

# Catalizadores para la conversión de la energía solar en enlaces químicos

Carla Casadevall, Arnau Call, Zoel Codolà, Ferran Acuña-Parés y Julio Lloret-Fillol

**Resumen:** El desarrollo de nuevas transformaciones catalíticas endergónicas, limpias y eficientes utilizando la luz solar como fuente de energía es actualmente uno de los mayores retos científicos. De hecho, la fotosíntesis natural sustenta la vida en la tierra mediante estas transformaciones. Los avances en química sintética, ciencia de los materiales y el conocimiento de los fundamentos de la fotosíntesis natural nos han permitido imitar algunos de estos procesos. Así, la fotosíntesis artificial tiene el potencial de convertir la energía de la luz solar en enlaces químicos mediante la producción de combustibles limpios como el  $H_2$  o la reducción de  $CO_2$ , y la síntesis de productos químicos de valor añadido.

**Palabras clave:** Fotosíntesis artificial, oxidación del agua, reducción del agua, compuestos químicos solares, catálisis.

**Abstract:** Nowadays, one of the most attractive scientific challenges is the development of clean and efficient endergonic catalytic transformations using sunlight. Indeed, natural photosynthesis sustains life in Earth with these transformations. The advances in synthetic chemistry and material science, and the knowledge of natural photosynthesis at a molecular level allow to mimic some of those processes. Therefore, artificial photosynthesis has the potential to transform sunlight energy into chemical bonds through the production of clean fuels such as  $H_2$  or through the  $CO_2$  reduction, or the synthesis of fine chemicals.

**Keywords:** Artificial photosynthesis, water oxidation, water reduction, solar chemicals, catalysis.

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de métodos sintéticos limpios y sostenibles que utilicen la luz solar como fuente de energía sin comprometer el medio ambiente ni los recursos naturales del planeta es un gran reto científico y tecnológico. Actualmente nuestra sociedad se nutre principalmente de energía y compuestos químicos derivados del carbón, gas natural y petróleo. Estas materias primas no son renovables, pues provienen de procesos fotosintéticos llevados

a cabo desde el cámbrico y su posterior transformación geológica. Además, su uso intensivo como vector energético durante los últimos 200 años (Figura 1) ha elevado la concentración de  $CO_2$  en la atmósfera de 280 a 400 ppm, posiblemente una de las causas del cambio climático.<sup>[1]</sup>

La transformación de la energía solar (renovable, abundante y económica) en energía química es una de las alternativas más atractivas; pues la tierra recibe anualmente 20.000 veces más energía de la que consume la sociedad. Este tipo de energía ofrece la ventaja de poder ser fácilmente almacenada y transportada, pudiendo ser utilizada según la demanda. Un ejemplo de su potencial lo demuestran las plantas y algas verdes, que producen compuestos químicos de alto valor energético a partir de luz solar,  $H_2O$  y  $CO_2$  en condiciones de temperatura y presión ambiente.<sup>[2]</sup> Este proceso de captura y conversión de luz solar en potencial químico se da durante la fotosíntesis y mantiene la vida en la tierra.



C. Casadevall<sup>1</sup>



A. Call<sup>1</sup>



F. Acuña-Parés<sup>2</sup>



Z. Codolà<sup>2</sup>



J. Lloret-Fillol<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ). The Barcelona Institute of Science and Technology. Avinguda Països Catalans 16, 43007 Tarragona (Spain).

<sup>2</sup> Institut de Química Computacional i Catàlisi (IQCC) and Departament de Química. Universitat de Girona Campus Montilivi, 17071 Girona (Spain)

<sup>3</sup> Catalan Institution for Research and Advanced Studies (ICREA). Passeig Lluís Companys, 23, 08010 Barcelona (Spain) C-e: [jlloret@icq.es](mailto:jlloret@icq.es)

Recibido: 11/06/2016. Aceptado: 31/07/2016.

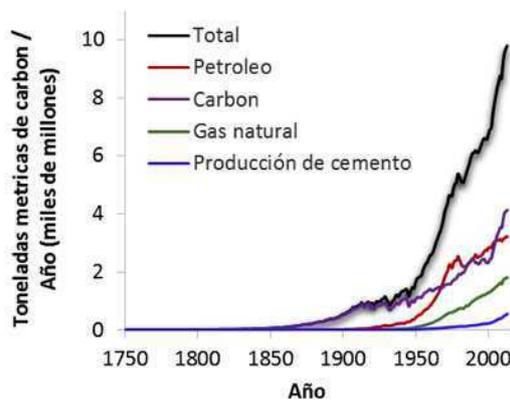


Figura 1. Registro de emisiones de  $CO_2$  en la atmósfera. Datos extraídos de Oak Ridge National Laboratory

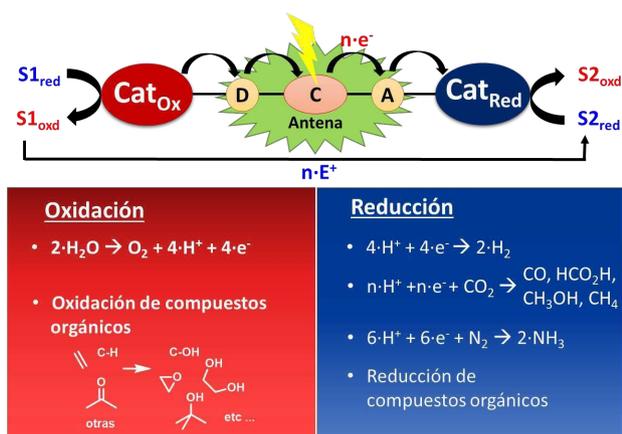


Figura 2. Diagrama de los elementos esenciales a ensamblar y ejemplos de reactividad

El esquema fotosintético artificial se puede generalizar a todo tipo de reacciones de oxidación y reducción (Figura 2), teniendo el potencial de abastecer las necesidades energéticas y sintéticas futuras de la humanidad, sin contribuir al aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico.<sup>[3]</sup> Sin embargo, el principal reto científico es comprender (bajo un marco teórico común) y controlar los mecanismos de reacción asociados a estas reacciones multi-electrón multi-protón. Esta meta es un desafío colosal, pero el beneficio potencial de esta tecnología disruptiva es mayor que el esfuerzo necesario para alcanzarla. Así, el desarrollo de materiales capaces de captar la luz, de catalizadores eficientes de oxidación y reducción, su mecanismo de acción, así como la arquitectura y construcción de dispositivos, son aspectos esenciales para conseguir su implementación práctica.

En esta revisión nos centraremos en los aspectos más destacados sobre catalizadores moleculares para la síntesis de “combustibles y compuestos químicos solares” mediante la conversión de la energía solar en enlaces químicos. Así, tenemos los catalizadores que dan lugar a la fotosíntesis natural y los catalizadores artificiales de oxidación y reducción desarrollados desde principios de los años 80.

### FOTOSÍNTESIS NATURAL

La evolución ha encontrado un proceso elegante y complejo capaz de transformar energía lumínica en energía química, la fotosíntesis natural.

En las plantas verdes, la fase lumínica de la fotosíntesis se desencadena cuando los pigmentos (clorofilas a y b) presentes en los complejos antena I y/o II (LHCI, LHCII) captan un fotón (Figura 3). En el fotosistema II (PSII), un complejo multiproteico, la energía del fotón se transporta hasta excitar la clorofila P680. La clorofila excitada (\*P680) transfiere un electrón a la feofitina, oxidando la P680, que a su vez oxida la tirosina Try 161 (Y<sub>2</sub>). Finalmente, la Y<sub>z</sub><sup>+</sup> oxida el complejo emisor de oxígeno (OEC). El OEC, formado por un clúster de 4 manganesos y un calcio (CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>), oxida el agua a una velocidad de 100-300

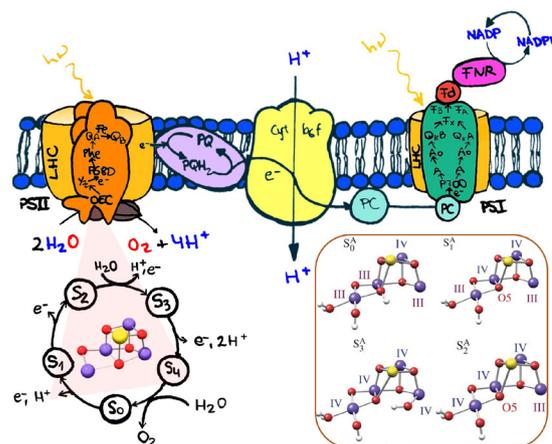


Figura 3. Esquema general de los principales componentes que intervienen en la fotosíntesis natural (de izquierda a derecha): fotosistema II, plastoquinona, citocromo b<sub>6</sub>, plastocianina, fotosistema I, ferredoxina y ferredoxin NADP<sup>+</sup> reductasa. Abajo: Ciclo de Kok, estructura del CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> del OEC y las estructuras propuestas en las diferentes etapas del ciclo (figura adaptada de la referencia 4)

ciclos catalíticos por segundo. Estudios recientes sugieren que la oxidación del agua sólo se produce después de la cuarta oxidación del OEC, formando una especie Mn<sup>IV</sup>-oxilo (o Mn<sup>V</sup>-oxo) que es la responsable de la formación del enlace O-O (ciclo de Kok).<sup>[4]</sup> Se ha propuesto que la formación del enlace O-O tiene lugar *via* i) el ataque directo de una molécula de agua (libre o enlazada al calcio) al radical Mn<sup>IV</sup>-oxilo (o Mn<sup>V</sup>-oxo); o *via* ii) el acoplamiento de dos radicales Mn<sup>IV</sup>-oxilo, siendo esta propuesta la más apoyada.<sup>[4a, 5]</sup> La evolución de esta especie hasta la liberación de O<sub>2</sub> se postula a través de la formación de un intermedio peróxido, aunque el mecanismo exacto se desconoce. La presencia del ion de calcio es esencial, sin embargo su función exacta tampoco es conocida.<sup>[6]</sup> Desafortunadamente, los modelos químicos capaces de reproducir aspectos clave del OEC como la actividad en oxidación del agua y la presencia de un ácido de Lewis en su estructura son escasos.

Subsecuentemente, los electrones provenientes de la oxidación del agua son conducidos a través de diferentes transportadores de carga (que se reducen y se oxidan sucesivamente) desde el PSII hasta el PSI (Figura 3). El PSI se activa mediante un mecanismo equivalente al del PSII, pues la energía de un fotón excita la clorofila P700, que a su vez genera una separación de cargas. El electrón es transportado a través de diversos transportadores de carga hasta la proteína ferredoxina NADP<sup>+</sup> reductasa (FNR), que reduce el NADP<sup>+</sup> a NADPH (Figura 3). La energía química de los enlaces del ATP y NADH se usa en la fase oscura o biosintética para reducir el CO<sub>2</sub> a hidrocarburos y mantener las reacciones bioquímicas de las plantas (ciclo de Calvin).

El estudio de la fotosíntesis es arduo debido a la multitud de reacciones que operan simultáneamente. Sin embargo, desentrañar su funcionamiento es clave para imitarla y, tal vez, mejorarla. Una vía fructífera para alcanzar este fin es el desarrollo de sistemas modelo (catalizadores), donde la reacción a estudiar queda bien definida. A su vez, estos estudios nos permiten avanzar en el desarrollo de los

llamados sistemas fotosintéticos artificiales. Dada su importancia, en esta revisión nos centraremos principalmente en los catalizadores desarrollados con este fin.

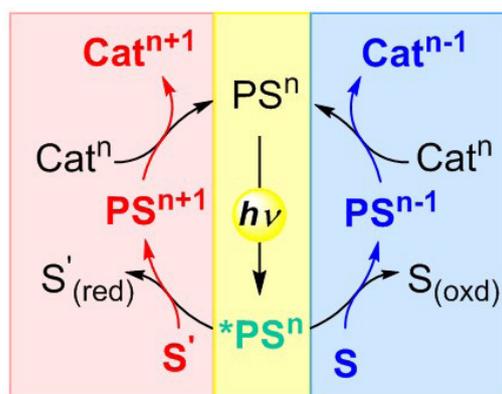
## CATALIZADORES Y REACTIVIDAD

Tanto la producción de “combustibles solares” como de “productos químicos solares” son transformaciones que requieren el uso de catalizadores. Los catalizadores deben ser económicos, estar basados en elementos abundantes en la corteza terrestre y trabajar eficientemente durante largos períodos de tiempo. En la síntesis de “combustibles solares” la eficiencia es clave (número de ciclos catalíticos por molécula de catalizador (TON)  $> 10^8$  y TOF (TON / t)  $> 10^3 \text{ s}^{-1}$ ) sin embargo en los “productos químicos solares” sólo lo es el rendimiento y la selectividad, debido a que estas transformaciones suelen incrementar sustancialmente el valor de los productos.

### Métodos para evaluar y estudiar la actividad catalítica

Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores requiere el cambio en el estado de oxidación (oxidación/reducción) de los centros metálicos. Existen principalmente tres aproximaciones que nos permiten modificar el estado de oxidación del catalizador y estudiar con detalle los posibles intermedios de reacción y su actividad catalítica. La primera comprende la utilización de agentes de sacrificio (oxidantes o reductores químicos) con un potencial químico adecuado pero con una cinética de reacción lenta frente a la reacción a catalizar. Este método nos permite determinar fácilmente los valores TON y TOF, los intermedios de reacción y estudiar el mecanismo de las reacciones. El oxidante de un electrón más utilizado es el nitrato de cerio (IV) y amonio (CAN,  $\sim 1.7 \text{ V vs NHE}$  a pH 0). Sin embargo, implica condiciones de pH  $< 1$  limitando su utilidad a sistemas estables a concentraciones elevadas de protones. También se puede utilizar  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  ( $\sim 1.26 \text{ V vs NHE}$ ) desde pH ácidos a ligeramente básicos. Alternativamente, el  $\text{NaIO}_4$  ( $1.60 \text{ V vs NHE}$ ) y  $\text{KHSO}_5$  (Oxone®,  $1.82 \text{ V vs NHE}$ ) se utilizan como oxidantes de dos electrones.<sup>[7]</sup> El uso de reductores químicos se ha explorado en menor medida, posiblemente debido a la rápida cinética de reacción o a su inestabilidad. Hay que tener en cuenta que los oxidantes/reductores pueden no ser meros aceptores/dadores de electrones, sino estar involucrados en las reacciones.

La segunda opción, más cercana a los sistemas fotosintéticos naturales, comprende la combinación adecuada de fotosensibilizador (PS, molécula antena que capta la luz), dador (o aceptor) de electrones y catalizador. La irradiación del PS da lugar a la formación de su especie excitada (\*PS), que es altamente oxidante (o reductora) (Figura 4). El \*PS transfiere (o acepta) un electrón al agente de sacrificio (S) formando su especie oxidada  $\text{PS}^+$  (o reducida). Esta separación de cargas recuerda a los me-



**Figura 4.** Esquema general de posibles ciclos fotocatalíticos con un fotosensibilizador (PS), que permite la oxidación (rojo) o la reducción (azul) del complejo metálico que opere como catalizador de oxidación o reducción. S y S' = agentes de sacrificio de oxidación y reducción, respectivamente. Cat = Catalizador

canismos que operan en los PSI y PSII. El PS oxidado (o reducido) oxida (o reduce) el catalizador hasta promover la actividad catalítica. En la oxidación de agua la combinación PS/S más utilizada es  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .<sup>[8]</sup> En el caso de la reducción de agua las parejas PS/S son  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  / ácido ascórbico y  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  /  $\text{Et}_3\text{N}$ .<sup>[9]</sup> Esta metodología permite el estudio en profundidad de la actividad catalítica de complejos moleculares en condiciones fotocatalíticas. La baja eficiencia para capturar la luz de estos fotosensibilizadores, su estabilidad en el medio de reacción y la difícil transferencia electrónica entre ellos a través del propio disolvente limitan la eficacia del catalizador. El anclaje de los complejos en fotoelectrodos sólidos habitualmente mejora ambos parámetros.<sup>[10]</sup>

Otra manera de producir cambios en el estado de oxidación de los catalizadores es mediante métodos (foto)electroquímicos.<sup>[11]</sup> Esta estrategia permite obtener información sobre la especiación, el potencial redox necesario para obtener las especies activas en catálisis y evaluar el sobrepotencial (la diferencia entre el potencial que tiene que ser aplicado en la celda electroquímica para producir la semireacción deseada y el potencial termodinámico) y la intensidad de corriente (relacionada con la velocidad de reacción). La principal ventaja de estos estudios es que las condiciones de reacción son similares a las esperadas en la producción de productos químicos solares.

### OXIDACIÓN DEL AGUA

El agua es posiblemente el sustrato dador de electrones idóneo para la síntesis de combustibles solares a escala mundial, pues es accesible, abundante e inocua, así como el  $\text{O}_2$ , el subproducto de su oxidación. Sin embargo, la oxidación del agua es altamente endérgica a presión y temperatura ambiente, y por tanto es considerada como el obstáculo para desarrollar los sistemas fotosintéticos

artificiales. La descomposición térmica del agua requiere temperaturas superiores a 2.200 °C. A pesar de que se puede llevar a cabo la oxidación del agua electroquímicamente sin catalizador, la reacción es cinéticamente lenta y requiere de sobrepotenciales elevados. Con el objetivo de reducir el sobrepotencial de esta reacción se han realizado grandes esfuerzos para desarrollar catalizadores efectivos durante las últimas décadas.

Los catalizadores basados en sistemas biomiméticos del OEC, complejos de coordinación y organometálicos son los más adecuados para el estudio de la reacción. Estos nos han permitido avanzar en el conocimiento de los mecanismos de oxidación del agua y desarrollar catalizadores capaces de producir O<sub>2</sub> en cantidades y velocidades equiparables y/o superiores a las del PSII.<sup>[12]</sup> Una de las dificultades del desarrollo y estudio de estos sistemas es identificar la naturaleza exacta de la actividad catalítica. Las condiciones de reacción de oxidación del agua son tan oxidantes que degradan los ligandos orgánicos. Una alternativa es el uso de ligandos puramente inorgánicos, los denominados polioxometalatos. Estos óxidos metálicos discretos de tamaño nanométrico, son entidades a medio camino entre los complejos moleculares y los óxidos metálicos. Sin embargo, no están exentos de degradación por hidrólisis. Por tanto, los óxidos metálicos heterogéneos presentan un mayor potencial tecnológico, ya que pueden soportar las exigentes condiciones de la reacción. Sin embargo, no hay que olvidar las ventajas que ofrecen los catalizadores moleculares como su alta actividad, fácil diseño y estudio. A continuación se presenta una selección de ejemplos de catalizadores de oxidación del agua.

### Sistemas biomiméticos

Cabe destacar los estudios del grupo de Agapie en clústeres tipo [Mn<sub>3</sub>MO<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (M = Sc, Y, Zn, Ca, Sr, Ln), donde el ácido de Lewis modifica el potencial de oxidación del clúster, siendo el Mn<sub>3</sub>CaO<sub>4</sub> uno de los más fácilmente oxidables.<sup>[12c]</sup> Zhang y colaboradores han sintetizado recientemente un modelo equivalente a la forma nativa del clúster de Mn<sub>4</sub>Ca del OEC.<sup>[13]</sup> Sin embargo, estos sistemas no han presentado evidencias de ser capaces de oxidar el agua. Además, los catalizadores moleculares desarrollados hasta la fecha han resultado ser bastante inestables. No obstante, hay que remarcar el trabajo publicado en 2011 por Akermark y co. que muestra su viabilidad cuando se utiliza el entorno de coordinación adecuado,<sup>[14]</sup> o el reciente trabajo de Masaoka y co., con un catalizador pentanuclear de Fe activo en oxidación del agua (TOF > 1000 s<sup>-1</sup>).<sup>[15]</sup> Asimismo, los clústeres con múltiples metales con actividad redox (Co<sub>4</sub>, Ru<sub>4</sub> y Fe<sub>5</sub>) han atraído un gran interés debido a que imitan el OEC.<sup>[8a, 12c]</sup> La elevada nuclearidad metálica ayuda a deslocalizar la carga positiva generada en los eventos de oxidación previos a la formación del enlace O-O.

### Catalizadores moleculares

El complejo llamando *Blue Dimer* ([Ru(bpy)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>(μ-O)) fue el primer catalizador capaz de oxidar el agua (1982), generando hasta 13.6 TON O<sub>2</sub>, usando CAN como oxidante de sacrificio.<sup>[16]</sup> Aunque el desarrollo de catalizadores basados en rutenio ha sido muy fructífero,<sup>[12a, 17]</sup> durante los últimos 10 años el campo ha evolucionado hacia catalizadores basados en iridio y principalmente en metales de la primera serie de transición (Mn, Co, Fe, Cu y Ni).<sup>[12c, 18]</sup> Así, los complejos de Ir con la fórmula general [Cp<sup>\*</sup>IrL<sub>n</sub>] han mostrado un gran potencial (TON > 10<sup>4</sup>).<sup>[19]</sup>

Entre los catalizadores basados en la primera serie de transición cabe destacar los complejos tetranucleares de cobalto [Co<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(pyr)<sub>4</sub>(OAc)<sub>4</sub>] y [Co<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(bpy)<sub>4</sub>(OAc)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>; pyr = pireno, bpy = 2,2'-bipiridina con estructura de cubano inspirados en el OEC y los complejos mononucleares [Co(Py)<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, Py= piridina, Co-porfirina, Co-*hangman* entre otros) activos electrocatalíticamente.<sup>[20]</sup> Por otro lado, a pesar de que el hierro es abundante y posee un índice de toxicidad muy bajo el primer ejemplo no apareció hasta el 2010, con un complejo formado por un ligando tetraamidato ([Fe(TAML)]<sup>-</sup>). En 2011 nuestro grupo contribuyó al campo con los complejos de Fe basados en

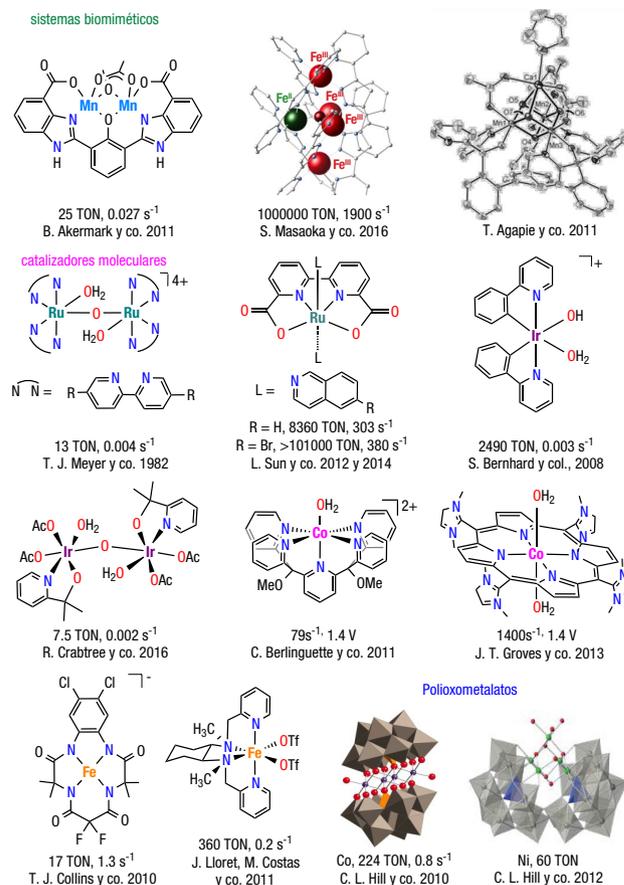


Figura 5. Ejemplos destacados de catalizadores de oxidación de agua

ligandos tetradentados neutros nitrogenados.<sup>[21]</sup> Estudios posteriores han permitido conocer los detalles del mecanismo de reacción y caracterizar el aducto  $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-O-Ce}^{\text{IV}}$ .<sup>[22]</sup> Posteriormente se han desarrollado catalizadores de hierro con ligandos pentadentados monoaniónicos o ligandos polipiridilo planos. Es importante resaltar que los óxidos de hierro no son activos a pH ácido, posibilitando los estudios mecanísticos en estas condiciones. En 2012 se demostró que el complejo  $\text{Cu}(\text{bpy})(\text{OH})_2$  es electrocatalíticamente activo a pH básico.<sup>[23]</sup> Entre los complejos de Cu cabe resaltar los complejos tetraaniónicos y tetradentados amidatos de Cu, donde en la última oxidación, centrada en el metal, se reduce la carga sobre éste debido a la donación de los ligandos aniónicos, reduciendo así el sobrepotencial para la oxidación del agua.<sup>[12c, 24]</sup> Recientemente se ha descrito un catalizador de oxidación de agua orgánico ( $> 1.9\text{V}$  vs NHE), eliminando así la necesidad un centro metálico.<sup>[25]</sup>

### Polioxometalatos (POMs)

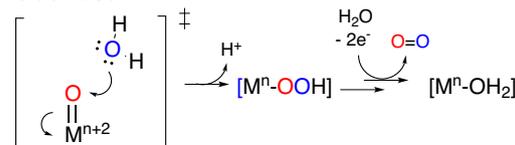
El primer POM activo que se presentó está basado en dos unidades de  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  conectadas mediante un clúster de  $[\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{6+}$ .<sup>[12c, 18]</sup> En 2010, se describe el complejo  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  capaz de llevar a cabo la oxidación del agua mediante luz,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  con un TOF extraordinario de  $5\text{ s}^{-1}$ .<sup>[12c, 18]</sup> Dado el intenso debate sobre la naturaleza de la especie activa en los POMs,<sup>[18]</sup> cabe destacar que el complejo  $([\text{Co}_9(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-})$  opera en condiciones homogéneas.<sup>[18]</sup>

### Mecanismos de oxidación del agua

Como se introdujo en este apartado, el estudio de los sistemas moleculares nos permite obtener información sobre el ciclo catalítico. Así, se ha determinado que las dos etapas clave de oxidación del agua son i) la oxidación del metal, generando especies  $\text{M}=\text{O}$  o  $\text{M}$ -oxilo suficientemente reactivas para permitir la segunda etapa, ii) la formación del enlace O-O. El uso de ligandos electrón-dadores o redox no-inocentes, complejos multimetálicos y eventos de oxidación acoplados a una transferencia de protón (PCET) facilitan la oxidación del centro metálico, reduciendo el sobrepotencial de la reacción.

Al igual que en el OEC del PSII, se han postulado principalmente dos mecanismos generales de formación del enlace O-O: i) el acoplamiento radicalario de dos unidades  $\text{M}=\text{O}$ ; o ii) el ataque de una molécula de agua a un  $\text{M}=\text{O}$  electrofílico (Figura 6). El primero se facilita si dos  $\text{M}=\text{O}$  están espacialmente pre-ubicados para formar el peroxo metálico. El segundo mediante la presencia de una base interna que asista la desprotonación de la molécula de agua, disminuyendo la barrera energética.

#### Ácido-base



#### Acoplamiento directo

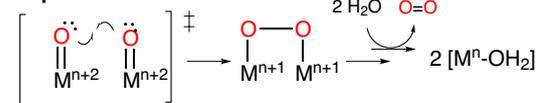


Figura 6. Resumen general de mecanismos de formación del enlace O-O

### Óxidos metálicos

Entre los sistemas con más potencial tecnológico se encuentran los óxidos metálicos de Co, Fe, Ni y sus óxidos mixtos. Cabe resaltar el trabajo de Kanan y Nocera en 2008 en el cual se estudia la formación *in situ* de un catalizador basado en fosfatos y óxidos de cobalto sobre un electrodo de óxido de indio y estaño.<sup>[26]</sup> Este catalizador presenta ciertas características que lo hacen único: i) se forma *in situ* en condiciones suaves, pH 7 y temperatura ambiente, ii) se forma a partir de una gran variedad de precursores de cobalto ( $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoNO}_3$ , etc.) y iii) es autorreparable.<sup>[27]</sup> Las películas amorfas de óxidos mixtos de hierro y otros metales de la primera serie de transición (Co y Ni) producen catalizadores heterogéneos capaces de oxidar el agua a sobrepotenciales muy bajos, en comparación con la propia hematita ( $\eta_{\text{FeCoNiOx}} = 0.18\text{ V}$ ,  $\eta_{\text{FeOx}} = 0.32\text{ V}$ ), y cercanos a los de los óxidos de Ru y Ir.<sup>[27]</sup>

### REDUCCIÓN DE PROTONES A HIDRÓGENO

Las enzimas hidrogenasas han inspirado el diseño de catalizadores de reducción del agua, pues oxidan el hidrógeno de forma reversible. Se dividen en tres grandes familias dependiendo de su composición y número de centros activos: las  $[\text{NiFe}]$ ,  $[\text{FeFe}]$ - y  $[\text{Fe}]$ -hidrogenasas (Figura 7). Su alta actividad catalítica (TOF =  $9000\text{ s}^{-1}$  para las  $[\text{FeFe}]$ -hidrogenasas) se atribuye a la naturaleza del centro activo y al entorno proteico que mantiene el centro activo en la conformación adecuada y facilita la transferencia de protones y electrones.<sup>[28]</sup> Sin embargo,

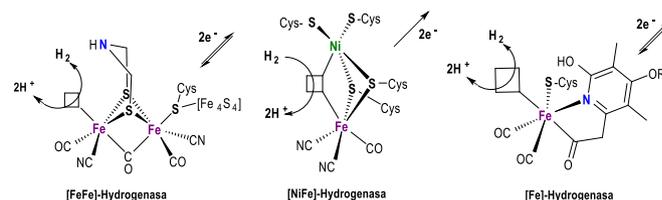


Figura 7. Estructura de los centros activos de las hidrogenasas mono y dinucleares

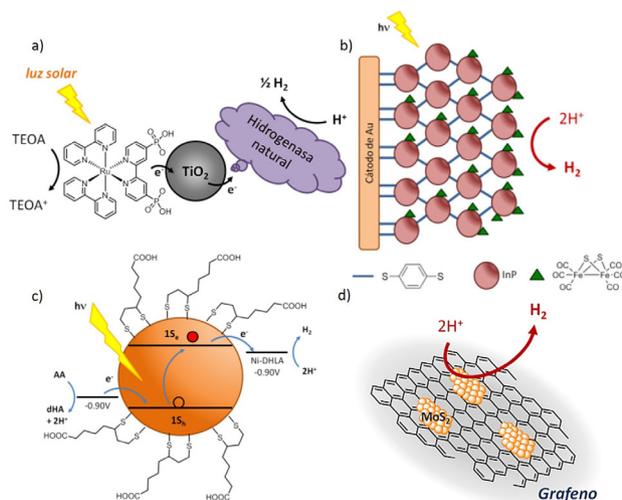


Figura 8. Ejemplos destacados de catalizadores de oxidación de agua

la dificultad para obtenerlas a gran escala y su alta sensibilidad al oxígeno limitan su aplicación. No obstante, se han desarrollado sistemas de metaloenzimas artificiales<sup>[29]</sup> como la [NiFeSe]-hidrogenasa (*Desulfomicrobium baculatum*) sintetizada por Armstrong y colaboradores (TOF = 50 s<sup>-1</sup>) (Figura 8a).<sup>[30]</sup>

A través de los sistemas biomiméticos de las hidrogenasas se intenta obtener electrocatalizadores reversibles de oxidación de H<sub>2</sub> que superen estas limitaciones.<sup>[31]</sup> Recientemente, Ogo y colaboradores han descrito un sistema modelo de la [NiFe]-hidrogenasa (Figura 9) capaz de activar hidrógeno de forma heterolítica formando un complejo-hidruro catalíticamente activo en la reducción de protones a H<sub>2</sub> en presencia de ácidos fuertes.<sup>[29]</sup>

Alternativamente, se han sintetizado complejos moleculares bioinspirados basados en otros metales abundantes como Ni, Co, Cu y Mo.<sup>[32]</sup> Estos se han estudiado en la generación foto- y/o electroquímica de H<sub>2</sub>. Hay que resaltar el complejo de Ni [Ni(P<sup>Ph</sup><sub>2</sub>N<sup>Ph</sup><sub>2</sub>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, el cual es capaz de reducir protones a H<sub>2</sub> electroquímicamente a 10<sup>5</sup> mol H<sub>2</sub>·s<sup>-1</sup>, siendo uno de los sistemas homogéneos más rápidos publicados hasta la fecha (Figura 9). Se ha propuesto que la presencia de los grupos amino colgantes aproxima los protones al centro metálico facilitando la reacción.<sup>[29]</sup> También cabe destacar la formación fotocatalítica de H<sub>2</sub> mediante quantum dots de CdSe funcionalizados con DHLA (ácido dihidrolipoico) y Ni<sup>II</sup>(DHLA) como catalizador (Figura 8c). Sorprendentemente, la alta estabilidad de este sistema permite la obtención de valores de TON superiores a 600.000 después de 360 horas de irradiación.<sup>[33]</sup>

Los complejos de cobalto se encuentran entre los sistemas catalíticos más estudiados ya que presentan buenas actividades foto y electroquímicas.<sup>[34]</sup> La familia de las cobaltoximas es capaz de reducir los protones electrocatalíticamente a sobrepotenciales bajos.<sup>[34]</sup> No obstante, la presencia de enlaces C=N promueve su hidrólisis en agua. Una

alternativa más robusta son los complejos polipiridínicos mononucleares de Co desarrollados por Chang *et al.*,<sup>[32c]</sup>[34] Zhao *et al.*,<sup>[9]</sup> Alberto<sup>[32c]</sup> entre otros<sup>[18]</sup> (Figura 9). El desarrollo de esta familia de complejos ha dado lugar a sistemas electro- y fotocatalíticos muy eficientes.

Al igual que en la oxidación del agua los materiales inorgánicos parecen ser los mejores candidatos para su desarrollo industrial y su interacción con semiconductores. En este sentido, nanoclústeres de Ni, Co y sus aleaciones con Mo presentan muy buenas actividades fotoelectroquímicas para la reducción de protones.<sup>[35, 36, 37, 38]</sup> De hecho, materiales basados en MoS<sub>2</sub>,<sup>[39]</sup> CoP o NiP han recibido especial atención debido a sus bajos sobrepotenciales y a su estabilidad. La fabricación de (foto)electrodos mediante la combinación de estos catalizadores<sup>[40]</sup> y CdS<sup>[41]</sup> o grafenoides ha sido muy fructífera (Figura 8b y d).<sup>[42]</sup>

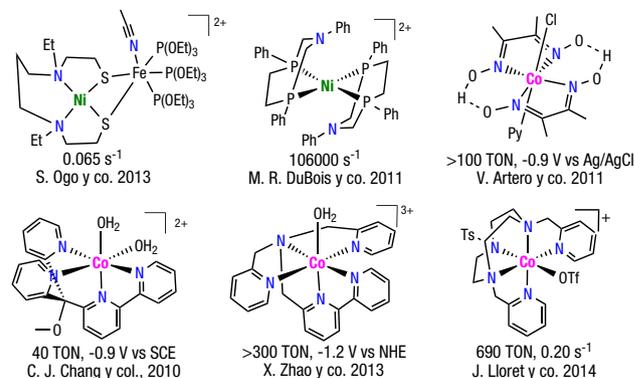
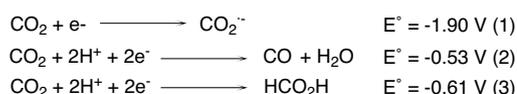


Figura 9. Ejemplos de sistemas bioinspirados y catalizadores moleculares seleccionados basados en ligandos orgánicos

## REDUCCIÓN DE CO<sub>2</sub>

Reducir CO<sub>2</sub> eficientemente supone un reto debido principalmente a factores cinéticos. La reducción mono-electrónica del CO<sub>2</sub> sucede a potenciales muy negativos (E° = -1.90 V vs NHE) (eq. 1), sin embargo, los procesos de transferencia de dos-electrones/dos-protones suceden a potenciales significativamente menos negativos (eq. 2-3).<sup>[43]</sup>

Así, se han diseñado estrategias catalíticas para inducir transferencias múltiples protón-electrón sobre la molécula de CO<sub>2</sub>. No obstante, estas reacciones requieren sobrepotenciales elevados incluso estando catalizadas. Además, la reducción de CO<sub>2</sub> es muy poco selectiva, dando lugar a una gran variedad de productos como H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub> o hidrocarburos más pesados. Los sistemas usados se agrupan en heterogéneos y homogéneos y una selección se describe a continuación.



## Catálisis homogénea

Desde la publicación del trabajo de Fisher y Eisenberg sobre complejos macrocíclicos de Ni y Co para reducir  $\text{CO}_2$  electroquímicamente,<sup>[34]</sup> en los últimos 30 años se han diseñado multitud de catalizadores homogéneos basados en metales de transición.<sup>[37, 43-44]</sup> La gran mayoría de los electrocatalizadores homogéneos descritos son selectivos frente a la reducción de  $\text{CO}_2$  a CO, con capacidad también de generar  $\text{H}_2$ , y están basados en metales de la primera (Fe, Co, Ni, Cu, Mn), segunda (Ru, Rh, Pd) y tercera (Re) serie de transición. Cabe destacar los complejos derivados del  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (cyclam) (-0.86 V vs SCE),<sup>[45]</sup> y las tetrafenilporfirinas de  $\text{Fe}^0$  (Fe(TPP)), que se encuentran entre los sistemas más activos.<sup>[46]</sup> Los complejos de Pd con fosfinas polidentadas [Pd(triphos)( $\text{PR}_3$ )]( $\text{BF}_4$ )<sub>2</sub>, Figura 10)<sup>[47]</sup> han permitido el estudio del mecanismo de reducción del  $\text{CO}_2$ . Recientemente han ganado interés los complejos de Mn derivados de la bipyridina (Figura 10).<sup>[48]</sup> Cabe remarcar la alta selectividad para la reducción de  $\text{CO}_2$  a CO de los complejos  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^{+}$ <sup>[49]</sup> carbonilos de Fe y sistemas de Ir tipo *pincer* (Figura 10).<sup>[49a, 50]</sup>

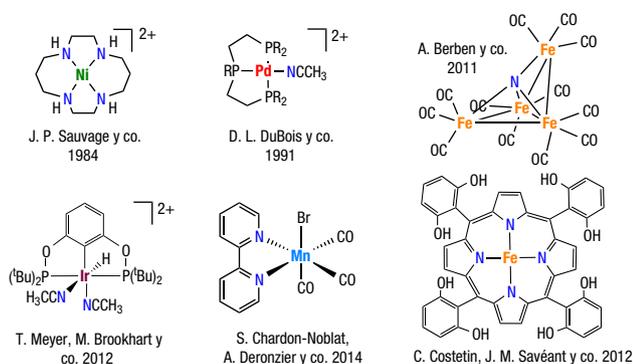


Figura 10. Ejemplos de catalizadores para la reducción de  $\text{CO}_2$

## Catálisis heterogénea

Los electrodos metálicos usados en la electroreducción de  $\text{CO}_2$  en agua pueden clasificarse según su selectividad. Metales como Pb, Hg, In, Sn, Cd, Tl y Bi dan el ion  $\text{HCOO}^-$  como producto mayoritario, mientras que Au, Ag, Zn, Pd y Ga son selectivos para la formación de CO. Los electrodos de Ni, Pt, Fe, Co, Rh, Ir y W prácticamente no reducen el  $\text{CO}_2$  en condiciones normales, pero generan  $\text{H}_2$ .<sup>[51]</sup> El Cu es muy prometedor pues puede reducir el  $\text{CO}_2$  a CO, ácido fórmico y metanol de forma cuantitativa e incluso hasta metano y etano.<sup>[52]</sup> También se puede fotoreducir el  $\text{CO}_2$  en agua mediante semiconductores como  $\text{TiO}_2$ , ZnO, CdS, GaP, SiC y  $\text{WO}_3$ , o en combinación con materiales catalíticos, obteniéndose formaldehído y metanol como productos mayoritarios.<sup>[53]</sup>

## OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN DE SUSTRATOS ORGÁNICOS

El concepto de fotosíntesis artificial se puede extender a la oxidación y reducción de sustratos orgánicos mediante la combinación adecuada de fotosensibilizadores, catalizadores y luz como fuente de energía. Esta aproximación permite la síntesis "solar" de productos químicos de valor añadido.

Hay que destacar el trabajo pionero de los grupos de Corma y Hollmann donde obtienen la reducción de la 4-cetoisoforona a partir de la oxidación del agua mediante la energía lumínica. Para producir ambas transformaciones a la vez se combina un catalizador de oxidación del agua con un PS ( $\text{Au-TiO}_2$ ), un mediador redox fotoexcitable (flavina mononucleótido) y una encima (*Thermus scotoductus SA-01*), que finalmente reduce el sustrato orgánico.<sup>[54]</sup> También es destacable el trabajo del grupo de Zhao, donde se oxida el alcohol bencílico a benzaldehído y se reducen los protones a  $\text{H}_2$ , mediante la combinación de dos PSs y dos catalizadores (Figura 11).<sup>[55]</sup>

También se han desarrollado sistemas catalíticos simplificados mediante el uso de PSs, catalizadores y agentes de sacrificio (Figura 11). Sin embargo, el número de ejemplos aún es escaso. No obstante, los resultados indican la viabilidad de la fotosíntesis artificial aplicada a la síntesis de compuestos químicos.<sup>[42]</sup>

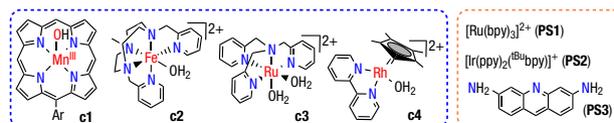
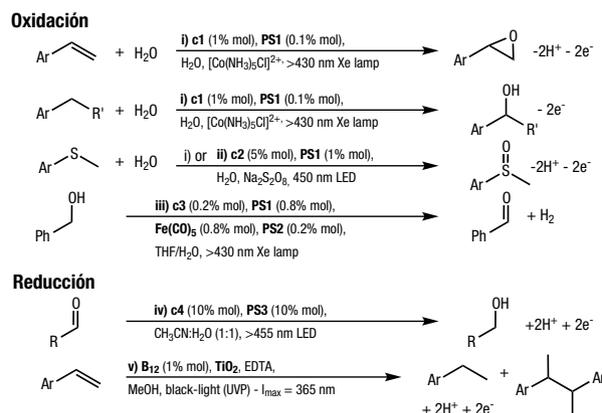


Figura 11. Ejemplos seleccionados de oxidación y reducción de sustratos orgánicos

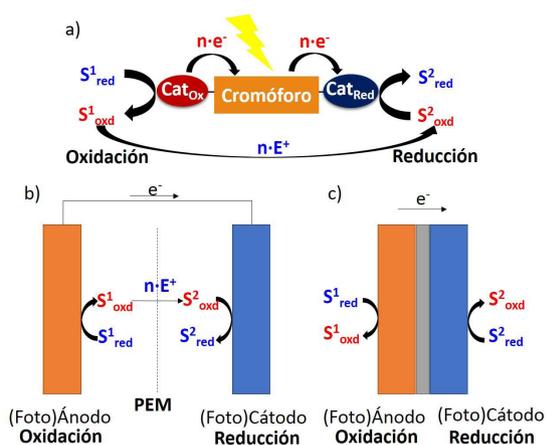
## FOTOSÍNTESIS ARTIFICIAL Y LA HOJA ARTIFICIAL

El desarrollo de sistemas fotosintéticos artificiales requiere: a) una eficiente absorción de luz, b) una buena separación de carga y c) catalizadores activos, a ser posible basados en elementos abundantes en la corteza terrestre. Además la arquitectura del ensamblaje tiene que ser óptima.

En cuanto a los métodos para desarrollar sistemas fotosintéticos artificiales, se encuentran básicamente tres aproximaciones: i) ensamblaje molecular de fotocatalizado-

res y cromóforos que actúan como módulos de reacción en disolución; ii) fotovoltaica-electrólisis, en que celdas solares alimentan un electrolizador; y iii) células de fotoelectrólisis, que usan electrodos como fotocatalizadores en una celda electroquímica (Figura 12). Según su arquitectura, los electrodos pueden estar físicamente separados a través de una membrana y conectados a través de un circuito externo o formar una sola pieza. Además los electrodos pueden estar hechos de materiales tales como semiconductores y/o tener anclados diversos catalizadores. Debido a su simplicidad y eficiencia en los últimos años han ganado importancia los sistemas híbridos fotoelectroquímicos.<sup>[1b, 2a, 11, 56]</sup>

Desde el primer ejemplo de Fujishima - Honda en los 70,<sup>[57]</sup> destaca la hoja artificial de Nocera, formada por una unión triple p-n (3jn a-Si) acoplado un electrodo de ITO (en el lado p) con un clúster de cobalto-fosfato soportado y una aleación de NiMoZn en el lado opuesto de la celda. La irradiación de la celda con intensidad de 1 sol produce la reacción de oxidación y reducción del agua con un 4.7 % de eficiencia en la conversión de luz a hidrogeno.<sup>[38]</sup>



**Figura 12.** Ejemplos esquemáticos de tipos de dispositivos de sistemas fotosintéticos artificiales: a) ensamblaje molecular de fotocatalizadores y cromóforos; (abajo) celda fotovoltaica-electrolítica o de fotoelectrólisis en la que b) los electrodos están conectados a través de un circuito externo y separados por una membrana permeable; c) los electrodos están unidos por una junta óhmica

## CONCLUSIONES

Para explotar el máximo potencial de los sistemas fotosintéticos artificiales, como alternativa al abastecimiento actual de energía y de productos químicos, es fundamental desarrollar sistemas que sean robustos y operen a bajos sobrepotenciales. En esta línea, cabe: **i)** obtener nuevos materiales semiconductores que permitan la separación de cargas promovida por la absorción de luz solar; **ii)** desarrollar nuevos catalizadores basados en metales abundantes en la tierra y eficientes para la oxidación y reducción del agua, la reducción de CO<sub>2</sub> y otras transformaciones químicas y **iii)** mejorar la separación de las zonas de reducción y oxidación. Los avances en estas áreas nos permitirán una mejor comprensión y aplicación de reacciones que impliquen la transferencia múltiple de protones y electrones.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a MEC por la beca FPU14/02550 (C.C.), al European Research Council por el proyecto ERC-CoG-2014-648304 (GREENLIGHT\_REDCAT) (J.L.F.) y a la fundación CELLEX por el proyecto ICIQ-CELLEX. También agradecemos al MINECO por el soporte a través de la acreditación de excelencia Severo Ochoa 2014–2018 (SEV-2013-0319).

## BIBLIOGRAFÍA

- a) R. Eisenberg and D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6799; b) N. S. Lewis and D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 15729.
- a) J. J. Concepcion, R. L. House, J. M. Papanikolas and T. J. Meyer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, 15560; b) Y. Tachibana, L. Vayssieres and J. R. Durrant, *Nat. Photon.* **2012**, *6*, 511.
- T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets and D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6474.
- a) N. Cox, D. A. Pantazis, F. Neese and W. Lubitz, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1588; b) H. Nilsson in *Vol. Department of Chemistry Umeå University*, **2014**.
- a) H. Nilsson, F. Rappaport, A. Bouscass and J. Messinger, *Nat Commun* **2014**, *5*, 1; b) Y. Gao, T. Akermark, J. Liu, L. Sun and B. Akermark, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8726.
- a) W. Hillier and T. Wydrzynski, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 306; b) G. Hendry and T. Wydrzynski, *Biochemistry* **2003**, *42*, 6209; c) J. S. Kanady, E. Y. Tsui, M. W. Day and T. Agapie, *Science* **2011**, *333*, 733.
- A. R. Parent, R. H. Crabtree and G. W. Brudvig, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *42*, 2247.
- a) M. D. Kärkäs, O. Verho, E. V. Johnston and B. Åkermark, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11863; b) L. Duan, Y. Xu, P. Zhang, M. Wang and L. Sun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 209.
- W. M. Singh, T. Baine, S. Kudo, S. Tian, X. A. N. Ma, H. Zhou, N. J. DeYonker, T. C. Pham, J. C. Bollinger, D. L. Baker, B. Yan, C. E. Webster and X. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5941.
- Y. Gao, X. Ding, J. Liu, L. Wang, Z. Lu, L. Li and L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4219.
- E. S. Andreiadis, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave and V. Artero, *Photochemistry and Photobiology* **2011**, *87*, 946.
- a) L. Duan, L. Wang, F. Li, F. Li and L. Sun, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2084; b) L. Wang, L. Duan, R. B. Ambre, Q. Daniel, H. Chen, J. Sun, B. Das, A. Thapper, J. Uhlig, P. Dinér and L. Sun, *Journal of Catalysis* **2016**, *335*, 72; c) M. D. Kärkäs and B. Åkermark, *Dalton Trans.* **2016**, DOI:10.1039/c6dt00809g.
- C. Zhang, C. Chen, H. Dong, J. Shen, H. Dau and J. Zhao, *Science* **2015**, *348*, 690.
- E. A. Karlsson, B. Lee, T. Akermark, E. V. Johnston, M. D. Kärkäs, J. Sun, Ö. Hansson, J. Bäckvall and B. Akermark, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *123*, 11919.
- M. Okamura, M. Kondo, R. Kuga, Y. Kurashige, T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yoneda, S. Kawata and S. Masaoka, *Nature* **2016**, *530*, 465.
- S. W. Gersten, G. J. Samuels and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4029.

- [17] a) J. J. Concepcion, J. W. Jurss, M. R. Norris, Z. Chen, J. L. Templeton and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2009**, *49*, 1277; b) H.-W. Tseng, R. Zong, J. T. Muckerman and R. Thummel, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11763.
- [18] J. D. Blakemore, R. H. Crabtree and G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12974.
- [19] a) K. R. Yang, A. J. Matula, G. Kwon, J. Hong, S. W. Sheehan, J. M. Thomsen, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, D. M. Tiede, L. X. Chen and V. S. Batista, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5511; b) J. M. Thomsen, D. L. Huang, R. H. Crabtree and G. W. Brudvig, *Dalton. Trans.* **2015**, *44*, 12452.
- [20] a) D. J. Wasylenko, C. Ganesamoorthy, J. Borau-Garcia and C. P. Berlinguette, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4249; b) D. Wang and J. T. Groves, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2013**, *110*, 15579.
- [21] a) J. Lloret-Fillol, Z. Codolà, I. Garcia-Bosch, L. Gómez, J. J. Pla and M. Costas, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 807; b) Z. Codolà, I. Garcia-Bosch, F. Acuña, I. Prat, J. M. Luis, M. Costas and J. Lloret-Fillol, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8042.
- [22] Z. Codolà, L. Gómez, S. T. Kleespies, L. Que Jr, M. Costas and J. Lloret-Fillol, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5865.
- [23] S. M. Barnett, K. I. Goldberg and J. M. Mayer, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 498.
- [24] P. Garrido-Barros, I. Funes-Ardoiz, S. Drouet, J. Benet-Buchholz, F. Maseras and A. Llobet, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6758.
- [25] E. Mirzakułova, R. Khatmullin, J. Walpita, T. Corrigan, N. M. Vargas-Barbosa, S. Vyas, S. Oottikkal, S. F. Manzer, C. M. Hadad and K. D. Glusac, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 794.
- [26] M. W. Kanan and D. G. Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072.
- [27] M. D. Karkas, O. Verho, E. V. Johnston and B. Akermark, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11863-12001.
- [28] J. C. Fontecilla-Camps, A. Volbeda, C. Cavazza and Y. Nicolet, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4273.
- [29] W. Lubitz, H. Ogata, O. Rudiger and E. Reijerse, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4081.
- [30] E. Reisner, D. J. Powell, C. Cavazza, J. C. Fontecilla-Camps and F. A. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18457.
- [31] C. Tard and C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245.
- [32] a) W. T. Eckenhoff and R. Eisenberg, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13004; b) V. S. Thoi, Y. Sun, J. R. Long and C. J. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2388; c) N. Queyriaux, R. T. Jane, J. Massin, V. Artero and M. Chavarot-Kerlidou, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *3*, 304; d) P. Zhang, M. Wang, Y. Yang, T. Yao and L. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13803.
- [33] Z. Han, F. Qiu, R. Eisenberg, P. L. Holland and T. D. Krauss, *Science* **2012**, *338*, 1321.
- [34] V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou and M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7238.
- [35] T. K. Townsend, N. D. Browning and F. E. Osterloh, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9543.
- [36] P. D. Tran, L. Xi, S. K. Batabyal, L. H. Wong, J. Barber and J. S. C. Loo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11596.
- [37] J. R. McKone, E. L. Warren, M. J. Bierman, S. W. Boettcher, B. S. Brunschwig, N. S. Lewis and H. B. Gray, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3573.
- [38] S. Y. Reece, J. A. Hamel, K. Sung, T. D. Jarvi, A. J. Esswein, J. J. H. Pijpers and D. G. Nocera, *Science* **2011**, *334*, 645.
- [39] T. F. Jaramillo, K. P. Jørgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Horch and I. Chorkendorff, *Science* **2007**, *317*, 100.
- [40] P. D. Tran, S. S. Pramana, V. S. Kale, M. Nguyen, S. Y. Chiam, S. K. Batabyal, L. H. Wong, J. Barber and J. Loo, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13994.
- [41] X. Zong, H. Yan, G. Wu, G. Ma, F. Wen, L. Wang and C. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7176.
- [42] Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7296.
- [43] J. Schneider, H. Jia, J. T. Muckerman and E. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2036.
- [44] a) J. P. Collin and J. P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *93*, 245; b) E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum and J. M. Smieja, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 89; c) B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum and C. P. Kubiak, *Annual Review of Physical Chemistry* **2012**, *63*, 541; d) A. J. Morris, G. J. Meyer and E. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1983.
- [45] a) M. Beley, J. P. Collin, R. Ruppert and J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Com.* **1984**, *19*, 1315; b) M. Beley, J. P. Collin, R. Ruppert and J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7461; c) J. P. Collin, A. Jouaiti and J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1986.
- [46] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert and J. M. Savéant, *Science* **2012**, *338*, 90.
- [47] a) D. L. DuBois, A. Miedaner and R. C. Haltiwanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8753; b) J. W. Raebiger, J. W. Turner, B. C. Noll, C. J. Curtis, A. Miedaner, B. Cox and D. L. DuBois, *Organometallics* **2006**, *25*, 3345; c) D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **1997**, *19*, 307.
- [48] a) M. Bourrez, F. Molton, S. Chardon-Noblat and A. Deronzier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *123*, 10077; b) M. D. Sampson, A. D. Nguyen, K. A. Grice, C. E. Moore, A. L. Rheingold and C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5460.
- [49] a) H. Ishida, K. Tanaka and T. Tanaka, *Organometallics* **1987**, *6*, 181; b) M. Collomb-Dunand-Sauthier, A. Deronzier and R. Ziessel, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2961.
- [50] a) A. Taheri and L. A. Berben, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1768; b) T. C. Johnson, D. J. Morris and M. Wills, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 81; c) S. Slater and J. H. Wagenknecht, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5367; d) P. Kang, C. Cheng, Z. Chen, C. K. Schauer, T. J. Meyer and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5500.
- [51] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto and O. Koga, *Electrochim. Act.* **1994**, *39*, 1883.
- [52] a) Y. Hori, K. Kikuchi and S. Suzuki, *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 1695; b) Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata and S. Suzuki, *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 897; c) C. W. Li and M. W. Kanan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7231.
- [53] a) T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi and K. Honda, *Nature* **1979**, *277*, 637; b) M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi and S. Ehara, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 21; c) C. Wang, R. L. Thompson, J. Baltrus and C. Matranga, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *1*, 48; d) O. K. Varghese, M. Paulose, T. J. LaTempa and C. A. Grimes, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 731; e) Y. Izumi, T. Itoi, S. Peng, K. Oka and Y. Shibata, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6706.
- [54] M. Mifsud, S. Gargiulo, S. Iborra, I. W. C. E. Arends, F. Hollmann and A. Corma, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1.
- [55] X. Lang, J. Zhao and X. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3026.
- [56] a) A. C. Nielander, M. R. Shaner, K. M. Papadantonakis, S. A. Francis and N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 16; b) N. S. Lewis, *Science* **2016**, *351*, 353.
- [57] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.