place. Note that this potential is far below periodate's potential (1.60 V).

The transition state of the formation of O-O bond has an energy barrier of 24.5 kcal/mol and can explain the experimental TOF, thanks to the high concentration of water (solvent).

A methodological study should be done to determine if the present methods are appropriate for this system and perform a computational study considering the dimer as the active specie.

6. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

- (1) Jain, I. P. Hydrogen the fuel for 21st century. *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, *34*, 7368-7378.
- (2) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. Solar Fuels via Artificial Photosynthesis. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (12), 1890-1898.
- (3) Rao, C. R. M.; Reddi, G. S. Platinum group metals (PGM); occurrence , use and recent trends in their determination. *Trends Anal. Chem.* **2000**, *19* (9), 565-586.
- (4) Singh, S. B. Iridium Chemistry and Its Catalytic Applications: a Brief Review. *Green Chem. Technol. Lett.* **2016**, *2* (4), 206-210.
- (5) Brudvig, G. W. Water oxidation chemistry of photosystem II. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **2008**, *363* (1494), 1211-1219.
- (6) Semin, B. K.; Seibert, M. Substituting Fe for two of the four Mn ions in photosystem II—effects on water-oxidation. *J. Bioenerg. Biomembr.* **2016**, *48* (3), 227-240.
- (7) Fillol, J. L.; Codolà, Z.; Garcia-Bosch, I.; Gómez, L.; Pla, J. J.; Costas, M. Efficient water oxidation catalysts based on readily available iron coordination complexes. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 807-813.
- (8) Liu, T.; Zhang, B.; Sun, L. Iron-Based Molecular Water Oxidation Catalysts: Abundant, Cheap, and Promising. *Chem. - An Asian J.* **2019**, *14* (1), 31-43.
- (9) Mcdaniel, N. D.; Coughlin, F. J.; Tinker, L. L.; Bernhard, S. Cyclometalated Iridium(III) Aquo Complexes: Efficient and Tunable Catalysts for the Homogeneous Oxidation of Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 210-217.
- (10) Hull, J. F.; Balcells, D.; Blakemore, J. D.; Incarvito, C. D.; Eisenstein, O.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H. Highly active and robust Cp* iridium complexes for catalytic water oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (25), 8730-8731.
- (11) Savini, A.; Bellachioma, G.; Ciancaleoni, G.; Zuccaccia, C.; Zuccaccia, D.; Macchioni, A. Iridium(III) molecular catalysts for water oxidation: the simpler the faster. *R. Soc. Chem.* **2010**, *46*, 9218-9219.

- (12) Blakemore, J. D.; Schley, N. D.; Balcells, D.; Hull, J. F.; Olack, G. W.; Incarvito, C. D.; Eisenstein, O.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H. Half-sandwich iridium complexes for homogeneous water-oxidation catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (45), 16017-16029.
- (13) Savini, A.; Belanzoni, P.; Bellachioma, G.; Zuccaccia, C.; Zuccaccia, D.; Macchioni, A. Green Chemistry Activity and degradation pathways of pentamethyl-cyclopentadienyl-iridium catalysts for water oxidation. *R. Soc. Chem.* **2011**, *13*, 3360-3374.
- (14) Hintermair, U.; Hashmi, S. M.; Elimelech, M.; Crabtree, R. H. Particle Formation during Oxidation Catalysis with Cp* Iridium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9785-9795.
- (15) Lewandowska-Andralojc, A.; Polyansky, D. E.; Wang, C. H.; Wang, W. H.; Himeda, Y.; Fujita, E. Efficient water oxidation with organometallic iridium complexes as precatalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (24), 11976-11987.
- (16) Casadevall, C.; Codolà, Z.; Costas, M.; Lloret-Fillol, J. Spectroscopic, Electrochemical and Computational Characterisation of Ru Species Involved in Catalytic Water Oxidation: Evidence for a [RuV(O)(Py2Metacn)] Intermediate. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22* (29), 10111-10126.
- (17) Parent, A. R.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. Comparison of primary oxidants for water-oxidation catalysis. *Chem. Soc. Rev* **2013**, *42*, 2247-2252.
- (18) Depasquale, J.; Nieto, I.; Reuther, L. E.; Herbst-Gervasoni, C. J.; Paul, J. J.; Mochalin, V.; Zeller, M.; Thomas, C. M.; Addison, A. W.; Papish, E. T. Iridium dihydroxybipyridine complexes show that ligand deprotonation dramatically speeds rates of catalytic water oxidation. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (16), 9175-9183.
- (19) Lászlóalkai, L. L.; Gábor, G.; Horváth, A. K. H. Clarifying the Equilibrium Speciation of Periodate Ions in Aqueous Medium. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11417-11425.
- (20) Vanýsek, P. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91th Edition*; Marcel Dekker, 1978; Vol. 18.

- (21) Hintermair, U.; Sheehan, S. W.; Parent, A. R.; Ess, D. H.; Richens, D. T.; Vaccaro, P. H.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H. Precursor transformation during molecular oxidation catalysis with organometallic iridium complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (29), 10837-10851.
- (22) Yang, K. R.; Matula, A. J.; Kwon, G.; Hong, J.; Sheehan, S. W.; Thomsen, J. M.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H.; Tiede, D. M.; Chen, L. X.; Batista, V. S. Solution structures of highly active molecular ir water-oxidation catalysts from density functional theory combined with high-energy X-ray scattering and EXAFS spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (17), 5511-5514.
- (23) Liao, R. Z.; Siegbahn, P. E. M. Which oxidation state leads to O-O bond formation in CpIr(bpy)Cl-catalyzed water oxidation, Ir(V), Ir(VI), or Ir(VII)? *ACS Catal.* **2014**, *4* (11), 3937-3949.
- (24) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. a.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. a.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, a. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, a. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. a.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. a.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, a. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. G16_C01. 2016, p Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallin.
- (25) Lee, C.; Yang, E.; Parr, R. G. Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Am. Phys. Soc.* **1988**, *37* (2), 785-789.
- (26) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648-5652.

- (27) Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, 27 (15), 1787-1799.
- (28) Hehre, W. J.; Ditchfield, K.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56 (5), 2257-2261.
- (29) Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77 (2), 123-141.
- (30) Marenich, A. V; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem.* **2009**, 113, 6378-6396.
- (31) Wang, L. P.; Wu, Q.; Van Voorhis, T. Acid-base mechanism for ruthenium water oxidation catalysts. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (10), 4543-4553.
- (32) Kelly, C. P.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Single-Ion Solvation Free Energies and the Normal Hydrogen Electrode Potential in Methanol, Acetonitrile, and Dimethyl Sulfoxide. *J. Phys. Chem.* **2007**, 111, 408-422.
- (33) Fukui, K. The Path of Chemical Reactions - The IRC Approach. *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14 (12), 363-368.
- (34) Harvey, J. N.; Aschi, M.; Schwarz, H.; Koch, W. The singlet and triplet states of phenyl cation. A hybrid approach for locating minimum energy crossing points between non-interacting potential energy surfaces. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99 (2), 95-99.
- (35) GitHub - jaimergp/easymecp: Python utilities for performing MECP (Minimum Energy Crossing Point) with Gaussian <https://github.com/jaimergp/easymecp> (accessed juny 11, 2020).
- (36) Designed Research; X, W. Y. L.; Performed Research; X, X. H. L.; Pnas |, W. Y. Theoretical study of catalytic mechanism for single-site water oxidation process. **2012**, 109 (39), 15669-15672.

- (37) Hammes-Schiffer, S.; Soudackov, A. V. Proton-Coupled Electron Transfer in Solution, Proteins, and Electrochemistry. *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 14108-14123.