

Universitat Politècnica de València

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)



**INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA**



**EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA**
07/2013-06/2017
07/2017-06/2021
2023-2026



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**Sulfuros de molibdeno nanoestructurados como
catalizadores heterogéneos para transformaciones
orgánicas y electrocatálisis**

Tesis Doctoral

Presentada por:

Miriam Rodenes Carrillo

Dirigida por:

Dr. Iván Sorribes Terrés

Valencia, Junio 2025

Dr. Iván Sorribes, profesor titular de la Universitat Jaume I, adscrito al Instituto de Materiales Avanzados (INAM).

Certifica: Que la presente tesis doctoral, titulada: **“Sulfuros de molibdeno nanoestructurados como catalizadores heterogéneos para transformaciones orgánicas y electrocatálisis”** ha sido desarrollada por Miriam Rodenes Carrillo, bajo su dirección, en el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC) de la Universitat Politècnica de València.

Dr. Iván Sorribes Terrés

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a mi director de tesis, Iván, por brindarme la oportunidad de trabajar a su lado y compartir todos sus conocimientos conmigo. Gracias a su implicación durante estos años.

Por otro lado, quiero reconocer a todo el personal del ITQ, en especial al personal de caracterización, ya que mis muestras no siempre han sido fáciles de tratar, y a taller, por tantísimos autoclaves reparados.

Esta etapa llega a su fin, pero me despido llevándome conmigo a todos los compañeros que he tenido el privilegio de conocer y a otros que ya conocía, pero he podido compartir más tiempo con todos ellos. Fran, Sergio, Hilario, Juanan, Maik, Marcos, Andrés, Javi, Benji, Silvia, Ander, María, Óscar, Lucia, Alberto, Carlos, Susi, Paloma, Cristinas, Álex, Nacho y Jordi. Aunque posiblemente me esté dejando a alguien, gracias a todos vosotros por demostrar que se puede escapar de la rutina, algo tan simple y necesario.

También me llevo un gran recuerdo de mis compis de laboratorio, con tantísimas cosas que agradecerles que tendría que escribir un capítulo extra únicamente para ellos. A Pablo y Carmen, siempre intentando poner un poco de orden bajo esa máscara de bordería, pero que sepáis que no sois tan bordes como pretendéis. Gracias por todos vuestros consejos. A Silvia y Jordan, por tener siempre un rato para ayudarme. Espero poder devolver todos los 5€ que os debo, aunque ya sabéis que yo solo pago en cervezas así que tenéis barra libre. A Jose Luis y Gonzalo, los últimos polluelos en llegar al nido pero que trajeron alegría y risas cada día, os dejo en buenas manos. A todos, os echo de menos cada mañana que no estoy en el lab, sois insuperables.

Y bueno, evidentemente agradecer a las personas que me han soportado cada día, como Mori, mi compañero incondicional de birras. Bea, experta en trucos para desobturar autoclaves. Matea, maestra de todas las argucias tecnológicas. Recordad que, si la química no funciona, fundaremos nuestra propia empresa. Y a mis niños viejóvenes, que siempre están dispuestos a ayudarte y escucharte en

los peores días. Gracias a Carles, por transmitir esa alegría contagiosa con su combinación de torpeza y felicidad. A Camilo, por darme esa sensación de bienestar única y a Luis por soportarme tantos años, aunque me deba más salidas de fiesta que un electrón en estado de excitación. A pesar de todas las dificultades, estoy segura que conseguiréis todo lo que os propongáis y yo estaré ahí para celebrar cada logro. De verdad que, sin todos vosotros, no estaríamos en este punto. Me siento muy afortunada porque además de compañeros, me llevo grandes amigos.

También me gustaría nombrar a Guillermo, responsable de mi interés en la química, y capaz de transformar una asignatura en una pasión. Espero poder transmitir algún día tanto en alguien como tú lo hiciste conmigo.

Y no podía acabar esta parte sin agradecer a toda mi gente que me hace sentir tan afortunada de poder contar con ellos porque no son pocos. A mi Luis, por ser mi compañero de vida y quedarse a mi lado en los momentos más difíciles. Y por supuesto, eternamente agradecida a la familia que tengo, y a su apoyo incondicional.

Finalmente, quiero dedicar este pedacito de etapa de mi vida a mi padre y a mi abuelo que me faltaron durante este camino pero que les hubiese hecho mucha ilusión estar presentes. A pesar de vuestra ausencia, os siento en cada logro y cada paso que avanzo y me dais la fuerza suficiente para seguir porque siempre me habéis enseñado a luchar.

A mi madre y a mis guerreros.

Abreviaturas

AcOEt Acetato de etilo

AE Análisis elemental

Atm. Atmósfera

BE *Binding Energy*

Conv. Conversión

CV *Cyclic voltammetry*

DFT *Density functional theory*

DMF *N,N*-dimetilformamida

E Potencial

Equiv. Equivalentes

EtOH Etanol

FTIR *Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*

GC *Gas Chromatography*

GC-MS *Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry*

HAADF *High-angle annular dark-field*

HER *Hydrogen Evolution Reaction*

HPOG *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*

HRMS *High Resolution Mass Spectrometry*

HR-TEM *High Resolution Transmission Electron Microscopy*

HR-STEM *High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy*

ICP-OES *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*

***i*PrOH** Isopropanol

MeOH Metanol

np Nanopartículas

OER *Oxygen evolution reaction*

OG Óxido de grafeno

OG_r Óxido de grafeno reducido

OG-r-C Óxido de grafeno reducido comercial

ppm Partes por millón

RHE *Reversible hydrogen electrode*

RMN Resonancia Magnética Nuclear

rpm Revoluciones por minuto

Selec. Selectividad

T. amb. Temperatura ambiente

TEM *Transmission Electron Microscopy*

Temp. o T Temperatura

THF Tetrahidrofurano

TOF *Turnover frequency*

TPD-NH₃ *Temperature programmed desorption of ammonia*

UV-vis Ultravioleta-visible

XPS *X-ray photoelectron spectroscopy*

XRD *X-ray diffraction*

ΔG_H *Gibbs free energy of hydrogen adsorption*

Resumen

La presente tesis doctoral se basa en la síntesis y caracterización de nanomateriales basados en calcogenuros de metales de transición del grupo VI de estructura general $\{M_3Q_x\}_n$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$; $x = 4-7$) y en su uso como catalizadores heterogéneos en reacciones de interés para la industria de química fina y para el almacenamiento de energía en forma de hidrógeno mediante electrocatálisis. El objetivo perseguido ha sido la obtención de catalizadores multifuncionales, estables y reutilizables para contribuir al desarrollo de nuevos procesos más sostenibles de síntesis de compuestos orgánicos de elevado valor añadido, así como a la obtención de hidrógeno a través de la reducción electroquímica del agua. La preparación de los nanomateriales $\{M_3Q_x\}_n$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$; $x = 4-7$) se ha llevado a cabo utilizando complejos clúster moleculares como precursores. Su utilización ha permitido obtener nanomateriales con control a escala nanométrica y, por lo tanto, con una estructura superficial diseñada a medida para cada una de las reacciones objeto de estudio.

En primer lugar, se ha obtenido el nanomaterial $\{Mo_3S_4\}_n$, cuya caracterización ha demostrado que es de naturaleza amorfa y que está constituido por nanoláminas aglomeradas de forma aleatoria que conservan la disposición atómica específica del precursor clúster molecular en forma de red extendida, la cual se ha formado por autoensamblaje de dichas unidades discretas. Su actividad catalítica se ha evaluado en la preparación de bencimidazoles funcionalizados por reacción de acoplamiento hidrogenativo entre *o*-dinitroarenos y aldehídos. El estudio de la naturaleza de los centros activos presentes en el catalizador $\{Mo_3S_4\}_n$ nos ha permitido explorar nuevas aplicaciones catalíticas de dicho nanomaterial. Se visualizó que el nanomaterial $\{Mo_3S_4\}_n$ podría actuar como un catalizador multifuncional en procesos *tándem* de un solo paso que requieren tanto reacciones de hidrogenación como de deshidrogenación. Concretamente, se ha investigado la síntesis de bencimidazoles y benzotiazoles por reacción de *o*-dinitroarenos o dinitrodifenilos, respectivamente, con alcoholes en presencia de H_2 .

A continuación, se ha estudiado la capacidad del catalizador $\{Mo_3S_4\}_n$ para llevar a cabo la reacción de tioeterificación de alcoholes mediante una estrategia de autotransferencia de hidrógeno (*borrowing hydrogen*) en la que el hidrógeno obtenido en la deshidrogenación del alcohol se utiliza para reducir el intermedio de reacción formado, y así obtener el tioéter deseado sin la necesidad de utilizar una fuente adicional de H_2 .

Tras un estudio cinético detallado, se planteó la posibilidad de mejorar la eficiencia del catalizador mediante la inserción de otro átomo metálico. Así pues, se han diseñado catalizadores bimetálicos de molibdeno y wolframio ($\{(MoW)_xS_y\}_n$), los cuales han sido objeto de estudio a nivel estructural y catalítico, demostrando una vez más la gran versatilidad catalítica de este tipo de nanomateriales. Destacar que, tanto los catalizadores de molibdeno y los bimetálicos de molibdeno y wolframio, resultaron ser reutilizables en todos los procesos mencionados sin mostrar una pérdida significativa de la actividad.

Por otra parte, variando la naturaleza de los precursores clúster moleculares, también se ha llevado a cabo la preparación de nanomateriales de estructura general $\{Mo_3Q_{4-7}\}_n$ ($Q = S, Se$) y se ha investigado su aplicación como catalizadores en la reacción electroquímica de evolución de hidrógeno (HER) a partir de agua en medio ácido. Se ha demostrado un elevado control estructural a nivel atómico, mediante el cual se han obtenido catalizadores de molibdeno, azufre y/o selenio, insertando los átomos calcogenuro en posiciones específicas deseadas. Así pues, la utilización de complejos calcogenuro clúster mixtos (de azufre y selenio) como precursores ha permitido correlacionar a nivel atómico la estructura de los nanomateriales preparados con su actividad y, por lo tanto, determinar con mayor precisión los centros activos responsables de la actividad catalítica de este tipo de nanomateriales en la reacción HER.

Por último, se ha dedicado un capítulo para detallar todas las síntesis, tanto de los precursores como de los catalizadores utilizados, así como de los productos resultantes de la aplicación de dichos catalizadores en diferentes reacciones, incluyendo sus datos de caracterización y espectros de RMN. También se encuentran detalles de la caracterización espectroscópica y electroquímica de los nanomateriales.

Resum

La present tesi doctoral es basa en la síntesi i caracterització de nanomaterials basats en calcogenurs de metalls de transició del grup VI de fórmula general $\{M_3Q_x\}_n$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$; $x = 4-7$), i en el seu ús com a catalitzadors heterogenis en reaccions d'interès per a la indústria de la química fina i per a l'emmagatzematge d'energia en forma d'hidrogen mitjançant electrocatàlisi. L'objectiu perseguit ha sigut l'obtenció de catalitzadors multifuncionals, estables i reutilitzables per a contribuir al desenvolupament de nous processos més sostenibles en la síntesi de compostos orgànics de gran valor afegit, així com per a l'obtenció d'hidrogen a través de la reducció electroquímica de l'aigua.

La preparació dels nanomaterials $\{M_3Q_x\}_n$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$; $x = 4-7$) s'ha dut a terme emprant complexos clúster moleculars com a precursors. L'ús d'aquests precursors ha permès l'obtenció de nanomaterials amb control a escala nanomètrica i, per tant, amb una estructura superficial dissenyada a mesura per a cadascuna de les reaccions estudiades.

En primer lloc, s'ha sintetitzat el nanomaterial $\{Mo_3S_4\}_n$, la caracterització del qual ha demostrat que presenta una naturalesa amorfa i està constituït per nanolàmines aglomerades de manera aleatòria, conservant la disposició atòmica específica del precursor clúster molecular en forma de xarxa estesa, formada per autoensamblatge d'aquestes unitats discretes. La seua activitat catalítica s'ha avaluat en la preparació de bencimidazols funcionalitzats mitjançant la reacció d'acoblament hidrogenatiu entre *orto*-dinitroarens i aldehids. L'estudi de la naturalesa dels centres actius presents en el catalitzador $\{Mo_3S_4\}_n$ ha permès explorar noves aplicacions catalítiques d'aquest nanomaterial. S'observà que el nanomaterial $\{Mo_3S_4\}_n$ podia actuar com un catalitzador multifuncional en processos tàndem d'un sol pas que requereixen tant reaccions d'hidrogenació com de deshidrogenació. En concret, s'ha investigat la síntesi de bencimidazols i benzotiazols mitjançant la reacció d'*orto*-dinitroarens o dinitrodifenils, respectivament, amb alcohols en presència de H_2 .

A continuació, s'ha estudiat la capacitat del catalitzador $\{Mo_3S_4\}_n$ per a dur a terme la reacció de tioeterificació d'alcohols mitjançant una estratègia convencional d'autotransferència d'hidrogen (*borrowing hydrogen*), en la qual l'hidrogen obtingut en

la deshidrogenació de l'alcohol s'utilitza per a reduir l'intermedi de reacció format i així obtenir el tioéter desitjat sense necessitat d'usar una font addicional de H_2 . Després d'un estudi cinètic detallat, es va plantejar la possibilitat de millorar l'eficiència del catalitzador mitjançant la inserció d'un altre metall. Així, s'han dissenyat catalitzadors bimetal·lics de molibdè i wolframi ($\{(MoW)_xS_y\}_n$), que han sigut objecte d'estudi tant a nivell estructural com catalític, demostrant una vegada més la gran versatilitat catalítica d'aquest tipus de nanomaterials. Cal destacar que tant els catalitzadors de molibdè com els bimetal·lics de molibdè i wolframi es van mostrar reutilitzables en tots els processos mencionats, sense una pèrdua significativa d'activitat.

D'altra banda, variant la naturalesa dels precursors clúster moleculars, també s'ha dut a terme la preparació de nanomaterials de fórmula general $\{Mo_3Q_{4-7}\}_n$ ($Q = S, Se$) i s'ha investigat la seua aplicació com a catalitzadors en la reacció electroquímica d'evolució d'hidrogen (*HER*) a partir d'aigua en medi àcid. S'ha demostrat un elevat control estructural a escala atòmica, mitjançant el qual s'han obtingut catalitzadors de molibdè, sofre i/o seleni, inserint els àtoms calcogenurs en posicions específiques desitjades. Així, l'ús de complexos clúster calcogenurs mixtes (de sofre i seleni) com a precursors ha permès correlacionar a nivell atòmic l'estructura dels nanomaterials preparats amb la seua activitat i, per tant, determinar amb més precisió els centres actius responsables de l'activitat catalítica d'aquest tipus de nanomaterials en la reacció *HER*.

Finalment, s'ha dedicat un capítol a detallar totes les síntesis, tant dels precursors com dels catalitzadors utilitzats, així com dels productes resultants de l'aplicació d'aquests catalitzadors en diferents reaccions, incloent-hi les dades de caracterització i els espectres de RMN. També es presenten els detalls de la caracterització espectroscòpica i electroquímica dels nanomaterials.

Abstract

The present doctoral thesis focuses on the synthesis and characterization of nanomaterials derived from Group VI transition metal chalcogenides of general structure $\{M_3Q_x\}_n$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$; $x = 4-7$), and their use as heterogeneous catalysts for reactions of interest for the fine chemical industry and for energy storage in the form of hydrogen through electrocatalysis. The main objective has been to obtain multifunctional, stable, and reusable catalysts to contribute to the development of new and more sustainable processes for the synthesis of high-value-added organic compounds, as well as for hydrogen production via the electrochemical reduction of water.

The preparation of the nanomaterials $\{M_3Q_x\}_n$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$; $x = 4-7$) has been carried out using molecular cluster complexes as precursors. Their use has enabled the synthesis of nanomaterials with control at the nanoscale and, therefore, a surface structure specifically designed for each of the studied reactions.

Firstly, the nanomaterial $\{Mo_3S_4\}_n$ was synthesized and characterized revealing its amorphous nature and the fact that it consists of randomly agglomerated nanolayers that retain the specific atomic arrangement of the molecular cluster precursor in the form of an extended network, which was formed by the self-assembly of discrete units. Its catalytic activity has been evaluated in the preparation of functionalized benzimidazoles through the hydrogenative coupling reaction between *ortho*-dinitroarenes and aldehydes. The study of the nature of the active centers present in the $\{Mo_3S_4\}_n$ catalyst allowed us to explore new catalytic applications of this nanomaterial. It was observed that $\{Mo_3S_4\}_n$ could act as a multifunctional catalyst in one-step tandem processes requiring both hydrogenation and dehydrogenation reactions. Specifically, the synthesis of benzimidazoles and benzothiazoles has been investigated through the reaction of *ortho*-nitroarenes or dinitrodiphenyls, respectively, with alcohols in the presence of H_2 .

Next, the ability of the $\{Mo_3S_4\}_n$ catalyst to carry out the thioetherification of alcohols has been investigated using a borrowing hydrogen strategy, in which the hydrogen generated from the alcohol dehydrogenation step is used to reduce the reaction intermediate, thus obtaining the desired thioether without the need for an additional H_2 source. After a detailed kinetic study, the possibility of improving the catalyst's efficiency by inserting

another metal atom was considered. Consequently, bimetallic molybdenum and tungsten catalysts ($\{(\text{MoW})_x\text{S}_y\}_n$) have been designed and studied at both structural and catalytic levels, once again demonstrating the high catalytic versatility of this type of nanomaterials. It is worth noting that both molybdenum and bimetallic molybdenum-tungsten catalysts proved to be reusable in all the aforementioned processes without exhibiting significant loss of activity.

Furthermore, by varying the nature of the molecular cluster precursors, the preparation of nanomaterials of the general structure $\{\text{Mo}_3\text{Q}_4\}_n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) has been also carried out, and their application as catalysts for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) from water in acidic medium has been investigated. A high level of atomic-scale structural control was demonstrated, allowing the synthesis of molybdenum, sulfur, and/or selenium catalysts by inserting chalcogen atoms into desired specific positions. Thus, the use of mixed chalcogen cluster complexes (of sulfur and selenium) as precursors enabled the correlation at the atomic level of the structure of the prepared nanomaterials with their activity, thereby allowing a more precise identification of the active centers responsible for the catalytic performance of these nanomaterials in the HER.

Finally, a chapter has been dedicated to detailing all the syntheses, including those of the precursors and catalysts used, as well as the products obtained from the application of these catalysts in different reactions, including their characterization data and NMR spectra. Additionally, details of the spectroscopic and electrochemical characterization of the nanomaterials are provided.

Publicaciones

Rodenes, M.; Gonell, F.; Martín, S.; Corma, A.; Sorribes, I. Molecularly Engineering Defective Basal Planes in Molybdenum Sulfide for the Direct Synthesis of Benzimidazoles by Reductive Coupling of Dinitroarenes with Aldehydes. *JACS Au*. 2022, 2 (3), 612–612.

Rodenes, M.; Dhaeyere, F.; Martín, S.; Concepción, P.; Corma, A.; Sorribes, I. Multifunctional Catalysis of Nanosheet Defective Molybdenum Sulfide Basal Planes for Tandem Reactions Involving Alcohols and Molecular Hydrogen. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2023, 11 (33), 12265–12279.

Gonell, F.; Rodenes, M.; Martín, S.; Boronat, M.; Sorribes, I.; Corma, A. From Well-Defined Clusters to Functional Materials: Molecular Engineering of Amorphous Molybdenum Sulfides for Hydrogen Evolution Electrocatalysis. *Chem. Mater.* 2023, 35, 8483–8493.

Rodenes, M.; Oštrić, D.; Martín, S.; Concepción, P.; Corma, A.; Sorribes, I. Alloying Engineering of Defective Molybdenum Sulfide Basal Planes for Enhanced Borrowing Hydrogen Activity in the Thioetherification of Alcohols. *ChemSusChem*. 2025, e202500343.

Otras publicaciones

En revision (artículo): Havelka, O.; Thomas, A.; Rodenes, M.; Cvek, M.; Lukowiec, D.; Sorribes, I.; Torres-Mendieta, R. Nested NiPd nanocatalysts fabricated by reactive laser ablation in liquids: A breakthrough in selective nitroarene reduction to anilines.

Índice general

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Aspectos generales del disulfuro de molibdeno	5
1.2. Aplicaciones del disulfuro de molibdeno	13
1.3. Calcogenuros trinucleares del grupo VI	20
1.4. Bibliografía	23
 Capítulo 2. Objetivos	 35
 Capítulo 3. Diseño de catalizadores de sulfuro de molibdeno para la intensificación de procesos a través de reacciones tándem de hidrogenación y deshidrogenación: Síntesis de bencimidazoles y benzotiazoles	 39
3.1. Introducción	41
3.2. Resultados y discusión	45
3.2.1. Síntesis y caracterización del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	45
3.2.2. Estudio de la actividad catalítica del material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ en la síntesis de bencimidazoles por acoplamiento hidrogenativo de <i>o</i> -dinitroarenos y aldehídos.....	51
3.2.3. Catalisis multifuncional del material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$: Síntesis de bencimidazoles y benzotiazoles a partir de dinitroarenos y alcoholes	66
3.2.3.1. Síntesis de bencimidazoles a partir de <i>o</i> -dinitroarenos y alcoholes catalizada por el material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	69
3.2.3.2. Síntesis de benzotiazoles por reacción de disulfuro de 2,2'-dinitrodifenilo y alcoholes catalizada por el material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	78
3.2.4. Estudio del papel de los centros ácido y base de Lewis del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	80
3.3. Conclusiones	83
3.4. Bibliografía	85
 Capítulo 4. Nanomateriales de sulfuro de molibdeno y wolframio como catalizadores en la tioeterificación de alcoholes mediante reacciones de autotransferencia de hidrógeno	 91
4.1. Introducción	93

4.2. Resultados y discusión	96
4.2.1. Estudio de la actividad catalítica de $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ en la formación de enlaces C-S mediante procesos de autotransferencia de hidrógeno. Síntesis de tioéteres catalizada por el material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	96
4.2.2. Síntesis de tioéteres catalizada por el material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	104
4.2.3. Estudio cinético del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	107
4.2.4. Diseño de un catalizador con mayor actividad catalítica: Preparación y actividad catalítica de catalizadores bimetalicos	112
4.2.5. Síntesis y caracterización del catalizador $\{(\text{MoW})_{x\text{S}_y}\}_n$ -0,06 $\{(\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4)_n\}$	121
4.2.6. Estudio de la actividad catalítica de $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$	126
4.2.7. Estudio de los sitios activos de $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$	130
4.2.8. Síntesis de tioéteres catalizada por el material $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$	134
4.3. Conclusiones	138
4.4. Bibliografía	140
 Capítulo 5. Ingeniería molecular de sulfuros de molibdeno amorfos y su aplicación en la reacción electrocatalítica de evolución de hidrógeno (HER).	143
5.1. Introducción	145
5.2. Resultados y discusión	153
5.2.1. Síntesis y caracterización de los nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{S}_x\}_n$ ($x=4,7$)	153
5.2.2. Actividad de los nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{S}_x\}_n$ ($x=4,7$) en la HER	157
5.2.3. Síntesis y caracterización de la serie de nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{Q}_{4-7}\}_n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)	166
5.3. Conclusiones	178
5.4. Bibliografía	180
 Capítulo 6. Sección experimental	189
6.1. Consideraciones generales	191
6.2. Técnicas instrumentales	191
6.3. Síntesis de materiales	195
6.3.1. Síntesis de precursores	195
6.3.1.1. Fases poliméricas	195
6.3.1.2. Precursores clústeres moleculares de molibdeno-azufre	196
6.3.1.3. Precursor clúster molecular de wolframio-azufre	197
6.3.1.4. Precursores clústeres moleculares de molibdeno-azufre-selenio	197

6.3.2. Síntesis de catalizadores	200
6.3.2.1. Síntesis del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	200
6.3.2.2. Síntesis del catalizador sulfurizado, S- $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	200
6.3.2.3. Síntesis de la serie de nanomateriales $\{(\text{MoW})_x\text{S}_y\}_n$	200
6.3.2.4. Síntesis de la serie de nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{S}_{4-7}\}_n$	201
6.3.2.5. Síntesis de la serie de nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{Q}_{4-7}\}_n$ (Q = S, Se)	202
6.4. Caracterización FTIR	203
6.5. Caracterización electroquímica	204
6.6. Procedimiento general para la síntesis de benzimidazoles 2-sustituídos por acoplamiento hidrogenativo de o-dinitroarenos con aldehídos con el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	206
6.6.1. Síntesis de productos obtenidos	206
6.6.2. Datos de caracterización de los productos aislados	207
6.7. Procedimiento general para la síntesis de benzimidazoles 2-sustituídos por acoplamiento de o-dinitroarenos con alcoholes en condiciones hidrogenativas con el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	221
6.7.1. Síntesis de productos obtenidos	221
6.7.2. Datos de caracterización de los productos aislados	222
6.8. Procedimiento general para la síntesis de benzotiazoles por acoplamiento de disulfuros de dinitrodifenilo con alcoholes en condiciones hidrogenativas con el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	229
6.8.1. Síntesis de productos obtenidos	229
6.8.2. Datos de caracterización de los productos aislados	230
6.9. Procedimiento general para la tioeterificación de alcoholes por transferencia de hidrógeno con el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	232
6.9.1. Síntesis de productos obtenidos	232
6.9.2. Datos de caracterización de los productos aislados	233
6.10. Procedimiento general para la tioeterificación de alcoholes por transferencia de hidrógeno con el catalizador $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$	240
6.10.1. Síntesis de productos obtenidos	240
6.10.2. Datos de caracterización de los productos aislados	241
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados	250
6.11.1. Benzimidazoles 2-sustituídos por acoplamiento hidrogenativo de o- dinitroarenos con aldehídos con el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	250
6.11.2. Benzimidazoles 2-sustituídos por acoplamiento de o-dinitroarenos con alcoholes en condiciones hidrogenativas con el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	297

6.11.3. Benzotiazoles por acoplamiento de disulfuros de dinitrodifenilo con alcoholes en condiciones hidrogenativas con el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	321
6.11.4. Tioeterificación de alcoholes por transferencia de hidrógeno con el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	326
6.11.5. Tioeterificación de alcoholes por transferencia de hidrógeno con el catalizador $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$	350
6.12. Bibliografía	382
Capítulo 7. Conclusiones generales	385

CAPÍTULO I

Introducción

1. Introducción

En la actualidad, existe una demanda de energía creciente a nivel global agravada por nuestra dependencia excesiva al uso de combustibles fósiles que han provocado severos problemas medioambientales y cuyas reservas son de carácter limitado. Por este motivo, el desarrollo sostenible es un objetivo cada vez más importante, no solo en el ámbito medioambiental, sino también en el ámbito social y económico. De hecho, ya en los años 90, los químicos Anastas y Warner introdujeron los 12 principios de la Química Verde (Figura 1.1),¹ los cuales consisten en desarrollar procesos químicos que implican la eliminación total o parcial de productos nocivos aplicados especialmente en la industria.



Figura 1.1. Principios de la química verde.

La utilización de energías renovables se plantea como una alternativa viable al uso de recursos fósiles para satisfacer las demandas energéticas globales. Al mismo tiempo, se reduciría, y en última instancia se eliminaría, la emisión de gases de efecto invernadero que provocan

problemas medioambientales. Así surge el desarrollo de nuevas tecnologías como la generación de energía a partir de biocombustibles que permitan prescindir de los combustibles fósiles y obtener materias primas benignas y biodegradables.² La biomasa se genera anualmente en millones de toneladas en la naturaleza a través de la fotosíntesis mediante dióxido de carbono y agua utilizando la luz solar como fuente de energía. Además de su uso para combustibles, también puede dar lugar a la producción de productos químicos de elevado valor añadido para la industria química, agroquímica y farmacéutica.³

Los procesos electroquímicos son otra de las tecnologías que permiten la transformación de la energía renovable en combustibles y productos químicos. El hidrógeno, producido mediante electrólisis del agua, se ha propuesto como un buen candidato para almacenar, distribuir y utilizar energía limpia a demanda, siendo el agua el único subproducto generado.

La clave del éxito para llevar a cabo dichas transformaciones depende en gran medida de la obtención de catalizadores activos, selectivos y estables. Para ello, se necesita buscar nuevos catalizadores con propiedades innovadoras, y de bajo coste. En este contexto, los materiales basados en sulfuros de molibdeno se han propuesto como candidatos prometedores, y es por ello, que se han dedicado enormes esfuerzos en la mejora de su actividad catalítica.

Esta Tesis Doctoral, comprendida en el programa de Química Sostenible, se centra en la obtención de nuevos catalizadores heterogéneos basados en sulfuros de molibdeno y en su aplicación para la obtención de productos químicos de elevado valor añadido y para el almacenamiento de energía en forma de hidrógeno.

1.1. Aspectos generales del disulfuro de molibdeno

Los materiales llamados “dicalcogenuros de metales de transición” (TMDC) tienen como fórmula general MX_2 , donde M es un átomo perteneciente a los metales de transición, y X un calcógeno, como azufre (S), selenio (Se) o telurio (Te). Se caracterizan por sus estructuras laminares, tanto tridimensionales (3D, escala *bulk*) como bidimensionales (2D, escala nanométrica). Con el paso del tiempo, la inserción de átomos entre las capas de los TMDC ha adquirido una gran importancia, porque permite la modificación de la estructura electrónica del material resultante.⁴ Se debe en gran parte a las propiedades que manifiestan estos compuestos, como la anisotropía, brindando una gran oportunidad para el desarrollo de nuevos materiales con características específicas y aplicaciones potenciales en diferentes campos. Las numerosas propiedades que presentan este tipo de sólidos fueron un motor para su desarrollo.^{5,6} En particular, la construcción del primer transistor de efecto de campo (FET), con una sola capa bidimensional de disulfuro de molibdeno (MoS_2) como canal conductor.⁷

Concretamente, el interés por el MoS_2 ha aumentado significativamente en los últimos años debido a su fácil accesibilidad, rentabilidad y robustez, por lo que se ha convertido en el material más estudiado de la familia de los TMDCs.⁸ En particular, la “molibdenita” es un mineral de MoS_2 . Su estructura cristalina se determinó por primera vez en 1923 por Dickinson y Pauling.⁹ El MoS_2 se convirtió en un candidato atractivo para diversas aplicaciones catalíticas, las cuales serán comentadas con más detalle en el siguiente apartado, gracias a sus características estructurales y electrónicas peculiares.

La estructura cristalina más común del MoS_2 muestra planos hexagonales apilados en tricapas de átomos de S-Mo-S (Figura 1.2) unidas por

interacciones débiles de Van der Waals entre ellas, y enlaces covalentes entre los átomos de Mo y S.¹⁰

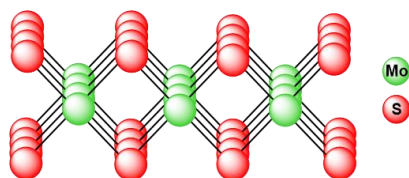


Figura 1.2. Estructura cristalina del disulfuro de molibdeno.

Una de las características de este material, así como de la mayoría de compuestos TMDCs, es su polimorfismo. A pesar de que la configuración mencionada la comparte en todas sus formas, en las fases *bulk*, dependiendo del entorno de coordinación del átomo metálico y de la secuencia de apilamiento entre láminas, puede cristalizar de diferentes formas. Las fases estructurales más comunes del MoS₂, representadas en la figura 1.3, resultan de la geometría de coordinación de los átomos metálicos.

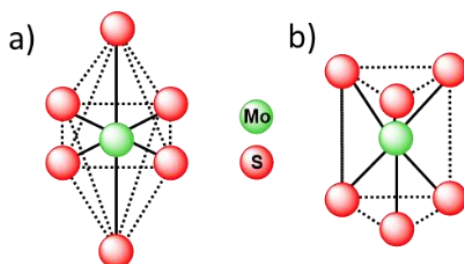


Figura 1.3. Estructuras de celdas unitarias a) octaédrica (1T), b) prismática trigonal (2H).

Por un lado, la fase 1T-MoS₂, donde cada átomo de molibdeno se rodea de seis átomos de azufre ocupando los vértices de un octaedro, quedando el átomo metálico en el centro (Figura 1.3a).¹¹ Este polimorfo es metálico, metaestable y no existe en un entorno natural. La fase 2H-MoS₂, consta de capas hexagonales de átomos de molibdeno y azufre apiladas de forma

alterna, donde cada capa de átomos de molibdeno se encuentra intercalada entre dos capas de átomos de azufre. Los átomos de molibdeno se coordinan formando un prisma trigonal, donde cada átomo de azufre se dispone en los vértices (Figura 1.3b). Esta fase es semiconductora y termodinámicamente estable, por lo que se encuentra en un entorno natural, comúnmente en la molibdenita. El dígito numérico que aparece en la nomenclatura de estas fases indica la cantidad de láminas contenidas en la celda unidad, tal y como se puede apreciar en la representación de la fase 2H que se muestra en la figura 1.4.

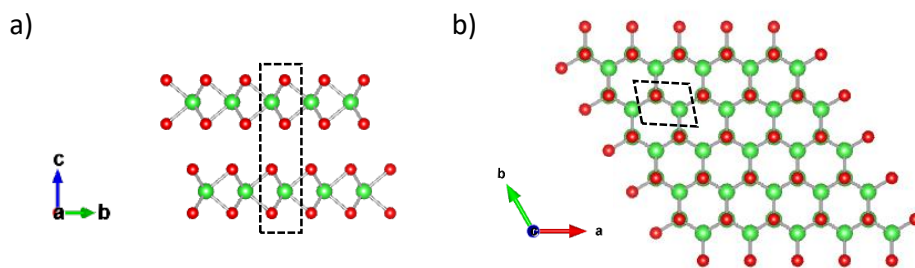


Figura 1.4. a) Vista lateral y b) vista superior de una bicapa de 2H-MoS₂.

Las propiedades de este tipo de materiales surgen principalmente por su naturaleza laminar. Por ejemplo, es un semiconductor altamente anisotrópico que muestra una resistividad eléctrica en la dirección perpendicular a los planos unas 1000 veces mayor que en la dirección paralela.¹²

También es interesante resaltar la gran versatilidad de este compuesto desde el punto de vista electrónico, ya que estas propiedades electrónicas variarán en función del número de capas.¹³ Al contrario de lo que ocurre con el grafeno (formado por una sola capa), donde las propiedades vienen condicionadas por la hibridación de orbitales *s* y *p*, en el caso del MoS₂ se asocian principalmente a los orbitales *d* que presenta el átomo metálico. Generalmente, las estructuras tridimensionales del MoS₂ tienen un gap

indirecto, es decir, que el mínimo de su banda de conducción y su máximo de la banda de valencia, no corresponden al mismo momento (Figura 1.5). Sin embargo, el gap indirecto se transforma gradualmente al reducir el número de capas hasta obtener un gap directo, cuando se alcanza la monocapa.¹⁴ Este gap directo también da lugar a fotoluminiscencia, ampliando sus posibles aplicaciones en optoelectrónica.¹⁵

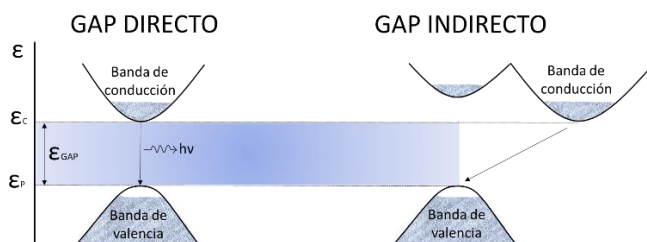


Figura 1.5. Energía GAP de materiales semiconductores.

La estructura electrónica también fue la responsable de que el conocimiento sobre la naturaleza y la posición de los sitios activos en los catalizadores basados en MoS₂ fuera una incógnita durante muchos años. Su actividad catalítica se asoció con la presencia de defectos estructurales, principalmente a los sitios coordinativamente insaturados (Figura 1.6). En 1999, se prepararon diferentes materiales de MoS₂ y se estudió la adsorción de una molécula de tiofeno sobre cada uno de los materiales.¹⁶ Se observó que la presencia de defectos estructurales en forma de vacantes de azufre situadas en los bordes eran los sitios potencialmente activos. La configuración más estable correspondía al modo de adsorción donde el tiofeno interactuaba a través de su sistema π con uno de los átomos de molibdeno insaturado. Así pues, el mecanismo catalítico incluía la adsorción de la molécula reactiva (tiofeno) en la superficie del catalizador, principalmente en los bordes, y su activación y transformación, dando lugar a los productos deseados. Posteriormente, se presentaron las primeras imágenes de microscopía de efecto túnel

(STM) de la forma y estructura de los bordes de una monocapa de MoS_2 .¹⁷ Años después, nuevas imágenes de STM descubrieron un nuevo tipo de sitios activos, los *metallic brim sites*, localizados también en los bordes.¹⁸ Se observó un brillante distintivo, sólo en las regiones adyacentes a los bordes, con una densidad de estados electrónicos elevada. El carácter metálico de estos nuevos sitios activos otorgaba la capacidad de dar y aceptar electrones, y por lo tanto la de actuar como centros activos en reacciones que implican procesos rédox.

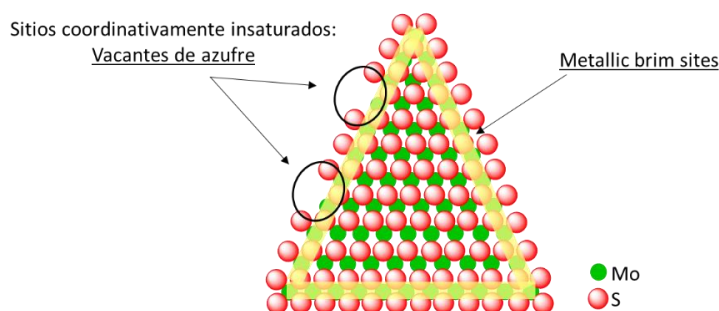


Figura 1.6. Sitios catalíticamente activos del MoS_2 .

Paralelamente, también se observó que era posible aumentar la actividad catalítica del MoS_2 mediante el uso de promotores, es decir por dopaje con otros metales de transición, generalmente cobalto y níquel. En este caso, la energía de enlace de este metal con el azufre (M-S (M = Co, Ni)) era el parámetro clave que determinaba su actividad catalítica.^{19,20} Se realizó un análisis teórico de la composición de MoS_2 , con y sin Co, utilizando la teoría del funcional de densidad (DFT).²¹ Se observó que los átomos de cobalto se localizaban principalmente en los bordes del material, y se concluyó que debido a una disminución significativa de la energía de enlace entre el cobalto y el azufre (Co-S) en comparación con la del molibdeno (Mo-S), se producía un aumento en la concentración de

centros activos, lo que podría explicar el efecto promotor del cobalto en estas reacciones (Figura 1.7).

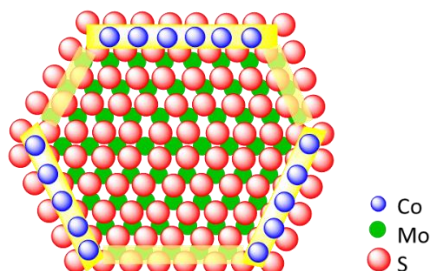


Figura 1.7. *Sitios catalíticamente activos del material dopado, Co-Mo-S.*

En resumen, estos estudios revelaron que los centros catalíticamente activos se localizaban principalmente en los bordes de la estructura del MoS_2 , mientras que los planos basales eran principalmente inertes.^{22–24} Más concretamente, los centros catalíticamente activos propuestos son los sitios coordinativamente insaturados (*coordinatively unsaturated sites* (CUS)), creados como vacantes de azufre, y la presencia de estados electrónicos con carácter metálico en los bordes. Además, se demostró que la concentración de centros catalíticamente activos en los bordes de la estructura del MoS_2 , y por lo tanto su actividad catalítica, podía aumentarse mediante el uso de promotores de metales de transición, como el cobalto y el níquel.^{25,26}

A partir de la publicación de estos estudios, la mayoría de las estrategias utilizadas para mejorar la actividad catalítica del MoS_2 se centraron en la nanoestructuración de este material con el fin de exponer al máximo los centros activos en las posiciones de los bordes.²⁴ Recientemente, también se han aplicado metodologías sintéticas dirigidas a la activación de los planos basales mediante la creación de defectos estructurales en forma de vacantes.^{27–31} Debido a que el área de los planos basales es considerablemente mayor que el área perimetral (Figura 1.8), estas

estrategias sintéticas permiten obtener una mayor concentración de centros activos por unidad de área. En esta Tesis Doctoral se desarrollará una nueva e innovadora metodología sintética que utiliza complejos clúster moleculares como precursores para obtener materiales nanoestructurados de sulfuro de molibdeno que poseen defectos estructurales tanto en la posición de los bordes como en los planos basales.

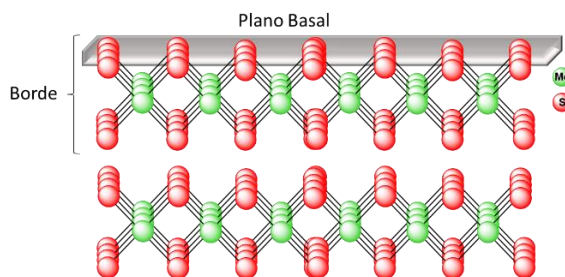


Figura 1.8. Estructura MoS_2 .

El disulfuro de molibdeno suele compararse con el grafeno debido a que su estructura en capas es muy similar. De hecho, la mayoría de los métodos utilizados para la preparación del grafeno, también son adecuados para la preparación de nanoláminas de MoS_2 . Por ejemplo, el método tradicional de exfoliación de grafito en grafeno en fase líquida.³² Este tipo de técnica se enmarca dentro de las estrategias conocidas como *top-down*, al igual que la síntesis por exfoliación mecánica o por intercalación química. Además de los métodos de exfoliación, donde se produce la separación completa de las capas, también se han explorado métodos sintéticos ascendentes, también conocidos como *bottom-up*, para la síntesis de las nanoláminas de MoS_2 . Este tipo de técnicas brindan la oportunidad de tener un mayor control estructural. Se pueden destacar dos técnicas: procesos químicos en solución y depósito de vapor, ya sea por vía física (PVT, *Physical Vapor Transport*) o química (CVD, *Chemical Vapor Deposition*). Entre los procesos en solución se encuentran las

síntesis hidrotermales,³³ que utilizan agua como disolvente, y las síntesis solvotermales, que utilizan disolventes no acuosos.³⁴

En definitiva, el MoS₂ es un compuesto muy versátil, ya que se puede obtener por medio de una gran variedad de metodologías, obteniéndose una estructura diferente por cada una de ellas. Se puede obtener desde un producto microcristalino, mediante un calentamiento prolongado a elevadas temperaturas,³⁵ así como un material amorfo, como por ejemplo por reacción de tiourea con cloruro de molibdeno.³⁶ La diversidad de composiciones químicas y fases estructurales da como resultado una amplia gama de propiedades dando lugar a múltiples aplicaciones. Entre ellas, las nanoláminas de MoS₂ se han combinado con materiales orgánicos y biomateriales,^{37,38} metales nobles,^{39,40} óxidos metálicos,⁴¹ otros calcogenuros metálicos,⁴² grafeno^{43,44} y otros nanomateriales de carbono, para la obtención de materiales multifuncionales con propiedades innovadoras.^{45–47} Además de la obtención del MoS₂ cristalino en cualquiera de sus fases, el MoS₂ amorfo también ha sido foco de atención. Las nanopartículas amorfas se atribuyen a la disposición variada de las unidades estructurales. Los átomos insaturados y/o deficientes se concentran en la superficie en comparación con el MoS₂ cristalino. Estas características son clave para la diversidad de aplicaciones catalíticas como la generación de hidrógeno por electrocatálisis y fotocátalisis,^{48–51} la reducción de nitrógeno a productos de gran interés,⁵² la reducción de nitroarenos y degradación de contaminantes orgánicos,⁵³ y el almacenamiento de energía y aplicaciones biomédicas,⁵⁴ las cuales algunas de ellas serán detalladas a continuación.

1.2. Aplicaciones del disulfuro de molibdeno

La capacidad de alteración en la estructura o el número de capas del MoS_2 es la responsable de sus diversas aplicaciones en la industria, tal y como se indica en la figura 1.9.

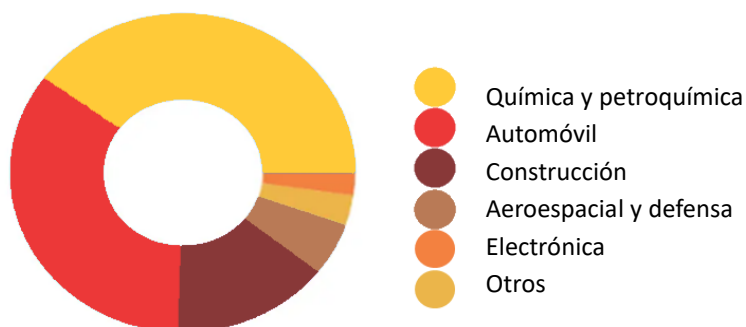


Figura 1.9. Mercado del MoS_2 , volumen de uso por industria (2020).⁵⁵

Entre las aplicaciones más comunes, se encuentran los lubricantes sólidos, los cuales reducen la fricción entre las superficies en condiciones extremas donde no se pueden usar líquidos ni aceites. La aplicación del MoS_2 en este campo se debe a la capacidad de los planos basales a orientarse paralelos a la dirección del deslizamiento, ya que aporta una fricción baja y una elevada adherencia a muchos materiales.⁵⁶ Las principales industrias que la utilizan son la industria automotriz y aeroespacial. Miura y colaboradores observaron una disminución en el coeficiente de fricción entre las diferentes superficies de MoS_2 .⁵⁷ También se usan como nanofluidos para una transferencia de calor eficiente. Se mezclan con varios aceites para disminuir la fricción y la temperatura de engranajes. Choi y colaboradores introdujeron por primera vez las nanopartículas sólidas en los nanofluidos.⁵⁸

El sector de la electrónica está interesado en las capas de MoS_2 porque

proporcionan características eléctricas, ópticas y de vibración, que junto a la relación superficie-área elevada, facilitan ventajas en el desarrollo de FET (*field-effect transistor*), diodos, y varios tipos de sensores, tales como ópticos,⁴³ de gas,⁵⁹ químicos⁶⁰ y biosensores.³⁸

Dicha relación superficie-volumen también ofrece ventajas para la industria energética. Concretamente para las baterías recargables de iones de litio (LIB), las cuales son la fuente de energía para dispositivos electrónicos portátiles, debido a su densidad de energía, fuerza electromotriz y flexibilidad del diseño tan elevadas.^{61,62} Permiten una estrecha interacción electrodo/electrolito y una ruta de difusión corta para los electrones y los iones de Li⁺. También se utilizan estas ventajas en el desarrollo de supercondensadores.

Por otra parte, las propiedades optoelectrónicas hacen que se pueda utilizar este material para la fabricación de células solares, fotodetectores y dispositivos emisores de luz (LED), ya que la electroluminiscencia es otra de las características atribuidas a estos materiales.^{63,64}

En cuanto a las aplicaciones en la industria química, el MoS₂ se ha utilizado como catalizador en procesos de hidrodesulfuración y craqueo de hidrocarburos, las reacciones de evolución de hidrógeno (HER) y, en general, en reacciones de hidrogenación. La aplicación principal en la industria petroquímica consiste en utilizar estos materiales como catalizadores heterogéneos para la eliminación de azufre de los productos derivados del petróleo, dando como resultado la purificación de materias primas formando hidrocarburos con bajo contenido en azufre.⁶⁵ Cabe destacar la importancia de este proceso, ya que la política de protección medioambiental y el control de emisiones de la Unión Europea obliga a que los carburantes cumplan los estándares desarrollados por el CEN (Comité Europeo de Estandarización). Otro proceso muy común es el

craqueo de hidrocarburos en el cual convierten los hidrocarburos pesados en productos de menor peso molecular, como gasolina, diésel, y gasóleo.

El MoS_2 también presenta un gran potencial como catalizador, tal y como se ha comentado al inicio de esta introducción, urge una alternativa viable al uso de recursos fósiles, como es la utilización del hidrógeno como vector energético. Sin embargo, este hidrógeno debe provenir de fuentes de energías renovables, y no como en la actualidad, donde casi el 95% del hidrógeno utilizado todavía deriva de reservas fósiles. La electrólisis del agua utilizando la electricidad obtenida de fuentes de energía renovable, como son la solar y la eólica, es la tecnología medioambientalmente sostenible con emisiones de dióxido de carbono nulas. Los materiales basados en platino (Pt) son excelentes catalizadores para este fin, pero el inconveniente es que se trata de un metal noble, muy caro, y que además se puede envenenar fácilmente por contaminantes presentes en el agua que contienen azufre. Estudios teóricos⁶⁶ y evidencias experimentales²² confirmaron la capacidad de los bordes activos de los planos del MoS_2 de catalizar la reacción de evolución de hidrógeno (HER). A partir de este momento, se produjo un incremento en la investigación sobre estos materiales, ya que en comparación con los catalizadores tradicionales basados en metales nobles, como las nanopartículas de Pt, el MoS_2 es un buen candidato debido a su resistencia al envenenamiento con azufre, su bajo coste, su estabilidad y su buen rendimiento catalítico hacia la HER.⁶⁷ Un buen rendimiento HER implica un sobrepotencial pequeño, una densidad de corriente catódica grande, una pendiente “Tafel” pequeña y una estabilidad elevada. Sin embargo, debido a que los centros activos se encuentran limitados a los bordes, el contacto eléctrico ineficiente y al transporte eléctrico deficiente, el rendimiento no fue tan bueno como se esperaba. Es por este motivo que se han desarrollado diferentes estrategias para mejorar su rendimiento catalítico hacia la reacción HER,

por ejemplo, aumentando la cantidad de sitios activos o modificándolos electrónicamente para hacerlos más activos mediante dopajes.^{28,29} También es importante destacar que la capacidad de absorber la luz visible también hace que sea interesante el uso de los materiales derivados del MoS₂ como fotocatalizadores para la reacción de HER.⁶⁸

Finalmente, el MoS₂ también presenta aplicaciones de interés en la industria química fina, ya que se ha utilizado como catalizador heterogéneo para llevar a cabo varias transformaciones orgánicas, que dan lugar a la obtención de productos de alto valor añadido. La capacidad de alterar fácilmente la estructura del MoS₂, ya sea mediante la creación de defectos estructurales o la inserción de promotores, brinda una oportunidad excelente para modular su actividad, y así obtener una amplia gama de compuestos (Figura 1.10 y 1.11). Es el caso de la oxidación de sulfuros en derivados sulfona mediante la intercalación de un átomo de cobalto en la estructura del disulfuro de molibdeno (Co₁-in-MoS₂), que, a su vez, se puede extender a alquenos, alquinos, aldehídos, cetonas, ésteres borónicos y derivados de aminas.⁶⁹ La mayoría de estas estructuras se encuentran en muchas moléculas biológicamente activas. Otro caso, es en el que utiliza un catalizador de CuO/MoS₂ para sintetizar compuestos que actúan como farmacóforos, como son las bases de *N*-Mannich o las α -cetoamidas. Estos compuestos son utilizados en el desarrollo de fármacos con diversas propiedades farmacéuticas, como antimicrobianas, antivirales, antiinflamatorias y analgésicas.⁷⁰ Por consiguiente, los catalizadores basados en MoS₂ también fueron capaces de sintetizar otras moléculas de elevado valor añadido, como iminas,^{71,72} imidazoles⁷³ y alcaloides indólicos.⁷⁴

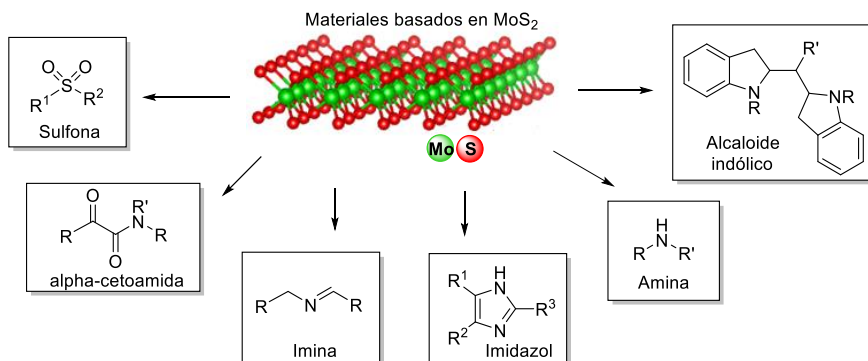


Figura 1.10. Compuestos de elevado valor añadido obtenidos por reacciones catalizadas por sulfuros de molibdeno.

Los materiales de MoS_2 destacan por su capacidad de catalizar la reducción de nitroarenos (Figura 1.11). Es el caso de la hidrogenación de nitrobenceno a anilina, que, a pesar de obtener conversiones bajas, se logró mejorar la eficiencia mediante la inserción de átomos de circonio (Zr) intercalados entre las capas de MoS_2 (Zr-MoS_2).⁷⁵ La implantación de átomos de oxígeno (O) en la superficie del MoS_2 (O-MoS_2) con el fin de aumentar el grado de defectos estructurales (es decir, centros activos) también resultó ser una estrategia sintética eficiente, ya que en presencia de diferentes agentes reductores, como hidracina,⁷⁶ formiato de amonio⁷⁷ o hidrógeno,⁷⁸ se completó de forma cuantitativa la reducción de nitroarenos a los correspondientes derivados amina. Asimismo, la obtención de nanoestructuras en las que se favorecen la presencia de átomos de molibdeno coordinativamente insaturados, también resultó de utilidad para aumentar la eficiencia de catalizadores de MoS_2 en la obtención de anilinas a partir de nitroarenos utilizando borohidruro de sodio como agente reductor.^{79,80} Recientemente, la creación de vacantes de azufre por sublimación permitió la obtención de un catalizador eficiente en la preparación de aminas secundarias por aminación reductora de compuestos nitro con aldehídos.⁸¹

En el grupo de investigación donde se ha desarrollado la presente Tesis Doctoral se prepararon materiales de MoS_2 promovidos por cobalto (Co-Mo-S) y se investigó su uso sin precedentes como catalizadores para la hidrogenación quimioselectiva de nitroarenos a anilinas, incluyendo algunos dinitrocompuestos.⁸² A continuación, la actividad catalítica de estos materiales se mejoró mediante la preparación de una nueva serie de catalizadores Co-Mo-S constituidos por MoS_2 y una fase mixta de sulfuros de cobalto. Estos catalizadores mostraron una actividad catalítica mejorada en la hidrogenación quimio- y regioselectiva de derivados de quinolina.⁸³ Además, estos materiales también fueron activos para la síntesis de tioéteres mediante reacciones de auto-transferencia de hidrógeno a partir de alcoholes.⁸⁴

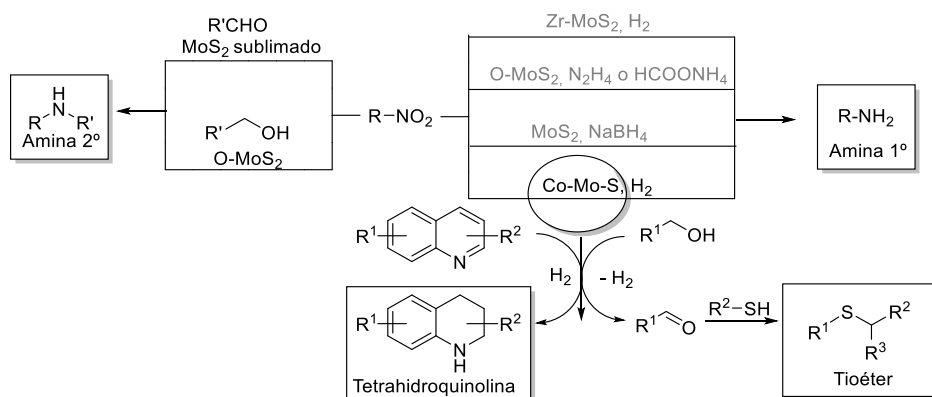


Figura 1.11. Reacciones de reducción de nitroarenos catalizadas por MoS_2 . Aplicación de catalizadores Co-Mo-S en hidrogenaciones selectivas y de auto-transferencia de hidrógeno.

Después del último estudio mencionado, se ha demostrado que los materiales basados en MoS_2 también están involucrados en reacciones de deshidrogenación para dar lugar a productos de interés. Como la producción de isobuteno, principal compuesto del caucho butílico. Concretamente, la deshidrogenación de isobutano se estudió para

múltiples morfologías de materiales basados en MoS_2 a través de la deshidrogenación de isobutano, observándose una selectividad elevada.⁸⁵ Además, la síntesis de diferentes hidrocarburos oxigenados a partir de etanol, como acetato de etilo o alcoholes superiores, fue estudiada con un catalizador tipo KCo-MoS_2 sobre diferentes soportes de carbono.⁸⁶

En definitiva, los catalizadores basados en disulfuro de molibdeno han demostrado ser efectivos tanto en reacciones de hidrogenación como en reacciones de deshidrogenación. A lo largo de esta Tesis Doctoral estas reacciones serán desarrolladas con mayor profundidad.

1.3. Calcogenuros trinucleares del grupo VI

Los calcogenuros son compuestos formados por la unión de un elemento del grupo calcógeno (oxígeno, azufre, selenio, telurio o polonio) con otro elemento, generalmente un metal. En este campo, es importante resaltar la función desempeñada por los compuestos metálicos con estructuras de tipo clúster. El término *metal atom cluster* se introdujo por primera vez en 1964 por Frank Albert Cotton, para designar compuestos que presentan enlaces metal-metal entre al menos tres átomos metálicos.⁸⁷ Existe una cantidad inmensa de compuestos clúster moleculares con diferentes tipos estructurales. Concretamente, esta tesis doctoral focalizará la atención en los compuestos trinucleares de fórmula general M_3Q_4 y M_3Q_7 ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$) (Figura 1.12).

En ambos casos los átomos metálicos se encuentran unidos por enlaces metal-metal definiendo un triángulo equilátero, y por un calcógeno apical (μ_3-Q) unido a los tres átomos metálicos.⁸⁸

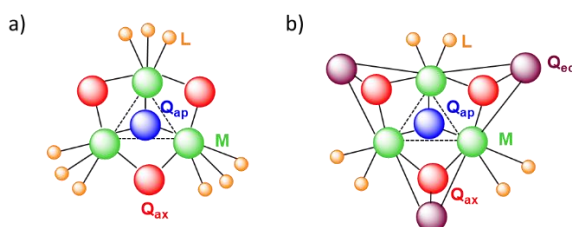


Figura 1.12. Estructura general de $M_3(\mu_3-Q)(\mu-Q)_3$ (o M_3Q_4) y $M_3(\mu_3-Q)(\mu-Q_2)_3$ (o M_3Q_7).

La entidad M_3Q_4 contiene tres átomos calcógeno formando enlaces puente entre los átomos metálicos ($\mu-Q$), los cuales están situados en disposición *trans* al calcógeno apical (Figura 1.12a). En esta estructura, que puede considerarse como una estructura cuboidal incompleta, las posiciones exteriores alrededor de los átomos metálicos están ocupadas por ligandos en un entorno de coordinación octaédrico, sin tener en cuenta los enlaces metal-metal. En el caso de la entidad M_3Q_7 , los

ligandos puente unidos a dos centros metálicos son diatómicos ($\mu\text{-Q}_2$), con tres calcogenuros situados en posición ecuatorial (coplanar al plano metálico) y tres en posición axial (Figura 1.12b). En esta estructura, obviando los enlaces entre metales, los centros metálicos se encuentran en un entorno heptacoordinado.

El primer compuesto que se obtuvo con la estructura $\text{M}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu\text{-Q})_3$ fue $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cp}_3][\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2]$ en 1971.⁸⁹ Se obtuvo por reacción del complejo $\text{Mo}(\text{Cp})(\text{CO})_3\text{Cl}$ en 1,2-dimetoxietano con el precursor de estaño $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2]_2\text{S}$. Posteriormente, este tipo de estructuras se obtuvieron a partir de compuestos con fórmula $\text{M}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu\text{-Q}_2)_3$,⁹⁰ mediante la reducción de los puentes dicalcogenuros y eliminación de los átomos calcogenuros situados en las posiciones ecuatoriales con respecto al plano formado por los centros metálicos. Por ejemplo, el compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ se obtuvo siguiendo esta estrategia sintética a partir del precursor $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6](n\text{-Bu}_4\text{N})_2$ mediante el uso de PPh_3 como reductor.⁹¹

En 1978 se publicó el clúster de estructura $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_2)_3(\text{S}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (o Mo_3S_{13}).⁹² Actualmente, este complejo clúster se utiliza para la obtención de precursores de menor nuclearidad. Por reacción con hidrácidos (HX), se produce la eliminación de los ligandos disulfuro terminales (S_2) para generar clústeres de menor tamaño, de tipo M_3Q_7 .⁹³

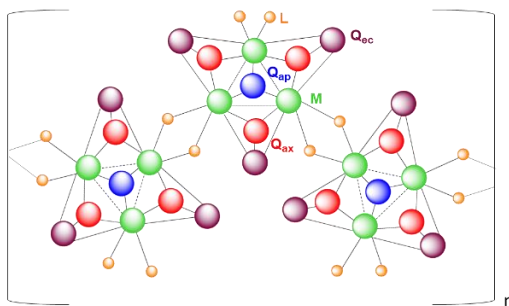


Figura 1.13. Estructura general de polímeros $\{\text{Mo}_3\text{Q}_7\text{X}_4\}_n$.

Por otra parte, se descubrió que para la obtención de las unidades Mo_3Q_4 también se pueden utilizar una serie de polímeros inorgánicos $\{\text{Mo}_3\text{Q}_7\text{X}_4\}_n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).^{91,93} Se desarrollaron en 1968 mediante un método de síntesis en estado sólido por reacción de molibdeno, azufre y S_2Cl_2 ($\text{X}=\text{Cl}$) o Br_2 ($\text{X}=\text{Br}$), a temperaturas elevadas.⁹⁴ Como se observa en la Figura 1.13, estos polímeros se componen de agrupaciones triangulares de M_3Q_7 , que se conectan a través de cuatro ligandos halogenuro que hacen de puente, configurando una red unidimensional. A través de una reacción que produzca la rotura de estos polímeros, se origina la formación de clústeres de estructura M_3Q_4 en un solo paso. Se propuso que la reducción de los puentes dicalcogenuros es el factor desencadenante que impulsa la ruptura de las fases poliméricas, y, por ende, la solubilización de las unidades de M_3Q_4 .⁹⁵ Por tanto, para llevar a cabo este proceso de escisión, es necesario emplear agentes desulfurizantes como SCN^- , CN^- , o fosfinas, los cuales sustituyen parcial o totalmente los ligandos halógenos para dar lugar a los derivados clústeres correspondientes.

Esta tesis doctoral se centra en la utilización de complejos clúster de fórmula general M_3Q_4 y M_3Q_7 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) como precursores en la preparación de nuevos materiales innovadores y su aplicación en catálisis heterogénea.

1.4. Bibliografía

- (1) Anastas, P.; Warner, J. *Green Chemistry*, Frontiers.; **1998**.
- (2) Das, D.; Veziroğlu, T. N. Hydrogen Production by Biological Processes: A Survey of Literature. *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, 26 (1), 13–28.
- (3) Rambhujun, N.; Salman, M. S.; Wang, T.; Prathana, C.; Sapkota, P.; Costalin, M.; Lai, Q.; Aguey-Zinsou, K. F. Renewable Hydrogen for the Chemical Industry. *MRS Energy Sustain.* **2020**, 7 (1).
- (4) Yoffe, A. D. Electronic Properties of Low Dimensional Solids: The Physics and Chemistry of Layer Type Transition Metal Dichalcogenides and Their Intercalate Complexes. *Solid State Ion.* **1990**, 39 (1–2), 1–7.
- (5) Coehoorn, R.; Haas, C.; Dijkstra, J.; Flipse, C. J. F.; De Groot, R. A.; Wold, A. Electronic Structure of MoSe₂, MoS₂, and WSe₂. I. Band-Structure Calculations and Photoelectron Spectroscopy. *Phys. Rev.* **1987**, 8, 15–1987.
- (6) Whittingham, M. S. Chemistry of Intercalation Compounds: Metal Guests in Chalcogenide Hosts. *Prog. Solid State Chem.* **1978**, 12 (1), 41–99.
- (7) Radisavljevic, B.; Radenovic, A.; Brivio, J.; Giacometti, V.; Kis, A. Single-Layer MoS₂ Transistors. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 147.
- (8) Manzeli, S.; Ovchinnikov, D.; Pasquier, D.; Yazyev, O. V.; Kis, A. 2D Transition Metal Dichalcogenides. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, 2.
- (9) Dickinson, R. G.; Pauling, L. The Crystal Structure of Molybdenite. *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, 45 (6), 1466–1471.
- (10) Benavente, E.; Ana, M. A. S.; Mendizábal, F.; González, G. Intercalation Chemistry of Molybdenum Disulfide. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 224, 87–109.
- (11) Wypych, F.; Schollhorn, R. 1T-MoS₂, a New Metallic Modification of Molybdenum Disulfide. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1386–1388.

-
- (12) Wilson, J. A.; Yoffe, A. D. The Transition Metal Dichalcogenides Discussion and Interpretation of the Observed Optical, Electrical and Structural Properties. *Adv. Phys.* **1969**, *18* (73), 193–335.
- (13) Ding, Y.; Wang, Y.; Ni, J.; Shi, L.; Shi, S.; Tang, W. First Principles Study of Structural, Vibrational and Electronic Properties of Graphene-like MX₂ (M=Mo, Nb, W, Ta; X=S, Se, Te) Monolayers. *Phys. B.* **2011**, *406* (11), 2254–2260.
- (14) Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y.; Li, T.; Kim, J.; Chim, C.-Y.; Galli, G.; Wang, F. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. *Nano lett.* **2010**, *10*, 1271–1275.
- (15) Wang, Q. H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J. N.; Strano, M. S. Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 699–712.
- (16) Faye, P.; Payen, E.; Bougeard, D. Cluster Approach of Active Sites in an MoS₂ Catalyst. *J. Mol. Model.* **1999**, *5*, 63–71.
- (17) Helveg, S.; Lauritsen, J. V.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Nørskov, J. K.; Clausen, B. S.; Topsøe, H.; Besenbacher, F. Atomic-Scale Structure of Single-Layer MoS₂ Nanoclusters. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84* (5), 954.
- (18) Lauritsen, J. V.; Nyberg, M.; Nørskov, J. K.; Clausen, B. S.; Topsøe, H.; Lægsgaard, E.; Besenbacher, F. Hydrodesulfurization Reaction Pathways on MoS₂ Nanoclusters Revealed by Scanning Tunneling Microscopy. *J. Catal.* **2004**, *224* (1), 94–106.
- (19) Nørskov, J. K.; Clausen, B. S.; Topsøe, H. Understanding the Trends in the Hydrodesulfurization Activity of the Transition Metal Sulfides. *Catal. Lett.* **1992**, *13* (1–2), 1–8.
- (20) Harris, S.; Chianelli, R. R. Catalysis by Transition Metal Sulfides: A Theoretical and Experimental Study of the Relation between the Synergic Systems and the Binary Transition Metal Sulfides. *J. Catal.* **1986**, *98* (1), 17–31.

- (21) Byskov, L. S.; Hammer, B.; Nørskov, J. K.; Clausen, B. S.; Topse, H. Sulfur Bonding in MoS₂ and Co⁴Mo⁵S Structures. *Catal. Lett.* **1997**, *47*, 177–182.
- (22) F. Jaramillo, T.; P. Jorgensen, K.; Bonde, J.; H. Nielsen, J.; Horch, S.; Chorkendorff, I. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts. *Science (1979)* **2007**, *317*, 100–102.
- (23) I. Karunadasa, H.; Montalvo, E.; Sun, Y.; Majda, M.; R- Long, J.; J. Chang, C. A Molecular MoS₂ Edge Site Mimic For Catalytic Hydrogen Generation. *Science (1979)* **2012**, *335*, 698–702.
- (24) Kibsgaard, J.; Chen, Z.; N. Reinecke, B.; F. Jaramillo, T. Engineering the Surface Structure of MoS₂ to Preferentially Expose Active Edge Sites for Electrocatalysis. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 963–969.
- (25) Lei, T.; Wu, S.; Zhang, Y.; Liu, J. Effects of Vacancy Defects on Electronic Structure of Monolayer MoS₂. *Rare Met. Mater. Eng.* **2015**, *44* (3), 608–611.
- (26) Lei, L.; Huang, D.; Zeng, G.; Cheng, M.; Jiang, D.; Zhou, C.; Chen, S.; Wang, W. A Fantastic Two-Dimensional MoS₂ Material Based on the Inert Basal Planes Activation: Electronic Structure, Synthesis Strategies, Catalytic Active Sites, Catalytic and Electronics Properties. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *399*.
- (27) Eda, G.; Yamaguchi, H.; Voiry, D.; Fujita, T.; Chen, M.; Chhowalla, M. Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS₂. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5111–5116.
- (28) Li, H.; Tsai, C.; Koh, A. L.; Cai, L.; Contryman, A. W.; Fragapane, A. H.; Zhao, J.; Han, H. S.; Manoharan, H. C.; Abild-Pedersen, F.; Nørskov, J. K.; Zheng, X. Activating and Optimizing MoS₂ Basal Planes for Hydrogen Evolution through the Formation of Strained Sulphur Vacancies. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 45–53.
- (29) Chen, Z.; Leng, K.; Zhao, X.; Malkhandi, S.; Tang, W.; Tian, B.; Dong, L.; Zheng, L.; Lin, M.; Yeo, S.; Kian, &; Loh, P. Interface Confined Hydrogen

- Evolution Reaction in Zero Valent Metal Nanoparticles-Intercalated Molybdenum Disulfide. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14548.
- (30) Pető, J.; Ollár, T.; Vancsó, P.; Popov, Z. I.; Zsolt Magda, G.; Dobrik, G.; Hwang, C.; Sorokin, P. B.; Tapasztó, L. Spontaneous Doping of the Basal Plane of MoS₂ Single Layers through Oxygen Substitution under Ambient Conditions. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1246–1251.
- (31) Wu, K.; Li, X.; Wang, W.; Huang, Y.; Jiang, Q.; Li, W.; Chen, Y.; Yang, Y.; Li, C. Creating Edge Sites within the Basal Plane of a MoS₂ Catalyst for Substantially Enhanced Hydrodeoxygenation Activity. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 8–17.
- (32) Ciesielski, A.; Samorì, P. Graphene via Sonication Assisted Liquid-Phase Exfoliation. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *43* (1), 381–398.
- (33) Zhou, X.; Xu, B.; Lin, Z.; Shu, D.; Ma, L. Hydrothermal Synthesis of Flower-Like MoS₂ Nanospheres for Electrochemical Supercapacitors. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14* (9), 7250–7254.
- (34) Feng, X.; Tang, Q.; Zhou, J.; Fang, J.; Ding, P.; Sun, L.; Shi, L. Novel Mixed-Solvothermal Synthesis of MoS₂ Nanosheets with Controllable Morphologies. *Cryst. Res. Technol.* **2013**, *48* (6), 363–368.
- (35) Biedenkapp, D.; Voges, H.-W.; Garbe, D.; Collin, G.; Mayer, D. Hydrocarbons. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; **1990**; Vol. A16.
- (36) Wu, K.; Wang, W.; Tan, S.; Zhu, G.; Tan, L.; Yang, Y. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Amorphous MoS₂ Catalysts and Their Activities in the Hydrodeoxygenation of *p*-Cresol. *RSC Adv.* **2016**, *6* (84), 80641–80648.
- (37) Liu, J.; Zeng, Z.; Cao, X.; Lu, G.; Wang, L.-H.; Fan Wei, H.; Zhang, H. Preparation of MoS₂-Polyvinylpyrrolidone Nanocomposites for Flexible Nonvolatile Rewritable Memory Devices with Reduced Graphene Oxide Electrodes. *Small* **2012**, *8* (22), 3517–3522.

- (38) Zhu, C.; Zeng, Z.; Li, H.; Li, F.; Fan, C.; Zhang, H. Single-Layer MoS₂-Based Nanoprobes for Homogeneous Detection of Biomolecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6001.
- (39) Huang, X.; Zeng, Z.; Bao, S.; Wang, M.; Qi, X.; Fan, Z.; Zhang, H. Solution-Phase Epitaxial Growth of Noble Metal Nanostructures on Dispersible Single-Layer Molybdenum Disulfide Nanosheets. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1444.
- (40) Yin, Z.; Chen, B.; Bosman, M.; Cao, X.; Chen, J.; Zheng, B.; Zhang, H. Au Nanoparticle-Modified MoS₂ Nanosheet-Based Photoelectrochemical Cells for Water Splitting. *Small* **2014**, *10* (17), 3537–3543.
- (41) Zhou, W.; Yin, Z.; Du, Y.; Huang, X.; Zeng, Z.; Fan, Z.; Liu, H.; Wang, J.; Zhang, H. Synthesis of Few-Layer MoS₂ Nanosheet-Coated TiO₂ Nanobelt Heterostructures for Enhanced Photocatalytic Activities. *Small* **2013**, *9* (1), 140–147.
- (42) Chen, J.; Wu, X. J.; Yin, L.; Li, B.; Hong, X.; Fan, Z.; Chen, B.; Xue, C.; Zhang, H. One-Pot Synthesis of CdS Nanocrystals Hybridized with Single-Layer Transition-Metal Dichalcogenide Nanosheets for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (4), 1210–1214.
- (43) Yin, Z.; Li, H.; Li, H.; Jiang, L.; Shi, Y.; Sun, Y.; Lu, G.; Zhang, Q.; Chen, X.; Zhang, H. Single-Layer MoS₂ Phototransistors. *ACS Nano* **2012**, *6* (1), 74–80.
- (44) Li, Y.; Wang, H.; Xie, L.; Liang, Y.; Hong, G.; Dai, H. MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7296–7299.
- (45) Chang, K.; Chen, W.; Ma, L.; Li, H.; Li, H.; Huang, F.; Xu, Z.; Zhang, Q.; Lee, J. Y. Graphene-like MoS₂/Amorphous Carbon Composites with High Capacity and Excellent Stability as Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (17), 6251–6257.
- (46) Cai, Y.; Yang, X.; Liang, T.; Ma, L.; Huang, G.; Chen, W.; Chen, H.; Su, H.; Xu, M. Easy Incorporation of Single-Walled Carbon Nanotubes into Two-

- Dimensional MoS₂ for High-Performance Hydrogen Evolution. *Nanotech.* **2014**, 25 (465401).
- (47) Tai, S. Y.; Liu, C. J.; Chou, S. W.; Chien, F. S. Sen; Lin, J. Y.; Lin, T. W. Few-Layer MoS₂ Nanosheets Coated onto Multi-Walled Carbon Nanotubes as a Low-Cost and Highly Electrocatalytic Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (47), 24753–24759.
- (48) Yu, H.; Xiao, P.; Wang, P.; Yu, J. Amorphous Molybdenum Sulfide as Highly Efficient Electron-Cocatalyst for Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution. *Appl. Catal. B.* **2016**, 193, 217–225.
- (49) Zhao, Y.; Zhang, X.; Wang, T.; Song, T.; Yang, P. Fabrication of RGO/CdS@2H, 1T, Amorphous MoS₂ Heterostructure for Enhanced Photocatalytic and Electrocatalytic Activity. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2020**, 45 (41), 21409–21421.
- (50) Wei, L.; Chen, Y.; Lin, Y.; Wu, H.; Yuan, R.; Li, Z. MoS₂ as Non-Noble-Metal Co-Catalyst for Photocatalytic Hydrogen Evolution over Hexagonal ZnIn₂S₄ under Visible Light Irradiations. *Appl. Catal. B.* **2014**, 144, 521–527.
- (51) Wang, J.; Fan, Y.; Pan, R.; Hao, Q.; Wu, Y.; Van Ree, T.; Holze, R. Regulating Graphitic Carbon Nitride/Cocatalyst by an Amorphous MoS₂ Conformal Multifunctional Intermediate Layer for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, 4 (11), 13288–13296.
- (52) Lu, Z.; Saji, S. E.; Langley, J.; Lin, Y.; Xie, Z.; Yang, K.; Bao, L.; Sun, Y.; Zhang, S.; Ng, Y. H.; Song, L.; Cox, N.; Yin, Z. Selective N₂/H₂O Adsorption onto 2D Amphiphilic Amorphous Photocatalysts for Ambient Gas-Phase Nitrogen Fixation. *Appl. Catal. B.* **2021**, 294.
- (53) Saha, N.; Sarkar, A.; Ghosh, A. B.; Dutta, A. K.; Bhadu, G. R.; Paul, P.; Adhikary, B. Highly Active Spherical Amorphous MoS₂: Facile Synthesis and Application in Photocatalytic Degradation of Rose Bengal Dye and Hydrogenation of Nitroarenes. *RSC Adv.* **2015**, 5 (108), 88848–88856.

- (54) Liu, M.; Zhu, H.; Wang, Y.; Sevincan, C.; Li, L. Functionalized MoS₂-Based Nanomaterials for Cancer Phototherapy and Other Biomedical Applications. *ACS Mater. Lett.* **2021**, 3, 462–496.
- (55) Mordor Intelligence. *Molybdenum Disulfide (MoS₂) Market Size & Share Analysis - Growth Trends & Forecasts (2023 - 2028)*.
- (56) Vazirisereshk, M. R.; Martini, A.; Strubbe, D. A.; Baykara, M. Z. Solid Lubrication with MoS₂: A Review. *Lubr.* **2019**, 7 (7), 57.
- (57) K. Miura; S. Kamiya. Observation of the Amontons-Coulomb Law on the Nanoscale: Frictional Forces between MoS₂ flakes and MoS₂ Surfaces. *EPL* **2002**, 58 (4), 610–615.
- (58) Choi, S. U. S.; Eastman, J. A. Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles. In *ASME FED*; **1995**; Vol. 1, pp 99–105.
- (59) Zeng, Z.; Yin, Z.; Huang, X.; Li, H.; He, Q.; Lu, G.; Boey, F.; Zhang, H. Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11093–11097.
- (60) Kim, J.-S.; Yoo, H.-W.; Choi, H. O.; Jung, H.-T. Tunable Volatile Organic Compounds Sensor by Using Thiolated Ligand Conjugation on MoS₂. *Nano Lett.* **2014**, 14.
- (61) Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, 414, 359–367.
- (62) Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M.; Bruce, P. G. Lithium Batteries Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed* **2008**, 47, 2930–2946.
- (63) Liu, Y.; Cai, Y.; Zhang, G.; Zhang, Y.-W.; Ang, K.-W. Al-Doped Black Phosphorus p-n Homojunction Diode for High Performance Photovoltaic. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27, 1604638.
- (64) Bullock, J.; Amani, M.; Cho, J.; Chen, Y.-Z.; Ahn, G. H.; Adinolfi, V.; Shrestha, V. R.; Gao, Y.; Crozier, K. B.; Chueh, Y.-L.; Javey, A. Polarization-Resolved Black Phosphorus/Molybdenum Disulfide Mid-Wave Infrared

- Photodiodes with High Detectivity at Room Temperature. *Nat. Photonics* **2018**, *12*, 601–607.
- (65) Topsøe, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E. Hydrotreating Catalysis. **1996**, 1–269.
- (66) Wai Keong Koh, E.; Hsin Chiu, C.; Kun Lim, Y.; Zhang, Y.-W.; Pan, H. Hydrogen Adsorption on and Diffusion through MoS₂ Monolayer: First-Principles Study. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 14323–14328.
- (67) Yan, Y.; Xia, B.; Xu, Z.; Wang, X. Recent Development of Molybdenum Sulfides as Advanced Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1693–1705.
- (68) Laursen, A. B.; Kegnaes, S.; Dahl, S.; Chorkendorff, I. Molybdenum Sulfides—Efficient and Viable Materials for Electro - and Photoelectrocatalytic Hydrogen Evolution. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (2), 5577–5591.
- (69) Chen, Z.; Liu, C.; Liu, J.; Li, J.; Xi, S.; Chi, X.; Xu, H.; Park, I. H.; Peng, X.; Li, X.; Yu, W.; Liu, X.; Zhong, L.; Leng, K.; Huang, W.; Koh, M. J.; Loh, K. P. Cobalt Single-Atom-Intercalated Molybdenum Disulfide for Sulfide Oxidation with Exceptional Chemoselectivity. *Adv. Mat.* **2020**, *32* (4), 1906437.
- (70) Gaur, R.; Mukherjee, N.; Shahabuddin, S.; Chandra, P. Advanced MoS₂ Nanocomposite Materials for the Synthesis of Valuable Pharmaceuticals. *Mater. Today Proc* **2022**, *62* (P13), 6967–6971.
- (71) Wang, M.; Wu, H.; Shen, C.; Luo, S.; Wang, D.; He, L.; Xia, C.; Zhu, G. Seaweed-like 2D-2D Architecture of MoS₂/RGO Composites for Enhanced Selective Aerobic Oxidative Coupling of Amines. *ChemCatChem*. **2019**, *11* (7), 1935–1942.
- (72) Ramalingam, A.; Samaraj, E.; Venkateshwaran, S.; Murugesan, S.; Bc, S.; Senadi, G. C. 1T-MoS₂ Catalysed Reduction of Nitroarenes and a One-Pot Synthesis of Imines. *New J. Chem.* **2022**, *46*, 8728.

- (73) Raghu, M. S.; Pradeep Kumar, C. B.; Nagendra Prasad, K. N.; Prashanth, M. K.; Kumarswamy, Y. K.; Chandrasekhar, S.; Veeresh, B. MoS₂-Calix[4]Arene Catalyzed Synthesis and Molecular Docking Study of 2,4,5-Trisubstituted Imidazoles As Potent Inhibitors of Mycobacterium Tuberculosis. *ACS Comb. Sci.* **2020**, *22*, 509–518.
- (74) Bahuguna, A.; Kumar, S.; Sharma, V.; Reddy, K. L.; Bhattacharyya, K.; Ravikumar, P. C.; Krishnan, V. Nanocomposite of MoS₂-RGO as Facile, Heterogeneous, Recyclable, and Highly Efficient Green Catalyst for One-Pot Synthesis of Indole Alkaloids. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 8551–8567.
- (75) Sun, D.-Y.; Bi-Zhou, A. E.; Ae, L.; Xu, B.-H.; Li, A. E.; He, -Wen; Cong, A. E.; Ae, D.; Chen, Y.-L. Zr-Intercalated Molybdenum Disulfide: Preparation, Characterization and Catalytic Activity in Nitrobenzene Hydrogenation. *J. Porus. Mater.* **2008**, *15*, 245–251.
- (76) Zhang, C.; Zhang, Z.; Wang, X.; Li, M.; Lu, J.; Si, R.; Wang, F. Transfer Hydrogenation of Nitroarenes to Arylamines Catalysed by an Oxygen-Implanted MoS₂ Catalyst. *Appl. Catal. A.* **2016**, *525*, 85–93.
- (77) Zhang, C.; Wang, X.; Li, M.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Si, R.; Wang, F. Chemoselective Transfer Hydrogenation to Nitroarenes Mediated by Oxygen-Implanted MoS₂. *Chin. J. Catal.* **2016**, *37* (9), 1569–1577.
- (78) Zhang, C.; Gao, Z.; Ren, P.; Lu, J.; Huang, Z.; Su, K.; Zhang, S.; Mu, J.; Wang, F. Oxygen-Implanted MoS₂ Nanosheets Promoting Quinoline Synthesis from Nitroarenes and Aliphatic Alcohols via an Integrated Oxidation Transfer Hydrogenation-Cyclization Mechanism. *Green Chem.* **2022**, *24*, 1704.
- (79) García-Dalí, S.; Paredes, J. I.; Caridad, B.; Villar-Rodil, S.; Díaz-González, M.; Fernández-Sánchez, C.; Adawy, A.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. Activation of Two-Dimensional MoS₂ Nanosheets by Wet-Chemical Sulfur Vacancy Engineering for the Catalytic Reduction of Nitroarenes and Organic Dyes. *Appl. Mater. Today.* **2020**, *20*, 100678.

- (80) Guardia, L.; Paredes, J. I.; Munuera, J. J.; Villar-Rodil, S.; Ayánayán-Varela, M.; Martínez-Alonso, A.; Tascóntascón, J. M. D. Chemically Exfoliated MoS₂ Nanosheets as an Efficient Catalyst for Reduction Reactions in the Aqueous Phase. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 21702–21710.
- (81) Zhang, Y.; Gao, Y.; Yao, S.; Li, S.; Asakura, H.; Teramura, K.; Wang, H.; Ma, D. Sublimation-Induced Sulfur Vacancies in MoS₂ Catalyst for One-Pot Synthesis of Secondary Amines. *ACS Catal.* **2019**, *9* (9), 7967–7975.
- (82) Sorribes, I. I.; Liu, L.; Corma, A. Nanolayered Co–Mo–S Catalysts for the Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2698–2708.
- (83) Sorribes, I. I.; Liu, L.; Doménech, A.; Carbó, D.-C.; Corma, A. Nanolayered Cobalt–Molybdenum Sulfides as Highly Chemo- and Regioselective Catalysts for the Hydrogenation of Quinoline Derivatives. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4545–4557.
- (84) Sorribes, I.; Corma, A. Nanolayered Cobalt–Molybdenum Sulphides (Co–Mo–S) Catalyse Borrowing Hydrogen C–S Bond Formation Reactions of Thiols or H₂S with Alcohols. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3130.
- (85) Cheng, E.; McCullough, L.; Noh, H.; Farha, O.; Hupp, J.; Notestein, J. Isobutane Dehydrogenation over Bulk and Supported Molybdenum Sulfide Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (3), 1113–1122.
- (86) Dipheko, T. D.; Maximov, V. V.; Osman, M. E.; Eliseev, O. L.; Cherednichenko, A. G.; Sheshko, T. F.; Kogan, V. M. Synthesis of Oxygenated Hydrocarbons from Ethanol over Sulfided KCoMo-Based Catalysts: Influence of Novel Fiber- and Powder-Activated Carbon Supports. *Catalysts* **2022**, *12* (12), 1497.
- (87) Cotton, F. A. Metal Atom Clusters in Oxide Systems. *Inorg. Chem.* **1964**, *3* (9), 1217–1220.
- (88) Müller, A.; Jostes, R.; Cotton, F. A. Trinuclear Clusters of the Early Transition Elements. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19* (11), 875–882.

- (89) Vergamini, P. J.; Vahrenkamp, H.; Dahl, L. F. Organometallic Chalcogen Complexes. XXIV. Synthesis, Structure, and Bonding of $[\text{Mo}_3(\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5)_3\text{S}_4]^+[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2]^-$ Containing a Triangular Molybdenum(IV) Cluster Cation with Doubly and Triply Bridging Sulfur Atoms. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93 (23), 6327–6329.
- (90) Saito T.; Yamamoto N.; Yamagata T.; Imoto H. Synthesis and Crystal Structures of Trinuclear Molybdenum Chloro Sulfido Clusters Coordinated with Triethylphosphine and Methanol. *Chem. Lett.* **1987**, 16 (10), 2025–2028.
- (91) Cotton, F. A.; Kibala, P. A.; Matusz, M.; McCaleb, C. S.; Sandor, R. B. W. Synthesis and Structural Characterization of Three New Trinuclear Group VI Clusters. *Inorg. Chem.* **1989**, 28 (13), 2623–2630.
- (92) Müller, A.; Sarkar, S.; Bhattacharyya, R. G.; Pohl, S.; Dartmann, M. Directed Synthesis of $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$, an Isolated Cluster Containing Sulfur Atoms in Three Different States of Bonding. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, 17 (7), 535–535.
- (93) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Mironov, Y. V.; Kolesov, B. A.; Tkachev, S. V.; Fedorov, V. Y. Triangular Thiocomplexes of Molybdenum: Reactions with Halogens, Hydrohalogen Acids and Phosphines. *Inorg. Chim. Acta.* **1990**, 167 (1), 39–45
- (94) Opalovsk. AA; V.E. Fedorov; Khaldoya.KA. Not. Dokl. Akad. Nauk SSSR **1968**, 182, 1095.
- (95) Lee, S. C.; Holm, R. H. Nonmolecular Metal Chalcogenide/Halide Solids and Their Molecular Cluster Analogues. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29 (8), 840–856.

CAPÍTULO II

Objetivos

2. Objetivos

El objetivo general de esta tesis doctoral persigue la obtención de catalizadores heterogéneos activos, selectivos y estables basados en sulfuros de metales de transición del grupo VI, concretamente de molibdeno y wolframio. Con ellos, se pretende establecer rutas sintéticas más sostenibles para la obtención de compuestos orgánicos de elevado valor añadido para la industria de química, así como contribuir a la disminución de los costes del proceso de reducción electrocatalítica del agua para impulsar a hacer realidad el tan deseado almacenamiento de energía sostenible en forma de hidrógeno.

Para conseguir este objetivo general, se fijaron los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollar una nueva metodología sintética para obtener nanomateriales basados en sulfuros de molibdeno mediante el uso de complejos clúster moleculares como precursores.
- Llevar a cabo la determinación estructural de estos nanomateriales para entender su funcionamiento catalítico a nivel fundamental con el fin de aplicarlos como catalizadores heterogéneos en la intensificación de procesos de preparación de compuestos orgánicos que involucren reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, incluyendo también procesos de autotransferencia de hidrógeno.
- Obtener nanomateriales basados en sulfuros bimetálicos de molibdeno y wolframio que presenten mayor actividad en reacciones de autotransferencia de hidrógeno en comparación a los catalizadores monometálicos de los cuales derivan.

- Optimizar la estructura superficial de los nanomateriales objeto de estudio con control a escala atómica mediante la selección específica de los precursores clúster moleculares. La idea fundamental se centra en modular con precisión la población de los centros activos, principalmente la cantidad de átomos calcogenuro coordinadamente insaturados, para obtener catalizadores eficientes en procesos catalíticos relacionados con el almacenamiento de energía en forma de hidrógeno molecular mediante electrocatálisis a partir de agua. Además de demostrar un elevado control estructural en su preparación, se pretende identificar la naturaleza de los centros activos.

Así pues, con la realización de esta Tesis Doctoral se pretende demostrar la versatilidad de los catalizadores basados en sulfuro de molibdeno, tanto a nivel estructural como en su aplicación en catálisis heterogénea.

CAPÍTULO III

Diseño de catalizadores de sulfuro de molibdeno para la intensificación de procesos a través de reacciones tándem de hidrogenación y deshidrogenación: Síntesis de bencimidazoles y benzotiazoles

3.1. Introducción

Los bencimidazoles son moléculas con estructuras *N*-heterocíclicas que se utilizan como precursores en la preparación de fármacos debido a sus propiedades farmacológicas.^{1,2} Algunas de las muchas propiedades que exhiben son antivirales, anticancerosas, antiinflamatorias, y antimicrobianas. Su importancia en el sector agrícola también es destacable ya que exhiben propiedades antifúngicas,³ lo que ha permitido la preparación de diversos plaguicidas⁴ (Figura 3.1). No obstante, existen otros ámbitos en los cuales se han identificado estas moléculas, como por ejemplo en la fabricación de polímeros de alto rendimiento.⁵

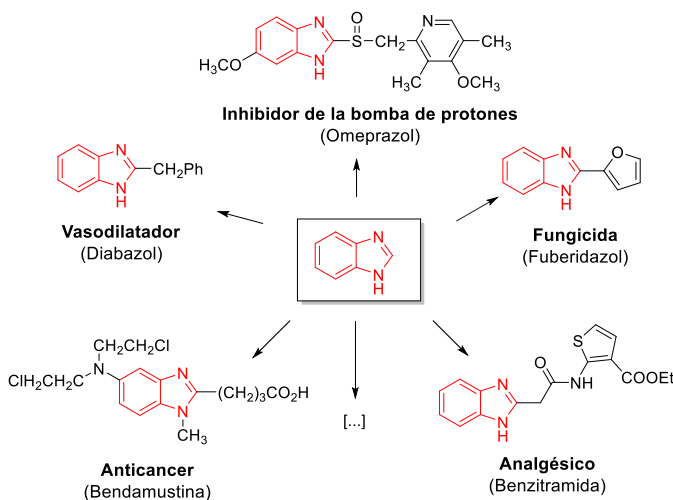


Figura 3.1. Selección de moléculas biológicamente activas que contienen en su estructura el bencimidazol.

Considerando la importancia de las aplicaciones de los bencimidazoles, se ha fomentado un desarrollo constante de metodologías para su producción. Desde hace décadas, ya existía una amplia gama de reacciones que conducen a la formación de estas estructuras.⁶ Tradicionalmente se utilizaban *o*-fenilendiaminas como reactivos de

partida.⁷⁻¹⁰ En los últimos años, se han desarrollado enfoques más concisos a partir de *o*-nitroanilinas para la preparación de aminas aromáticas.^{11,12} Estos métodos incluyen la utilización de alcoholes mediante un mecanismo de autotransferencia de hidrógeno,¹³⁻¹⁸ y en menor medida, el acoplamiento reductivo con aldehídos.¹⁹⁻²² En la mayor parte de los casos, se requiere la presencia de catalizadores basados en metales nobles.

En la síntesis de compuestos orgánicos nitrogenados, el desarrollo de reacciones en tándem ha sido crucial.^{23,24} La aplicación de la catálisis en este tipo de reacciones tiene como objetivo lograr una mayor complejidad molecular de forma más sostenible y a costos inferiores. Este enfoque requiere la obtención de buenos catalizadores y reactivos que sean fácilmente accesibles y económicos. En este contexto, se consideraron los dinitroarenos como una opción viable, dado que cumplen con la característica de que son reactivos eficientes, y pueden ser reducidos para producir anilinas. La utilización en un proceso *one-pot*, que implica realizar todas las etapas en un solo recipiente, evitaría el aislamiento previo de las aminas respectivas, permitiendo obtener directamente los correspondientes benzimidazoles.

Kim y colaboradores sintetizaron benzimidazoles con rendimientos moderados por reacción de *o*-dinitroarenos con ortoésteres en presencia de In/AcOH.²⁵ Cao y colaboradores utilizaron los *o*-dinitroarenos en presencia de un catalizador heterogéneo de oro y ácido fórmico como reductor.^{26,27} Más tarde, Sabitha y colaboradores diseñaron una síntesis *one-pot* en cascada mediante un sistema catalítico de Fe/ácido cítrico/montmorillonitaK10.²⁸ No obstante, las metodologías presentadas muestran inconvenientes, como una aplicabilidad limitada, eficiencia atómica baja o el uso de catalizadores basados en metales nobles (Figura 3.2). En vista de esta situación, en esta tesis doctoral nos

reacción *one-pot* entre *o*-dinitrobenceno y un diol para dar lugar a la quinoxalina correspondiente. No obstante, se necesitaba la modificación de las condiciones de reacción en cada paso.³³

Para llevar a cabo las reacciones mencionadas, se buscó una estrategia sintética innovadora para obtener un nanomaterial de sulfuro de molibdeno. A lo largo de este capítulo, se explicará la nueva metodología utilizada para la obtención de este nanomaterial deficiente de azufre en comparación con el MoS_2 . Este material presenta un mayor número de sitios activos tanto en los bordes como en los planos basales, típicamente inactivos. La síntesis se lleva a cabo a partir de complejos clúster moleculares con unidad estructural central Mo_3S_4 .

Como se ha mencionado en el primer capítulo, el complejo clúster de estructura central Mo_3S_4 , también denominado como $\text{Mo}_3(\mu\text{-S})(\mu_3\text{-S})_3$, dispone de un núcleo triangular compuesto por tres átomos de molibdeno unidos por enlaces metal-metal. También contiene tres átomos de azufre formando enlaces puente entre los átomos de molibdeno ($\mu\text{-S}$), y un átomo de azufre apical unido a los tres átomos de molibdeno ($\mu_3\text{-S}$), que estabiliza aún más la estructura cuboidal incompleta final (Figura 3.3a y 3.3b). Las posiciones exteriores alrededor de los átomos metálicos, están ocupados por ligandos en un entorno de coordinación octaédrico sin tener en cuenta los enlaces metal-metal (Figura 3.3c)

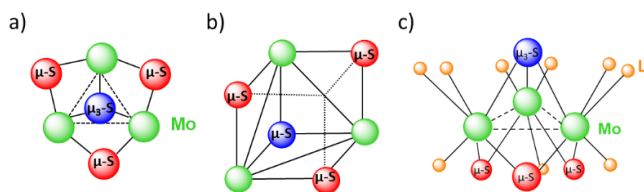


Figura 3.3. Estructura del clúster Mo_3S_4

3.2. Resultados y discusión

3.2.1. Síntesis y caracterización del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$

El complejo molecular inicial $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{MeOH})_2\text{Cl}_4$ (nombrado como Mo_3S_4) se ha utilizado en la síntesis del nuevo material basado en disulfuro de molibdeno deficiente de azufre, $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ (Figura 3.4). El complejo molecular, cuya estructura central se ha introducido anteriormente, contiene ligandos cloruro y trifenilfosfina en las posiciones de coordinación externas de los átomos de molibdeno. Además, su esfera de coordinación se completa con moléculas de metanol, disolvente utilizado durante el procedimiento de preparación de este complejo,^{34,35} a pesar de que en estudios previos se propusiese como un compuesto coordinativamente insaturado.³⁶ La robustez de la unidad estructural Mo_3S_4 y la labilidad de sus ligandos, hace de este complejo un candidato excelente para utilizarlo en la preparación del nuevo nanomaterial, conservando la entidad estructural Mo_3S_4 .

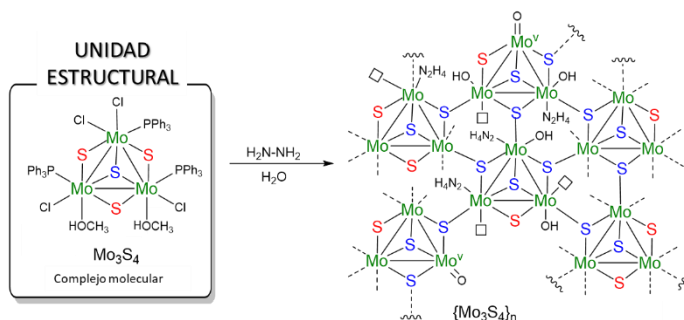


Figura 3.4. Síntesis del nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ a partir de complejo clúster $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{MeOH})_2\text{Cl}_4$.

La síntesis del nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ se llevó a cabo de forma sencilla, mediante la adición de hidracina a temperatura ambiente en medio acuoso (Ver detalles en la Sección experimental 6.3.2.1). Este proceso implica la reducción del propio complejo molecular, permitiendo así el

acoplamiento entre unidades clúster por ataque nucleofílico de los azufres puente (μ -S) a los sitios de coordinación externos de átomos de molibdeno de otras entidades clúster. Tal y como se observa en la Figura 3.5, este proceso implica la transformación de azufres puente (μ -S, rojos) en azufres apicales (μ_3 -S, azules) dando lugar al material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$.

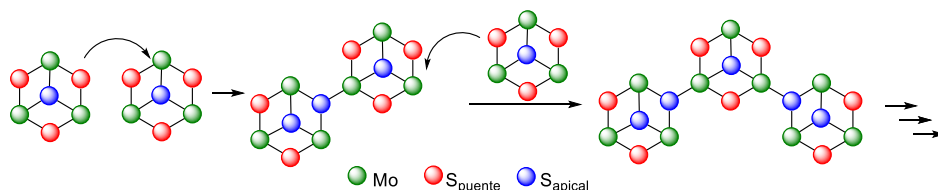


Figura 3.5. Proceso de formación de la estructura del nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ a partir de complejos clúster moleculares.

El nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ resultante se caracterizó mediante diferentes técnicas. En el patrón de difracción de rayos X (DRX) se observan tres picos de difracción anchos centrados en valores 2θ de 13.1, 37.1 y 50.3 (Figura 3.6), los cuales se asocian a los planos (002), (103) y (110), respectivamente, de la estructura hexagonal de baja cristalinidad del MoS_2 .³⁷

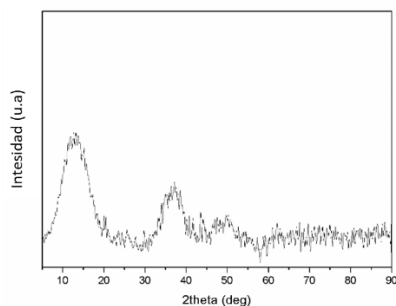


Figura 3.6. Patrón de Difracción de Rayos-X del material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$.

Las medidas de espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) en combinación con el análisis elemental del material, revelaron una relación molar S/Mo de 1.25, similar a la teórica

de 1.33 en el complejo molecular precursor. Este dato nos revela que la pérdida de azufre durante la preparación del material es insignificante.

El nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ también se caracterizó mediante espectroscopía Raman (Figura 3.7). En el espectro obtenido se observan las mismas señales Raman que las del complejo molecular inicial, lo que indica la preservación de su estructura tras el ensamblado. También se observan las bandas características de enlaces metálicos ($\nu(\text{Mo-Mo})$) a $125\text{-}230\text{ cm}^{-1}$ y de enlaces de sulfuro de molibdeno ($\nu(\text{Mo-S})$) a $240\text{-}384\text{ cm}^{-1}$. Además, las bandas de vibración de ligandos de azufre puente ($\nu(\mu\text{-S-Mo})$) y del átomo de azufre apical ($\nu(\mu_3\text{-S-Mo})$) aparecen a 430 y 448 cm^{-1} , respectivamente.^{38,39} La relación de intensidades de las bandas $\text{Mo-S}_{\text{puente}}$ y $\text{Mo-S}_{\text{apical}}$ es menor en nuestro material que en el complejo molecular inicial debido a que en el proceso de auto-ensamblado se produce la transformación de azufres puente a azufres apicales. Además, aparecen bandas anchas centradas sobre 710 cm^{-1} y 880 cm^{-1} indicando la presencia de especies de $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-OH}$ y $\text{Mo}^{\text{V}}\text{=O}$, respectivamente.^{38,40,41}

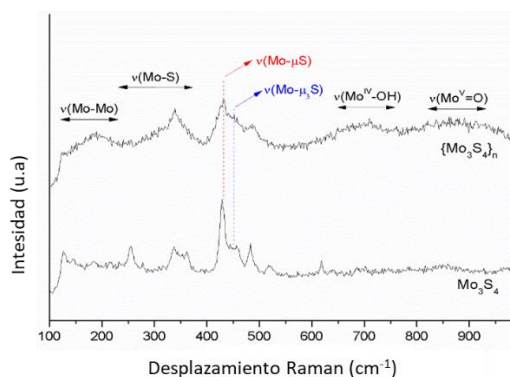


Figura 3.7. Espectro de Raman del clúster molecular Mo_3S_4 y del nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$.

La composición química del nuevo material se verificó mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos (XPS; Figura 3.8a). Los espectros del orbital 2p del azufre, tanto del complejo molecular

precursor, Mo_3S_4 , como del nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, se pueden deconvolucionar en dos conjuntos de dobletes, cada uno de ellos característico de los orbitales $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$. El doblete a energías de unión (*Binding Energies* (BEs)) de 161.9/163.0 eV está asociado con los ligandos de azufre puente ($\mu\text{-S}$), y el otro de 162.5/163.7 eV con el átomo de azufre apical ($\mu_3\text{-S}$),⁴² pero con diferentes porcentajes dependiendo del tipo de azufre. La relación de área entre las señales de los azufres puente y apical del precursor es de 77:23, mientras que la del material sintetizado $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ es 67:33. Esto indica una mayor contribución de los átomos de azufres apicales, verificando la transformación de un tipo de azufre en otro durante la síntesis. Los espectros del orbital 3d del molibdeno mostraron en ambos casos dos picos a 229.9 y 233.0 eV correspondientes a los orbitales $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, respectivamente, característicos de la especie Mo(IV). También se detectó un doblete adicional con una contribución menor a 230.9 y 234.4 eV, que se atribuye a la presencia de oxisulfuros de molibdeno ($\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_x\text{S}_y$),³⁸ hecho que está de acuerdo con los resultados obtenidos mediante espectroscopia Raman.

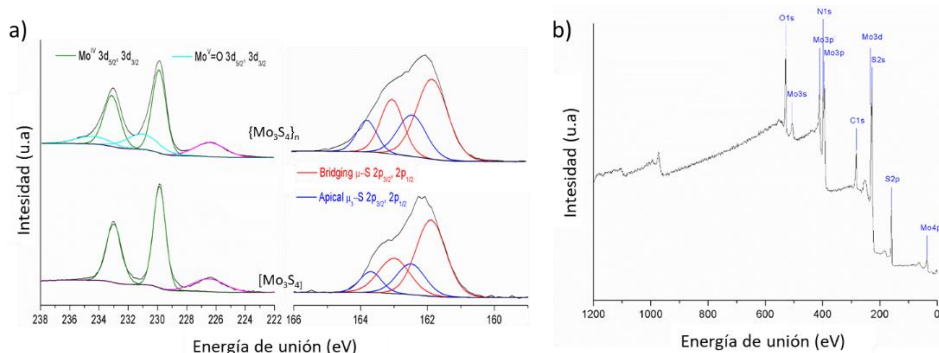


Figura 3.8. a) Espectros de XPS de Mo(3d) y S(2p) del clúster Mo_3S_4 y del nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$. b) Espectro de análisis XPS del material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$.

Además, según el espectro de análisis, no hay picos de átomos de cloro (Cl) y fósforo (P), pero se muestra la presencia de nitrógeno (N) (Figura

3.8b). Esta observación sugiere que los ligandos cloruro y trifenilfosfina se eliminaron por completo durante el proceso de auto-ensamblaje de unidades clúster, y que moléculas de hidracina se encuentran en la estructura, probablemente ocupando posiciones de coordinación alrededor de los átomos de molibdeno.

Finalmente, se llevó a cabo un estudio de la morfología y estructura atómica de material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) a diferentes aumentos (Figura 3.9). Se logró observar que nuestro material está constituido por nanoláminas aglomeradas de forma aleatoria, con planos basales que presentan regiones ordenadas con una disposición hexagonal de los átomos de molibdeno, y regiones con un gran desorden estructural, mayoritariamente, caracterizado por la presencia de numerosos defectos. Tal configuración implica la presencia de sitios activos, tanto en las posiciones de los bordes como a lo largo de sus planos basales, que normalmente serían inactivos. Esta observación implica la posibilidad de que el nuevo material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ exhiba una actividad catalítica mejorada en comparación con los catalizadores convencionales de MoS_2 .

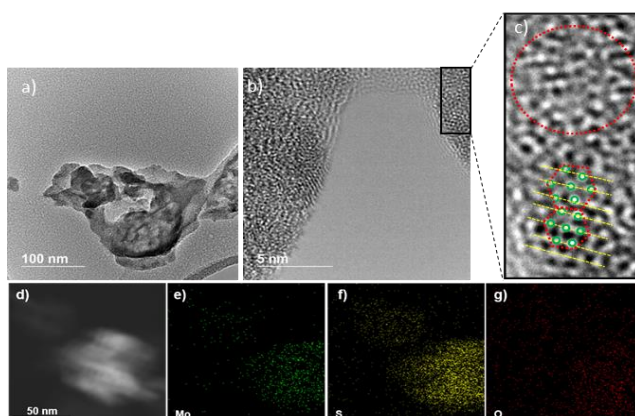
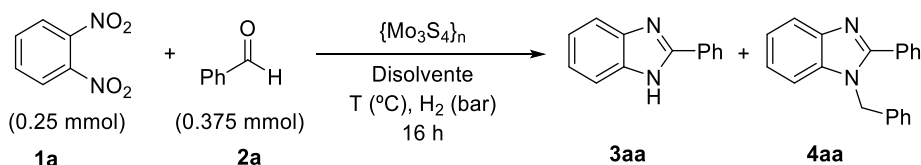


Figura 3.9. (a-c) Imágenes TEM de $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$. Las áreas rojas muestran las zonas de distorsión (círculo) y la ordenación (hexágono) en los planos basales. (d) Imagen STEM-HAADF; (e-g) Mapeo elemental de Mo, S y O, respectivamente.

En resumen, tras examinar todas las técnicas, confirmamos que el nuevo material logra conservar la entidad estructural Mo_3S_4 del clúster inicial. La diferencia es que se obtiene un mayor porcentaje de átomos de azufre en posición apical, debido al auto-ensamblaje durante su síntesis. Además, las especies oxisulfuros de molibdeno encontradas se deben a la oxidación parcial del molibdeno. También se encuentran ligandos hidracina, que es el reductor utilizado en la síntesis. No obstante, los ligandos cloruro y trifenilfosfina del complejo clúster inicial se eliminaron por completo. Y por último, se observó un desorden estructural en los bordes y los planos basales, por lo que la estructura final del catalizador se establece tal como aparece en la Figura 3.4.

3.2.2. Estudio de la actividad catalítica del material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ en la síntesis de bencimidazoles por acoplamiento hidrogenativo de *o*-dinitroarenos y aldehídos.

La actividad catalítica del material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ se evaluó en la síntesis de bencimidazoles en condiciones hidrogenativas. Para ello seleccionamos la reacción modelo representada en el Esquema 3.1 entre 1,2-dinitrobenceno (**1a**) y benzaldehído (**2a**), para sintetizar el 2-fenilbencimidazol (**3aa**). Lo que quisimos demostrar fue la eficacia del material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ como catalizador para este tipo de síntesis *one-pot*, la cual implica la hidrogenación de los grupos nitro, la formación de enlaces C-N y un proceso de ciclación intramolecular.



Esquema 3.1. Reacción modelo entre *o*-dinitrobenceno con benzaldehído.

Los experimentos iniciales se basaron en variar las condiciones de temperatura y presión de hidrógeno (Tabla 3.1). En primer lugar, se realizó una prueba a 100 °C y bajo una presión de hidrógeno de 10 bar. En estas condiciones se obtuvo casi conversión completa del 1,2-dinitrobenceno (94%) en 1,2-nitroanilina y el producto deseado **3aa** con rendimientos del 81% y 13%, respectivamente (Tabla 3.1, entrada 1). Rápidamente observamos que estas variables tenían un gran impacto en la eficacia de la reacción ya que, al aumentar simplemente la presión de hidrógeno a 20 bar, se obtiene una conversión completa de **1a** dando lugar a un buen rendimiento del bencimidazol **3aa** deseado (90%) junto a trazas de *o*-fenilendiamina (1%) y trazas (<3%) de 1-bencil-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (**4aa**) como subproducto (Tabla 3.1, entrada 2). Se intentó disminuir esta presión de hidrógeno a 6 bar pero aumentando la

temperatura a 120 °C. En este caso se obtuvo una conversión inferior del compuesto **1a** con rendimientos muy bajos del producto deseado **3aa** (Tabla 3.1, entrada 3).

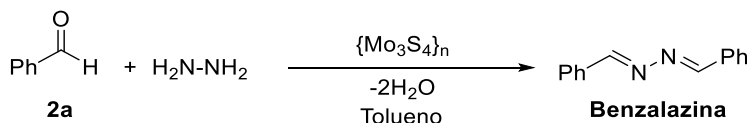
Así pues, manteniendo ese rango de temperatura aumentamos la presión de hidrógeno a 10 bar. En esta ocasión a pesar de obtener una conversión completa de **1a**, tan solo se obtiene un 89% del bencimidazol deseado **3aa** y trazas del subproducto **4aa** (Tabla 3.1, entrada 4). Finalmente, al aumentar la presión de hidrógeno a 20 bar, manteniendo la temperatura a 120 °C se logró una conversión completa de **1a** para dar un 97% del producto deseado **3aa** junto a trazas (<3%) de 1-bencil-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (**4aa**) como subproducto (Tabla 3.1, entrada 5).

Tabla 3.1. Optimización de temperatura y presión de hidrógeno de la reacción modelo.

Entrada	Temp. (°C)	H ₂ (bar)	Conv. 1a (%)	Rendimiento (%)		
				3aa	1,2-Nitroanilina	<i>o</i> -fenilenediamina
1	100	10	94	13	81	-
2 ^b	100	20	>99	90	-	1
3	120	6	82	17	62	-
4 ^b	120	10	>99	89	-	-
5 ^b	120	20	>99	97	-	-

^aCondiciones de reacción: **1a** (0.25 mmol), **2a** (0.375 mmol), {Mo₃S₄}_n (20 mg), tolueno (2 mL), 16 h. ^bTrazas (< 3%) de **4aa** detectadas. Conversión y rendimiento determinados por GC usando n-dodecano como referencia interna.

También se observaron restos de benzaldehído sin reaccionar, sus derivados hidrogenados/oxidados (alcohol bencílico y ácido benzoico), y benzalazina, subproducto generado por reacción de deshidratación entre el benzaldehído y la hidracina (Esquema 3.2). Este último resultado apoya la idea de que parte de la hidracina utilizada en la preparación del catalizador permanece en su estructura, y explica la observación del pico de nitrógeno en el espectro de XPS que se observará en la Figura 3.8.



Esquema 3.2. Formación de benzalazina por condensación entre hidracina y **2a**.

Después, se investigó el efecto del uso de diferentes disolventes (Tabla 3.2). En todos los casos se obtuvieron conversiones completas o prácticamente completas, pero con rendimientos del bencimidazol **3aa** inferiores en comparación con el uso de tolueno como disolvente, especialmente cuando se utilizó etanol, 1,4-dioxano y THF en los cuales se obtuvieron rendimientos de 78%, 22% y 86%, respectivamente (Tabla 3.2, entrada 1, 2 y 3). El uso de *i*-PrOH o CH₃CN también dio lugar a rendimientos elevados, pero ligeramente inferiores que con tolueno, con el que **3aa** se obtuvo con un 97% de rendimiento. Así pues, éste se seleccionó como el disolvente óptimo para esta reacción (Tabla 3.2, entradas 4, 5 y 6).

Tabla 3.2. Optimización del disolvente de la reacción modelo.

Entrada	Solvente	Conv. 1a (%)	Rendimiento (%)		
			3aa	1,2-Nitroanilina	<i>o</i> -Fenilenediamina
1 ^{b,c}	EtOH	>99	78	-	-
2 ^c	1,4-dioxano	98	22	73	-
3 ^c	THF	>99	86	-	3
4 ^c	<i>i</i> -PrOH	>99	94	-	-
5 ^c	CH ₃ CN	>99	94	-	-
6 ^c	Tolueno	>99	97	-	-

^aCondiciones de reacción: **1a** (0.25 mmol), **2a** (0.375 mmol), {Mo₃S₄}_n (20 mg), solvente (2 mL), 20 bar H₂, 120 °C, 16 h. ^b2-metil-1H-benzo[d]imidazol como subproducto. ^cTrazas (< 3%) de **4aa**. Conversión y rendimiento determinados por GC usando *n*-dodecano como referencia interna.

Finalmente, se llevaron a cabo diferentes reacciones con el propósito de optimizar la cantidad de catalizador, tal y como se detalla en la Tabla 3.3.

Se observa que reduciendo la cantidad a la mitad, no existe ninguna influencia significativa en el rendimiento del bencimidazol **3aa**. No obstante, al continuar disminuyendo la cantidad de catalizador, se logró una conversión casi completa del *o*-dinitrobenceno (**1a**), aunque se obtuvo un rendimiento del bencimidazol **3aa** escaso. Este resultado se debe principalmente a la formación mayoritaria de la 1,2-nitroanilina en lugar del producto deseado **3aa**.

Tabla 3.3. Optimización de la cantidad de catalizador en la reacción modelo.

Entrada	{Mo ₃ S ₄ } _n (mg)	Conv. 1a (%)	Rendimiento (%)		
			3aa	1,2-Nitroanilina	<i>o</i> -fenilenediamina
1	6	>94	18	76	-
2 ^b	10	>99	94	-	-
3 ^b	20	>99	97	-	-

^aCondiciones de reacción: **1a** (0.25 mmol), **2a** (0.375 mmol), tolueno (2 mL), 20 bar H₂, 120 °C, 16 h. ^bTrazas (<3%) de **4aa**. Conversión y rendimiento determinados por GC usando *n*-dodecano como referencia interna.

Tras los resultados obtenidos, y con el fin de estudiar la relación entre la actividad catalítica y la presencia de defectos estructurales en forma de vacantes de azufre a lo largo de los planos basales del catalizador, se realizaron unos experimentos adicionales. Pensamos que, si conseguíamos sulfurizar nuestro material obtendríamos un catalizador con menos defectos y por lo tanto menos activo. Así que, se preparó un catalizador con un mayor contenido de azufre. Esto se consiguió llevando a cabo la síntesis del material en condiciones hidrotermales (180 °C) a partir del mismo complejo clúster precursor Mo₃S₄ y con un exceso de azufre (Ver detalles en la Sección experimental 6.3.2.2).

El nuevo material sulfurado, denominado S-{Mo₃S₄}_n, se caracterizó por difracción de rayos X (DRX). Como se muestra en la Figura 3.10a, el difractograma presenta picos amplios correspondientes a la estructura

hexagonal de baja cristalinidad de la fase 2H del MoS₂ (Tarjeta PDF 00-006-0097). No obstante, el plano (002) que normalmente está centrado en $2\theta = 14.4^\circ$, en este caso aparece desplazado a un ángulo menor ($2\theta \approx 10.0^\circ$). Esta disminución indica que el espaciamiento entre capas es ligeramente mayor que el de 2H-MoS₂ tridimensional (*bulk*).

Por otra parte, el espectro de Raman (Figura 3.10b) muestra las bandas de vibración a 380 y 402 cm⁻¹, correspondientes a E_{2g}¹ y A_{1g}, respectivamente. Estas bandas se asocian a los modos de vibración (también conocidos como fonones) de Mo-S dentro y fuera del plano de 2H-MoS₂. Además, también están presentes las señales características de la entidad Mo₃S₄ (destacadas con círculos rojos discontinuos en la Figura 3.9b). Este resultado confirma que el catalizador S-{Mo₃S₄}_n contiene la fase 2H-MoS₂ y, en menor medida, unidades de Mo₃S₄ no sulfurizados.

Posteriormente, se investigó su estructura mediante análisis de XPS (Figura 3.10c y 3.10d). En primer lugar, se deconvolucionó el espectro 2p del azufre en tres conjuntos de dobletes, asociados a la división de orbitales 2p_{3/2} y 2p_{1/2}. Dichos dobletes se asocian a los átomos de azufre de la fase 2H del MoS₂ (161.7/162.8 eV), y a los azufres puente (μ -S; 161.7/162.9 eV) y azufre apical (μ_3 -S; 162.5 /163.6 eV) de la estructura de {Mo₃S₄}_n. No obstante, también exhibe un pequeño hombro a 160.9 eV, que junto con el de 162.1 eV, puede atribuirse a la fase 1T de MoS₂.⁴³ Del mismo modo, el espectro del orbital 3d del molibdeno se deconvoluciona en tres dobletes (228.5/231.5, 228.7/231.9 y 229.8/233.0 eV) correspondientes a la división de orbitales 3d_{5/2} y 3d_{3/2} del Mo⁴⁺ de 1T-MoS₂, 2H-MoS₂ y {Mo₃S₄}_n, respectivamente.

Es necesario destacar que la fase 1T del MoS₂ no se detecta en el espectro de Raman de la Figura 3.10b, porque los picos característicos de esta fase, J1, J2 y J3 se superponen con los de {Mo₃S₄}_n.

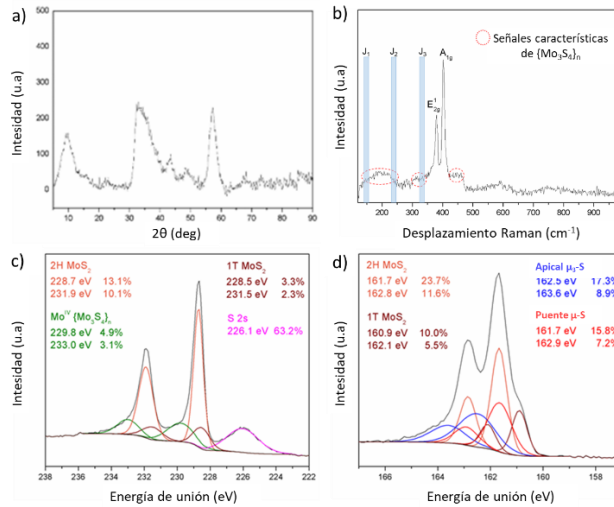


Figura 3.10. a) Patrón de DRX; b) Espectro de Raman; Espectro de XPS (c) 3d de Mo y (d) 2p de S, del catalizador $S\text{-}\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$.

Además, se investigó la morfología de su estructura por TEM. Como se muestra en la Figura 3.11, $S\text{-}\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ está comprendido por nanohojas apiladas de 3 a 7 capas con franjas discontinuas. Y el análisis de distribución elemental muestra claramente que hay una mayor presencia de azufre respecto al molibdeno y un bajo contenido de oxígeno.

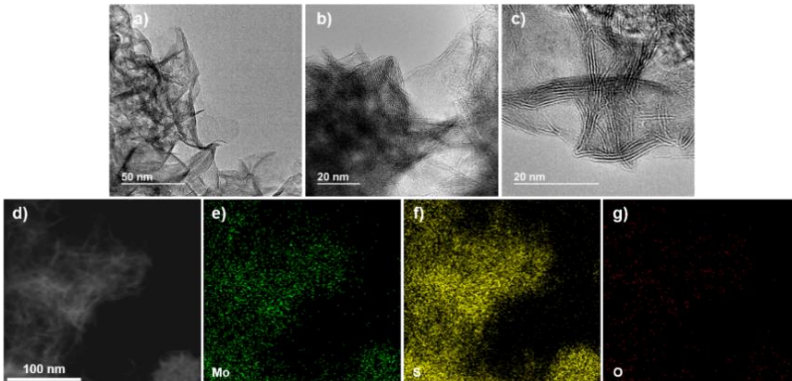


Figura 3.11. Caracterización morfológica de $S\text{-}\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$. (a-c) Imágenes TEM; (d) Imagen STEM-HAADF; (e-g) Mapeo elemental de Mo, S y O, respectivamente.

Por último, las mediciones de ICP-OES en combinación con el análisis elemental realizado en S- $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ revelan una relación molar S/Mo de 1,74, es decir, contiene una concentración mayor de azufre que el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$. A la vista de los resultados, podemos confirmar que el material S- $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, se obtiene con mayor contenido de azufre y presenta una estructura laminar mucho más apilada. Además, está formado por una fase mixta 2H y 1T de MoS_2 , y, en menor medida, por dominios de $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ no sulfurizados. Por lo que, desde un punto de vista teórico, se espera que tenga una cantidad reducida de centros activos en los planos basales y, por consiguiente, exhiba una actividad menor.

Para confirmar esta hipótesis, se comparó su actividad con la de nuestro material, $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ en la reacción modelo y únicamente se obtuvo un 19% de rendimiento del producto deseado **3aa** en comparación al 94% obtenido a partir de nuestro material deficiente de azufre (Tabla 3.4, entradas 1 y 2). También se comparó la actividad del disulfuro de molibdeno comercial utilizando las mismas condiciones de reacción. En este caso no se observó reacción catalítica alguna (Tabla 3.4, entrada 3). Tiene sentido, ya que el material comercial al ser totalmente cristalino, contiene pocos defectos estructurales en los planos basales, y por tanto tiene un número de centros activos más reducido.

Tabla 3.4. Comparación de la actividad catalítica entre los diferentes materiales de sulfuro de molibdeno.

Entrada	Catalizador	Conv. 1a (%)	3aa	Rendimiento (%)	
				1,2-Nitroanilina	o-fenilenediamina
1 ^a	$\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	>99	94	-	-
2	S- $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$	>99	19	81	-
3	C-MoS ₂	-	-	-	-

^a Trazas (< 3%) de **4aa**. Condiciones de reacción: **1a** (0.25 mmol), **2a** (0.375 mmol), solvente (2 mL), 20 bar H₂, 120 °C, 16 h. Conversión y rendimiento determinados por GC usando *n*-dodecano como referencia interna.

Dejando a un lado el catalizador comercial, centramos nuestra atención en los dos restantes mediante el seguimiento de la reacción a lo largo del tiempo. Se puede observar que al utilizar nuestro material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, se forma 1,2-nitroanilina a medida que aumenta la conversión del 1,2-dinitrobenzeno **1a** hasta alcanzar un máximo. Después, la concentración descende a medida que se forma el bencimidazol **3aa** sin detección de otros subproductos (Figura 3.12a). Por el contrario, cuando se utiliza el material sulfurizado, predomina la formación de 1,2-nitroanilina siendo muy escasa la formación del bencimidazol **3aa** (Figura 3.12b). Este hecho, donde el catalizador sulfurizado exhibe una actividad inferior, reafirma la teoría de que debe contener un número reducido de centros activos en los planos basales.

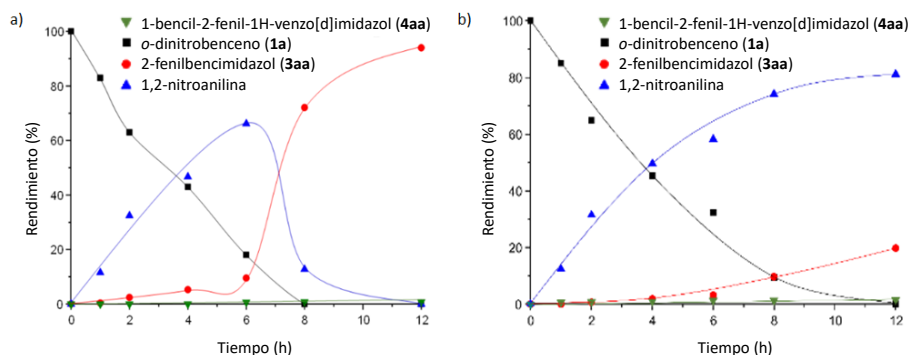
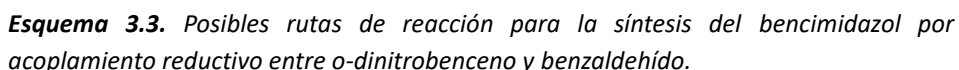
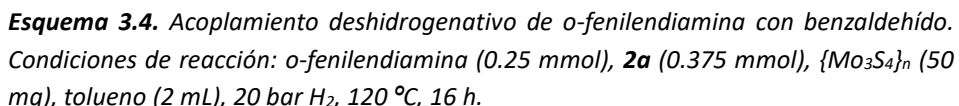


Figura 3.12. Perfil de reacción en función del tiempo para la reacción modelo en presencia del catalizador (a) $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ o (b) $\text{S-}\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$.

Desde el punto de vista del mecanismo de reacción, después de formarse la 1,2-nitroanilina, la formación del bencimidazol **3aa** se puede producir a través de dos rutas diferentes, tal y como se indica en el Esquema 3.3. La reacción puede transcurrir a través de la condensación de la 1,2-nitroanilina con el benzaldehído (**2a**), la formación de un derivado de hidroxilamina, seguida de la ciclación y deshidratación para obtener el bencimidazol **3aa**. Por otro lado, también puede producirse la



La ruta más probable es la deshidrogenativa a pesar de que sería la menos común ya que se produce bajo presión de hidrógeno. La viabilidad de la ruta deshidrogenativa se investigó mediante un experimento control en el cual se utiliza *o*-fenilendiamina como reactivo, en las condiciones óptimas, pero usando un exceso cinco veces mayor de catalizador para simular la naturaleza transitoria del intermedio cuando se forma en ruta a partir del sustrato dinitroareno (Esquema 3.4). A pesar de que la reacción transcurre bajo presión de hidrógeno, el bencimidazol **3aa** se obtuvo con un rendimiento del 56%, confirmando que es muy probable que se produzca la ruta deshidrogenativa.



A continuación, se procedió a examinar la reciclabilidad del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ en la reacción modelo. Se logró una conversión completa de **1a** y un rendimiento excelente de **3aa** durante seis reacciones consecutivas (Figura 3.13). A partir de la segunda repetición, ya no se detectó ningún subproducto derivado de la hidracina, indicando que ésta se elimina por completo de la estructura del catalizador en la primera reacción.

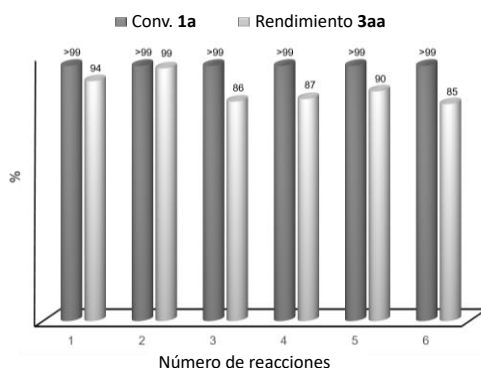


Figura 3.13. Experimentos de reciclado. **1a** (0.25 mmol), **2a** (0.375 mmol), $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ (10 mg), tolueno (2 mL), 20 bar H_2 , 120 °C, 16 h. Trazas (< 3%) de **4aa** en todas las reacciones.

Tras recuperar el catalizador reciclado, $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n\text{-R}$, se llevó a cabo su caracterización. En los resultados de DRX (Figura 3.14a) y Raman (Figura 3.14b) no se observan cambios significativos.

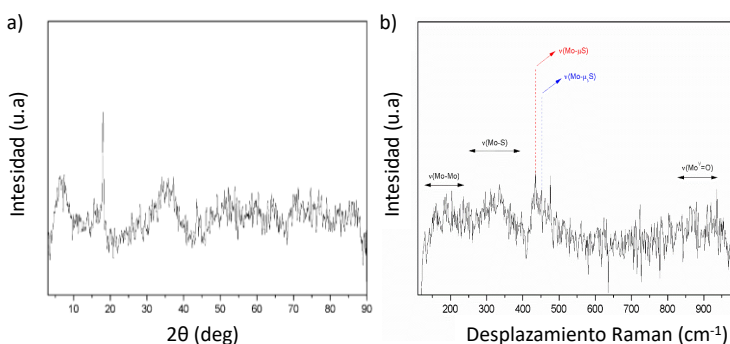


Figura 3.14. (a) Patrón de DRX; (b) Espectro Raman del catalizador reciclado, $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n\text{-R}$.

Este hecho se confirma nuevamente mediante las imágenes proporcionadas por TEM (Figura 3.15), por lo que parece que el material reutilizado conserva en gran medida su estructura inicial.

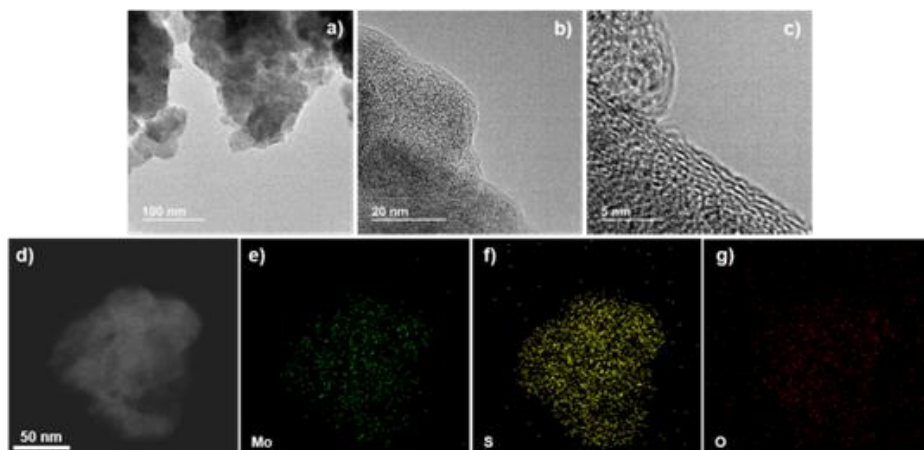


Figura 3.15. Caracterización morfológica de $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n\text{-R}$. (a-c) Imágenes TEM; (d) Imagen STEM-HAADF; (e-f) Mapeo elemental de Mo, S y O, respectivamente.

Por otra parte, los resultados de XPS del catalizador reciclado, $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n\text{-R}$, mostrados en la Figura 3.16, indican que este material presenta un porcentaje inferior de puentes de azufre ($\mu\text{-S}$) y la presencia de una nueva banda a 170.0 eV. Dicha banda puede atribuirse a la adsorción de las especies sulfato derivadas de la eliminación parcial de estos puentes de azufre.⁴³ La disminución de los puentes de azufre está de acuerdo con estudios recientes en los que utilizan complejos clúster de estructura Mo_3S_4 como catalizadores homogéneos en reacciones de hidrogenación, y en los que se propone que los átomos de azufre puente ($\mu\text{-S}$) son los sitios activos donde tiene lugar la adsorción disociativa del H_2 .⁴⁵ Es por ello, por lo que los azufres puente son más propensos a ser eliminados que los azufres apicales en reacciones de hidrogenación.

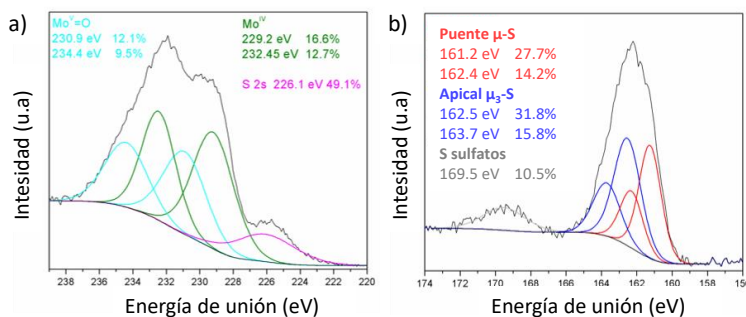


Figura 3.16. Espectro de XPS (a) 3d de Mo y (b) 2p de S del catalizador reciclado 6 veces, $\{Mo_3S_4\}_n-R$.

También se realizó un experimento de lixiviación para descartar que la catálisis fuera el resultado de las trazas residuales de molibdeno (< 0.15% en peso) encontradas por el análisis ICP en la reacción tras la eliminación del catalizador después de 6 ciclos consecutivos. Las trazas resultaron ser catalíticamente inactivas porque al detener la reacción a las 4 horas y eliminar el catalizador, no se obtuvo variación en el resultado tras continuar la reacción en las mismas condiciones hasta las 12 h (Figura 3.17).

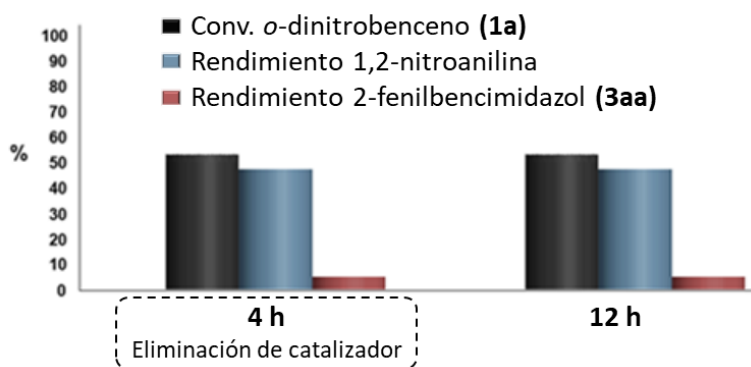


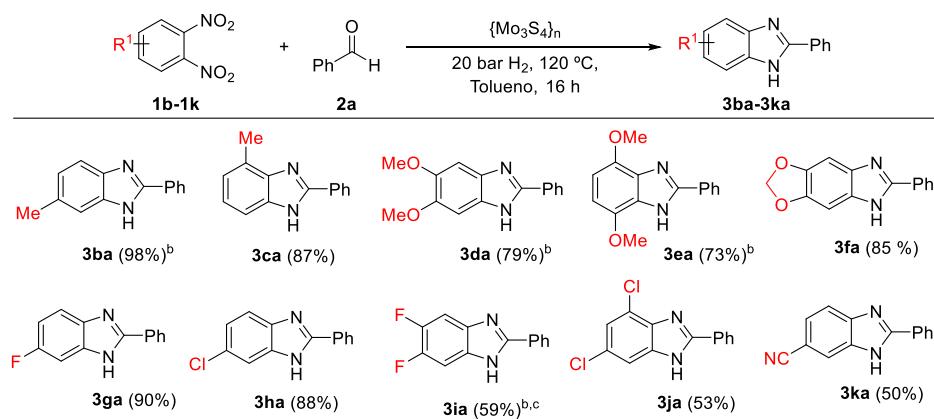
Figura 3.17. Prueba de lixiviación. Condiciones de reacción: **1a** (0.25 mmol), **2a** (0.375 mmol), $\{Mo_3S_4\}_n$ (10 mg), tolueno (2 mL), 20 bar H_2 , 120 °C, 12 h.

Después de establecer las condiciones óptimas para la reacción e investigar el rendimiento catalítico del material $\{Mo_3S_4\}_n$, se investigó la

aplicabilidad general de este sistema catalítico mediante el uso de una gran variedad de dinitroarenos y aldehídos (Ver detalles en la Sección experimental 6.6).

De forma general, al acoplar diferentes dinitroarenos sustituidos con benzaldehído se obtienen rendimientos muy buenos (Esquema 3.5). Concretamente, al utilizar dinitroarenos funcionalizados con grupos electrón dadores, como grupos metilo, metoxi o acetales cíclicos, se obtuvieron los correspondientes bencimidazoles (**3ba-3fa**) con rendimientos elevados. El uso de nitroarenos con un único ligando halogenado también condujo a buenos rendimientos (**3ga-3ha**). Sin embargo, la introducción de un segundo átomo halogenado o la presencia de un grupo nitrilo, dio lugar a una disminución significativa del rendimiento en la formación de los productos deseados **3ia-ka**, los cuales se aislaron con rendimientos moderados (50-59%). Sin embargo, en ningún caso se detectaron productos deshalogenados.

Esquema 3.5. Síntesis de bencimidazoles por acoplamiento reductivo de derivados de *o*-dinitrobenzeno con benzaldehído.

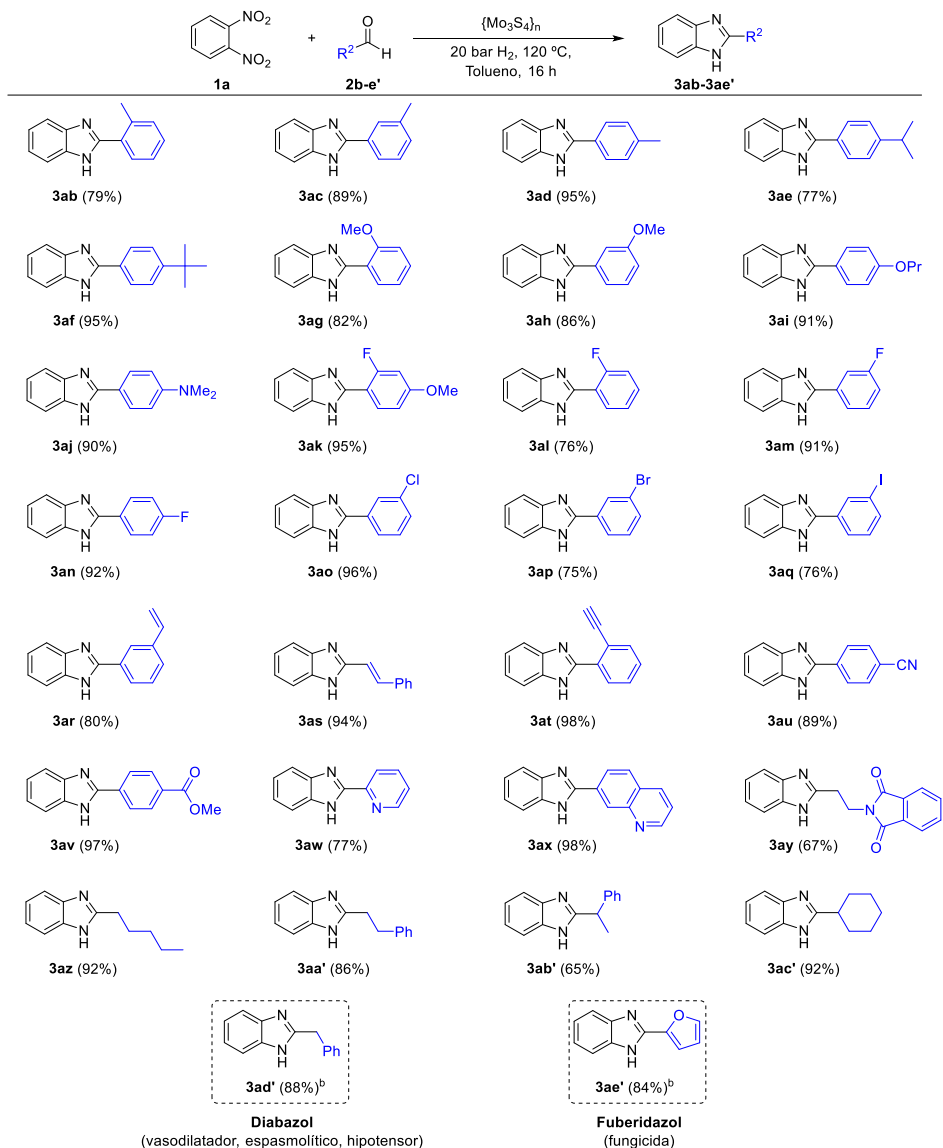


Condiciones de reacción: **1b-1k** (0.25 mmol), **2a** (0.375 mmol), $\{Mo_3S_4\}_n$ (10 mg), tolueno (2 mL), 20 bar H_2 , 120 °C, 16 h. ^b $\{Mo_3S_4\}_n$ (15 mg). ^c140 °C. Rendimientos aislados.

Seguidamente, se hicieron reaccionar una amplia variedad de aldehídos con 1,2-dinitrobenzoceno (Esquema 3.6). En este caso, independientemente de la naturaleza de los grupos funcionales, se obtienen resultados excelentes para la formación de los bencimidazoles deseados. Cuando el aldehído contiene sustituyentes alquílicos, alcóxidos o dimetilamina se obtuvieron rendimientos elevados de hasta el 95% (**3ab-3aj**). Los aldehídos halogenados también reaccionaron de forma eficaz (**3ak-3aq**). El catalizador es selectivo hacia la formación de los productos deseados incluso en presencia de grupos funcionales sensibles a la hidrogenación, tales como dobles (**3ar-3as**) y triples (**3at**) enlaces carbono-carbono, grupos nitrilo (**3au**) y ésteres (**3av**). Los aldehídos que presentan estructuras tipo piridina (**3aw**), quinolina (**3ax**) o ftalamida (**3ay**) también resultaron ser reactivos adecuados para la reacción reductiva de acoplamiento. Además, los bencimidazoles derivados del uso de aldehídos lineales (**3az-3aa'**), ramificados (**3ab'**) y alifáticos cíclicos (**3ac'**) como reactivos de acoplamiento también fueron accesibles con rendimientos hasta del 92%.

Por último, se realizó una síntesis a escala preparativa de productos farmacéuticos y agroquímicos como prueba de aplicabilidad. El diabazol (**3ad'**), un fármaco espasmolítico, vasodilatador e hipotensor con aplicaciones cardiovasculares,⁷ se sintetizó mediante acoplamiento hidrogenativo de *o*-dinitrobenzoceno con 2-fenilacetaldehído y se aisló con un rendimiento del 88%. Además, la misma estrategia sintética se aplicó con éxito para la preparación del fungicida fuberidazol (**3ae'**). Éste se utiliza en el sector agrícola para el tratamiento de la cosecha para evitar diversos tipos de enfermedades fúngicas en frutas y verduras.⁴⁶ La reacción de *o*-dinitrobenzoceno con furfuraldehído, el cual es un derivado de la biomasa, dio como resultado un rendimiento del 84% de **3ae'** después del aislamiento.

Esquema 3.6. Síntesis de bencimidazoles por acoplamiento reductivo de *o*-dinitrobenzoceno con derivados de benzaldehído.



^aCondiciones de reacción: **1a** (0.25 mmol), **2b-e'** (0.375 mmol), {Mo₃S₄}_n (10 mg), tolueno (2 mL), 20 bar H₂, 120 °C, 16 h. ^b**1a** (5 mmol), **2d'-e'** (7.5 mmol), {Mo₃S₄}_n (200 mg), tolueno (30 mL), 20 bar H₂, 140 °C, 16 h.

3.2.3. Catalisis multifuncional del material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$: Síntesis de bencimidazoles y benzotiazoles a partir de dinitroarenos y alcoholes.

El análisis detallado de la estructura del material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ sugiere que éste podría ser un catalizador multifuncional capaz de catalizar diferentes tipos de reacciones. Concretamente, el material presenta vacantes de coordinación alrededor de los átomos de molibdeno, las cuales pueden actuar como sitios activos con propiedades de ácido de Lewis. Por otra parte, los átomos de azufre puente ($\mu\text{-S}$), además de ser átomos coordinativamente insaturados donde previsiblemente se produce la adsorción disociativa del H_2 ,⁴⁵ también podrían actuar como centros básicos de Lewis (Figura 3.18).

De este modo, en base a lo expuesto se prevé que el material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ podría ser un buen candidato para catalizar reacciones *one-pot* en tándem, cuyas etapas impliquen procesos de activación de hidrógeno (hidrogenaciones), como ya hemos visto anteriormente, y también reacciones de deshidrogenación de alcoholes.

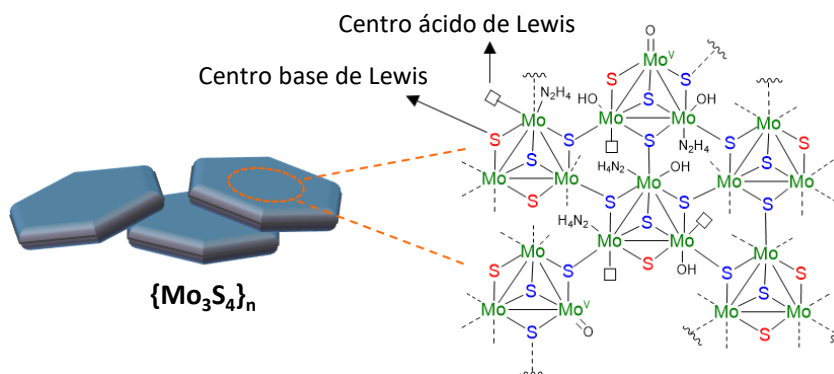


Figura 3.18. Representación de los planos basales del nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ mostrando los centros ácido y base de Lewis.

Las propiedades ácidas superficiales del material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, se investigaron mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD- NH_3). Esta técnica se basa en la interacción ácido-base entre los centros ácidos de la superficie del material y las moléculas de amoníaco en fase gas. Durante el proceso de calentamiento, estas moléculas se desorben. La medición de la cantidad liberada a diferentes temperaturas proporciona información sobre la cantidad y la fuerza de los centros ácidos. Los centros ácidos más fuertes precisarán temperaturas superiores para desorber el amoníaco quimisorbido.

El procedimiento experimental seguido para llevar a cabo el análisis de TPD- NH_3 consistió en un pretratamiento en flujo de Ar a 100 °C durante 30 minutos para eliminar la humedad del material. A continuación, la muestra se trató con un flujo de NH_3 a 100 °C, y tras pasar un flujo de He para eliminar las especies fisisorbidas, la muestra se calentó hasta los 400 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, generando el perfil de desorción de amoníaco mostrado en la Figura 3.19 (línea roja).

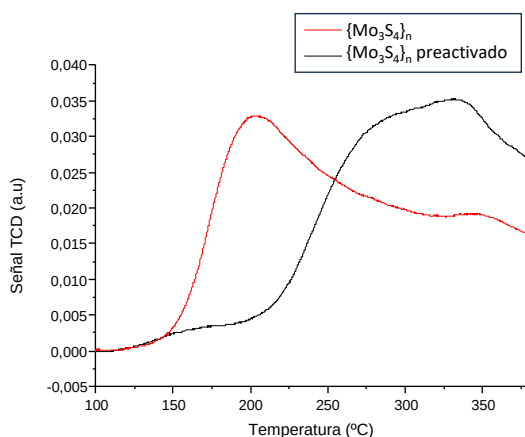


Figura 3.19. Análisis TPD- NH_3 del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ activado y sin activar.

Aquí se observan dos bandas que sugieren la existencia de dos tipos de sitios ácidos de Lewis. La desorción mayoritaria ocurre aproximadamente

a 200 °C, mientras que también existe una desorción minoritaria próxima a 340 °C. Estas temperaturas se asignan a centros ácidos débiles y moderados, respectivamente.⁴⁷

Con el fin de aumentar las propiedades ácidas del material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, tras el pretratamiento en flujo de Ar a 100 °C durante 30 minutos, la muestra se sometió a un tratamiento de 180 °C durante 2 horas. El objetivo de este tratamiento de activación era generar más centros con propiedades de ácido de Lewis mediante la eliminación de los ligandos hidracina coordinados a los centros de molibdeno de los planos basales del material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$. Tal y como se muestra en la Figura 3.19 (línea negra), la predominancia en la desorción se invierte, siendo los centros ácidos de fuerza moderada mayoritarios.

Además, el material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ preactivado a 180 °C durante 2 horas en condiciones de vacío también se caracterizó por ICP-OES y análisis elemental. Los resultados revelaron una disminución significativa del contenido de nitrógeno, es decir de ligandos hidracina, en el catalizador preactivado (2,9 %), en comparación con el que no había sido sometido al tratamiento (10,0 %). A su vez, la relación molar S/Mo permaneció constante.

Por tanto, podemos confirmar que al activar el material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ se crean centros ácidos superficiales más fuertes en comparación al material sin activar. Estos centros suelen estar asociados a sitios más estables en el material, lo que puede ser interesante en procesos catalíticos, donde la fuerza y la cantidad de los centros ácidos influyen en la eficiencia y selectividad de la catálisis. Así pues, quisimos investigar el comportamiento catalítico del material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ preactivado en la síntesis de bencimidazoles a partir de *o*-dinitroarenos y alcoholes, que se explicará en el siguiente apartado.

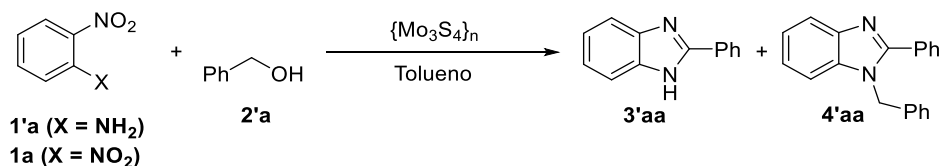
3.2.3.1. Síntesis de bencimidazoles a partir de o-dinitroarenos y alcoholes catalizada por el material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$.

En primer lugar, se investigó el proceso de acoplamiento de la o-nitroanilina (**1'a**) con el alcohol bencílico (**2'a**) a 180 °C en una atmósfera de N₂ en presencia del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ preactivado. Esta reacción condujo a la formación del 2-fenilbencimidazol (**3'aa**) con un rendimiento del 95% junto con trazas (< 3%) de 1-bencil-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (**4'aa**) (Tabla 3.5, entrada 1). La búsqueda de una ruta sintética más compacta era necesaria para la optimización y simplificación del proceso de síntesis. Al reducir la cantidad de pasos involucrados, se logra una metodología más eficiente que ahorra tiempo y recursos. Por tanto, utilizamos o-dinitrobenceno (**1a**) como reactivo de partida, en las mismas condiciones de reacción, pero duplicando la cantidad de **2'a** (8 equiv.), ya que el sustrato de partida contiene un grupo nitro adicional que también debe ser reducido. En dichas condiciones la reacción fue completa y el bencimidazol **3'aa** se obtuvo en un rendimiento del 92% (Tabla 3.5, entrada 2).

A continuación, con el propósito de mejorar la eficiencia atómica en la ruta sintética, se exploró la posibilidad de reducir la cantidad de alcohol con el fin de mitigar la generación excesiva de residuos. En esta dirección, el o-dinitrobenceno (**1a**) se hizo reaccionar con una cantidad inferior de **2'a** (4 equiv.). Sin embargo, como era de esperar, se obtuvo un rendimiento inferior del bencimidazol **3'aa** (59%). Esto se debe a que la cantidad del alcohol **2'a** es inferior a la requerida estequiométricamente para reducir los dos grupos nitro del o-dinitrobenceno, obteniéndose el compuesto **1'a** con un rendimiento del 22%. (Tabla 3.5, entrada 3). Para garantizar la reducción completa de los grupos nitro del sustrato de partida, se repitió la reacción, pero en presencia de presión de hidrógeno (Tabla 3.5, entrada 4). De esta forma, se logra la obtención del

bencimidazol deseado **3aa** con un rendimiento excelente (97%).

Tabla 3.5. Síntesis de 2-fenilbenzimidazol (**3aa**) por acoplamiento de nitro compuestos (**1'a** o **1a**) con alcohol bencílico (**2'a**) catalizado por $\{Mo_3S_4\}_n^a$



Entrada	Sustrato	2'a (equiv.)	N ₂ /H ₂ (bar)	T (°C)	Conv. (%) ^b	Rendimiento 3'aa (%) ^b
1 ^c	1'a	4	10/0	180	>99	95
2 ^d	1a	8	10/0	180	>99	92
3 ^e	1a	4	10/0	180	>99	59
4 ^f	1a	4	7/3	170	>99	97
5 ^f	1a	3	7/3	170	>99	96
6	1a	2	7/3	170	>99	94 (92)
7 ^g	1a	1	7/3	170	>99	74
8 ^h	1a	4	7/3	140	>99	86

^aActivación del catalizador: 180 °C, 2h, vacío. Condiciones de reacción: sustrato (0.25 mmol), $\{Mo_3S_4\}_n$ (30 mg), tolueno (3 mL), 10 bar presión (N₂+H₂), 16 h. ^bDeterminado por GC usando *n*-hexadecano como estándar interno; rendimiento aislado en paréntesis.

^cTrazas of **4'aa** (< 3%) y 2,3-difenilquinoxalina (< 2%). ^dTrazas de **4'aa** (< 5%) y 2,3-difenilquinoxalina (< 2%). ^e**1'a** (22% rendimiento). ^fTrazas of **4'aa** (< 2%). ^g*o*-fenilendiamina (9%). ^h*o*-fenilendiamina and **1'a** (ambos en 3% rendimiento).

Para estudiar la influencia de la cantidad de hidrógeno extra suministrada, se estudió su efecto en el rendimiento de la obtención del producto de interés. Curiosamente, el rendimiento del benzimidazol **3'aa** presentó una dependencia de tipo volcano en función de la presión de hidrógeno, alcanzando el valor más alto del 97 % de rendimiento a una relación de presión de 7/3 (N₂/H₂) bares (Figura 3.20).

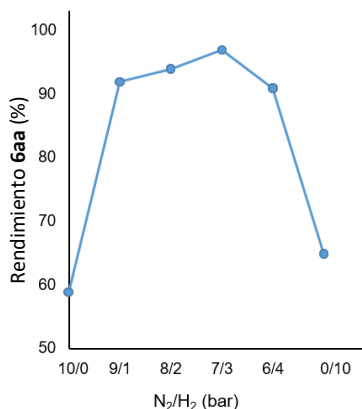
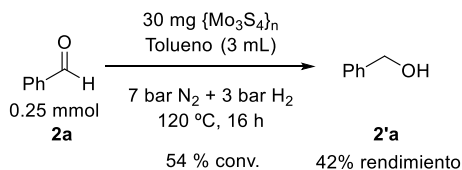


Figura 3.20. Influencia de la presión de H₂ en el rendimiento del bencimidazol **3'aa**. Activación del catalizador: 180 °C, 2h, vacío; Condiciones de reacción: **1a** (0.25 mmol), **2'a** (1 mmol), {Mo₃S₄}_n (30 mg), tolueno (3 mL), 10 bar presión N₂ + H₂, 170 °C, 16 h. Rendimiento determinado por GC usando *n*-hexadecano como referencia interna. La reacción bajo 10 bar N₂ fue a 180 °C.

La parte creciente de la curva demuestra que el material {Mo₃S₄}_n es un catalizador multifuncional capaz de realizar las reacciones de activación de hidrógeno y deshidrogenación bajo las condiciones de reacción utilizadas. De hecho, ambas reacciones son necesarias para obtener el producto bencimidazol **3'aa** deseado. Por una parte, la activación de hidrógeno debe producirse para conseguir la reducción completa de los grupos nitro del sustrato inicial **1a**. Por otro lado, el catalizador también debe ser capaz de llevar a cabo la deshidrogenación del alcohol bencílico a benzaldehído para que pueda reaccionar con el sustrato reducido.

La disminución de rendimiento del bencimidazol **3'aa** a presiones de hidrógeno superiores probablemente se deba a la naturaleza reversible del paso de deshidrogenación del alcohol en presencia de una atmósfera reductora. De hecho, el catalizador {Mo₃S₄}_n es capaz de llevar a cabo la hidrogenación de benzaldehído a alcohol bencílico en las condiciones de reacción mostradas en el Esquema 3.7.



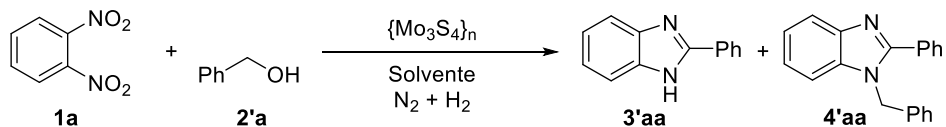
Esquema 3.7. Hidrogenación de benzaldehído catalizado por $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$.

La tendencia decreciente de la curva de la Figura 3.20 también podría sugerir que tanto los procesos de deshidrogenación como los de activación de hidrógeno tienen lugar en los mismos centros activos o, al menos, en centros activos parcialmente compartidos.

A continuación, bajo las condiciones de presión de hidrógeno óptimas (7/3 bares N_2/H_2) continuamos intentando reducir aún más la cantidad de **2'a** a 3 y 2 equivalentes. En ambos casos se obtuvieron rendimientos similares del 96% y 94% (Tabla 3.6, entradas 5-6, respectivamente). Sin embargo, cuando se adiciona la misma cantidad de alcohol **2'a** que *o*-dinitrobenceno el rendimiento decrece considerablemente hasta el 74% (Tabla 3.6, entrada 7). Finalmente, tomamos las condiciones mediante las cuales se obtuvo el mejor rendimiento del bencimidazol deseado y disminuimos la temperatura a 140 °C (Tabla 3.6, entrada 8). El catalizador también resultó ser activo, solo que con una reactividad inferior hacia la formación del producto deseado **3'aa**.

Posteriormente, se evaluó el efecto del disolvente. Este estudio revela que el *o*-xileno es la única alternativa viable al uso de tolueno para la reacción estudiada, ya que proporciona el bencimidazol **3'aa** con un rendimiento comparable (Tabla 3.6, entrada 5-6). El resto conduce a rendimientos significativamente menores (Tabla 3.6, entrada 1-4). Además, comprobamos que, al disminuir la cantidad de catalizador, no se produce la hidrogenación completa de los grupos nitro y por tanto el rendimiento del bencimidazol deseado disminuye significativamente (Tabla 3.6, entrada 7-8).

Tabla 3.6. Síntesis del bencimidazol **3'aa** catalizado por $\{Mo_3S_4\}_n$.



Entrada	Disolvente	Conv. 1a (%)	3aa	Rendimiento (%)	
				1'a	<i>o</i> -fenilendiamina
1 ^c	1-Butanol	>99	36	-	19
2	1,4-Dioxano	>99	38	-	38
3 ^d	CH ₃ CN	>99	77	-	-
4	THF	>99	33	-	46
5	<i>o</i> -Xileno	>99	86	-	-
6	Tolueno	>99	86	3	3
7 ^e	Tolueno	>99	64	-	20
8 ^f	Tolueno	>99	16	75	-

^aActivación del catalizador: 180 °C, 2h, vacío; Condiciones de reacción: **1a** (0.25 mmol), **2'a** (1 mmol), $\{Mo_3S_4\}_n$ (30 mg), solvente (3 mL), 7 bar N₂ + 3 bar H₂, 140 °C, 16 h.

^bDeterminado por GC usando *n*-hexadecano como referencia interna. ^c2-propil-1H-benzo[d]imidazol como subproducto. ^d2-metil-1H-benzo[d]imidazol como subproducto.

^e $\{Mo_3S_4\}_n$ (20 mg). ^f $\{Mo_3S_4\}_n$ (10 mg).

Después de optimizar las condiciones de reacción, procedimos a estudiar su actividad en el transcurso de los reusos. Como se observa en la Figura 3.21a, a lo largo de cinco reacciones consecutivas, se observa una disminución de la eficiencia catalítica a tiempos cortos, $\{Mo_3S_4\}_n$ -R'. No obstante, a tiempos más largos, se obtienen rendimientos excelentes durante las cinco reacciones consecutivas (Figura 3.21b). La aparente pérdida de la actividad catalítica a tiempo cortos, no está relacionada con la lixiviación del metal, ya que no se detectaron especies de molibdeno lixivadas en las aguas de lavado de $\{Mo_3S_4\}_n$ -R'. La caracterización por ICP-OES combinada con el análisis elemental revela que el catalizador reciclado tiene una relación molar S/Mo inferior al valor del catalizador

sin utilizar (0.92 frente 1.25, respectivamente), por lo que probablemente la leve desactivación observada se deba a la desulfurización y posterior oxidación del material.

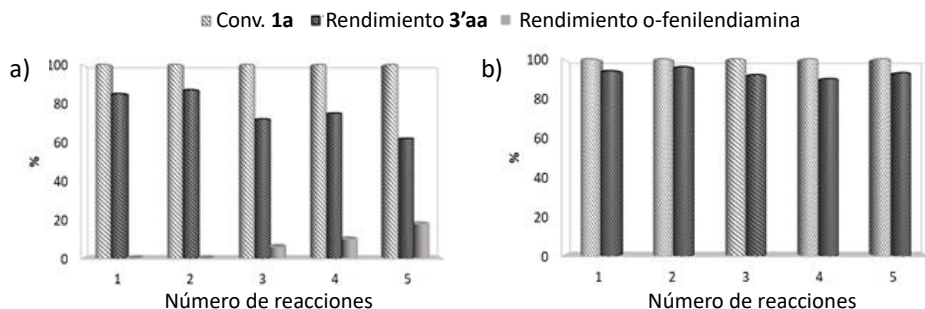


Figura 3.21. Reúso del catalizador para la síntesis de **3'aa**. Activación del catalizador: 180 °C, 2 h, vacío; Condiciones de reacción: **1a** (0.25 mmol), **2'a** (0.5 mmol), {Mo₃S₄}_n (30 mg), tolueno (3 mL), 7 bar N₂ + 3 bar H₂, 170 °C, a) 5 h, b) 16 h.

El catalizador reutilizado se recuperó y caracterizó mediante diferentes técnicas. Las imágenes de la Figura 3.22 obtenidas mediante TEM no muestran cambios significativos en su estructura.

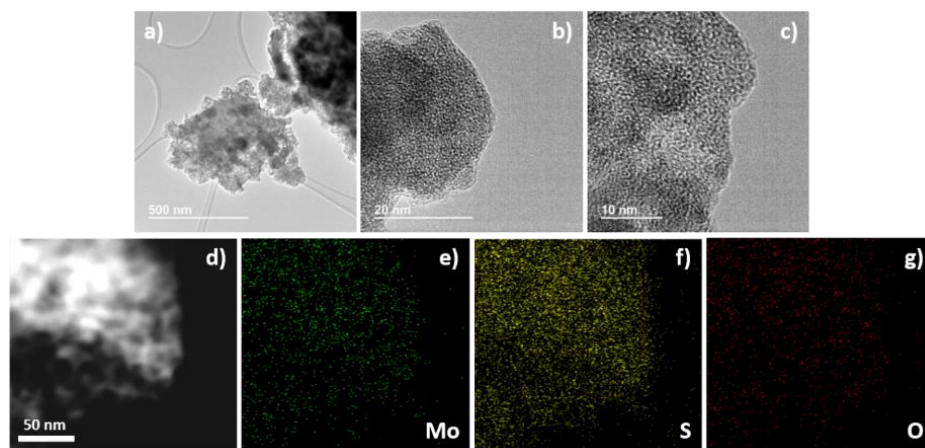


Figura 3.22. Caracterización morfológica del catalizador reutilizado {Mo₃S₄}_n-R'. (a-c) Imágenes TEM; (d) Imagen STEM-HAADF; (e-f) Mapeo elemental de Mo, S y O, respectivamente.

El catalizador reciclado, también se caracterizó mediante difracción de rayos X (Figura 3.23a), técnica en la cual tampoco se observan cambios significativos. Por el contrario, en la caracterización por XPS (Figura 3.23b) se observa una disminución de los azufres puente, de manera similar a lo observado en el reciclado hidrogenativo mencionado anteriormente.

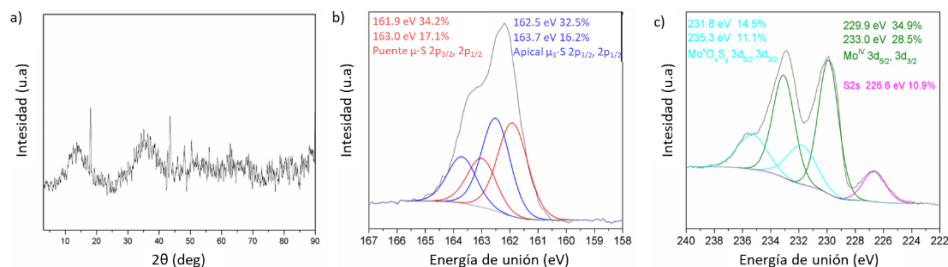


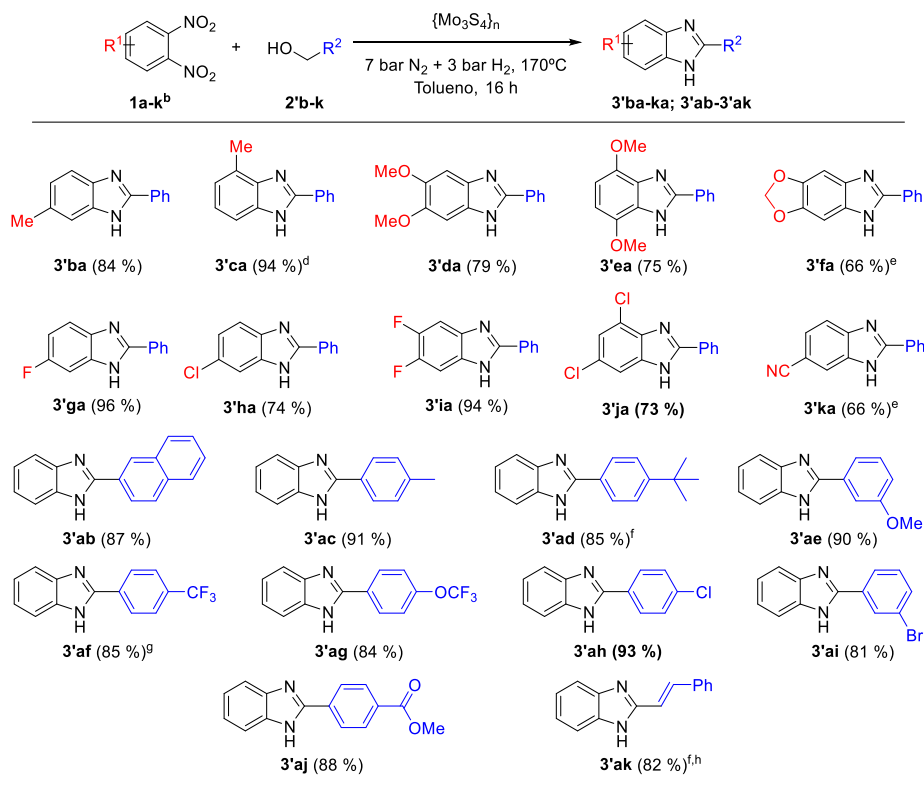
Figura 3.23. (a) Patrón de DRX y Espectros de XPS (b) 2p de S y (c) 3d de Mo, del catalizador reutilizado $\{Mo_3S_4\}_n-R'$.

Esta observación sugiere que las especies de azufre puente, tal y como se había mencionado con anterioridad, probablemente actúan como los sitios activos donde se produce la activación del hidrógeno. La naturaleza de los diferentes sitios activos del catalizador $\{Mo_3S_4\}_n$ se comentará más detenidamente en el último apartado de este capítulo en el que se describen los estudios *in-situ* de espectroscopía de Infra-Rojo (IR) llevados a cabo con esta finalidad.

A continuación, se decidió estudiar la aplicabilidad de este sistema catalítico (Ver detalles en la Sección experimental 6.7). Para ello, en primer lugar, se hicieron reaccionar diferentes *o*-dinitroarenos con el alcohol bencílico (**2'a**) en presencia de hidrógeno. Como se muestra en el Esquema 3.8, los *o*-dinitroarenos con grupos metilo producen los correspondientes bencimidazoles **3'ba** y **3'ca** con rendimientos del 84 y 94 %, respectivamente. Para los bencimidazoles con grupos metoxi, **3'da** y **3'ea**, también se lograron buenos rendimientos (75-79%). Al utilizar el

o-dinitroareno con un acetal cíclico, se necesitó mayor cantidad de alcohol (4 equiv.) para obtener el bencimidazol **3'fa** con un rendimiento moderado (66%). En presencia de un grupo cianuro, la reacción transcurre de manera similar, consiguiendo el bencimidazol deseado **3'ka** sin reducir el grupo funcional. Respecto a los productos fluorosustituídos **3'ga** y **3'ia** se obtuvieron con rendimientos superiores ($\approx 95\%$) a los que contienen grupos cloruro (**3'ha** y **3'ja**, $\approx 74\%$), sin observarse productos de deshalogenación en ningún caso.

Esquema 3.8. Síntesis de bencimidazoles por acoplamiento de derivados de *o*-dinitrobenzoceno con derivados de alcoholes



^aActivación del catalizador: 180 °C, 2h, vacío; Condiciones de reacción: **1a-k** (0.25 mmol), **2'b-k** (0.5 mmol), $\{Mo_3S_4\}_n$ (30 mg), tolueno (3 mL), 7 bar N_2 + 3 bar H_2 , 170 °C, 16 h.

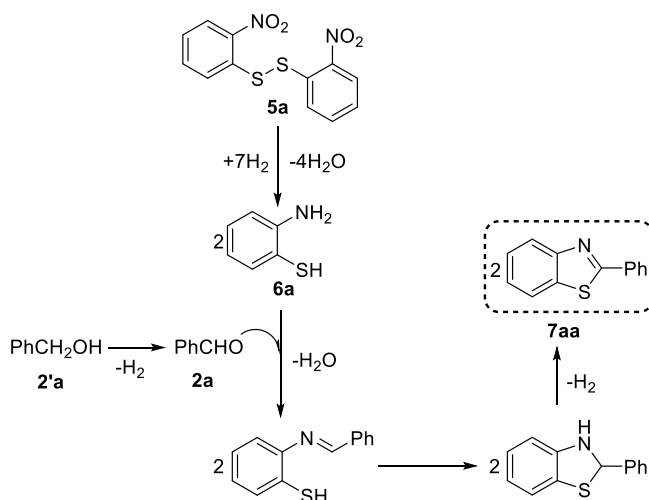
^bConversión determinada por GC usando *n*-hexadecano como referencia interna.

^cRendimiento aislado con conversión completa de **1a-k** si no se indica lo contrario. ^d3-metilbenceno-1,2-diamina (7%). ^e**2'a** (1 mmol), 180 °C. ^f*o*-fenilendiamina (4%). ^g*o*-fenilendiamina (9%). ^h**2'k** (1 mmol), 180 °C.

Seguidamente, se hicieron reaccionar diferentes alcoholes bencílicos con *o*-dinitrobenceno (**1a**). La reacción con 2-naftalenometanol, así como con varios alcoholes bencílicos sustituidos con grupos alquílicos, dio lugar a los correspondientes bencimidazoles **3'ab**, **3'ac** y **3'ad** con rendimientos del 90% aproximadamente. A modo general, la introducción de sustituyentes dadores y aceptores de electrones en el anillo aromático del alcohol bencílico, no produce influencia alguna en la reacción. De hecho, los alcoholes funcionalizados con el grupo metoxi, dador de electrones, así como con sustituyentes trifluorometilo, trifluorometoxi y halógenos, todos ellos deficientes de electrones, muestran reactividades similares hacia la formación de sus bencimidazoles (**3'ae**, **3'af**, **3'ag**, **3'ah** y **3'ai**) con rendimientos muy buenos comprendidos entre el 81 y el 93%. En este caso tampoco se detectan productos deshalogenados. El grupo éster, reducible, también se retuvo por completo en el producto deseado **3'aj**. Por otra parte, también se probó un alcohol alílico, el cual se convirtió en el correspondiente bencimidazol **3'ak** selectivamente con un 82 % de rendimiento sin observarse la reducción del doble enlace C-C alílico.

3.2.3.2. Síntesis de benzotiazoles por reacción de disulfuro de 2,2'-dinitrodifenilo y alcoholes catalizada por el material $\{Mo_3S_4\}_n$.

En base al patrón catalítico del nanomaterial $\{Mo_3S_4\}_n$ observado en la síntesis de bencimidazoles, se quiso ampliar su aplicabilidad en la preparación de moléculas heterocíclicas que impliquen la formación de enlaces C-S y C-N. Más concretamente, en una reacción de acoplamiento entre el disulfuro 2,2'-nitrofenilo (**5a**) con alcoholes en presencia de hidrógeno molecular para producir 2-arilbenzotiazoles. Dicha reacción debe transcurrir a través del mecanismo propuesto en el Esquema 3.9.



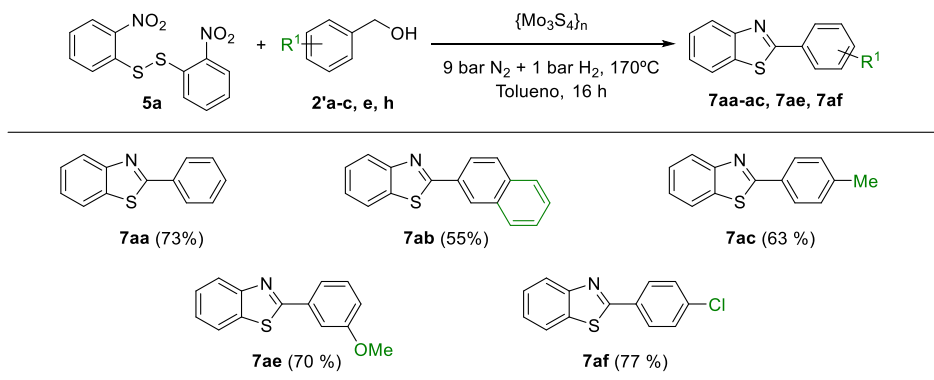
Esquema 3.9. Mecanismo orientativo de la síntesis de 2-fenilbenzotiazol (**7aa**).

El mecanismo implica la ruptura del enlace S-S en el disulfuro 2,2'-nitrofenilo (**5a**). Este proceso conduce a la generación del intermedio aminoritiol **6a**, que posteriormente reaccionará con el aldehído **2a**, formado a través de la deshidrogenación del alcohol bencílico **2'a**, seguida de la ciclación y una etapa de deshidrogenación para formar el compuesto final **7aa**.

La reacción entre **5a** y el alcohol bencílico **2'a** se llevó a cabo con el

catalizador activado $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ (180 °C, 2h, vacío) en tolueno a 170 °C y en presencia de H_2 (9 bares N_2 + 1 bar de H_2). En dichas condiciones, el compuesto 2-fenilbenzotiazol (**7aa**) se obtuvo en un 73% de rendimiento aislado. Bajo las mismas condiciones de reacción, los alcoholes bencílicos funcionalizados con sustituyentes arilo, metilo, metoxi y cloruro también se aplicaron con éxito en esta nueva transformación catalítica en tándem y *one-pot* (Esquema 3.10). Estas reacciones dan lugar a los correspondientes y valiosos heterociclos (**7aa**, **7ab**, **7ac**, **7ae** y **7af**, respectivamente) con buenos rendimientos que oscilan entre el 55% y el 77% (Ver detalles en la Sección experimental 6.8).

Esquema 3.10. Síntesis de 2-arilbenzotiazoles a partir de disulfuro de 2,2'-dinitrodifenil y alcoholes bencílicos en presencia de H_2 y $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$.



^aActivación del catalizador: 180 °C, 2h, vacío; Condiciones de reacción: **5a** (0.125 mmol), **2'a-c,e,h** (0.5 mmol), $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ (30 mg), tolueno (3 mL), 9 bar N_2 + 1 bar H_2 , 170 °C, 16 h.

^bConversiones determinadas por GC usando *n*-hexadecano como referencia interna.

^cRendimientos aislados con conversiones completas. En todas las reacciones se detectaron trazas del producto sin ciclar, es decir, el derivado de tioanilina.

3.2.4. Estudio del papel de los centros ácido y base de Lewis del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$

Con el fin de aclarar la naturaleza de los diferentes sitios activos presentes en el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, se llevaron a cabo diversos estudios de espectroscopia infrarroja (IR) *in situ* (Figura 3.24). Previamente a los experimentos, las muestras se activaron a 80 °C en condiciones de vacío durante 1.5 h. Al tratar el catalizador con un flujo de N_2 a una temperatura creciente de 80 °C a 150 °C (Ver detalles en la Sección Experimental 6.4) se observa una banda ancha centrada en 2188 cm^{-1} (Figura 3.24a). Esta banda IR corresponde a las frecuencias de vibración de las especies S-H,³⁹ cuya formación probablemente provenga de la descomposición de los ligandos hidracina unidos a la esfera de coordinación de los átomos de molibdeno.⁴⁹ La identificación de esta banda se confirmó al llevar a cabo un experimento de intercambio isotópico S-D mediante un flujo de D_2 con la misma muestra. Esta sustitución isotópica también tuvo lugar en los grupos O-H presentes en el material. Por tanto, junto a la ausencia de la banda de vibración de las especies S-H, el espectro de IR presentó bandas anchas a 1553 cm^{-1} , asociadas a las especies S-D,⁴⁸ y a 2295, 2361, 2473 y 2595 cm^{-1} , correspondientes a las bandas de vibración de los enlaces O-D. Sin embargo, cuando el experimento se realizó bajo un flujo de H_2 no se observaron cambios significativos, siendo la banda asociada a las especies S-H la única observada. A pesar de la dificultad de diferenciar si estas especies se originan a partir de la descomposición de la hidracina, como se observa en el flujo de N_2 , o si son resultado de la activación del hidrógeno, la literatura existente sugiere que la activación ocurre en este contexto.⁴⁵

Posteriormente, se realizó un experimento secuencial en el que tras el tratamiento del catalizador a 150 °C bajo un flujo de N_2 , el alcohol bencílico (**2'a**) se adicionó en condiciones de vacío y se mantuvo la

temperatura constante durante 2 horas. En el espectro IR adquirido se visualiza la banda de vibración S-H (2188 cm^{-1}) y un hombro ancho a 1652 cm^{-1} que puede asignarse a la vibración del enlace Mo-H,⁴⁸ especies generadas por la deshidrogenación del alcohol al aldehído (Figura 3.24b). Es importante destacar que esta banda no se observa en el espectro de IR obtenido con el experimento realizado bajo el flujo de H_2 (Figura 3.24a). Posteriormente, al enfriar a temperatura ambiente, se observa una nueva banda asociada a la vibración de especies C=O (1684 cm^{-1}). Esto significa que se produce la adsorción sobre la superficie del catalizador de las especies de aldehído previamente formadas. Esta banda y la correspondiente a las especies de Mo-H, desaparecen cuando se aumenta la temperatura a 170 °C . Únicamente se recupera la banda de C=O al enfriarse nuevamente a temperatura ambiente, infiriendo así la readsorción de las especies aldehído. La desaparición de la banda de las especies Mo-H con el aumento de la temperatura demuestra la capacidad de estas especies hidruro para transferirse. En este experimento en particular, para generar especies S-H o por combinación con estas últimas liberando hidrógeno molecular.

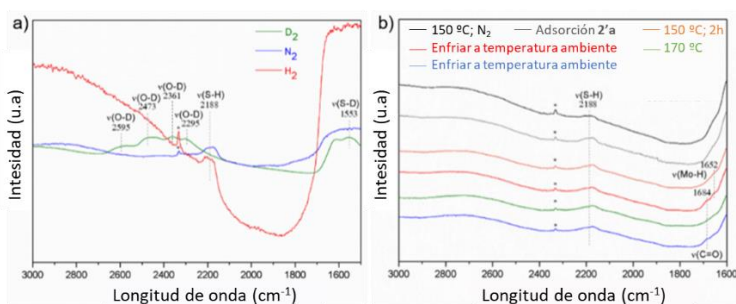


Figura 3.24. (a) Espectro IR de $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ bajo un flujo de N_2 (azul), H_2 (rojo) y D_2 (verde) a 150 °C . (b) Evolución de las bandas en el espectro de $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ en el experimento secuencial a 150 °C bajo un flujo de N_2 (negro), después de adsorber **2'a** (gris), por calentamiento a 150 °C durante 2h (naranja), después de enfriar a temperatura ambiente (rojo), calentamiento a 170 °C (verde), y después de enfriar de nuevo a temperatura ambiente (azul). La banda a 2330 cm^{-1} marcada con asterisco, proviene del CO_2 residual del ambiente.

Con estos resultados y basándonos en la literatura, se puede concluir que la activación de H_2 tiene lugar en las especies de azufre puente formando especies $S-H$,⁴⁵ mientras que la deshidrogenación del alcohol implica la participación de estas especies de azufre con carácter base de Lewis, así como de los centros de Mo con carácter ácido Lewis (Figura 3.25). Además, también muestra que después de que el alcohol se deshidrogena, el aldehído resultante se adsorbe en los centros de Mo con carácter de ácido de Lewis, interactuando a través del carbonilo, y quedando listo para la condensación con los nucleófilos.

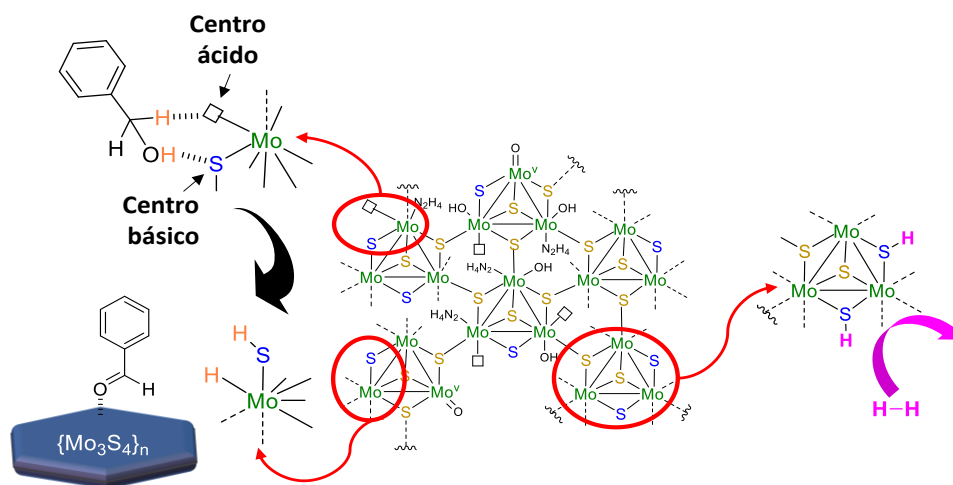


Figura 3.25. Deshidrogenación de alcohol bencílico ($2'a$) a benzaldehído sobre los sitios ácido y base de Lewis y la activación de H_2 sobre los azufres puente ($\mu-S$) del catalizador $\{Mo_3S_4\}_n$.

Estos datos explican el comportamiento multifuncional del $\{Mo_3S_4\}_n$, ya que tanto el hidrógeno como los alcoholes se activan en sitios parcialmente compartidos. Esto es crucial para llevar a cabo procesos sintéticos que requieran la activación de hidrógeno y reacciones de deshidrogenación en *one-pot* bajo las mismas condiciones de reacción, como los que se han diseñado por primera vez a lo largo de este capítulo.

3.3. Conclusiones

En resumen, a lo largo de este capítulo, se ha logrado obtener un material de sulfuro de molibdeno, $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, mediante una innovadora metodología *bottom-up* que utiliza complejos clúster como precursores moleculares. La estructura de este material se caracteriza por presentar diferentes tipos de centros activos a lo largo de sus planos basales, donde es posible llevar a cabo reacciones de acoplamiento hidrogenativo, así como reacciones en *tándem* que implican la activación de hidrógeno y la deshidrogenación de alcoholes bajo las mismas condiciones de reacción. Más concretamente, el material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ presenta centros con carácter de ácidos y bases de Lewis, que son la vacantes de coordinación de los átomos de molibdeno y los azufres puente insaturados ($\mu\text{-S}$), respectivamente. Estos últimos son los centros donde tiene lugar la adsorción disociativa del H_2 , mientras que la deshidrogenación de alcoholes requiere de la participación de ambos tipos de centros, ácidos y básicos. La cantidad de los primeros se pudo incrementar mediante un proceso simple de activación. El hecho de que ambos procesos se produzcan en sitios activos diferentes, o más bien, en centros parcialmente compartidos, es clave para que el material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ pueda catalizar los procesos *tándem* investigados.

La aplicabilidad del material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ como catalizador heterogéneo se demostró, en primer lugar, en una reacción de acoplamiento reductivo con hidrógeno para la síntesis directa de bencimidazoles por reacción de *o*-dinitroarenos con aldehídos. Cabe mencionar que la presente metodología catalítica ofrece una síntesis directa de una gran variedad de benzimidazoles a partir de compuestos orgánicos baratos y fácilmente disponibles, utilizando hidrógeno como agente reductor y un catalizador basado en metales no nobles. Por lo tanto, se trata de una ruta sintética para acceder a este tipo de compuestos *N*-heterocíclicos, la cual puede

considerarse favorable desde el punto de vista medioambiental en términos de compacidad, coste y eficiencia atómica. Además, el catalizador resultó reutilizable al menos hasta cinco y seis veces consecutivas.

Finalmente, el carácter multifuncional del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ se demostró en la preparación de estos mismos compuestos, y también en la de benzotiazoles por reacción de dinitroarenos y disulfuro 2,2'-nitrofenilo con alcoholes en presencia de H_2 . Estas estrategias sintéticas, las cuales combinan nucleófilos oxidados (nitro compuestos), alcoholes e hidrógeno molecular, ofrecen alternativas convenientes a las reacciones tradicionales de acoplamiento reductivo que utilizan compuestos carbonílicos (aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos). Estamos convencidos de que éstas tendrán cada vez más aplicaciones relacionadas con el uso de materias primas renovables.

3.4. Bibliografía

- (1) Tahlan, S.; Kumar, S.; Narasimhan, B. Pharmacological Significance of Heterocyclic 1H-Benzimidazole Scaffolds: A Review. *BMC Chem.* **2019**, *13* 1.
- (2) Bhattacharya, S.; Chaudhuri, P. Medical Implications of Benzimidazole Derivatives as Drugs Designed for Targeting DNA and DNA Associated Processes. *Curr. Med. Chem.* **2008**, *15*, 1762–1777.
- (3) Singh, N.; Pandurangan, A.; Rana, K.; Anand, P.; Ahamad, A.; Tiwari, A. K. Benzimidazole: A Short Review of Their Antimicrobial Activities. *Int. Curr. Pharm. J.* **2012**, *2012* (5), 119–127.
- (4) Kumar, R.; Singh, G. Substituted Benzimidazoles as Antibacterial and Antifungal Agents: A Review. *Pharmacophore* **2022**, *13* (2), 41–55.
- (5) Weber, J. Nanostructured Poly(Benzimidazole): From Mesoporous Networks to Nanofibers. *ChemSusChem.* **2010**, 181–187.
- (6) Preston, P. N. Synthesis, Reactions, and Spectroscopic Properties of Benzimidazoles. *Chem. Rev.* **1974**, *74* (3), 279–314.
- (7) Alaqeel, S.I. Synthetic Approaches to Benzimidazoles from *o*-Phenylenediamine: A Literature Review. *J. Saudi Chem. Soc.* **2017**, *21*, 229–237.
- (8) Chakrabarti, K.; Maji, M.; Kundu, S. Cooperative Iridium Complex-Catalyzed Synthesis of Quinoxalines, Benzimidazoles and Quinazolines in Water. *Green Chem.* **2019**, *21*, 1999–2004.
- (9) Daw, P.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Direct Synthesis of Benzimidazoles by Dehydrogenative Coupling of Aromatic Diamines and Alcohols Catalyzed by Cobalt. *ACS Catal.* **2017**, *7* (11), 7456–7460.
- (10) Largeron, M.; Minh, K.; Nguyen, H.; Khac, M.; Huy, N. Recent Advances in the Synthesis of Benzimidazole Derivatives from the Oxidative Coupling of Primary Amines. *J. Synth. Org. Chem.* **2018**, *50* (02), 241–253.

- (11) Etemadi-Davan, E.; Iranpoor, N.; Khalili, D. Pd-Catalyzed Reductive Carbonylation-Ring Closure of Aryl Halides: A Direct Approach for Synthesis of Benzimidazoles. *Chem. Select* **2016**, *1* (15), 4418–4422.
- (12) Rasal, K. B.; Yadav, G. D. One-Pot Synthesis of Benzimidazole Using DMF as a Multitasking Reagent in Presence CuFe₂O₄ as Catalyst. *Catal. Today*. **2018**, *309*, 51–60.
- (13) Feng, F.; Ye, J.; Cheng, Z.; Xu, X.; Zhang, Q.; Ma, L.; Lu, C.; Li, X. Cu-Pd/ γ -Al₂O₃ Catalyzed the Coupling of Multi-Step Reactions: Direct Synthesis of Benzimidazole Derivatives. *RSC Adv.* **2016**, *6* (76), 72750–72755.
- (14) Guan, Q.; Sun, Q.; Wen, L.; Zha, Z.; Yang, Y.; Wang, Z. The Synthesis of Benzimidazoles via a Recycled Palladium Catalysed Hydrogen Transfer under Mild Conditions. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16* (12), 2088–2096.
- (15) Feng, F.; Deng, Y.; Cheng, Z.; Xu, X.; Zhang, Q.; Lu, C.; Ma, L.; Li, X. Heterogeneous Catalytic Synthesis of 2-Methylbenzimidazole from 2-Nitroaniline and Ethanol Over Mg Modified Cu-Pd/ γ -Al₂O₃. *Catalysts*. **2018**, *9* (1), 8.
- (16) Fukutake, T.; Wada, K.; Yu, H.; Hosokawa, S.; Feng, Q. Development of Titania-Supported Iridium Catalysts with Excellent Low-Temperature Activities for the Synthesis of Benzimidazoles via Hydrogen Transfer. *Mol. Catal.* **2019**, *477*, 110550.
- (17) Das, S.; Mallick, S.; De Sarkar, S. Cobalt-Catalyzed Sustainable Synthesis of Benzimidazoles by Redox-Economical Coupling of *o*-Nitroanilines and Alcohols. *J. Org. Chem.* **2019**, *84* (18), 12111–12119.
- (18) Putta, R. R.; Chun, S.; Choi, S. H.; Lee, S. B.; Oh, D. C.; Hong, S. Iron(0)-Catalyzed Transfer Hydrogenative Condensation of Nitroarenes with Alcohols: A Straightforward Approach to Benzoxazoles, Benzothiazoles, and Benzimidazoles. *J. Org. Chem* **2020**, *85* (23), 15396–15405.
- (19) Ravi, K.; Advani, J. H.; Bankar, B. D.; Singh, A. S.; Biradar, A. V. Sustainable Route for the Synthesis of Flower-like Ni@N-Doped Carbon Nanosheets from Bagasse and Its Catalytic Activity towards Reductive Amination of

- Nitroarenes with Bio-Derived Aldehydes. *New J. Chem.* **2020**, *44* (43),
- (20) Bäumlér, C.; Kempe, R. The Direct Synthesis of Imines, Benzimidazoles and Quinoxalines from Nitroarenes and Carbonyl Compounds by Selective Nitroarene Hydrogenation Employing a Reusable Iron Catalyst. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24* (36), 8989–8993.
- (21) Yang, S. Y.; Song, T.; Ren, P.; Duan, Y.; Wang, Z.; Chen, X.; Yang, Y. Cobalt Nanocomposites on N-Doped Hierarchical Porous Carbon for Highly Selective Formation of Anilines and Imines from Nitroarenes. *Green Chem.* **2018**, *20* (20), 4629–4637.
- (22) Schwob, T.; Kempe, R.; Schwob, T.; Empe, R. K. A Reusable Co Catalyst for the Selective Hydrogenation of Functionalized Nitroarenes and the Direct Synthesis of Imines and Benzimidazoles from Nitroarenes and Aldehydes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (48), 15175–15179.
- (23) Tietze, L. F.; Beifuss, U. Sequential Transformations in Organic Chemistry: A Synthetic Strategy with a Future. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32* (2), 131–163.
- (24) Fogg, D. E.; Dos Santos, E. N. Tandem Catalysis: A Taxonomy and Illustrative Review. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2365–2379.
- (25) Kim, J.; Kim, J.; Lee, H.; Lee, B. M.; Kim, B. H. Indium-Mediated One-Pot Benzimidazole Synthesis from 2-Nitroanilines or 1,2-Dinitroarenes with Orthoesters. *Tetrahedron* **2011**, *67* (41), 8027–8033.
- (26) Yu, L.; Zhang, Q.; Li, S. S.; Huang, J.; Liu, Y. M.; He, H. Y.; Cao, Y. Gold-Catalyzed Reductive Transformation of Nitro Compounds Using Formic Acid: Mild, Efficient, and Versatile. *ChemSusChem* **2015**, *8* (18), 3029–3035.
- (27) Zhang, Q.; Li, S.-S.; Zhu, M.-M.; Liu, Y.-M.; He, H.-Y.; Cao, Y. Direct Reductive Amination of Aldehydes with Nitroarenes Using Bio-Renewable Formic Acid as a Hydrogen Source. *Green Chem.* **2016**, *18*, 2507.
- (28) Nagi Reddy, K. S.; Reddy, K. P.; Sabitha, G. Green Approach for the

- Domino Reduction/Reductive Amination of Nitroarenes and Chemoselective Reduction of Aldehydes Using Fe/Aq. Citric Acid/Montmorillonite K10. *Chemistry Select* **2018**, 3 (48), 13670–13674.
- (29) Srivastava, S. K.; Avasthi, B. N. Preparation and Characterization of Molybdenum Disulphide Catalysts. *J. Mater. Sci.* **1993**, 28 (18), 5032–5035.
- (30) Sun, D.-Y.; Bi-Zhou, A. E.; Ae, L.; Xu, B.-H.; Li, A. E.; He, -Wen; Cong, A. E.; Ae, D.; Chen, Y.-L. Zr-Intercalated Molybdenum Disulfide: Preparation, Characterization and Catalytic Activity in Nitrobenzene Hydrogenation. *J. Porus. Mater* **2008**, 15, 245–251.
- (31) Kamiguchi, S.; Arai, K.; Okumura, K.; Iida, H.; Nagashima, S.; Chihara, T. Solid-State Molybdenum Sulfide Clusters with an Octahedral Metal Framework as Hydrogenation, Dehydrogenation, and Hydrogenolysis Catalysts Similar to the Platinum Group Metals. *Appl. Catal., A* **2015**, 505, 417–421.
- (32) Sorribes, I. I.; Liu, L.; Corma, A. Nanolayered Co–Mo–S Catalysts for the Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes. *ACS Catal* **2017**, 7, 2698–2708.
- (33) Climent, M. J.; Corma, A.; Hernández, J. C.; Hungría, A. B.; Iborra, S.; Martínez-Silvestre, S. Biomass into Chemicals: One-Pot Two- and Three-Step Synthesis of Quinoxalines from Biomass-Derived Glycols and 1,2-Dinitrobenzene Derivatives Using Supported Gold Nanoparticles as Catalysts. *J. Catal.* **2012**, 292, 118–129.
- (34) Avarvari, N.; Kiracki, K.; Llusar, R.; Polo, V.; Sorribes, I.; Vicent, C. Hybrid Organic/Inorganic Complexes Based on Electroactive Tetrathiafulvalene-Functionalized Diphosphanes Tethered to C3-Symmetrized Mo₃Q₄ (Q = S, Se) Clusters. *Inorg. Chem* **2010**, 49, 1894–1904.
- (35) Tomás, T.; Beltránbeltrán, F.; Llusar, R.; Sokolov, M.; Basallote, M. G.; Jesús, M.; Fernándezfernández-Trujillo, J.; Ngel Pino-Chamorro, J. A.; Baynat, S.; Spain, C. C. Influence of the Ligand Alkyl Chain Length on the Solubility, Aqueous Speciation, and Kinetics of Substitution Reactions of

- Water-Soluble M_3S_4 (M = Mo, W) Clusters Bearing Hydroxyalkyl Diphosphines. *Inorg. Chem.* **2013**, 52.
- (36) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Mironov, Y. V.; Kolesov, B. A.; Tkachev, S. V.; Fedorov, V. Y. Triangular Thiocomplexes of Molybdenum: Reactions with Halogens, Hydrohalogen Acids and Phosphines. *Inorg. Chim. Acta.* **1990**, 167 (1), 39–45.
- (37) Sorribes, I. I.; Liu, L.; Doménech, A.; Carbó, D.-C.; Corma, A. Nanolayered Cobalt–Molybdenum Sulfides as Highly Chemo- and Regioselective Catalysts for the Hydrogenation of Quinoline Derivatives. *ACS Catal.* **2018**, 8, 4545–4557.
- (38) Tran, P. D.; Tran, T. V.; Orio, M.; Torelli, S.; Truong, Q. D.; Nayuki, K.; Sasaki, Y.; Chiam, S. Y.; Yi, R.; Honma, I.; Barber, J.; Artero, V. Coordination Polymer Structure and Revisited Hydrogen Evolution Catalytic Mechanism for Amorphous Molybdenum Sulfide. *Nat. Mater.* **2016**, 15 (6), 640–646.
- (39) Deng, Y.; Ting, L. R. L.; Neo, P. H. L.; Zhang, Y. J.; Peterson, A. A.; Yeo, B. S. Operando Raman Spectroscopy of Amorphous Molybdenum Sulfide (MoS_x) during the Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction: Identification of Sulfur Atoms as Catalytically Active Sites for H^+ Reduction. *ACS Catal.* **2009**, 6 (11), 7790–7798.
- (40) Hardcastle, F. D.; Wachs, I. E. Determination of Molybdenum–Oxygen Bond Distances and Bond Orders by Raman Spectroscopy. *J. Raman. Spectrosc.* **1990**, 21 (10), 683–691.
- (41) Escalera-López, D.; Lou, Z.; Rees, N. V.; Escalera-López, D.; Lou, Z.; Rees, N. V. Benchmarking the Activity, Stability, and Inherent Electrochemistry of Amorphous Molybdenum Sulfide for Hydrogen Production. *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9 (8), 1802614.
- (42) Ting, L. R. L.; Deng, Y.; Ma, L.; Zhang, Y. J.; Peterson, A. A.; Yeo, B. S. Catalytic Activities of Sulfur Atoms in Amorphous Molybdenum Sulfide for the Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Catal.* **2016**, 6 (2), 861–867.

- (43) Huang, Y.; Sun, Y.; Zheng, X.; Aoki, T.; Pattengale, B.; Huang, J.; He, X.; Bian, W.; Younan, S.; Williams, N.; Hu, J.; Ge, J.; Pu, N.; Yan, X.; Pan, X.; Zhang, L.; Wei, Y.; Gu, J. Atomically Engineered Activation Sites onto Metallic 1T-MoS₂ Catalysts for Enhanced Electrochemical Hydrogen Evolution. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1–11.
- (44) Yang, D.; Fokas, D.; Li, J.; Yu, L.; Baldino, C. M. A Versatile Method for the Synthesis of Benzimidazoles from O-Nitroanilines and Aldehydes in One Step via a Reductive Cyclization. *Synthesis*, **2005**, *2005* (01), 47–56.
- (45) Guillamo, E.; Oliva, nica; Andre, J.; Llusar, R.; Pedrajas, E.; Safont, V. S.; Algarra, A. G.; Basallote, M. G. Catalytic Hydrogenation of Azobenzene in the Presence of a Cuboidal Mo₃S₄ Cluster via an Uncommon Sulfur-Based H₂ Activation Mechanism. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 608–614.
- (46) Akhtar, W.; Khan, M. F.; Verma, G.; Shaquiquzzaman, M.; Rizvi, M. A.; Mehdi, S. H.; Akhter, M.; Alam, M. M. Therapeutic Evolution of Benzimidazole Derivatives in the Last Quinquennial Period. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *126*, 705–753.
- (47) Quereshi, S.; Pant, K. K.; Dutta, S.; Naiya, T. K. Unfolding the Role of Molybdenum Disulfide as a Catalyst to Produce Platform Chemicals from Biorenewable Resources. *Biomass Convers. Biorefin.* **2022**, *12* (9), 3641–3654.
- (48) Sharma, C.; Srivastava, A. K.; Soni, A.; Kumari, S.; Joshi, R. K. CO-Free, Aqueous Mediated, Instant and Selective Reduction of Nitrobenzene via Robustly Stable Chalcogen Stabilised Iron Carbonyl Clusters (Fe₃E₂(CO)₉, E = S, Se, Te). *RSC Adv.* **2020**, *10* (54), 32516–32521.

CAPÍTULO IV

Nanomateriales de sulfuro de molibdeno y wolframio como catalizadores en la tioeterificación de alcoholes mediante reacciones de autotransferencia de hidrógeno

4.1. Introducción

La formación de enlaces C-S ha despertado un gran interés en la síntesis orgánica debido a su variedad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia. Los compuestos que contienen azufre se pueden encontrar en una gran variedad de productos naturales, mayoritariamente organismos marinos, materiales orgánicos funcionales y fármacos,¹ como la quetiapina, que es un medicamento antipsicótico atípico.²

Debido a la variedad de propiedades que aportan este tipo de moléculas, la industria de la química fina emplea este tipo de compuestos como precursores. En particular, los tioéteres constituyen un componente vital de muchos medicamentos y compuestos biológicamente activos. Representan el tercer constituyente más ejemplificado de los fármacos que contienen azufre, como cimetidina, tietilperazina y pergolida (Figura 4.1).³

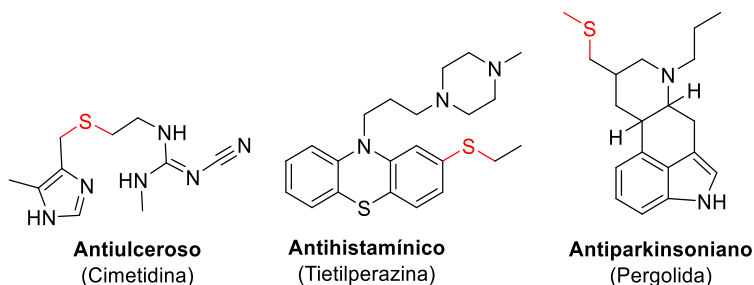


Figura 4.1. Ejemplos de fármacos que contienen tioéteres en su estructura.

Migita y colaboradores llevaron a cabo la formación de enlaces C-S mediante reacciones de acoplamiento cruzado entre yoduros/bromuros de arilo y tioles catalizadas por Pd(0) para dar lugar a los correspondientes tioéteres.⁴ Este tipo de transformación se estudió en profundidad, y hoy en día existe una extensa literatura sobre la formación de enlaces C-S, como son las condensaciones tradicionales de alquilos metálicos o

tiolatos de arilo con haluros de alquilo, las hidrotiolaciones catalizadas por metales de enlaces insaturados C-C y las activaciones de alcoholes electrófilos catalizados por ácidos o bases de Lewis.⁵⁻⁷

Continuando con la idea del capítulo anterior, pensamos que las reacciones de autotransferencia de hidrógeno haciendo uso de alcoholes como reactivos de alquilación podrían ofrecer beneficios convincentes para la formación de tioéteres. Entre otros, se evitaría la formación de subproductos inorgánicos y la baja disponibilidad de algunos precursores de partida. Por tanto, la tioeterificación de alcoholes mediante un proceso de autotransferencia de hidrógeno podría considerarse una estrategia sintética más sostenible que las comentadas en el parágrafo anterior. En catálisis heterogénea existen pocos ejemplos de esta reacción. El primero de ellos se basa en el uso de nanopartículas de paladio soportadas sobre óxido de magnesio (MgO) de elevada área superficial. La aplicación de este catalizador permitió la preparación de tioéteres junto con la formación de compuestos disulfuro.⁸ En los años siguientes, con el objetivo de evitar el uso de metales preciosos, nuestro grupo de investigación también desarrolló materiales basados en sulfuros de molibdeno y cobalto (Co-Mo-S) y los aplicó como catalizadores para la construcción de enlaces C-S a partir de tioles (incluyendo ácido sulfhídrico, H₂S) y alcoholes primarios y secundarios mediante reacciones de autotransferencia de hidrógeno.⁹ Recientemente, este tipo de reacciones también se han empleado para la S-bencilación/alquilación de ditiocarbamatos con alcoholes utilizando nanopartículas de cobre soportadas en hidroxiapatita como catalizador.¹⁰

A lo largo de este capítulo se detallará el uso del nanomaterial {Mo₃S₄}_n como catalizador en la reacción de tioeterificación de alcoholes. Como se ha visto en capítulos anteriores, el desorden que presenta este catalizador hace que posea una alta densidad de sitios activos en los planos basales,

donde se ubican los ligandos de azufre puente y los átomos de molibdeno, ambos insaturados y con carácter de base y ácido de Lewis, respectivamente. Es importante recordar que ambos centros insaturados resultaron ser sitios activos en la etapa de deshidrogenación de alcoholes en las reacciones *tándem* investigadas en el capítulo anterior.

Una vez investigado el uso del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ en la reacción de tioeterificación de alcoholes mediante reacciones de autotransferencia de hidrógeno, se buscará aumentar su actividad catalítica para dicha reacción. Para ello, consideramos su modificación mediante la introducción de un segundo metal con propiedades electrónicas diferentes. En este contexto, la generación de desorden mediante la formación de aleaciones es una metodología establecida para modular las propiedades electrónicas y catalíticas de los materiales.¹¹⁻¹³ En este capítulo, se preparará un nuevo material bimetálico aleado, denominado $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$, el cual combina unidades isoestructurales basadas en complejos moleculares de sulfuro de molibdeno y wolframio de estructura central M_3S_4 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Tal y como se demostrará a lo largo de este capítulo, la capacidad catalítica de los materiales aleados en la tioeterificación de alcoholes mediante autotransferencia de hidrógeno puede ser ajustada en función de la cantidad de wolframio, mejorando su actividad catalítica en comparación con el catalizador monometálico $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$. Según estudios de espectroscopía infrarroja *in situ*, esta mejora en la actividad catalítica puede atribuirse a la presencia de centros activos de diferente naturaleza, que están presentes en los planos basales defectuosos del catalizador aleado. Además, también se mostrará que la aplicación de este catalizador aleado permite la síntesis de una amplia gama de tioéteres a partir de tioles de estructura variada con alcoholes primarios y secundarios.

4.2. Resultados y discusión

4.2.1. Estudio de la actividad catalítica de $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ en la formación de enlaces C-S mediante procesos de autotransferencia de hidrógeno.

Inicialmente, para continuar con el estudio de la actividad del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ en procesos de autotransferencia de hidrógeno, se exploró su capacidad para llevar a cabo la formación de un tioéter, concretamente sulfuro de fenilbencilo (**9aa**), mediante la alquilación de tiofenol (**8a**) con alcohol bencílico (**2'a**), tal y como se observa en la Figura 4.2.

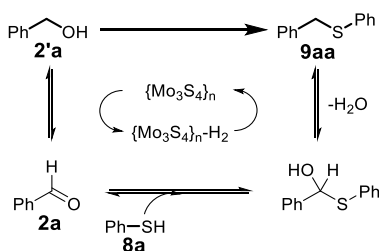


Figura 4.2. Mecanismo de síntesis por transferencia de hidrógeno para la tioeterificación.

De acuerdo con el mecanismo establecido en la literatura, tras la deshidrogenación del alcohol, el catalizador también debe ser capaz de promover el ataque nucleofílico del tiol al aldehído y llevar a cabo la transferencia de hidrógeno al intermedio hemitioacetal formado para finalmente dar lugar al tioéter **9aa**.^{14–16}

El primer experimento catalítico se realizó en atmósfera de nitrógeno, en tolueno a 180 °C, y utilizando un ligero exceso de alcohol bencílico (3 equiv.). Tras 16 h de reacción el tiol inicial **8a** no reaccionó completamente (69% conv.) y se obtuvo el tioéter deseado con un rendimiento bajo (46%) junto al disulfuro de fenilo como subproducto (4%). Para mejorar estos resultados, se volvió a intentar esta reacción utilizando un catalizador al cual se le aplicó un tratamiento previo de activación (180 °C, 2h, vacío)

para crear más sitios ácidos de Lewis en los planos basales, tal y como se hizo en el capítulo anterior. Concretamente se demostró que los ligandos hidracina provenientes de la síntesis del catalizador ocupan posiciones de coordinación alrededor de los átomos de molibdeno de la estructura del material bloqueando posibles centros activos.

Mediante el uso del catalizador activado, obtuvimos una conversión completa del tiol **8a** con un rendimiento excelente del tioéter deseado **9aa** (97%). Estos resultados sugieren que los centros ácidos de Lewis que ofrecen los átomos de molibdeno coordinativamente insaturados pueden desempeñar un papel importante tanto en el paso de deshidrogenación del alcohol como en la reacción nucleofílica intermedia, ya que pueden incrementar la naturaleza electrofílica del carbonilo, potenciando así su reactividad. De hecho, se comprobó de nuevo (al igual que en el capítulo anterior) la importancia de los defectos estructurales en los planos basales para la reacción de tioeterificación (Figura 4.3) comparando el uso de $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, material con un número elevado de defectos estructurales en los planos basales, con el catalizador sulfurizado $\text{S-}\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$, el cual contiene un número inferior de centros activos.

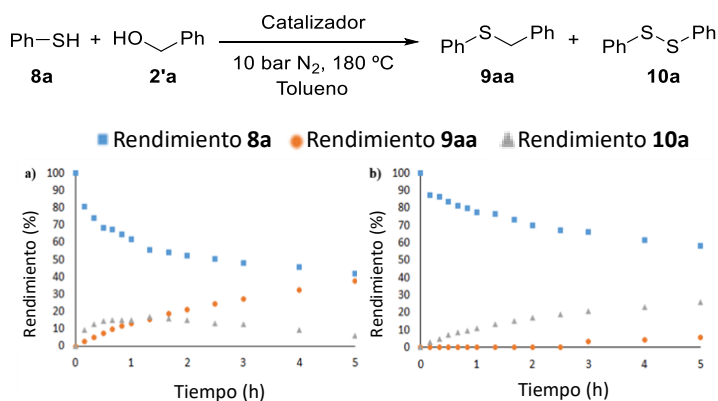


Figura 4.3. Comparación de los perfiles de reacción en términos de rendimientos en la reacción de tioeterificación del alcohol **2'a** con el tiol **8a** catalizada por (a) $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ (b) $\text{S-}\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$. Activación del catalizador: 180 °C, 2h, vacío; Condiciones de reacción: **8a** (0.25

mmol), **2'a** (0.75 mmol), catalizador (30 mg), tolueno (3 mL), 10 bar N₂, 180 °C.

En ambos casos, inicialmente se obtuvo la formación del disulfuro **10a** como producto primario. Sin embargo, a diferencia del catalizador sulfurado S- $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ la concentración de **10a** alcanza un máximo en presencia de $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ y comienza a disminuir. Esto indica que el enlace disulfuro del compuesto **10a** se reduce catalíticamente para formar de nuevo el tiol inicial **8a**. A continuación, a medida que avanza la reacción se observa que el tiol deseado únicamente se forma en el caso del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$. Además, muestra una actividad catalítica mayor (medida por las velocidades de reacción iniciales normalizadas a los moles de metal) que la del catalizador Co-Mo-S utilizado en 2019 para la misma reacción (Figura 4.4).⁹

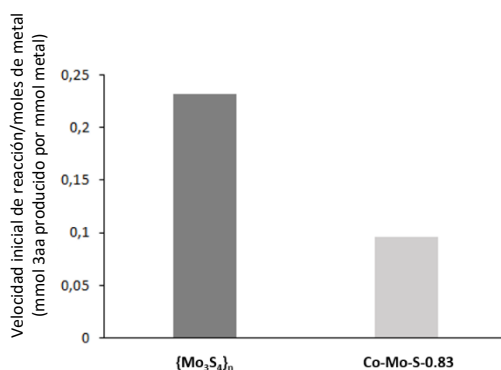
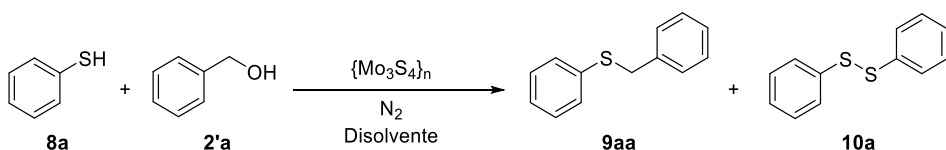


Figura 4.4. Comparación de la velocidad inicial de reacción normalizada a los moles de metal de los catalizadores $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ y Co-Mo-S-0.832 para la síntesis de sulfuro de bencilo fenilo (**9aa**) mediante la reacción de autotransferencia de hidrógeno. Activación del catalizador: 180 °C, 2h, vacío; Condiciones de reacción: **8a** (0.25 mmol), **2'a** (0.75 mmol), catalizador (30 mg), tolueno (3 mL), 10 bar N₂, 180 °C. Las velocidades iniciales de reacción se calcularon a partir de experimentos cinéticos con niveles de rendimiento de **9aa** por debajo del 20%.

Tras confirmar la importancia de los defectos en los planos basales del material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, se optimizaron las condiciones de reacción. En primer

lugar, se estudió como influía la variación de la cantidad de exceso de alcohol a 180 °C en tolueno (Tabla 4.1, entradas 1-3), obteniendo una conversión incompleta del tiol inicial **8a** (87% conv.) cuando sólo se utilizaba el doble de alcohol **2'a** y completa al aumentar las cantidades (3 y 4 equiv). Al disminuir la temperatura a 160 °C empeoró la conversión del tiol inicial (79% conv.), así que se hizo un intento de disminuir la cantidad de catalizador a mayor temperatura (180 °C) y de nuevo se obtuvo una conversión incompleta (82% conv.) (Tabla 4.1, entradas 3-5). Finalmente, se probaron diferentes disolventes (Tabla 4.1, entradas 6-10), los cuales condujeron a reactividades inferiores. Destacar que cuando se utilizaban disolventes coordinantes, se obtuvieron rendimientos del producto deseado **9aa** muy inferiores (18-31%). Quizás se deba al bloqueo parcial de los sitios ácidos de Lewis del catalizador, limitando la deshidrogenación del alcohol al benzaldehído. Realmente, quedaron sin reaccionar cantidades grandes del alcohol **2'a** transcurrido el tiempo de reacción. Por el contrario, se consiguió un rendimiento mejorado de **9aa** (69%) con el uso de *o*-xileno, pero no superior al obtenido con tolueno.

Tabla 4.1. Síntesis de sulfuro de bencilo fenilo (**9aa**) catalizada por $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ mediante la reacción de benenotiol (**8a**) con alcohol bencílico (**2'a**): Optimización de las condiciones de reacción.^a



Entrada	Temperatura (°C)	Disolvente	Conv. 8a (%) ^b	Rendimiento	
				9aa (%) ^b	10a (%) ^b
1 ^c	180	Tolueno	87	72	-
2	180	Tolueno	>99	98	-
3 ^d	180	Tolueno	>99	98	-
4 ^d	160	Tolueno	79	70	-

5 ^e	180	Tolueno	82	76	7
6 ^f	180	1-Butanol	59	26	4
7	180	1,4-Dioxano	25	16	2
8	180	Acetonitrilo	34	18	9
9	180	Tetrahydrofurano	84	31	2
10	180	<i>o</i> -Xileno	69	69	-

^aActivación del catalizador: 180 °C, 2h, vacío; Condiciones de reacción: **8a** (0.25 mmol), **2'a** (0.75 mmol), {Mo₃S₄}_n (30 mg), disolvente (3 mL), 10 bar N₂, 16 h. ^bDeterminado por GC usando *n*-hexadecano como estándar interno. ^c**2'a** (0.5 mmol). ^d**2'a** (1 mmol).

^e{Mo₃S₄}_n (20 mg). ^fSe detectó sulfuro de bencilo butil como subproducto

Posteriormente se exploró el reciclado del catalizador {Mo₃S₄}_n en la reacción modelo y en las condiciones optimizadas. No se observó una disminución obvia de la actividad (Figura 4.5a), lográndose una conversión completa de **8a** durante cinco reacciones consecutivas, proporcionando rendimientos excelentes de **9aa** (Figura 4.5b).

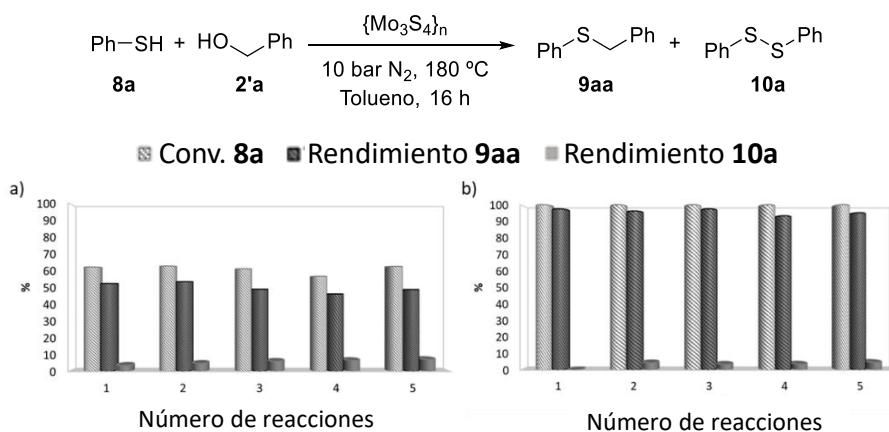


Figura 4.5. Reciclado del catalizador {Mo₃S₄}_n para la síntesis por autotransferencia de hidrógeno de **9aa** mediante la reacción de tioeterificación de **2'a** con **8a**. Activación del catalizador: 180 °C, 2h, vacío; Condiciones de reacción: **8a** (0.25 mmol), **2'a** (0.75 mmol), {Mo₃S₄}_n (30 mg), tolueno (3 mL), 10 bar N₂, 180 °C, a) 6h, b) 16 h. ^bConversiones y rendimientos determinados por GC usando *n*-hexadecano como estándar interno.

Según las mediciones de espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) no se produjo lixiviación de molibdeno en los filtrados después de separar el catalizador por filtración. Tampoco se pudieron determinar cambios estructurales obvios del catalizador reutilizado $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n\text{-R}''$ mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía de difracción de rayos X (DRX) (Figura 4.6).

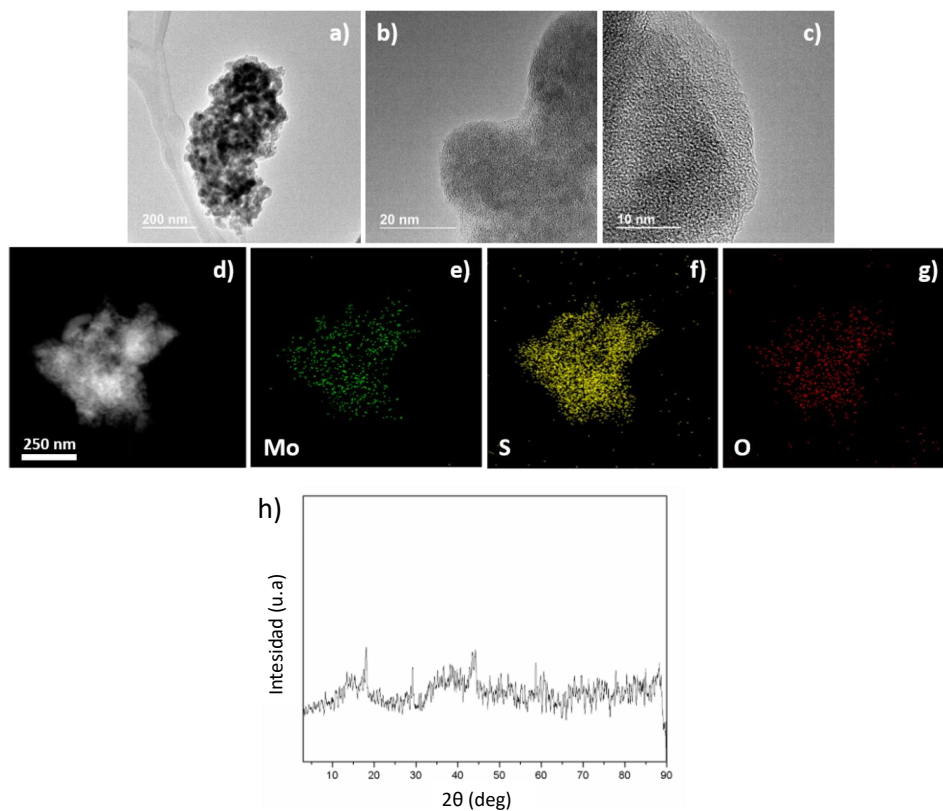


Figura 4.6. Caracterización morfológica de $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n\text{-R}''$. (a-c) Micrografías TEM de baja y alta resolución. (d) Imagen STEM-HAADF. (e-g) Mapeo elemental de molibdeno, azufre y oxígeno. (h) Patrón de difracción de rayos X (XRD) del catalizador reciclado cinco veces $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n\text{-R}''$.

Sin embargo, los resultados de ICP-OES combinados con los del análisis elemental revelaron una relación molar S/Mo inferior comparada con la del catalizador inicial $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ (1.09 frente a 1.23, respectivamente). Esta variación del contenido de azufre se investigó más a fondo mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, Figura 4.7).

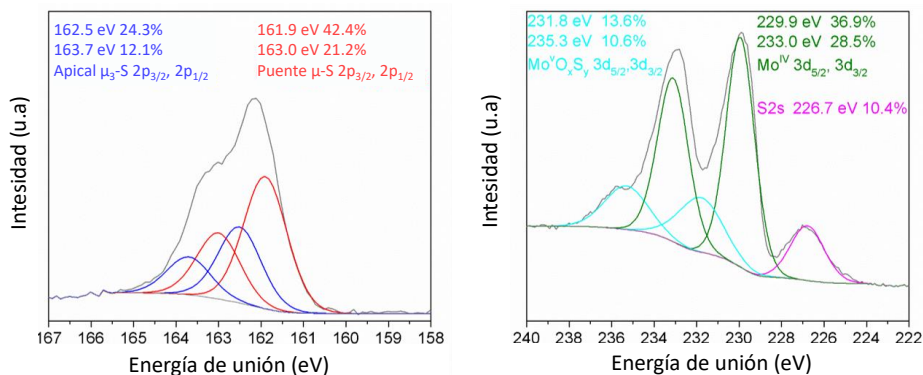


Figura 4.7. Espectros XPS de S 2p y Mo 3d del catalizador reciclado cinco veces $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n\text{-R''}$.

Esta técnica mostró que la relación entre áreas de los azufres puente con los azufres apicales también es inferior en el caso del catalizador reciclado $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n\text{-R''}$ que en el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ (Tabla 4.2). Estos resultados sugieren que los centros activos donde se forman las especies activadas de hidrógeno son dichos azufres puente insaturados.

Es importante destacar que estas variaciones en el contenido de azufre se producen en menor medida en el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n\text{-R''}$ reciclado cinco veces en la reacción de síntesis de tioéteres que en el caso del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n\text{-R'}$ reutilizado en la reacción de síntesis de bencimidazoles en presencia de hidrógeno investigada en el capítulo anterior. Concretamente, la relación molar S/Mo obtenida por ICP-OES es 1.09 frente a 0.92 en los catalizadores $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n\text{-R''}$ y $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n\text{-R'}$, respectivamente. Asimismo, la mayor desaparición de los azufres puente

insaturados en lugar de los apicales también es más evidente en presencia de una atmósfera enriquecida de hidrógeno (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Porcentajes de átomos de azufre puente y apical obtenidos por XPS para el catalizador $\{Mo_3S_4\}_n$ y los catalizadores reciclados $\{Mo_3S_4\}_n-R'$ y $\{Mo_3S_4\}_n-R''$.

Catalizador	% Area azufre puentes (μ -S)	% Area azufre apicales (μ_3 -S)
$\{Mo_3S_4\}_n$	77	23
$\{Mo_3S_4\}_n-R'^a$	51	49
$\{Mo_3S_4\}_n-R''^b$	64	36

^aCatalizador reciclado cinco veces para la síntesis del 2-fenilbenzimidazol (**3'aa**) en presencia de una atmosfera enriquecida de H_2 . ^bCatalizador reciclado cinco veces para la síntesis del tioéter **9aa** por autotransferencia de hidrógeno.

En resumen, todo indica que los molibdenos coordinativamente insaturados con carácter de ácido de Lewis, y los ligandos de azufre puente con carácter de base de Lewis, participan como centros activos en la reacción de formación de enlaces C-S por reacción de tioles con alcoholes mediante procesos de autotransferencia de hidrógeno.

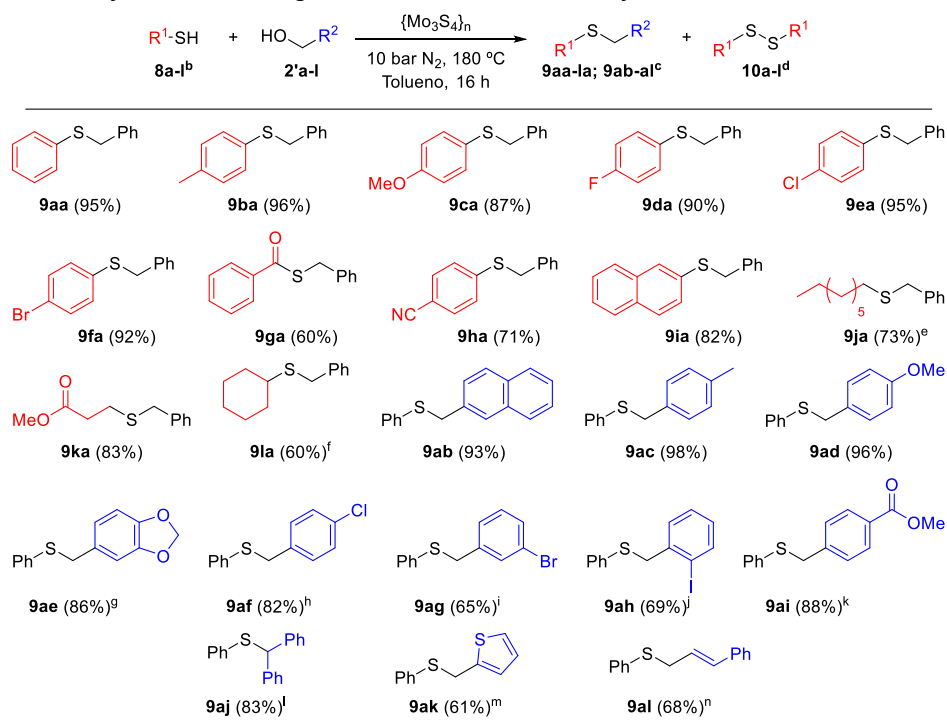
4.2.2. Síntesis de tioéteres catalizada por el material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$

A continuación, se estudió más a fondo el potencial del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ para llevar a cabo el proceso de autotransferencia de hidrógeno entre varios tioles con el alcohol bencílico en las condiciones previamente optimizadas (Ver detalles en la Sección experimental 6.9). Como muestra el Esquema 4.1, los tioles arílicos funcionalizados con grupos metilo y metoxi reaccionan de manera efectiva con benzaldehído dando lugar a los correspondientes tioéteres **9ba** y **9ca** con rendimientos elevados (96% y 87%, respectivamente). Los tioéteres que contienen halógenos (**9da**, **9ea** y **9fa**) se obtuvieron también con rendimientos excelentes (90%, 95% y 92%, respectivamente) sin dar lugar a reacciones secundarias de deshalogenación. Los tioles que contenían sustituyentes con enlaces insaturados, como cetonas y nitrilos, fueron bien tolerados permitiendo obtener rendimientos satisfactorios de **9ga** y **9ha** (60% y 71%, respectivamente). La alquilación del 2-naftalenotiol también se logró con éxito obteniéndose el compuesto **9ia** con un rendimiento del 82%. Además, los tioles alifáticos, lineales o cíclicos, e incluso aquellos que contienen un grupo éster, experimentaron eficientemente la reacción de tioeterificación para dar lugar a los tioéteres **9ja-9la** con buenos rendimientos (73%, 83% y 60%, respectivamente).

Asimismo, se obtuvieron otros tioéteres de estructura diversa al hacer reaccionar el tiol **8a** con diferentes alcoholes. Cuando se utilizaron alcoholes aromáticos alquílicos (**9ab-9ae**) se obtuvieron los correspondientes tioéteres en rendimientos aislados excelentes (86-96%). Sin embargo, cuando los alcoholes bencílicos contenían sustituyentes halogenados se observó una disminución ligera en la reactividad hacia los tioéteres deseados (**9af-9ah**), los cuales se obtuvieron con rendimientos moderados (65-82%). Lo más probable es que la naturaleza deficiente en electrones de los grupos halógenos

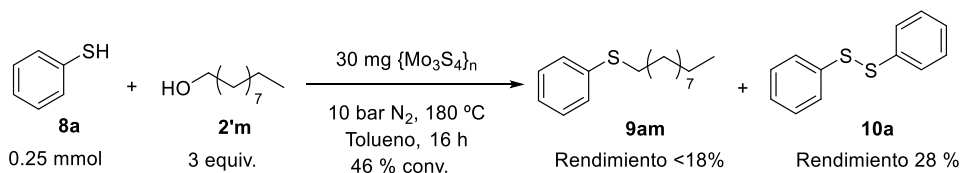
reduzca la reactividad del alcohol limitando su capacidad de interactuar, y por tanto de activarse, en los sitios ácidos y básicos presentes en el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$. También se logró una reactividad moderada al utilizar un alcohol bencílico funcionalizado con un grupo éster, aun así, fue posible obtener un rendimiento del 88% del tioéter **9ai** al aumentar la cantidad del catalizador. También cabe señalar que cuando se utilizaron alcoholes secundarios y alcoholes de tipo alílico y heterocíclico, se obtuvieron rendimientos aislados de buenos a moderados de los tioéteres **9aj**, **9ak** y **9al** (83, 61 y 68%, respectivamente). Sin embargo, se observó baja reactividad con la utilización de un alcohol alifático, tal y como se observa en el Esquema 4.2.

Esquema 4.1. Síntesis de tioéteres catalizada por $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ por reacción de autotransferencia de hidrógeno entre varios tioles con diferentes alcoholes.^a



^a Activación del catalizador: 180 °C, 2h, vacío; Condiciones de reacción: **8b-I** (0.25 mmol),

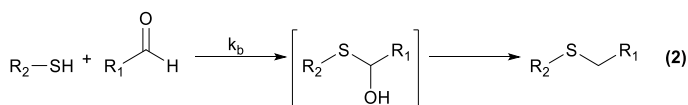
2'a-l (0.75 mmol), $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ (30 mg), tolueno (3 mL), 10 bar N_2 , 180 °C, 16 h. ^b Conversión determinada por GC usando *n*-hexadecano como estándar interno. ^cEl rendimiento de los productos aislados se indica con conversión completa de **8a-1l** a menos que se indique lo contrario. ^dEl rendimiento se determinó por GC utilizando *n*-hexadecano como estándar interno. ^e88% conv. **8j**; **10j** (trazas < 2%) ^f $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ (60 mg); 69% conv. **8l**; 2% rend. **10l**. ^g5% rend. **10a**. ^h90% conv. **8a**; 7% rend. **10a**. ⁱ76% conv. **8a**; 3% rend. **10a**. ^j**8a**; 19% rend. **10a**. ^k $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ (60 mg); 94% conv. **8a**. ^l98% conv. **8a**; 16% rend. **10a**. ^m92% conv. **8a**; 11% rend. **10a**. ⁿ**2'l** (1 mmol); 95% conv. **8a**; 23% rend. **10a**.



Esquema 4.2. Alquilación catalizada por $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ de bencenotiol (**8a**) con 1-decanol (**2'm**).

4.2.3. Estudio cinético del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$

El esquema de reacción mostrado inicialmente (Esquema 4.2) muestra que este tipo de procesos implican dos pasos elementales: la deshidrogenación del alcohol al aldehído y la tiolación reductora del aldehído para producir el tioéter final. Por tanto, como ya estudiaron anteriormente,⁸ se pueden plantear dos expresiones de velocidad considerando que cualquiera de los pasos puede limitar la velocidad de reacción mientras el otro se mantiene en equilibrio, y cuando el cambio de concentración del intermedio aldehído se considere constante (Esquema 4.3).



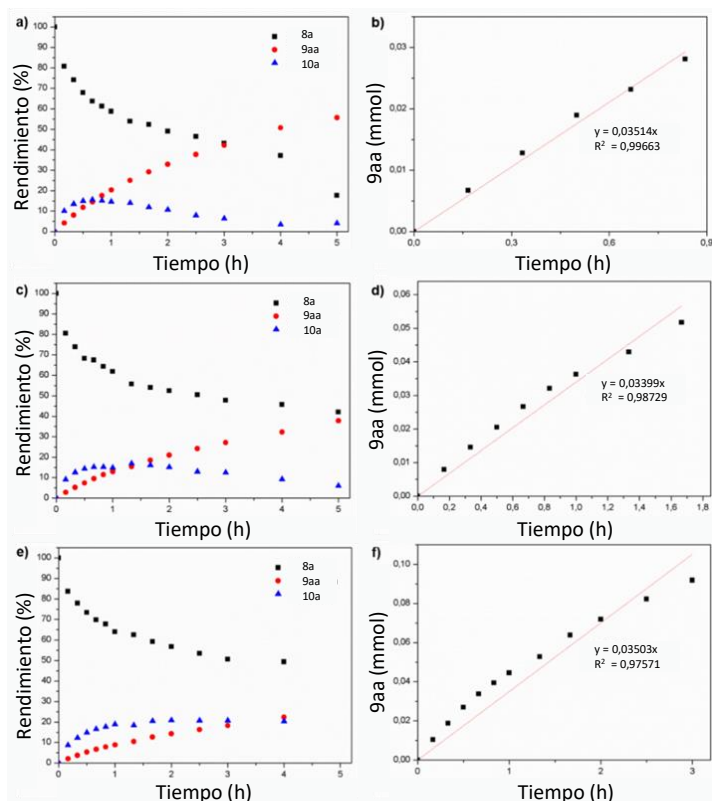
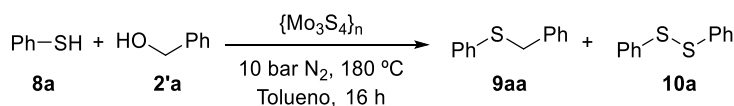
$$\text{Eq. (1): } r_0 = k_a \cdot [\text{RCH}_2\text{OH}]$$

$$\text{Eq. (2): } r_0 = k_b \cdot [\text{RCHO}] \cdot [\text{RSH}] \longrightarrow r_0 = K \cdot k_b \cdot [\text{RCH}_2\text{OH}] \cdot [\text{RSH}]$$

Esquema 4.3. Expresiones de velocidad cinética considerando que la etapa determinante es el primer o el segundo paso. K_a y K_b son las constantes cinéticas de los pasos (1) y (2), respectivamente. K es la constante del estado estacionario obtenida aplicando la aproximación de estado estacionario para el intermediario aldehído.

A partir de estas ecuaciones cinéticas, se puede investigar el efecto de la concentración inicial de los reactivos en la velocidad inicial de reacción, permitiendo identificar el paso limitante de la velocidad. Esto se debe a que el tiol participa en la tiolación reductora pero no en la deshidrogenación del alcohol. Entender qué paso determina la velocidad del proceso global es crucial para saber qué etapa de reacción debe acelerarse y, por lo tanto, qué modificaciones podrían realizarse en el catalizador para aumentar su actividad.

Por tanto, se estudió el comportamiento cinético del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ en la tioeterificación de alcoholes por autotransferencia de hidrógeno en la reacción modelo inicial. Los experimentos se llevaron a cabo bajo las condiciones optimizadas para este catalizador (tolueno, 180 °C, atmósfera de N_2), también incluyendo el tratamiento previo de activación del catalizador (180 °C, 2 h, vacío). Posteriormente, se midieron las velocidades de reacción iniciales para la formación del tioéter **9aa** utilizando diferentes concentraciones de bencenotiol manteniendo la concentración del alcohol bencílico constante (Figura 4.8).



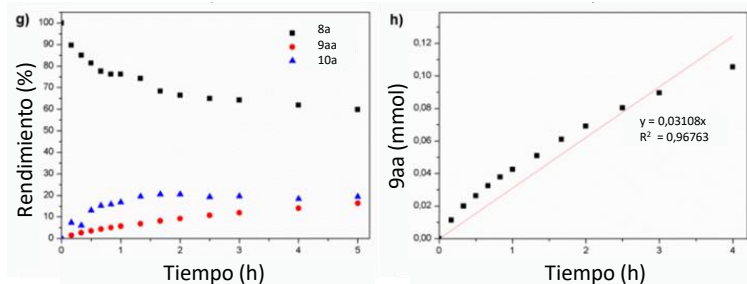
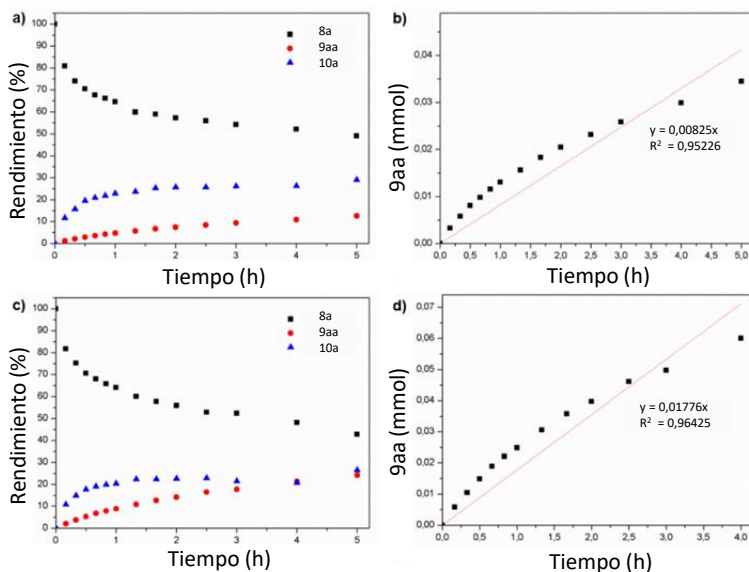
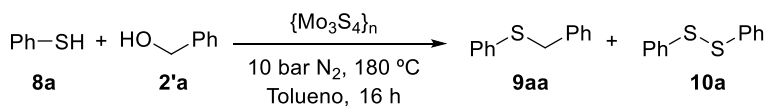


Figura 4.8. Perfil de reacción y velocidad inicial de la reacción en niveles de formación de **9aa** por debajo del 20% a diferentes concentraciones de **8a**: 0.042 M (a, b), 0.083 M (c, d), 0.17 M (e, f), 0.25 M (g, h). Condiciones de reacción: $\{Mo_3S_4\}_n$ (30 mg), **2'a** (0.75 mmol), tolueno (3 mL), *n*-hexadecano como estándar interno (0.1 mmol), 10 bar de N_2 , 180 °C.

A continuación, se midieron las velocidades de reacción iniciales a la inversa, es decir, se utilizaron diferentes concentraciones de alcohol bencílico manteniendo la concentración del tiol **8a** constante (Figura 4.9).



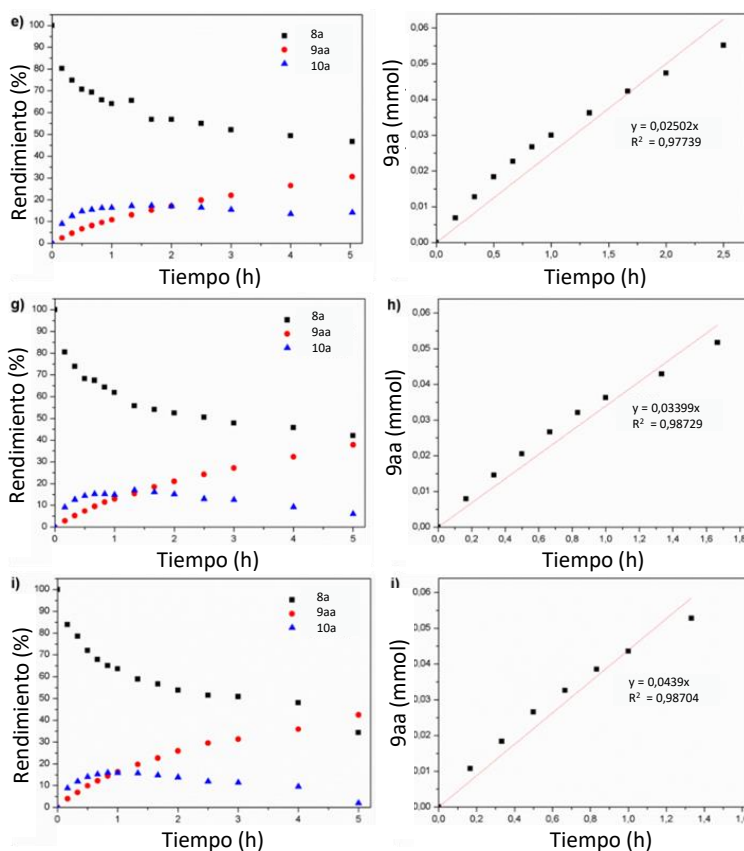


Figura 4.9. Perfil de reacción y velocidad inicial de la reacción en niveles de formación de **9aa** por debajo del 20% a diferentes concentraciones de **2'a**: 0.042 M (a, b), 0.083 M (c, d), 0.17 M (e, f), 0.25 M (g, h), 0.33 M (i, j). Condiciones de reacción: $\{Mo_3S_4\}_n$ (30 mg), **8a** (0.25 mmol), tolueno (3 mL), *n*-hexadecano como estándar interno (0.1 mmol), 10 bar de N_2 , 180 °C.

Es fundamental destacar que no se observó acumulación del intermedio aldehído durante estos experimentos cinéticos, lo cual confirma que la aproximación del estado estacionario utilizada para proponer las expresiones de velocidad cinética anteriores es válida.

Como se muestra en la Figura 4.10, la velocidad de reacción inicial,

obtenida de los perfiles de reacción anteriores, aumenta linealmente con la concentración del alcohol **2'a**, mientras que prácticamente no se ve afectada al variar la concentración del tiol **8a**. Este comportamiento cinético revela que el paso determinante de la reacción es la deshidrogenación del alcohol, y no la tiolación reductora, ya que la velocidad de reacción no depende de la concentración del tiol. Estos resultados son clave para la mejora del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, ya que indican que es necesario centrarse en aumentar su capacidad de deshidrogenación del alcohol, manteniendo al mismo tiempo su eficiencia en la transferencia de hidrógeno.

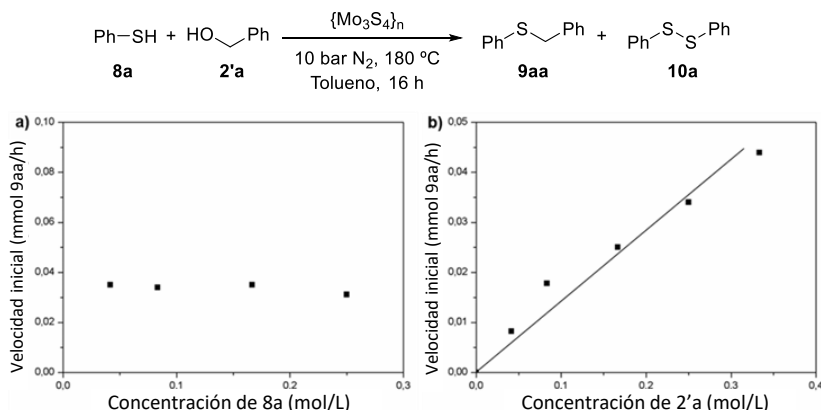


Figura 4.10. (a) Velocidad inicial de la reacción a diferentes concentraciones de **8a**. (b) Velocidad inicial de la reacción a diferentes concentraciones de **2'a**. Condiciones de reacción: 0.25 mmol de **8a** para (b), 0.75 mmol de **2'a** para (a), $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ (30 mg), tolueno (3 mL), *n*-hexadecano como estándar interno (0.1 mmol), 10 bar de N_2 , 180 °C.

En base a estas observaciones, se decidió preparar catalizadores bimetalicos de molibdeno y wolframio con la idea de que los planos basales aleados y defectuosos de estos materiales constituyan un catalizador eficiente con actividad catalítica mejorada en la reacción de tioeterificación de alcoholes mediante un mecanismo de autotransferencia de hidrógeno.

4.2.4. Diseño de un catalizador con mayor actividad catalítica: Preparación y actividad catalítica de catalizadores bimetálicos.

En primer lugar, es importante recordar que el nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ se diseñó a partir de un complejo molecular que comprende tres átomos metálicos en disposición triangular equilátera, un átomo de azufre apical ($\text{Mo}_3\text{-}\mu_3\text{-S}$) y tres ligandos de azufre puente ($\text{Mo}_2\text{-}\mu\text{-S}$). La formación del nanomaterial a partir de estos clústeres moleculares ocurre debido a la reducción con hidracina, donde los ligandos de azufre puente atacan los sitios de coordinación externos de los átomos metálicos, promoviendo así el autoensamblaje de las estructuras moleculares.

Aprovechando la disposición isoestructural del complejo molecular de sulfuro de wolframio de estructura central W_3S_4 (Figura 4.11), se vislumbró la posibilidad de preparar nanomateriales bimetálicos de molibdeno y wolframio de fórmula general $\{(\text{MoW})_x\text{S}_y\}_n$. Por lo tanto, adaptamos nuestra metodología de preparación combinando complejos moleculares con estructura central Mo_3S_4 y W_3S_4 para obtener nanomateriales en los que las cantidades de los precursores se eligieron de modo que nominalmente las proporciones molares W/Mo fueran 0.03, 0.06, 0.14, 0.33 y 1. Además, a modo de comparación, los nanomateriales monometálicos $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ y $\{\text{W}_3\text{S}_4\}_n$ también se sintetizaron en las mismas condiciones de preparación (Ver detalles en la Sección experimental 6.3.2.3).

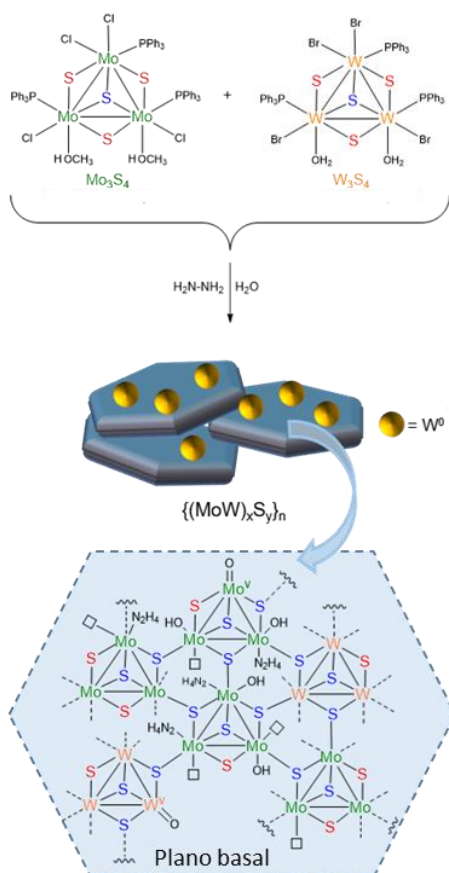


Figura 4.11. Síntesis de nanomateriales $\{(\text{MoW})_x\text{S}_y\}_n$ a partir de complejos clúster moleculares de estructura central M_3S_4 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Los nanomateriales sintetizados con diferentes concentraciones de wolframio se analizaron estructuralmente utilizando difracción de rayos X (DRX). Dado que los precursores moleculares son isoestructurales, se espera que los nanomateriales resultantes presenten prácticamente los mismos parámetros de red, lo que resulta en la superposición de los picos de difracción. De hecho, los patrones de DRX de todos los nanomateriales exhiben los mismos picos anchos de difracción observados previamente

en $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ (Figura 4.12a). Se observa que el pico asociado al plano (002) se desplaza ligeramente de 13.1 a 14.5° en los nanomateriales que contienen wolframio. Este hecho podría atribuirse a la formación de las estructuras aleadas. Además, también exhibe la presencia de picos en valores de 2θ de 40.3 , 58.3 , 73.2 y 87.0° que pueden asociarse a los planos (110), (200), (211) y (220), respectivamente, de la fase cúbica de wolframio elemental (W^0) de acuerdo con la base de datos JCPDS (ahora ICDD, ficha PDF 00-004-0806). Estos picos de difracción se observan más definidos de manera progresiva con el aumento del precursor del complejo W_3S_4 . Esto indica que una parte de este precursor experimenta una descomposición reductiva a W^0 debido al uso de hidracina durante su preparación.

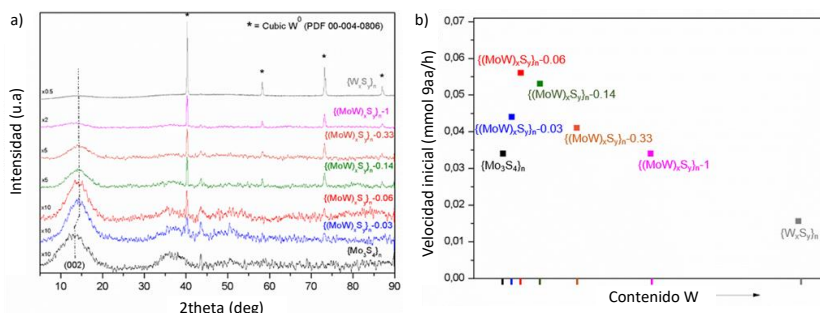
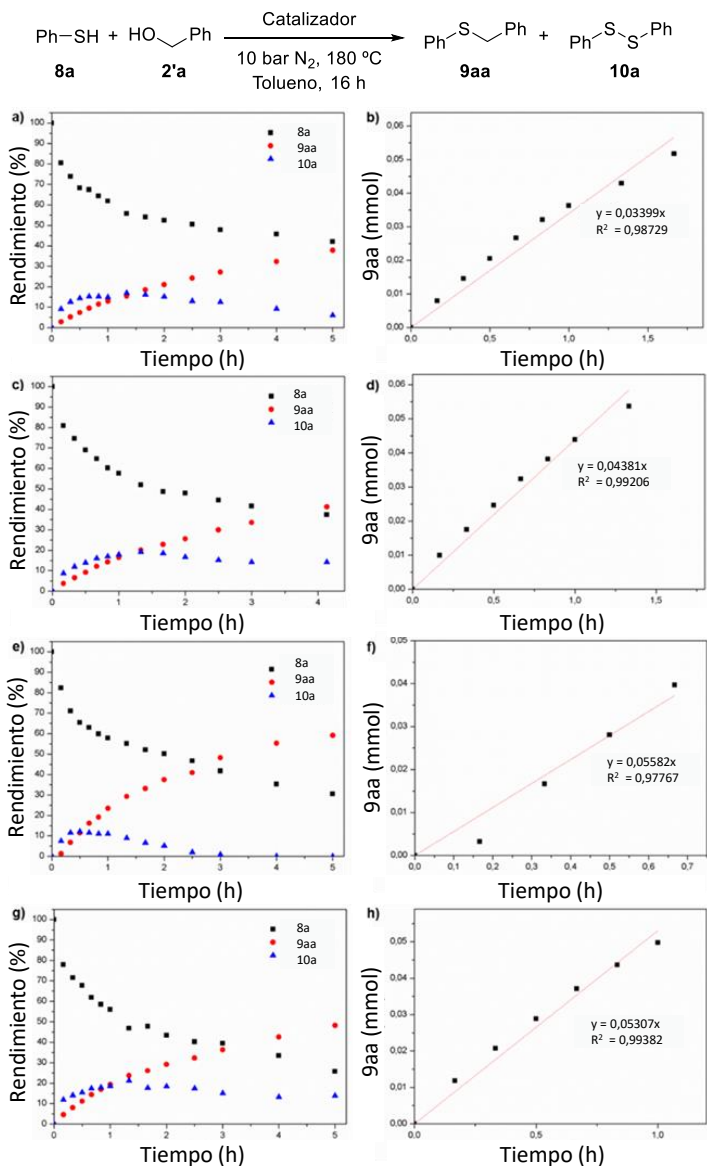


Figura 4.12. (a) Patrones de difracción de DRX de los nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, $\{(\text{MoW})_x\text{S}_y\}_n$ (Z =relación molar W/Mo) y $\{\text{W}_x\text{S}_y\}_n$. (b) Velocidades iniciales de reacción para la formación de **9aa** en la tioeterificación del alcohol **2'a** con el tiol **8a** en presencia de $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, $\{(\text{MoW})_x\text{S}_y\}_n$ (Z =relación molar W/Mo) y $\{\text{W}_x\text{S}_y\}_n$ como catalizadores. Condiciones de reacción: **8a** (0,25 mmol), **2'a** (0,75 mmol), catalizador (30 mg), tolueno (3 mL), *n*-hexadecano como estándar interno (0,1 mmol), 10 bar N_2 , 180°C .

Una vez preparados todos los nanomateriales, evaluamos su actividad catalítica en la tioeterificación de alcoholes por autotransferencia de hidrógeno. Para ello, se compararon las velocidades de reacción iniciales obtenidas para la reacción modelo entre el tiol **8a** y el alcohol **2'a** para obtener el correspondiente tioéter **9aa**. Al trazar las relaciones molares

de W/Mo en función de las velocidades de reacción iniciales para la formación de **9aa**, se observó una curva en forma de volcán, la cual muestra un máximo en una proporción molar W/Mo de 0.06 (Figura 4.12b y 4.13).



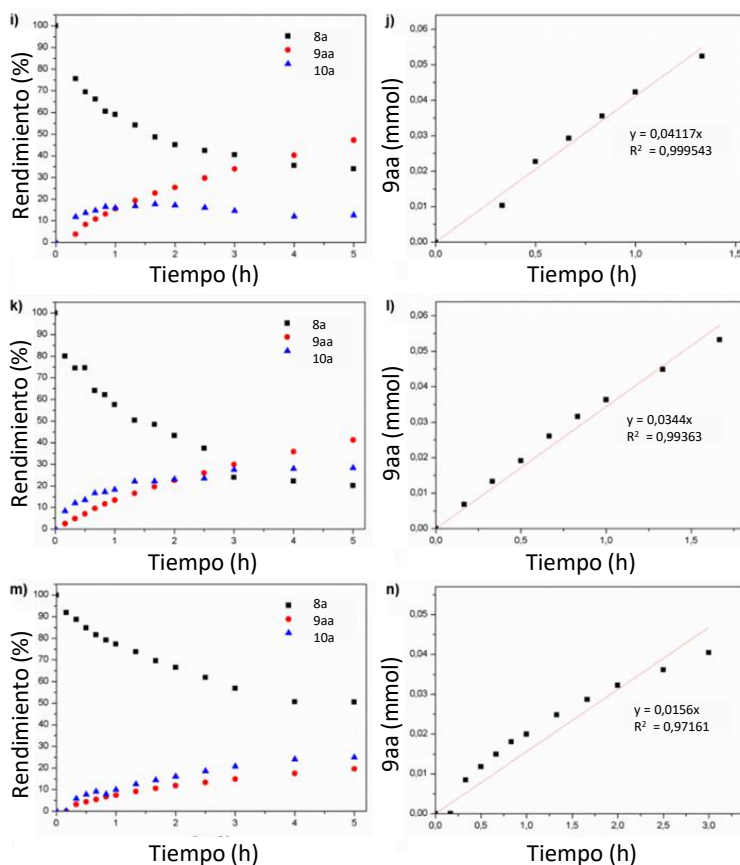


Figura 4.13. Perfil de reacción y velocidad inicial de reacción determinada en niveles de formación de 9aa inferiores al 20% en presencia de $\{Mo_3S_4\}_n$ (a, b), $\{(MoW)_xSy\}_n-0,03$ (c, d), $\{(MoW)_xSy\}_n-0,06$ (e, f), $\{(MoW)_xSy\}_n-0,14$ (g, h), $\{(MoW)_xSy\}_n-0,33$ (i, j), $\{(MoW)_xSy\}_n-1$ (k, l), or $\{W_xSy\}_n$ (m, n). Condiciones de reacción: Catalizador (30 mg), 8a (0,25 mmol), 2'a (0,75 mmol), tolueno (3 mL), n-hexadecano como estándar interno (0,1 mmol), 10 bar N_2 , 180°C.

La actividad catalítica de este catalizador, medida como la velocidad de reacción inicial normalizada a los moles de metal, para la reacción mencionada es considerablemente mayor que la de los catalizadores heterogéneos ausentes de metales nobles publicados hasta la fecha (Figura 4.14).

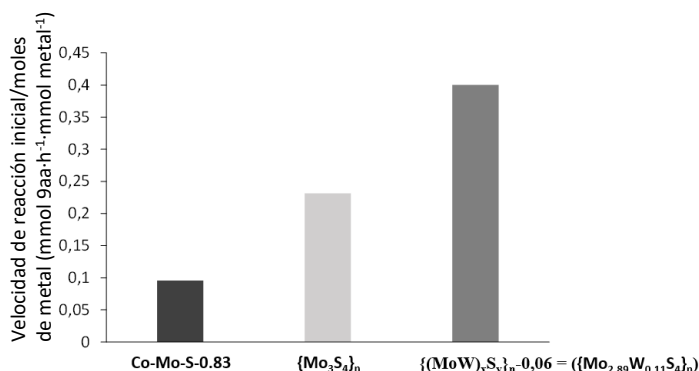


Figura 4.14. Comparación de velocidad de reacción inicial normalizada a los moles de metal de catalizadores para la síntesis de autotransferencia de hidrógeno de **9aa** catalizada por catalizadores heterogéneos libres de metales nobles de última generación. Activación del catalizador: 180 °C, 2h, vacío; Condiciones de reacción: **8a** (0,25 mmol), **2'a** (0,75 mmol), catalizador (30 mg), tolueno (3 mL), 10 bar N₂, 180 °C. Las velocidades de reacción iniciales se calcularon a partir de experimentos cinéticos con niveles de rendimiento de **9aa** inferiores al 20%.

Tal y como se ha concluido anteriormente, la velocidad de la reacción global en presencia del catalizador {Mo₃S₄}_n está determinada por la etapa de deshidrogenación del alcohol. Cuando se incorpora wolframio, su actividad catalítica aumenta, lo que indica que este catalizador bimetalico cataliza de forma más eficiente la etapa de deshidrogenación del alcohol, mejorando así el rendimiento global de la reacción. Por lo tanto, con la utilización del catalizador bimetalico podría ocurrir que la etapa limitante ya no sea la de deshidrogenación del alcohol sino la etapa de tiolación reductora entre el intermedio aldehído y el tiol. De hecho, durante la serie de experimentos cinéticos en la que se mantuvo la concentración inicial de bencenotiol (**8a**) constante mientras que se variaba la concentración inicial de alcohol **2'a** (Figura 4.14), y viceversa (Figura 4.15), se observó que la velocidad inicial de formación del tioéter **9aa** en presencia del catalizador {(MoW)_xS_y}_n-0,06 depende tanto del alcohol como del tiol (Figura 4.16). Es decir, la etapa determinante del

proceso global en presencia de este catalizador es la etapa de tiolación reductora entre el intermedio aldehído y el tiol.

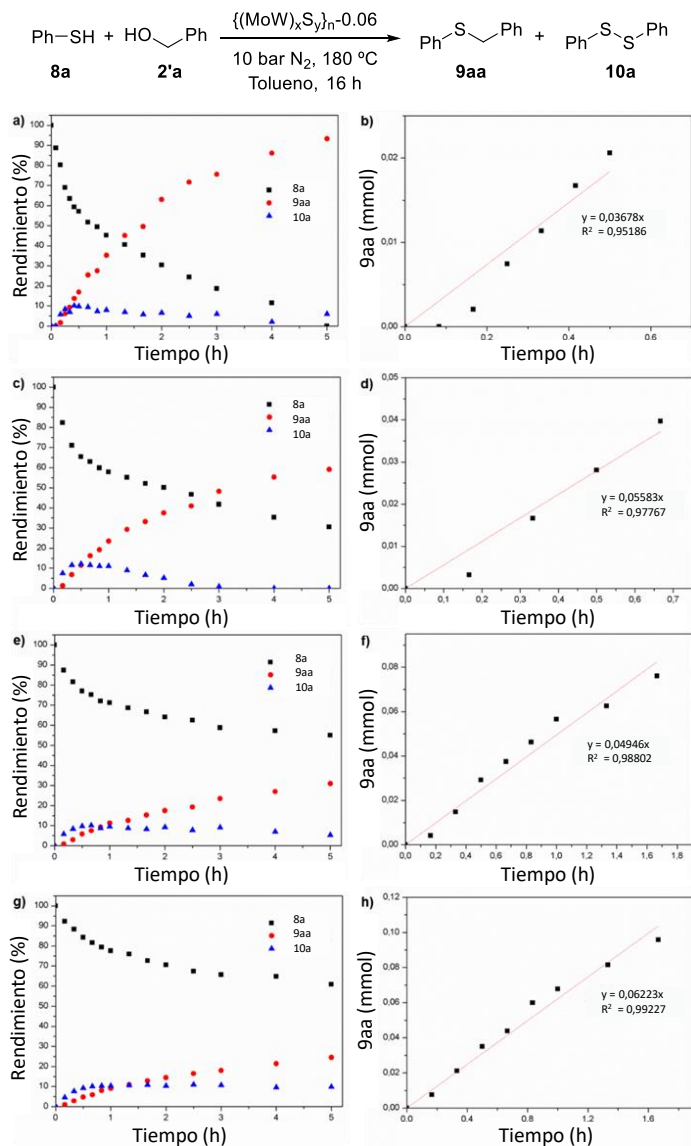


Figura 4.15. Perfil de reacción y velocidad inicial de reacción determinada en niveles de formación de **9aa** inferiores al 20% a diferentes concentraciones de **8a**: 0,042 M (a, b),

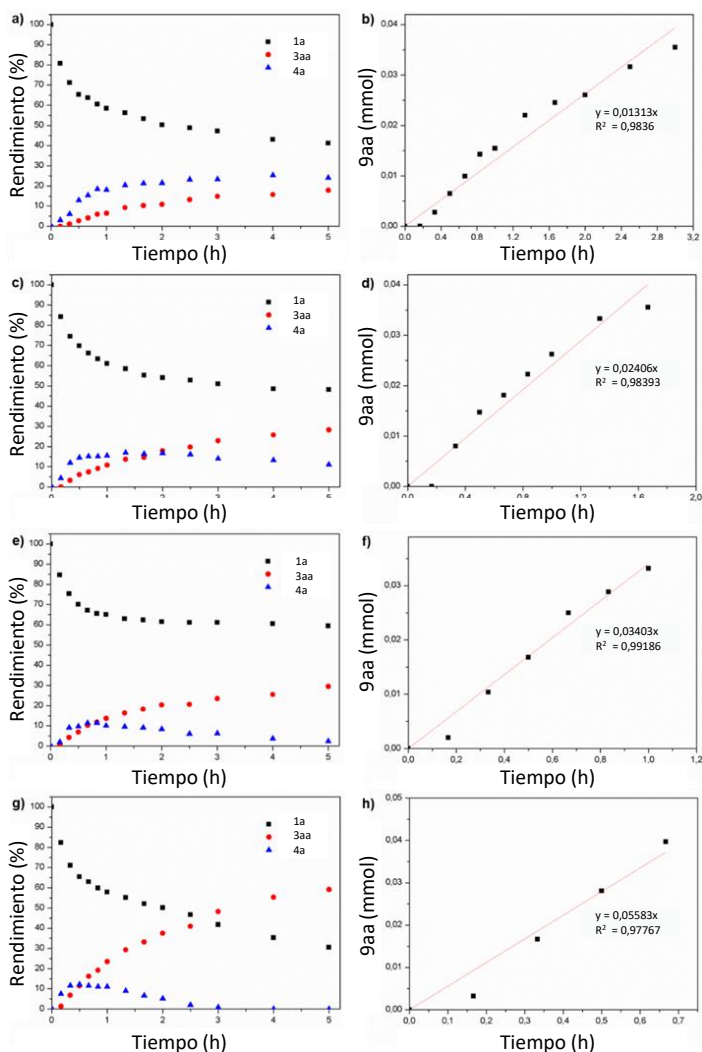
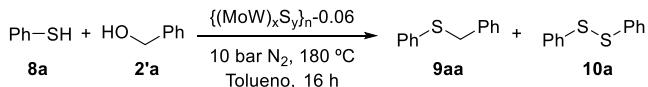


Figura 4.16. Perfil de reacción y velocidad inicial de reacción determinada en niveles de

formación de **9aa** inferiores al 20% a diferentes concentraciones de **2'a**: 0,042 M (a, b), 0,083 M (c, d), 0,17 M (e, f), 0,25 M (g, h). Condiciones de reacción: $\{(MoW)_xSy\}_{n-0,06}$ (30 mg), **8a** (0,25 mmol), tolueno (3 mL), *n*-hexadecano como estándar interno (0,1 mmol), 10 bar N_2 , 180°C.

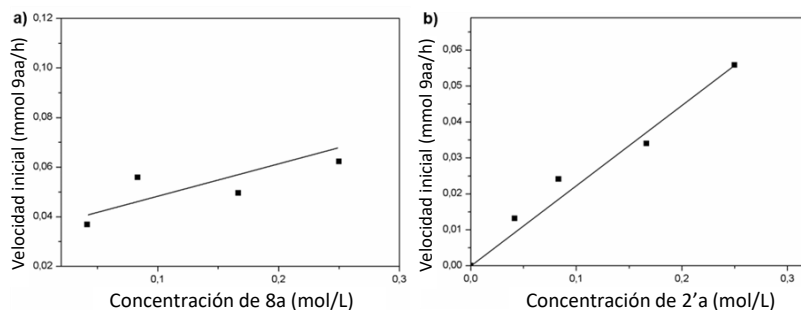


Figura 4.17. Estudios cinéticos para la tioeterificación mediante autotransferencia de hidrógeno de **2'a** con **8a** en presencia de $\{(MoW)_xSy\}_{n-0,06}$. (a) Velocidad inicial de reacción a diferentes concentraciones de **8a**. (b) Velocidad inicial de reacción a diferentes concentraciones de **2'a**. Condiciones de reacción: 0,25 mmol de **8a** para b), 0,75 mmol de **2'a** para a), $\{(MoW)_xSy\}_{n-0,06}$ (30 mg), tolueno (3 mL), *n*-hexadecano como estándar interno (0,1 mmol), 10 bar N_2 , 180 °C.

4.2.5. Síntesis y caracterización del catalizador $\{(MoW)_xS_y\}_n-0,06$ $\{Mo_{2.89}W_{0.11}S_4\}_n$

De todos los catalizadores sintetizados, el más activo ($\{(MoW)_xS_y\}_n-0,06$) se caracterizó más a fondo. La combinación de las mediciones mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y análisis elemental, determinó su composición en metales y azufre. Experimentalmente se obtuvo una relación molar W/Mo inferior en comparación al valor teórico, concretamente 0.04 frente a 0.06, respectivamente. Es probable que ello se deba a la descomposición parcial del precursor molecular W_3S_4 en W^0 por el tratamiento con hidracina durante su síntesis. A pesar de ello, únicamente se produjo una pérdida insignificante de azufre, ya que se determinó que la relación molar S/(Mo + W) era de 1,33, la cual coincide exactamente con la esperada teóricamente. Por tanto, este nanomaterial bimetalico basado en molibdeno y wolframio puede definirse como $\{Mo_{2.89}W_{0.11}S_4\}_n$, y es así como se denominará a partir de este punto a lo largo de este capítulo.

Además, el análisis elemental por combustión también revela que el nuevo material presenta cierto contenido de nitrógeno (10.2%), que probablemente provenga de los ligandos de hidracina coordinados a los átomos metálicos. Mediante el tratamiento de preactivación del catalizador (180 °C, 2h, vacío), este contenido de nitrógeno se redujo a 2.8%. De este modo, se espera que el catalizador activado contenga en mayor medida átomos metálicos coordinativamente insaturados con carácter de ácido de Lewis, tal y como se explicó para el nanomaterial monometálico $\{Mo_3S_4\}_n$.

El espectro obtenido mediante medidas de espectroscopia Raman de $\{Mo_{2.89}W_{0.11}S_4\}_n$ exhibe las bandas de vibración Raman características de ambas unidades sulfuro trimetálicas (molibdeno y wolframio). Entre

dichas bandas se incluyen las que provienen de los enlaces metálicos ($\nu(\text{M-M})$) a $125\text{--}230\text{ cm}^{-1}$, enlaces de sulfuro de molibdeno y wolframio ($\nu(\text{M-S})$) a $240\text{--}384\text{ cm}^{-1}$, ligandos de azufre puente a 430 y 434 cm^{-1} ($\nu(\mu\text{-S-M})$; $\text{M} = \text{Mo}$ y W , respectivamente), y el átomo de azufre apical ($\nu(\mu_3\text{-S-M})$) a 444 cm^{-1} (Figura 4.18).^{17,18}

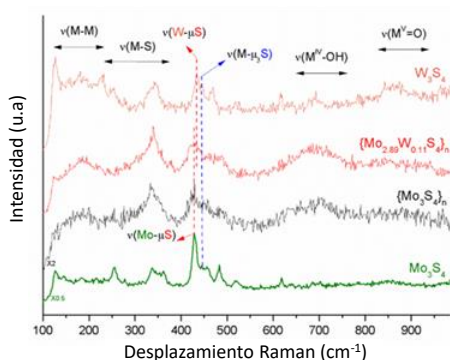


Figura 4.18. Comparación de espectros Raman de los nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ y $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$, y de los precursores moleculares M_3S_4 ($\text{M} = \text{Mo}$, W).

En comparación con el nanomaterial monometálico, $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, se observa un ensanchamiento notable del centro del pico asociado a los ligandos de azufre puente ($\nu(\mu\text{-S-M})$) tras la introducción de wolframio. Esto se debe a que $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$ comprende ligandos de azufre puente de ambas unidades clúster de molibdeno y wolframio, que difieren entre sí en 4 cm^{-1} . Además, también se aprecian bandas anchas centradas alrededor de 710 y 880 cm^{-1} , respectivamente, asociadas a la presencia de especies $\text{M}^{\text{IV}}\text{-OH}$ y $\text{M}^{\text{V}}\text{=O}$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W).^{17,19,20} Estas especies resultan de la oxidación parcial del núcleo metálico del clúster de las unidades constituyentes (ver Figura 4.11), al igual que ocurría con el nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$.

En las medidas de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) no se encontraron señales asociadas a cloro, bromo o fósforo en el catalizador $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$ (Figura 4.19), por lo que se confirma que los halógenos y los ligandos trifenilfosfina de los precursores clúster

moleculares se eliminan durante la síntesis del nanomaterial. Sin embargo, se detecta un pico de nitrógeno que apoya la idea de que algunas moléculas de hidracina permanecen coordinadas a los átomos metálicos.

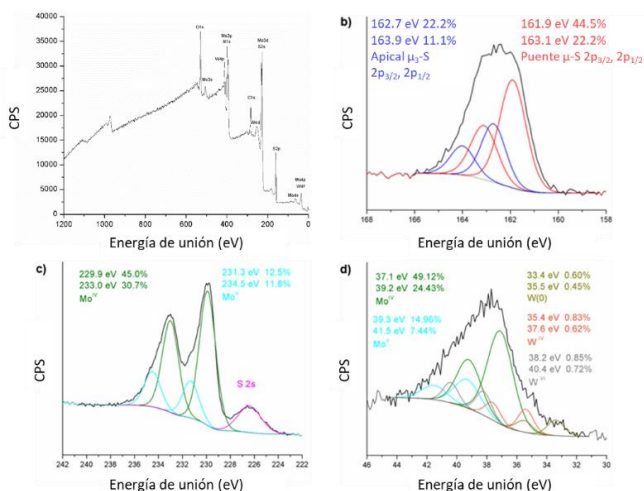


Figura 4.19. a) Espectro de análisis XPS del material $\{Mo_{2.89}W_{0.11}S_4\}_n$; Espectros de XPS de la región de (b) S (2p); (c) Mo (3d); y (d) W (4f) del nanomaterial $\{Mo_{2.89}W_{0.11}S_4\}_n$.

Los espectros en la región del azufre 2p muestra una señal amplia que podría ajustarse en dos conjuntos de dobletes característicos del complejo molecular, M_3S_4 ($M = Mo, W$) (Figura 4.19b).²¹ El doblete a energías de unión de 161.9 y 163.0 eV se asocia a los orbitales $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, correspondientes a los ligandos de azufre puente insaturados ($M_2-\mu-S$; rojo en la Figura 4.11). El otro doblete a 162.5 y 163.7 corresponde a los azufres apicales originales y a los que enlazan diferentes unidades de clúster ($M_3-\mu_3-S$ y $M_2-\mu-S-Mo$, respectivamente; color azul en la representación del nanomaterial en la Figura 4.11). La deconvolución de la señal de ambos dobletes resulta en una relación de área menor de ligandos de azufre puente a saturados (67:33) en comparación con el valor teórico esperado para los precursores del clúster molecular (75:25), indicando la transformación de un tipo de azufre en otro durante la

síntesis. La deconvolución de la señal en el espectro del orbital 3d del molibdeno denota la presencia de dos especies distintas de metal (Figura 4.19c). El doblete a 229.9 y 233.0 eV corresponde a los orbitales $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ de especies de Mo(IV), mientras que el doblete situado a 230.9 y 264.4 eV se asocia a la presencia de los oxisulfuros de molibdeno ($\text{Mo}^{\text{v}}\text{O}_x\text{S}_y$).¹⁷

Por otra parte, la determinación de los estados de oxidación del wolframio en este material es más complicada, ya que las energías de unión del orbital 4f del wolframio son similares a las del orbital 4p del molibdeno (Figura 4.19d). En primer lugar, la relación de área entre los dos dobletes de Mo (IV) y Mo(V) se establecieron de acuerdo a los valores previamente determinados para la región del nivel 3d. Después, se deconvolucionó la señal y se ajustó en tres dobletes adicionales situados a 35.4/37.6 eV, 38.2/40.4, y 33.4/35.5 eV y que se asocian a especies de W(IV), W(V) y W(0), respectivamente. Además, se puede apreciar que todos los picos correspondientes al wolframio están ligeramente desplazados a energías de unión mayores en comparación a los del clúster molecular precursor W_3S_4 (Figura 4.20) y a los datos de la literatura para W(0).²² Este desplazamiento podría deberse a la interacción electrónica de las especies de wolframio con las especies trinucleares de molibdeno vecinas que forman la red extendida a su alrededor.

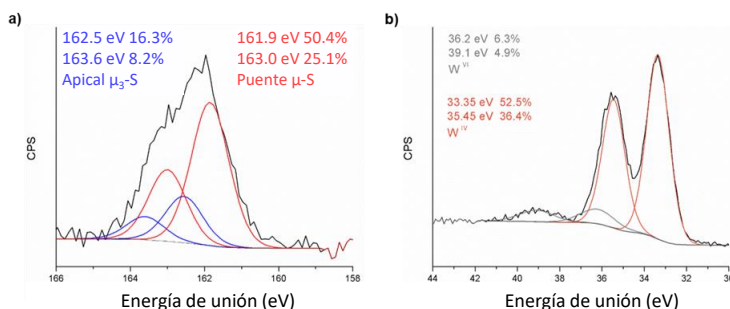


Figura 4.20. Espectros XPS del complejo molecular precursor $\text{W}_3\text{S}_4(\text{PPh}_3)_3\text{Br}_4(\text{MeOH})_2$: (a) S (2p), (b) W (4f).

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) muestran que el material $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$ consiste en nanoláminas amorfas aglomeradas aleatoriamente presentando planos basales irregulares y desordenados (Figura 4.28a-c). No obstante, no se visualizan nanopartículas metálicas de W(0), a diferencia de lo que se evidencia en los resultados obtenidos mediante DRX y XPS. Tal vez, dichas nanopartículas son de tamaño subnanométrico y/o están altamente dispersas. La distribución de los componentes se determinó mediante estudios de mapeo elemental (EDS; Figura 4.21d), el cual revela que el nanomaterial está constituido mayormente por molibdeno, azufre y en menor medida wolframio, todos ellos distribuidos homogéneamente en toda la muestra. También se detectó nitrógeno y oxígeno, de acuerdo a las caracterizaciones de XPS, Raman y análisis elemental.

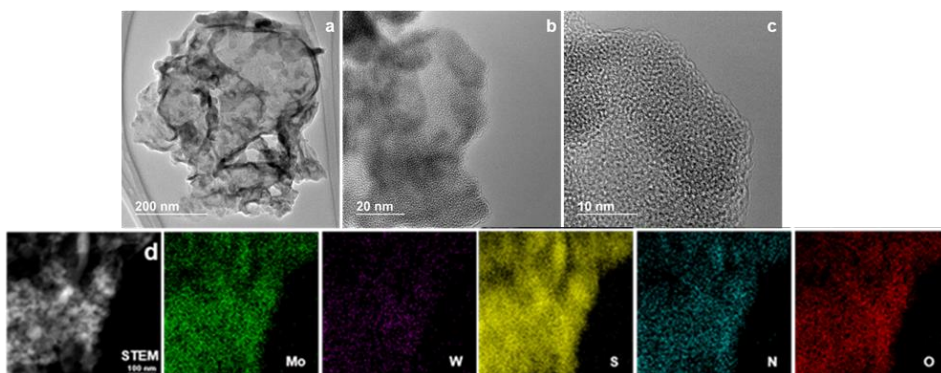


Figura 4.21. Caracterización morfológica del nanomaterial $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$. (a-c) Micrografías TEM de baja y alta resolución. (d) Mapeo elemental de molibdeno, wolframio, azufre, nitrógeno y oxígeno.

4.2.6. Estudio de la actividad catalítica de $\{Mo_{2.89}W_{0.11}S_4\}_n$

El catalizador bimetalico, $\{Mo_{2.89}W_{0.11}S_4\}_n$, se reutilizó para la reacción entre el tiol **8a** y el alcohol **2'a** durante repetidas veces, demostrando su estabilidad y reciclabilidad, ya que no se produjo desactivación aparente. La Figura 4.22 muestra las reacciones consecutivas a tiempos de reacción incompletos (2 h).

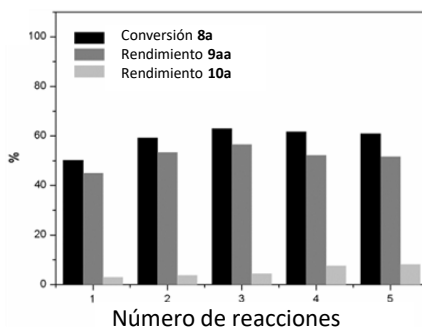


Figura 4.22. Experimentos de reciclado del catalizador. **8a** (0.25 mmol), **2'a** (0.75 mmol), $\{Mo_{2.89}W_{0.11}S_4\}_n$ (34 mg), tolueno (3 mL), 10 bar N_2 , 180 °C, 2h. Conversión y rendimiento determinados por GC usando *n*-hexadecano como estándar interno.

Tras el quinto reuso, el catalizador se recuperó y se caracterizó mediante difracción de rayos X (Figura 4.23). El patrón de DRX muestra picos más definidos asociados a la fase cúbica del W^0 , indicando un aumento en el tamaño de la partícula de esta especie.

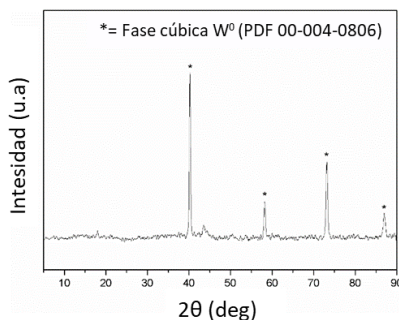


Figura 4.23. Patrón de difracción de rayos X del catalizador reutilizado cinco veces $\{Mo_{2.89}W_{0.11}S_4\}_n$ -R.

De hecho, en las imágenes de TEM de alta resolución (HRTEM) del catalizador reutilizado se observa el espaciado reticular característico de 0.225 nm asociado al plano (110) de la fase cúbica del W(0), y en el mapeo elemental se detecta una cierta aglomeración de wolframio (Figura 4.24).

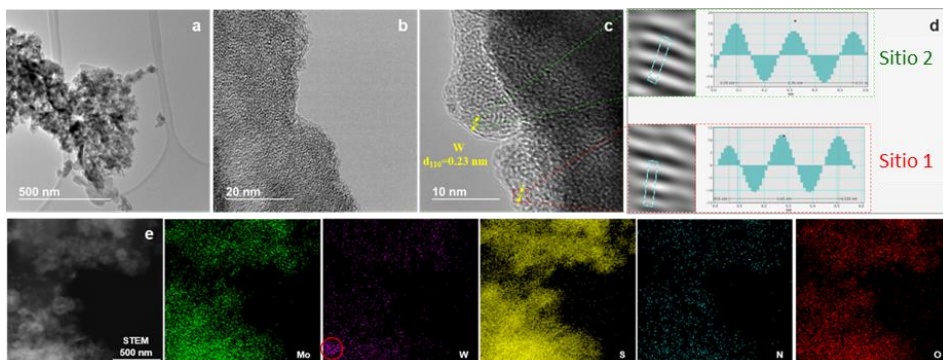


Figura 4.24. Caracterización morfológica de $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n\text{-R}$. (a-c) Micrografías TEM de baja y alta resolución. (d) Perfiles de la Transformada rápida inversa de Fourier (Inverse Fast Fourier Transform, IFFT) obtenidos de la región cuadrada de la imagen c. (e) Mapeo elemental de molibdeno, wolframio, azufre, nitrógeno y oxígeno.

Las diferencias estructurales también se investigaron mediante XPS (Figura 4.25). El espectro de la región característica del orbital 4f del wolframio revela un aumento en los componentes correspondientes a W(IV) a expensas de las especies de W(V). Sin embargo, no se observan prácticamente cambios en los componentes asociados al W(0). La disminución de las especies de W(V) se debe a que las unidades trinucleares de wolframio, previamente oxidadas durante la síntesis del catalizador, se reducen a W(IV). Este resultado sugiere que las unidades W_3S_4 del catalizador mantienen su estabilidad en las condiciones de reacción. Por lo tanto, el aumento en el tamaño de partículas de W^0 detectado mediante DRX se atribuye a la aglomeración en lugar de a la descomposición reductiva adicional de las unidades W_3S_4 constituyentes. De este modo, el contenido de W^0 del catalizador inicial ($\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$)

y reciclado ($\{Mo_{2.89}W_{0.11}S_4\}_n-R$) es el mismo, pero el tamaño de las nanopartículas de W^0 en este último es superior. En este punto, cabe mencionar que generalmente la actividad de hidrogenación y deshidrogenación de las nanopartículas metálicas suele estar directamente correlacionada con los centros metálicos accesibles situados en su superficie. En consecuencia, el hecho de que no se observe desactivación del catalizador en los experimentos de reciclado, a lo largo de los cuales tiene lugar la aglomeración de las nanopartículas de W^0 , sugiere que dichas nanopartículas no son centros activos en la reacción de tioeterificación de alcoholes mediante reacciones de autotransferencia de hidrógeno.

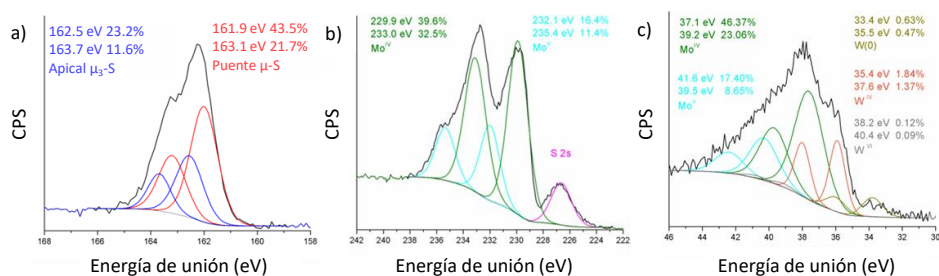


Figura 4.25. Espectros XPS de $\{Mo_{2.89}W_{0.11}S_4\}_n-R$. a) S (2p), b) Mo (3d), c) W (4f).

El catalizador reciclado $\{Mo_{2.89}W_{0.11}S_4\}_n-R$ también se caracterizó mediante ICP-OES combinado con análisis elemental, donde se observó una relación molar $S/(Mo+W)$ ligeramente inferior en el catalizador reciclado (1.23) en comparación con la del catalizador inicial. Concretamente, mediante medidas de XPS se determinó que esta disminución está asociada a la pérdida de especies de azufre puente insaturadas. La deconvolución del espectro 2p del azufre mostró una ligera disminución en la relación de área de estas especies con respecto a la de los azufres apicales (rojo y azul en la Figura 4.11, respectivamente).

La desaparición de los azufres puente insaturados sugiere que estas especies podrían desempeñar un papel clave en el proceso de transferencia de hidrógeno. Es probable que actúen como centros con carácter de base de Lewis que participan en la etapa de deshidrogenación del alcohol formándose especies de sulfhidrilo (S-H) Esta propuesta es consistente con lo que se planteó para el catalizador monometálico $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ en el capítulo anterior. La formación de estas especies se estudia en el siguiente apartado.

4.2.7. Estudio de los sitios activos de $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$

Para demostrar que el catalizador $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$ actúa como un catalizador en el que en su superficie se forman y transfieren especies de hidrógeno derivadas de la deshidrogenación del alcohol, se realizó un experimento de dos pasos utilizando la reacción modelo entre el tiol **8a** y el benzaldeído **2a**.

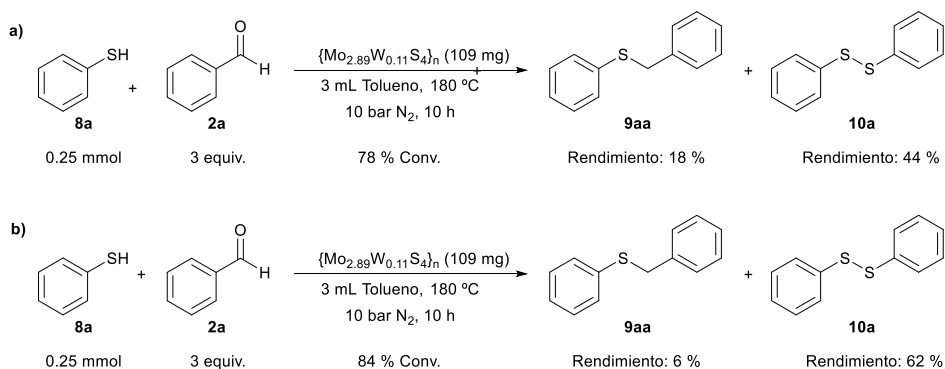


Figura 4.26. Experimentos control sobre el proceso de transferencia de hidrógeno del catalizador $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$.

En primer lugar, tras preactivar el catalizador (2h, 180 °C, vacío), se hizo reaccionar con alcohol bencílico (**2'a**) en ausencia del disolvente (6h, 180 °C, 10 bar N₂). Después, se recuperó, y se utilizó en la tiolación directa de benzaldehído (**2a**) con bencenotiol (**8a**), la cual corresponde al segundo paso de la tioeterificación general de alcoholes. En esta reacción se obtuvo el tioéter **9aa** deseado con un rendimiento del 18% (Figura 4.26a). Sin embargo, este tioéter solo se obtuvo en un 6% de rendimiento cuando la reacción se realizó en presencia del catalizador preactivado (2h, 180 °C, vacío) sin haberlo utilizado previamente en la deshidrogenación del alcohol (Figura 4.26b). Probablemente, el rendimiento catalítico residual (6%) se origine por la presencia de especies sulfhidrido (S-H) derivadas de

la descomposición de los ligandos hidracina del catalizador en el proceso de preactivación.

Además, con la finalidad de obtener más información sobre la naturaleza de las especies activas implicadas en el proceso de autotransferencia de hidrógeno, se realizaron estudios de espectroscopia IR *in situ* (Figura 4.27).

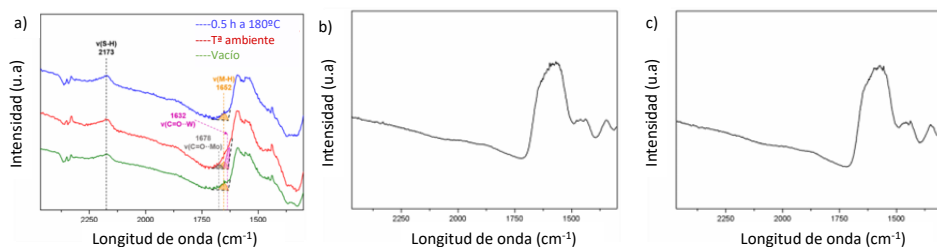


Figura 4.27. (a) Espectros IR de $\{Mo_{2.89}W_{0.11}S_4\}_n$ que muestra la evolución de las bandas después de dosificar alcohol bencílico (2'a) y calentar secuencialmente a 180 °C (azul), enfriar hasta temperatura ambiente (rojo), seguido de hacerle vacío (verde). (b) Espectros de IR adquiridos a temperatura ambiente después de la activación (2h, 80 °C, vacío). (c) Espectro de IR tras el procedimiento (b) y tras dosificar el alcohol bencílico.

En primer lugar, se dosificó el alcohol bencílico (2'a) sobre el catalizador $\{Mo_{2.89}W_{0.11}S_4\}_n$, previamente tratado a 80 °C al vacío durante 2 h, y se aumentó la temperatura hasta 180 °C. El espectro de IR adquirido tras este proceso, mostró una banda ancha centrada en 2173 cm^{-1} y un pequeño hombro ancho a 1652 cm^{-1} asociados a las frecuencias de vibración de las especies sulfhidrido (S-H) e hidruro metálico (M-H; M = Mo, W), respectivamente (Figura 4.27a, espectro rojo).^{18,23} La formación de estas especies podría surgir de la deshidrogenación de alcohol a aldehído. Al enfriar la muestra a temperatura ambiente, se observó un ensanchamiento y aumento de la intensidad de la banda situada en 1652 cm^{-1} . Su deconvolución y ajuste denotó la presencia de dos bandas adicionales a 1678 y 1632 cm^{-1} , las cuales pueden asociarse a la vibración

del enlace carbonilo ($\text{C}=\text{O}$). Este hecho sugiere que el benzaldehído (**2a**), producto de la deshidrogenación del alcohol bencílico (**2'a**), se vuelve a adsorber en la superficie del catalizador, y más concretamente en dos tipos de centros con diferente carácter de ácido de Lewis. En general, está bien establecido que cuanto mayor sea la acidez del metal, la adsorción del grupo carbonilo será más intensa y, por lo tanto, más debilitado estará este enlace carbonilo. Así pues, la banda de IR a 1678 cm^{-1} se asocia a la readsorción de **2a** en los centros de Mo(IV) , y la banda a 1632 cm^{-1} a la interacción de **2a** con especies de W(IV) , las cuales poseen un mayor carácter de ácido de Lewis. Finalmente, al someter la muestra a condiciones de vacío, estas bandas de vibración asociadas al carbonilo desaparecieron, mientras que la banda de los hidruros metálicos se mantuvo estable.

En base a todos los resultados obtenidos, se puede establecer, tal y como muestra la Figura 4.28, que la deshidrogenación del alcohol al aldehído ocurre preferentemente en los azufres puente insaturados y en los centros metálicos, formando especies sulfhidrilo (S-H) e hidruros metálicos (M-H ; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Además, también se demuestra que los sitios de coordinación vacantes de los centros metálicos de Mo (IV) y W (IV) desempeñan un papel fundamental como centros ácidos de Lewis. En estos centros se produce la adsorción/activación del intermedio aldehído a través de la interacción con el grupo carbonilo, facilitando así el posterior ataque nucleofílico del tiol para formar el intermedio hemitioacetal. A continuación, se produce la transferencia de las especies de hidrógeno derivadas de la deshidrogenación del alcohol (S-H y M-H) desde el catalizador a este intermedio, dando lugar finalmente al tioéter deseado.

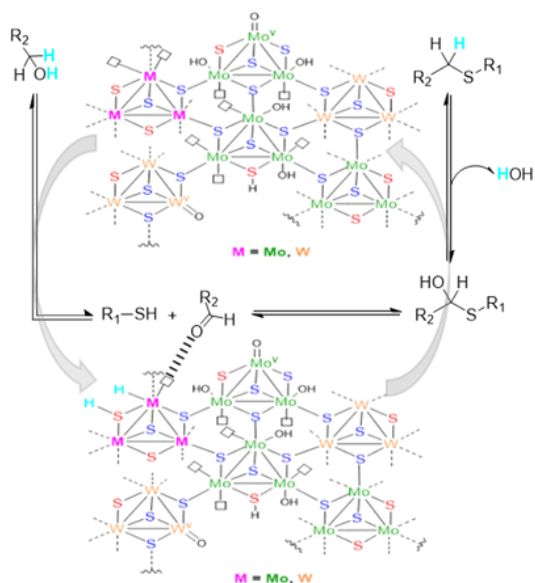
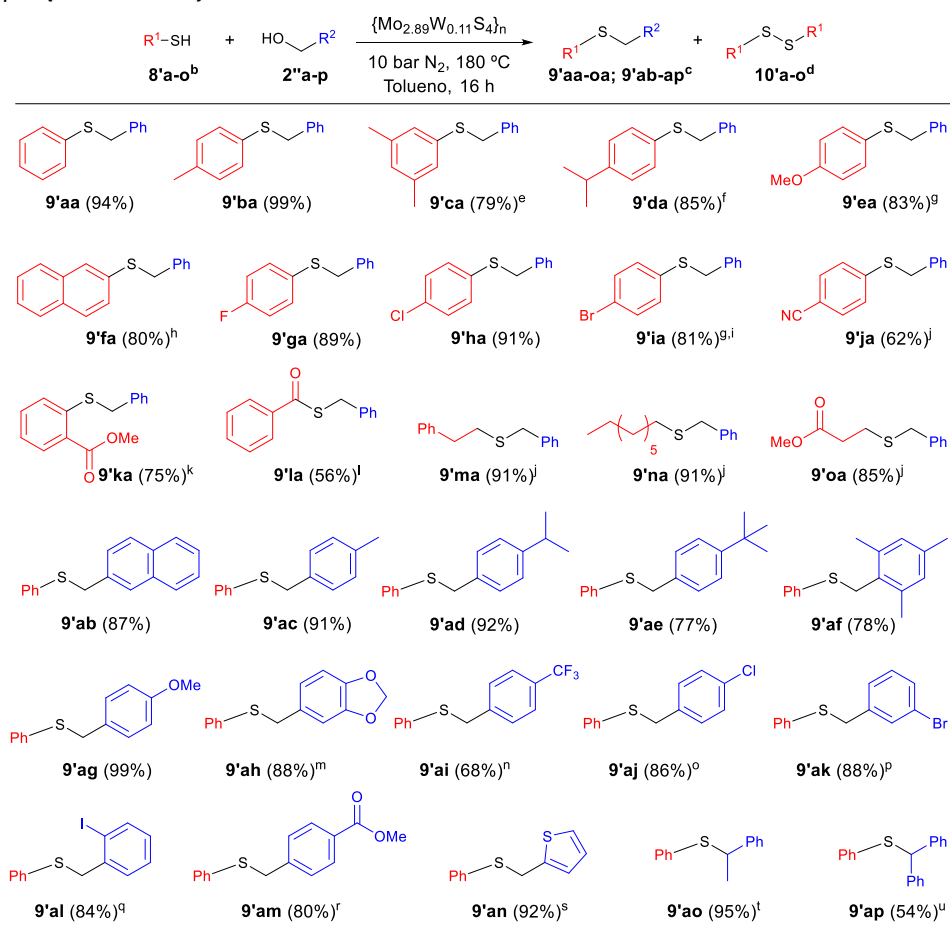


Figura 4.28. Mecanismo propuesto para la tioeterificación de alcoholes mediante la transferencia de hidrógeno utilizando el catalizador activado $\{Mo_{2.89}W_{0.11}S_4\}_n$.

4.2.8. Síntesis de tioéteres catalizada por el material $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$

A continuación, se investigó el uso del catalizador $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$ para llevar a cabo este proceso de autotransferencia de hidrógeno entre tioles de estructura variada (**8'a-o**) con diferentes alcoholes (**2''a-p**) en las condiciones optimizadas previamente (Ver detalles en la Sección experimental 6.10).

Esquema 4.4. Síntesis de tioéteres mediante autotransferencia de hidrógeno catalizada por $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$.



^aActivación del catalizador: 180 °C, 2h, vacío; Condiciones de reacción: **8'a-o** (0.25

mmol), **2''a-p** (0.75 mmol), {Mo_{2.89}W_{0.11}S₄}_n (34 mg), tolueno (3 mL), 10 bar N₂, 180 °C, 16 h. ^bConversión determinada por GC usando *n*-hexadecano como estándar interno. ^cRendimiento de productos aislados obtenidos con conversión completa. ^dRendimiento determinado por GC usando *n*-hexadecano como estándar interno. ^e88% conv. ^f86% conv. ^g{Mo_{2.89}W_{0.11}S₄}_n (40 mg). ^h{Mo_{2.89}W_{0.11}S₄}_n (50 mg). ⁱ<1% rendimiento de **9aa**. ^j{Mo_{2.89}W_{0.11}S₄}_n (68 mg). ^kÁcido 2-(benciltio)benzoico detectado. ^lFenilmetanetiol detectado. ^m3% rendimiento de **10a**. ⁿ2% rendimiento de **10a**. ^o94% conv.; 1% rendimiento de **10a**. ^p91% conv.; 1% rendimiento de **10a**. ^q2% rendimiento de **10a**; 5% rendimiento de **9aa**. ^r81% conv. 2% rendimiento de **10a**. ^s3% rendimiento de **10a**. ^t98% conv. ^u16% rendimiento de **10a**.

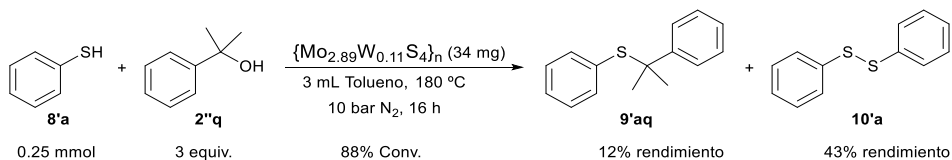
Como muestra el Esquema 4.4, los tioéteres **9'ba-9'ia** se obtuvieron por reacción de alcohol bencílico (**2''a**) con tioles arílicos funcionalizados con grupos alquilo, metoxi, un grupo aromático de benceno o halógenos (**8'b-i**), con rendimientos excelentes (80-99%). En las reacciones con tioles halogenados no se observaron reacciones secundarias de deshalogenación, excepto en el caso del 4-bromobenconotiol (**8'i**). No obstante, únicamente se formó el producto secundario deshalogenado, es decir **9aa**, con un rendimiento insignificante (< 1%). Adicionalmente, mediante el uso de los tioles que contenían grupos nitrilo, éster y tioéster, los cuales son fácilmente reducibles, también se obtuvieron sus correspondientes productos (**9'ja-9'la**) con rendimientos satisfactorios (56-75%). Los tioles alifáticos mostraron una reactividad ligeramente inferior; sin embargo, la utilización de una mayor carga de catalizador permitió obtener rendimientos elevados, incluso con la presencia del grupo éster de fácil reducción. (**9'ma-9'oa**).

Nuevamente, al reaccionar benconotiol (**8'a**) con 2-naftalenmetanol (**2''b**), o alcoholes bencílicos con sustituyentes alquilo (**2''c-f**), se obtuvieron los correspondientes tioéteres deseados (**9'ab-9'af**) con rendimientos excelentes (77-99%). Asimismo, los alcoholes bencílicos con elevada densidad electrónica (**2''g-h**) también mostraron una reactividad excelente hacia la formación de los tioéteres **9'ag** y **9'ah**, que se

obtuvieron con rendimientos del 99 y 88%, respectivamente. Al utilizar alcoholes bencílicos sustituidos con grupos electro-atrayentes, como el trifluorometilo (**2''i**), y los halógenos (**2''j-l**), se observó una pequeña disminución en la eficiencia de la reacción. Considerando que en presencia del catalizador $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$ la tiolación reductora entre el intermedio aldehído y el tiol es el paso determinante de la reacción global, es probable que la disminución de la actividad se deba a que estos grupos electrón atrayentes limiten la capacidad del intermedio aldehído a adsorberse/activarse en los centros con carácter de ácido de Lewis. A pesar de ello, los tioéteres deseados (**9'aj-9'al**) pudieron aislarse con rendimientos comprendidos entre el 84 y el 88%. Cuando se utilizó un alcohol bencílico funcionalizado con un grupo éster, el tioéter **9'am** también se obtuvo en un buen rendimiento (80%). Asimismo, el tioéter **8'an**, resultante de la reacción entre bencenotiol (**8'a**) y un alcohol heterocíclico de tipo no bencílico, también se pudo aislar con un rendimiento excelente (92%). Por último, se demostró que esta metodología puede extenderse al uso de alcoholes secundarios que permitan la preparación de los tioéteres ramificados, tales como **9'ao** y **9'ap**.

Por el contrario, cuando el bencenotiol (**8'a**) se hizo reaccionar con un alcohol bencílico terciario (**2''q**), el cual suele generar fácilmente el carbocatión correspondiente, el tioéter deseado sólo se obtuvo con un rendimiento del 12% (Esquema 4.5). Este resultado respalda la idea que la tioeterificación de alcoholes en presencia de $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$ procede a través de un mecanismo de autotransferencia de hidrógeno, descartando la posibilidad de que ocurra por una sustitución nucleofílica directa en la que se forman carbocationes como especies intermedias.

Esquema 4.5. Reacción de 1'a con 2-fenil-2-propanol (2''q) en presencia de $\{Mo_{2.89}W_{0.11}S_4\}_n$.



4.3. Conclusiones

En resumen, a lo largo de este capítulo se ha demostrado los planos basales defectuosos del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ son capaces de catalizar procesos de autotransferencia de hidrógeno, permitiendo obtener una amplia variedad de tioéteres por reacción de alcoholes con tioles.

En base a los estudios realizados sobre esta reacción, todo indica que los centros de molibdeno coordinativamente insaturado con carácter de ácido de Lewis, y los ligandos de azufre puente con carácter de base de Lewis, participan como centros activos para la reacción de formación de enlaces C-S mediante procesos de autotransferencia de hidrógeno con alcoholes. Los estudios cinéticos sugieren que la deshidrogenación del alcohol, y no la tiolación reductora, es el paso determinante de la reacción global, dado que la velocidad de reacción no depende de la concentración del tiol. Estos resultados son cruciales para la mejora del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, ya que indican la necesidad de focalizarse en aumentar su capacidad de deshidrogenación del alcohol, manteniendo al mismo tiempo su eficiencia en la transferencia de hidrógeno. Es por ello, que preparamos una serie de nanomateriales bimetalicos de sulfuros de molibdeno y wolframio utilizando complejos moleculares isoestructurales de estructura central M_3S_4 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), resultando $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$ el catalizador más activo. El estudio catalítico comparativo ha demostrado que la presencia de wolframio en esas proporciones acelera la etapa de deshidrogenación del alcohol y, de hecho, se ha determinado que, en presencia del catalizador $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$, el paso determinante de la velocidad de reacción es la etapa de tiolación reductora del intermedio aldehído para dar lugar al tioéter.

El estudio estructural del catalizador $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$ determinó que éste está constituido por nanoláminas aglomeradas aleatoriamente de

naturaleza amorfa con planos basales desordenados. Además, contiene especies de W(0) resultantes de la descomposición reductiva parcial del precursor molecular W_3S_4 . Sin embargo, en base a todos los resultados catalíticos y de caracterización, incluyendo el estudio de espectroscopia IR *in situ*, se ha concluido que estas especies no son centros activos en la reacción investigada de tioeterificación de alcoholes. Concretamente, la actividad de este catalizador se atribuye a la presencia de los azufres puente coordinativamente insaturados y a los sitios de coordinación vacantes alrededor de los centros metálicos Mo(IV) y W(IV), los cuales muestran propiedades de base y ácido de Lewis, respectivamente. En particular, ambos tipos de centros participan en la etapa de deshidrogenación de alcohol a aldehído formando especies sulfhidrilo (S-H) e hidruro metálico (M-H; M = Mo, W), donde los centros ácidos de molibdeno y wolframio también son cruciales para promover la etapa de tiolación reductora. Finalmente, se ha demostrado que el catalizador bimetalico también presenta buena reciclabilidad y que su utilización permite obtener una amplia variedad de tioéteres, incluso con grupos funcionales fácilmente reducibles.

Es fundamental subrayar que este trabajo tiene el potencial de facilitar la activación de los planos basales en materiales derivados del MoS_2 . Esto abrirá la posibilidad de utilizar estos materiales en el diseño de catalizadores para nuevas estrategias sintéticas que sean más eficientes desde el punto de vista de la economía atómica y, en general, más sostenibles para la producción de compuestos de alto valor añadido en química fina.

4.4. Bibliografía

- (1) Francioso, A.; Baseggio Conrado, A.; Mosca, L.; Fontana, M. Chemistry and Biochemistry of Sulfur Natural Compounds: Key Intermediates of Metabolism and Redox Biology. *Oxid. Med. Cell. Longev.* **2020**.
- (2) Weisler, R. H.; Calabrese, J. R.; Thase, M. E.; Arvekvist, R.; Stening, G.; Paulsson, B.; Suppes, T. Efficacy of Quetiapine Monotherapy for the Treatment of Depressive Episodes in Bipolar I Disorder: A Post Hoc Analysis of Combined Results from 2 Double-Blind, Randomized, Placebo-Controlled Studies. *J. Clin. Psychiatry*, **2008**, *69* (5), 769–782.
- (3) Elizabeth Ilardi, M. A.; Vitaku, E.; Njardarson, J. T. Data-Mining for Sulfur and Fluorine: An Evaluation of Pharmaceuticals To Reveal Opportunities for Drug Design and Discovery. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 2832–2842.
- (4) Kosugi, M.; Shimizu, T.; Migita, T. Reactions of Aryl Halides with Thiolate Anions in the Presence of Catalytic Amounts of Tetrakis(Triphenylphosphine)Palladium. Preparation of Aryl Sulfides. *Chem. Lett.* **1978**, *1*, 13–14.
- (5) Qiao, Z.; Jiang, X. Organic & Biomolecular Chemistry Recent Developments in Sulfur-Carbon Bond Formation Reaction Involving Thiosulfates. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 1942.
- (6) Shen, C.; Zhang, P.; Sun, Q.; Bai, S.; Hor, T. S. A.; Liu, X. Recent Advances in C–S Bond Formation via C–H Bond Functionalization and Decarboxylation. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *44* (1), 291–314.
- (7) Kondo, T.; Mitsudo, T.-A. Metal-Catalyzed Carbon–Sulfur Bond Formation. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3205–3220.
- (8) Corma, A.; Navas, J.; Rodenas, T.; Sabater, M. J. One-Pot Palladium-Catalyzed Borrowing Hydrogen Synthesis of Thioethers. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (51), 17464–17471.

- (9) Sorribes, I.; Corma, A. Nanolayered Cobalt–Molybdenum Sulphides (Co–Mo–S) Catalyse Borrowing Hydrogen C–S Bond Formation Reactions of Thiols or H₂S with Alcohols. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3130.
- (10) Hima, P.; Hati, S.; Dey, R. S-Alkylation of Dithiocarbamates via a Hydrogen Borrowing Reaction Strategy Using Alcohols as Alkylating Agents. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21* (31), 6360–6367.
- (11) Zhang, X.; Jia, F.; Song, S. Recent Advances in Structural Engineering of Molybdenum Disulfide for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *J. Chem. Eng.* **2021**, 405.
- (12) Majid, A.; Ghaffar, Z.; Rana, U. A.; Ud-Din Khan, S.; Yoshiya, M. A Density Functional Theory Study of Electronic Properties of Substitutional Alloying of Monolayer MoS₂ and CeS₂ Surface Models. *Comput. Theor. Chem.* **2016**, *1084*, 98–102.
- (13) Song, J.-G.; Ryu, G. H.; Lee, S. J.; Sim, S.; Lee, C. W.; Choi, T.; Jung, H.; Kim, Y.; Lee, Z.; Myoung, J.-M.; Dussarrat, C.; Lansalot-Matras, C.; Park, J.; Choi, H.; Kim, H. Controllable Synthesis of Molybdenum Tungsten Disulfide Alloy for Vertically Composition-Controlled Multilayer. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 7817.
- (14) Kikugawa, Y. A new synthesis of sulfides from thiols and aldehydes or ketones with pyridine-borane in trifluoroacetic acid. *Chem. Lett.* **1981**, *10* (8), 1157–1158.
- (15) Olah, G. A.; Wang, Q.; Boron Trifluoride Monohydrate Catalyzed One-Flask Preparation of Sulfides from Carbonyl Compounds with Thiols and Triethylsilane. *Synthesis (Stuttg)* **1992**, *5*, 465–466.
- (16) Olah, G. A.; Wang, Q.; Li, X. Y.; Surya Prakash, G. K. Boron Trifluoride Monohydrate Catalyzed One-Flask 2,2,2-Trifluoro-1-(Ethylthio)Ethylation of Aromatics with Trifluoroacetaldehyde Hydrate and Ethanethiol. *Synlett.* **1993**, *1993* (1), 32–34.
- (17) Tran, P. D.; Tran, T. V.; Orio, M.; Torelli, S.; Truong, Q. D.; Nayuki, K.; Sasaki, Y.; Chiam, S. Y.; Yi, R.; Honma, I.; Barber, J.; Artero, V. Coordination

- Polymer Structure and Revisited Hydrogen Evolution Catalytic Mechanism for Amorphous Molybdenum Sulfide. *Nat. Mater.* **2016**, *15* (6), 640–646.
- (18) Deng, Y.; Ting, L. R. L.; Neo, P. H. L.; Zhang, Y. J.; Peterson, A. A.; Yeo, B. S. Operando Raman Spectroscopy of Amorphous Molybdenum Sulfide (MoS_x) during the Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction: Identification of Sulfur Atoms as Catalytically Active Sites for H^+ Reduction. *ACS Catal.* **2016**, *6* (11), 7790–7798.
- (19) Hardcastle, F. D.; Wachs, I. E. Determination of Molybdenum–Oxygen Bond Distances and Bond Orders by Raman Spectroscopy. *J. Raman. Spectrosc.* **1990**, *21* (10), 683–691.
- (20) Escalera-López, D.; Lou, Z.; Rees, N. V.; Escalera-López, D.; Lou, Z.; Rees, N. V. Benchmarking the Activity, Stability, and Inherent Electrochemistry of Amorphous Molybdenum Sulfide for Hydrogen Production. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (8), 1802614.
- (21) Rodenes, M.; Gonell, F.; Martín, S.; Corma, A.; Sorribes, I. Molecularly Engineering Defective Basal Planes in Molybdenum Sulfide for the Direct Synthesis of Benzimidazoles by Reductive Coupling of Dinitroarenes with Aldehydes. *JACS Au.* **2022**, *2* (3), 612–612.
- (22) McGuire, G. E.; Schweitzer, G. K.; Thomas Carlson, and A. Study of Core Electron Binding Energies in Some Group IIIa, Vb, and VIb Compounds. *Inorg. Chem.* **1973**, *12* (10), 2450–2453.
- (23) Rodenes, M.; Dhaeyere, F.; Martín, S.; Concepción, P.; Corma, A.; Sorribes, I. Multifunctional Catalysis of Nanosheet Defective Molybdenum Sulfide Basal Planes for Tandem Reactions Involving Alcohols and Molecular Hydrogen. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2023**, *11* (33), 12265–12279.

CAPÍTULO V

Ingeniería molecular de sulfuros de molibdeno amorfos y su aplicación en la reacción electrocatalítica de evolución de hidrógeno (HER).

5.1. Introducción

La situación actual en el ámbito energético a nivel mundial requiere urgentemente el desarrollo de fuentes de producción de energía más sostenibles. Esto se debe a la preocupación creciente por los efectos negativos de la dependencia de los combustibles fósiles, al agotamiento de sus reservas y al cambio climático. La búsqueda de alternativas a los combustibles fósiles radica en encontrar opciones que sean renovables, como la energía solar, eólica o la biomasa. No obstante, estas fuentes de energía dependen de las condiciones climáticas y no están disponibles de forma continua, por lo que se requiere la conversión de esta energía en formas que puedan ser almacenadas y utilizadas posteriormente bajo demanda.

Como ya se mencionó en la introducción general, la electrólisis del agua es un proceso que ha despertado mucho interés, ya que permite el almacenamiento de energía de origen renovable en hidrógeno (H_2), el cual se considera el portador de energía más prometedor.^{1,2}

Básicamente, la electrólisis consiste en inducir reacciones redox a partir de una corriente eléctrica en una celda electrolítica. En ella, el ánodo experimenta una reacción de oxidación, dando lugar a la liberación de electrones, que serán capturados por los cationes presentes en el cátodo, generando así una reacción de reducción. La presencia de iones es esencial para permitir el flujo de corriente eléctrica por la disolución y que se produzcan las correspondientes reacciones. Por este motivo se añaden disoluciones iónicas, también conocidas como electrolitos.

Por tanto, durante la electrólisis del agua se lleva a cabo la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y la de evolución de oxígeno (OER) en el cátodo y el ánodo, respectivamente, dando como resultado la producción de moléculas gaseosas de hidrógeno y oxígeno (Figura 5.1).

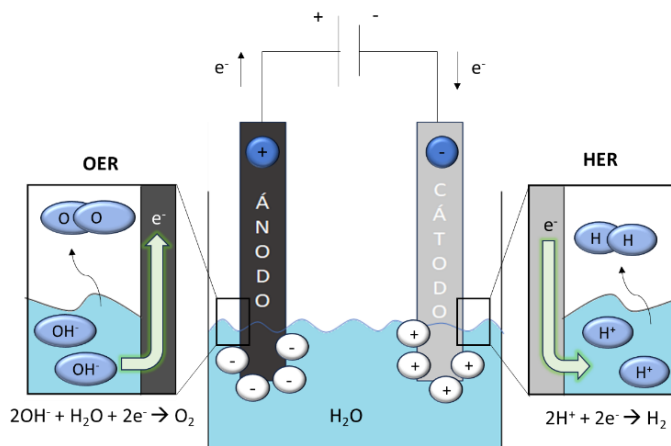


Figura 5.1. Electrólisis del agua en una celda electrolítica.

Este capítulo se centrará en la HER, la cual produce hidrógeno molecular a partir de la electrólisis del agua en diferentes condiciones de pH. Este proceso es de especial interés por su potencial para obtener hidrógeno de forma renovable. No obstante, en este proceso electroquímico se requiere el uso de un catalizador (también conocido como electrocatalizador) para acelerar la velocidad de reacción en la interfase electrodo-electrolito, facilitando la transferencia de electrones y disminuyendo la energía requerida para que ocurra la reacción.^{3–6} En las últimas décadas, se han desarrollado electrocatalizadores de alto rendimiento para la HER. Los materiales basados en metales nobles, como platino (Pt), rutenio (Ru) e iridio (Ir), son los electrocatalizadores más eficientes hasta la fecha, siendo el Pt el más destacado por su elevada actividad en un amplio rango de pH.⁷ No obstante, la escasez y el alto costo de estos materiales ha fomentado la búsqueda de nuevos electrocatalizadores eficientes para impulsar la HER a un sobrepotencial bajo y a velocidades de reacción elevadas.

Para comprender la HER es necesario examinar los aspectos fundamentales relacionados con esta reacción. En primer lugar, hay que tener en cuenta el medio en el que se produce. En un medio alcalino o neutro, el átomo de hidrógeno adsorbido en la superficie del catalizador (H_{ad}) se forma inicialmente por disociación del agua a través de un paso de reacción denominado “Volmer” (Reacción 1). Después, la especie de hidrógeno adsorbida, H_{ad} , puede reaccionar con una molécula de H_2O , a través del paso “Heyrovsky” (Reacción 2), o combinarse con otro átomo de H_{ad} , a través de la etapa denominada “Tafel” (Reacción 3), para así formar una molécula de H_2 .



La vía de reacción es similar en electrolitos ácidos, excepto que en la etapa de “Volmer” las especies de hidrógeno adsorbido, H_{ad} , se generan por reducción de los protones (H^+) presentes en la disolución (Reacción 4). Posteriormente, H_{ad} reaccionan con H^+ , a través de un paso “Heyrovsky” (Reacción 5), o se combina con otro H_{ad} a través de la etapa “Tafel” (Reacción 6).



En resumen, la HER se produce bien por vía Volmer-Heyrowsky o por vía Volmer-Tafel (Figura 5.2). Ambas vías de reacción involucran la adsorción de átomos de hidrógeno para formar los intermedios de hidrógeno (H_{ad}) en la superficie del catalizador. Generalmente, dicha adsorción es la

responsable de la etapa limitante de la reacción.⁸ Si la adsorción de hidrógeno es demasiado débil ($\Delta G_H > 0$), se dificulta la combinación del protón y el catalizador, limitando el paso Volmer. Mientras que si la adsorción es demasiado fuerte ($\Delta G_H < 0$), el hidrógeno adsorbido será difícil de separar de la superficie de los catalizadores ocupando los sitios activos y por tanto limitando la desorción (Paso Heyrovsky/Tafel). En consecuencia, un catalizador HER ideal debería poseer energías de adsorción de hidrógeno casi nulas ($\Delta G_H = 0$), por ejemplo, la ΔG_H del platino es 0.09 eV, y para el molibdeno es 0.08 eV.⁹

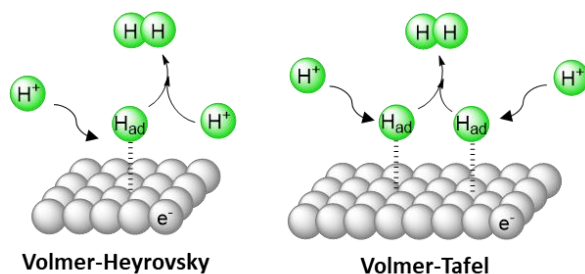


Figura 5.2. Mecanismos posibles de la HER en medios ácidos.

Experimentalmente, para estudiar la cinética de las reacciones redox y determinar las propiedades electroquímicas de un sistema se utiliza la voltamperometría cíclica (CV). En esta técnica se aplica un rango de potencial amplio y variable (E) y registra la corriente resultante (i).¹⁰ Mediante el análisis de la forma de la curva corriente-potencial, se obtiene la información sobre la cinética. Además, a partir de los datos adquiridos se puede obtener la pendiente de Tafel, parámetro mediante el cual se analiza cuantitativamente la velocidad de reacción en la región cercana al equilibrio por la relación logarítmica entre la corriente y el potencial aplicado, y por tanto determina la etapa limitante. Particularmente, los pasos de Volmer, Heyrovsky y Tafel se reflejan en la pendiente de Tafel (120, 40 y 30 mV/dec, respectivamente).¹¹ Cuando la

pendiente de Tafel resulte pequeña, la velocidad de la reacción será mayor, por lo que la actividad catalítica también.

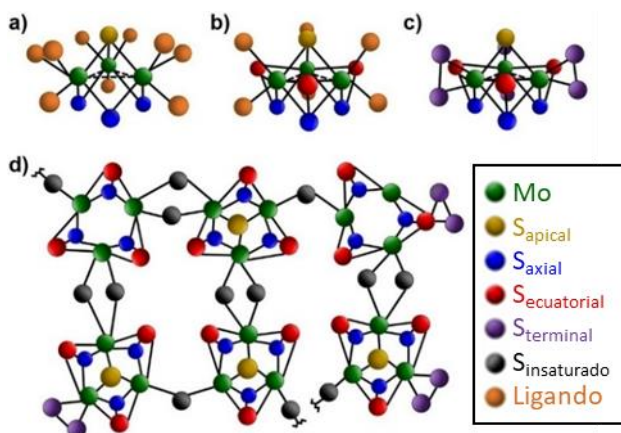
En un primer momento, el MoS₂ no fue considerado como un candidato potencial como catalizador, porque su estructura *bulk* resultó inactiva para la HER. Pero a partir del siglo XXI, los sulfuros de molibdeno han sido muy estudiados, ya que se halló que su forma bidimensional era un catalizador prometedor para esta reacción. Se postuló, a través de cálculos DFT¹², que su actividad electrocatalítica se originaba principalmente en los bordes del MoS₂ mientras que los planos basales fueron considerados catalíticamente inertes. Años después, se identificó de forma experimental el número de sitios activos en nanopartículas de MoS₂ tanto en los bordes como en los planos basales, confirmándose que la actividad catalítica estaba directamente relacionada con los centros situados en los bordes de este material.¹³

Por ese motivo, se desarrollaron diversas estrategias sintéticas para aumentar el número de centros activos en los bordes, por ejemplo, mediante el control morfológico (nanoestructuración de estos materiales en forma de nanopartículas,¹³ nanoláminas,¹⁴ nanohilos¹⁵ o películas delgadas de MoS₂^{16,17}) o mediante la preparación de nanocompuestos con soportes conductores.^{18–20} Sin embargo, el área superficial de los bordes del MoS₂, en comparación con la de sus planes basales, es considerablemente más pequeña, hecho que restringe la disponibilidad de centros activos con respecto al área superficial total. En consecuencia, se cambió el enfoque para mejorar la actividad intrínseca involucrando la activación de los planos basales mediante la introducción de defectos estructurales durante el proceso de síntesis,²¹ o generándolos posteriormente mediante un tratamiento adicional (de reducción con H₂,^{22–24} de bombardeo con plasma iónico,^{25,26} de tratamiento con irradiación de electrones,^{27,28} mediante el uso de reactivos químicos en

disolución,^{29,30} o mediante la activación electroquímica^{31,32}) para crear vacantes de azufre. El dopaje,^{33,34} y la ingeniería de transición de fase^{35,36} son otras de las estrategias aplicadas para aumentar la actividad electrocatalítica del MoS₂.

Además, la preparación de sulfuros de molibdeno amorfos es una estrategia alternativa muy interesante para aumentar la actividad en HER de este tipo de materiales. Las metodologías más comunes para su preparación implican la electrodeposición³⁷⁻⁴² o la síntesis en medio acuoso,^{43,44} y dan lugar a materiales amorfos de elevada área superficial, y un gran número de defectos estructurales, tanto en las posiciones de los bordes como en los planos basales. No obstante, los estudios sobre la identificación de la naturaleza de los centros activos de los sulfuros de molibdeno amorfos implicados en el proceso HER es una tarea ardua y en muchas ocasiones los estudios realizados hasta la fecha se contraponen, probablemente debido a la heterogeneidad de estos materiales a escala atómica, la cual surge de la falta de control durante el proceso de síntesis.^{38-42,45,46}

Se ha propuesto que la estructura de los sulfuros de molibdeno amorfos se compone de agregaciones poliméricas formadas por núcleos trimetálicos de Mo^{IV},^{41,42,47} los cuales muestran diferentes tipos de ligandos sulfuro, dependiendo de la posición que ocupen. Tal y como se muestra en el Esquema 1, los complejos moleculares de estructura central Mo₃(μ₃-S)(μ-S_{ax})₃, Mo₃(μ₃-S)(μ-S_{ax}-S_{eq})₃, y Mo₃(μ₃-S)(μ-S_{ax}-S_{eq})₃(S₂)₃ (también conocidos como Mo₃S₄, Mo₃S₇, y Mo₃S₁₃, respectivamente), exhiben patrones topológicos que son análogos a los sulfuros de molibdeno amorfos.



Esquema 5.1. Estructura molecular de los clústeres (a) Mo_3S_4 , (b) Mo_3S_7 y (c) Mo_3S_{13} . (d) Representación esquemática del sulfuro de molibdeno amorfo.

Este tipo de clústeres moleculares trinucleares son estables al aire y se pueden preparar de forma sencilla en gran escala, lo que ha promovido su utilización para la HER tanto como electrocatalizadores,^{48–52} como fotocatalizadores.^{53–58} Chorkendorff y colaboradores aplicaron por primera vez catalizadores de estructura Mo_3S_4 depositados en diferentes soportes de grafito para la HER.⁵⁰ Besenbacher y colaboradores presentaron catalizadores más activos y estables al soportar el tiomolibdato Mo_3S_{13} en HPOG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) y en papel de grafito (GP) de área superficial elevada. El origen de su actividad se atribuyó a las diferentes especies de azufre.⁴⁹ Posteriormente, este complejo clúster se ancló sobre nanotubos de carbono y óxido de grafeno reducidos (rGO/TNT), ambos de elevada conductividad. En los materiales resultantes se observó una mejora de la difusión de los electrones y, por lo tanto, una mayor actividad, la cual se atribuyó a la presencia de una mayor cantidad de centros activos originada por la supresión de la agregación de los complejos moleculares en el material final.^{48,49} Asimismo, las películas de Mo_3S_{13} sintetizadas por electrodeposición también mostraron actividades altas en la HER debido a la buena

conductividad y a la presencia de especies puentes disulfuro (S_2^{2-}) y azufres apicales (S^{2-}) (azul/rojo y amarillo del Esquema 5.1c, respectivamente).⁵² Yaghi y colaboradores prepararon dímeros y cadenas constituidas por clústeres moleculares Mo_3S_7 interconectados por ligandos orgánicos, los cuales resultaron ser catalizadores más eficientes en la HER en comparación a las unidades moleculares mostradas en el Esquema 5.1b y 5.1c.⁵¹ Recientemente, también se ha preparado un catalizador MoS_x derivado de precursores clúster $Mo_3S_{13}^{2-}$, sin embargo, su actividad en la HER fue inferior a la de un catalizador constituido por cadenas poliméricas que presentan especies monoméricas insaturadas S^{2-} en lugar de los ligandos puentes disulfuro S_2^{2-} característicos del complejo Mo_3S_{13} .⁵⁹

Motivados por estos estudios, en esta tesis doctoral se han preparado sulfuros de molibdeno amorfos con un control excelente a escala atómica. La metodología empleada, al igual que se hizo en capítulos anteriores, se basa en utilizar complejos moleculares como precursores, pero en esta ocasión, no solo de estructura central Mo_3S_4 , sino también Mo_3Q_4 y Mo_3Q_7 . ($Q = S, Se$). La ventaja de esta metodología es que, mediante la variación del precursor molecular, se pueden introducir modificaciones en posiciones atómicas específicas de los materiales amorfos sintetizados. Además, gracias a su capacidad de combinarse con materiales conductores, como el carbono, es posible la preparación de catalizadores con una elevada actividad para la reacción de HER. Tal y como se detallará a lo largo del capítulo, las modificaciones atómicas en posiciones específicas de los precursores clúster moleculares, en combinación con cálculos DFT, permitirá determinar los centros activos de estos catalizadores en dicha reacción.

5.2. Resultados y discusión

5.2.1. Síntesis y caracterización de los nanomateriales $\{Mo_3S_x\}_n$ ($x = 4, 7$)

En el capítulo 3 de esta tesis doctoral, se describió la preparación de un nanomaterial de tipo MoS_2 deficiente de azufre, denominado $\{Mo_3S_4\}_n$, mediante el uso del complejo molecular de estructura central Mo_3S_4 (Figura 5.3a). Tal y como se detalló en el citado capítulo, el complejo molecular está compuesto por tres átomos de molibdeno formando un triángulo equilátero, un átomo de azufre apical ($Mo_3-\mu_3-S$) y tres azufres puente ($Mo_2-\mu-S$). Tras el tratamiento con hidracina, se produce el autoensamblaje entre los complejos moleculares por ataque nucleofílico de los azufres puente a los sitios de coordinación externos de los átomos de molibdeno dando lugar al nanomaterial $\{Mo_3S_4\}_n$. Siguiendo una metodología de síntesis similar, en este capítulo se ha sintetizado un nuevo nanomaterial, denominado $\{Mo_3S_7\}_n$, partiendo del complejo molecular de estructura central Mo_3S_7 (Figura 5.3b). Asimismo, también se ha llevado a cabo la síntesis de una serie de nanomateriales $\{Mo_3S_{7-4}\}_n$, resultantes de la utilización de la combinación de ambos complejos moleculares, Mo_3S_4 y Mo_3S_7 (Ver detalles en la Sección experimental 6.3.2.4).

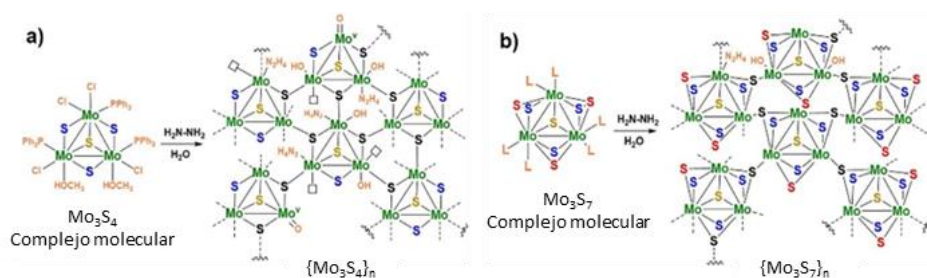


Figura 5.3. (a) Síntesis de $\{Mo_3S_4\}_n$ y (b) $\{Mo_3S_7\}_n$ a partir de sus respectivos complejos moleculares.

Para determinar la estructura de los nanomateriales en cuestión, se

utilizaron diferentes técnicas de caracterización. En primer lugar, el espectro de Raman del complejo molecular Mo_3S_7 y de todos los nuevos nanomateriales presentan bandas de vibración correspondientes a los enlaces metálicos ($\nu(\text{Mo-Mo})$) a $125\text{--}230\text{ cm}^{-1}$, los enlaces de sulfuro de molibdeno ($\nu(\text{Mo-S})$) a $240\text{--}384\text{ cm}^{-1}$, los átomos de azufre puente ($\nu(\mu\text{-S-Mo})$) a 430 cm^{-1} y al átomo de azufre apical ($\nu(\mu_3\text{-S-Mo})$) a 448 cm^{-1} (Figura 5.4).^{40,41} Además, las bandas de vibración del complejo molecular Mo_3S_7 presenta una banda a 560 cm^{-1} correspondiente a la presencia del azufre puente diatómico S-S. Sin embargo, esta banda de vibración no aparece en los espectros de los nanomateriales preparados a partir de este complejo molecular.

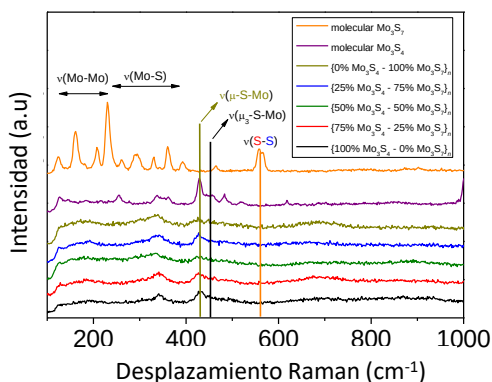


Figura 5.4. Espectros de Raman del complejo molecular Mo_3S_7 y de los nanomateriales obtenidos a partir de diferentes proporciones de los clústeres Mo_3S_7 y Mo_3S_4 .

Esto sugiere que después de añadir la hidracina, los azufres puentes diatómicos (S-S), saturados inicialmente, se reducen y evolucionan a especies de azufre coordinativamente insaturadas ($\text{Mo}_2\text{-}\mu\text{-S}$), similares a las que se encuentran en el precursor Mo_3S_4 . Estas especies insaturadas son las responsables del ataque nucleofílico a los sitios de coordinación externos de los átomos de molibdeno, promoviendo el autoensamblaje entre los complejos moleculares para dar lugar a los nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{S}_{4-7}\}_n$ (Figura 5.3b).

Por otro lado, los espectros de difracción de rayos X (DRX) de los nanomateriales sintetizados muestran picos de difracción amplios similares a los que se encuentran en el espectro del material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, y, por lo tanto, también son similares al patrón de DRX de la estructura hexagonal de baja cristalinidad del MoS_2 (Figura 5.5).⁶⁰ La falta de patrones regulares en las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) corrobora la naturaleza amorfa de estos nanomateriales (Figura 5.6).

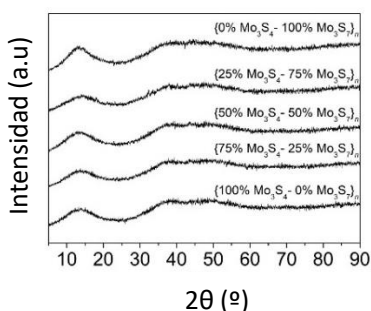


Figura 5.5. DRX de los nanomateriales preparados a partir de la combinación de los complejos moleculares Mo_3S_7 and Mo_3S_4 en diferentes proporciones.

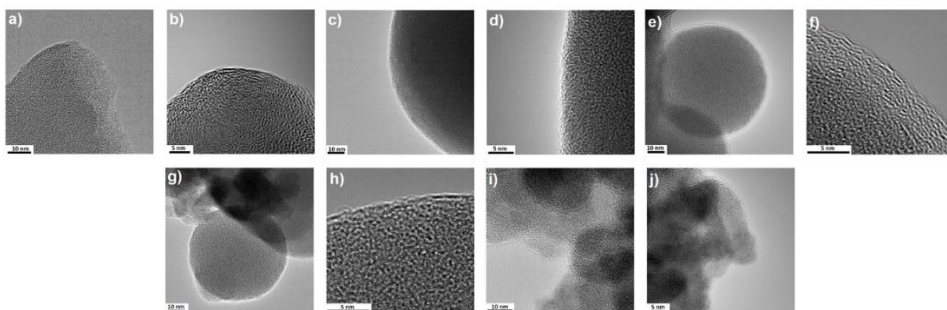


Figura 5.6. Imágenes TEM de (a-b) $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$, (c-d) $\{75\% \text{Mo}_3\text{S}_7 - 25\% \text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, (e-f) $\{50\% \text{Mo}_3\text{S}_7 - 50\% \text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, (g-h) $\{25\% \text{Mo}_3\text{S}_7 - 75\% \text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ y (i-j) $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$.

La composición química de la serie de nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{S}_{4-7}\}_n$ se verificó mediante XPS (Figura 5.7). Los espectros de XPS en la región del orbital 2p del azufre, se deconvolucionó en dos conjuntos de dobletes,

característicos de los orbitales en $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$. El doblete a energías de unión (BE) de 161.9/163.0 eV se asocia con los ligandos de azufre puente insaturados ($\text{Mo}_2\text{-}\mu\text{-S}$; azul y rojo en la Figura 5.1), el otro de 162.5/163.7 eV con el átomo de azufre apical ($\text{Mo}_3\text{-}\mu_3\text{-S}$) y los azufres saturados que unen diferentes unidades clúster ($\text{Mo}_2\text{-}\mu\text{-S-Mo}$; color amarillo y negro en la Figura 5.1, respectivamente). Mientras que los espectros de XPS en la región del orbital 3d del molibdeno mostraron dos conjuntos de dobletes, cada uno de ellos representativo de los orbitales $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$. Uno característico de las especies de Mo^{IV} y el otro de la presencia de especies oxisulfuros de molibdeno ($\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_x\text{S}_y$),^{40,61} observados también en el tercer capítulo para el material $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$.

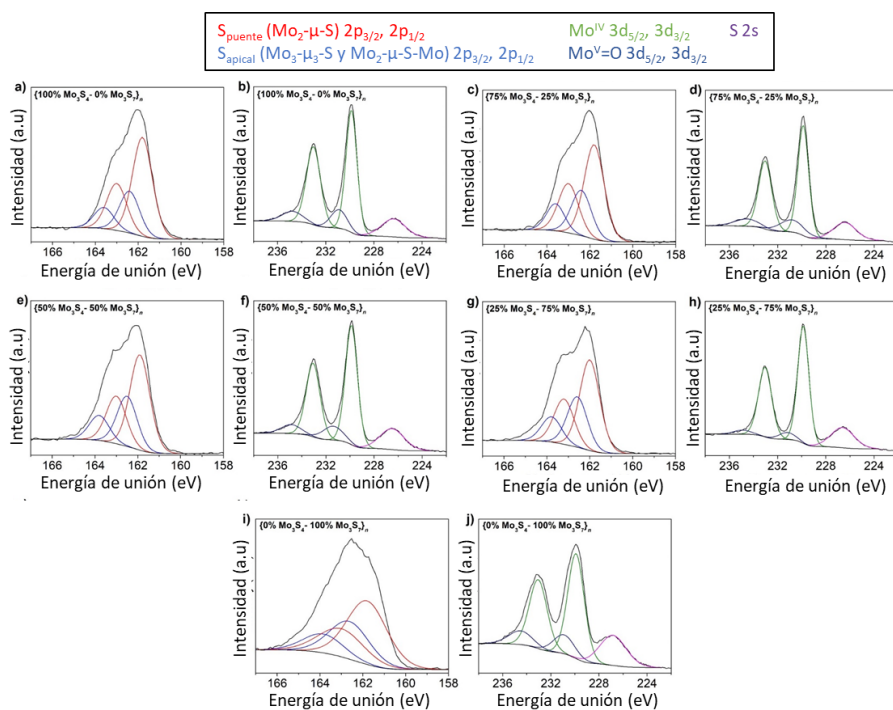


Figura 5.7. Espectros XPS de los nanomateriales preparados a partir de la combinación de los complejos clúster moleculares Mo_3S_7 y Mo_3S_4 .

5.2.2. Actividad de los nanomateriales $\{Mo_3S_x\}_n$ ($x = 4, 7$) en la HER

Con el fin de investigar la actividad catalítica de los nanomateriales $\{Mo_3S_{4-7}\}_n$ en la HER, se prepararon catalizadores mediante su combinación con carbono (VULCAN XC72) al 30% en peso de molibdeno para así aumentar la conductividad, ya que, en su ausencia, el sobrepotencial requerido era superior y, por tanto, el rendimiento catalítico era inferior, tal y como se observa en la Figura 5.8 (Ver detalles en la Sección experimental 6.3.2.4 y 6.5).

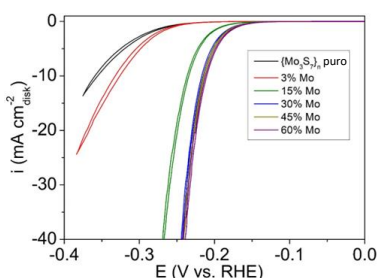


Figura 5.8. CVs de $\{Mo_3S_7\}_n$ preparados en presencia de carbono (VULCAN XC72R) con diferente contenido de molibdeno. Carga de catalizador 0.31 mg/cm².

En primer lugar, para evaluar la actividad del catalizador $\{Mo_3S_4\}_n$ en la HER, se obtuvo una curva de polarización, la cual representa la relación entre el potencial aplicado al electrodo y la corriente generada durante la reacción. Al examinar dicha curva, se observó una actividad moderada, siendo necesario aplicar un potencial de -0.3 V respecto al electrodo de hidrógeno reversible (RHE) para lograr una densidad de corriente de 10 mA/cm² (Figura 5.8). Investigaciones previas relacionadas con el sulfuro de molibdeno amorfo sugieren que las especies de azufre actúan como centros activos donde los protones de la disolución son capturados y reducidos a H₂ por los electrones.^{38,39,41,42,45,46} En base a esto, se imaginó que el uso de los complejos moleculares con mayor cantidad de azufres puentes podría generar nanomateriales con mayor actividad en HER. Entonces, ajustamos la metodología sintética del nanomaterial mediante

el uso de una combinación de los complejos moleculares con núcleo Mo_3S_4 y Mo_3S_7 con el objetivo de modular con precisión el número de centros activos en los nuevos nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{S}_{4-7}\}_n$. Ambos clústeres muestran una estructura similar, la única diferencia entre ambos es la naturaleza de los azufres puente, que son monoatómicos en Mo_3S_4 y diatómicos en Mo_3S_7 (Esquema 5.1).

Para probar la presencia del mismo tipo de especies en la serie de nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{S}_{4-7}\}_n$, se comparó el comportamiento electroquímico en los experimentos de voltamperometría cíclica (CV). Se observó una química redox diferente entre los complejos moleculares Mo_3S_7 y Mo_3S_4 (Figura 5.9a). El complejo molecular Mo_3S_7 muestra una onda de reducción cuasi-reversible y una de oxidación irreversible centradas en -1.34 y 0.48 V vs Fc^+/Fc , respectivamente. Mientras que en el complejo molecular Mo_3S_4 aparecen dos ondas de reducción irreversibles centradas en -1.85 y -1.51 V vs Fc^+/Fc , y una onda de reducción cuasi-reversible en -0.87 V vs Fc^+/Fc . No obstante, el CV de los respectivos nanomateriales muestra perfiles similares a una onda de reducción cuasi-reversible y otra irreversible centradas en -0.01 y en -1.25 V vs Fc^+/Fc , respectivamente (Figura 5.9b). Esto sugiere que, a pesar de la diferencia en la composición de los clústeres precursores, los procesos redox que ocurren en los nanomateriales son de la misma naturaleza.

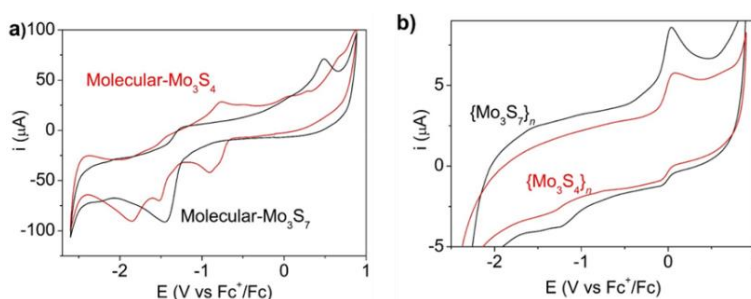


Figura 5.9. (a) CVs de los complejos moleculares $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6](n\text{-Bu}_4\text{N})_2$ y $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_4(\text{MeOH})_2$. (b) CVs de los nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ y $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$. Todos ellos

registrados en una disolución de 0.1M de $[Bu_4N]PF_6$ en acetonitrilo a un rango de escaneo de 100 mV/s.

Satisfactoriamente, las curvas de polarización de los nanomateriales $\{Mo_3S_{4-7}\}_n$ en condiciones ácidas, muestran que a medida que aumenta la cantidad de Mo_3S_7 , se observa un incremento en la actividad de la HER (Figura 5.10).

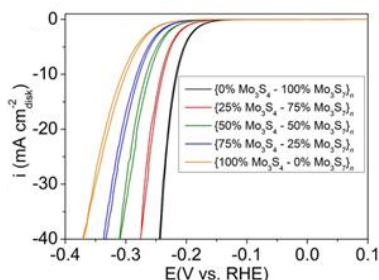


Figura 5.10. CVs en condiciones ácidas para la HER de los nanomateriales preparados con distintas proporciones de Mo_3S_4 y Mo_3S_7 .

A continuación, se estudió el potencial adquirido a una determinada densidad de corriente (10 mA/cm^2) en función de la relación azufre/molibdeno (S/Mo) de estos nanomateriales. Tal y como muestra la Figura 5.11a. Se observa una correlación directa entre la actividad electrocatalítica y la relación S/Mo, lo que sugiere que los centros activos en HER aumentan con el contenido de azufre de los nanomateriales.

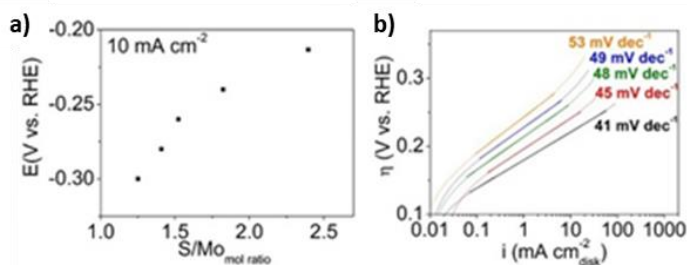


Figura 5.11. (a) Potencial necesario para obtener 10 mA/cm^2 vs S/Mo de cada nanomaterial (b) Pendiente de Tafel de cada nanomaterial. Carga de catalizador 0.31 mg/cm^2 .

De hecho, $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ muestra una pendiente de Tafel de 41 mV/dec (Figura 5.11b), comparable con la de otros sulfuros de molibdeno de la literatura.^{18,41,42,62} Mientras que si se incrementa la cantidad de Mo_3S_4 en la síntesis, aumenta la pendiente de Tafel, obteniendo un valor máximo de 53 mV/dec para $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$, lo que encaja con una cinética más lenta.

Como se explicó en la introducción de este capítulo, la HER en medio ácido consta de diversos posibles pasos dependiendo de si la reacción transcurre vía el mecanismo Volmer-Heyrowsky o vía el mecanismo Volmer-Tafel.^{18,62} El análisis de Tafel se puede utilizar para obtener información de los pasos limitantes de velocidad durante esta reacción, a pesar de que la correlación entre la pendiente de Tafel y el mecanismo HER se desarrolló para superficies metálicas.^{33,62} Los materiales basados en Pt suelen presentar una pendiente de Tafel de 30 mV/dec, lo que indica que la reacción sigue un mecanismo de Volmer-Tafel, siendo la recombinación de H_{ads} el paso limitante de la velocidad. Normalmente, esta observación es típica de materiales con cobertura alta de H_{ads} , es decir, con una ocupación elevada de especies de hidrógeno adsorbidas sobre la superficie. Por el contrario, cuando la cobertura de estas especies es más baja, se favorece el mecanismo de reacción Volmer-Heyrowsky con la combinación de H_{ads} y H^+ como paso limitante de la velocidad.¹⁸ Este es el caso del $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$, el cual muestra una pendiente de Tafel de 41 mV/dec. En los materiales preparados con Mo_3S_4 también puede prevalecer un paso limitante de la velocidad similar. No obstante, con el aumento de este complejo en la preparación del catalizador se observa un incremento en la pendiente de Tafel, lo que indica una cinética más lenta. Esto conlleva a una reducción de la actividad.

Adicionalmente, se realizaron más comparaciones entre los materiales $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ y $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) (Figura 5.12). Esta técnica permite obtener

información valiosa sobre las propiedades de los materiales y los sistemas electroquímicos, mediante la aplicación de una señal eléctrica pequeña de frecuencia variable, observando cómo responde en forma de corriente. O, dicho de otro modo, estudia la resistencia eléctrica al flujo de corriente de la celda electroquímica. El transporte de carga fluido muestra que $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ tiene una menor resistencia de transferencia de carga ($\sim 115\Omega$) en comparación a $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ ($\sim 2000\Omega$), lo que indica una cinética de transferencia de electrones más rápida en la interfase electrodo/electrolito en $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$, dando lugar a una actividad mayor.

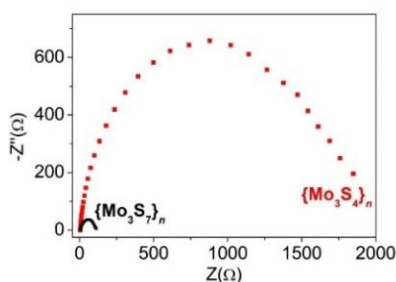


Figura 5.12. Espectroscopía de impedancia electroquímica de $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ y $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ a $\eta=0.15$ V vs RHE.

Otra manera de comparar la eficiencia entre los catalizadores consiste en observar la actividad intrínseca por centro activo. Las medidas del área superficial de la capacidad de almacenamiento de carga de los electrodos, conocido como capacitancia electroquímica, se utilizaron para estimar el número de centros activos y la actividad promedio de cada uno, como frecuencia de rotación por centro activo (*turnover frequency*, TOF)⁴³ (Figura 5.13). Se observó que al aumentar la carga de $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ (0.31 - 2.14 mg/cm²) en el electrodo también aumentaba la densidad de los centros accesibles electroquímicamente (1.4×10^{16} - 2.3×10^{17} centros/cm²), dando valores TOF para cada centro activo entre 1.00 - 0.41 s⁻¹ a un sobrepotencial de 0.2 V. Estos valores se encuentran en el mismo rango que otros sulfuros de molibdeno amorfos de la literatura.⁴³ Sin embargo,

el nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ mostraba centros accesibles más bajos (5.8×10^{15} sitios/ cm^2 – 4.6×10^{17} sitios/ cm^2) dando valores TOF entre $0.31 - 0.05 \text{ s}^{-1}$. De nuevo, los resultados indican que el catalizador con mayor proporción del complejo Mo_3S_7 es más activo en la HER porque tiene un mayor número de centros activos.

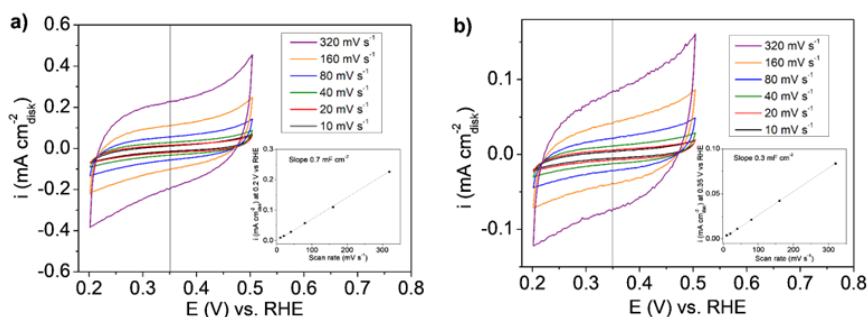


Figura 5.13. Capacitancia electroquímica de (a) $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ y (b) $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ con una carga de 0.31 mg cm^{-2} , para determinar el área de superficie activa. CVs a varios rangos de escaneo entre 0 y 0,3 V vs RHE. El recuadro muestra la densidad de corriente capacitiva a 0,2 V vs RHE frente al rango de escaneo.

Asimismo, cuando se aumenta la cantidad de $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ depositada en el electrodo, la actividad electrocatalítica también se ve incrementada (Figura 5.14).

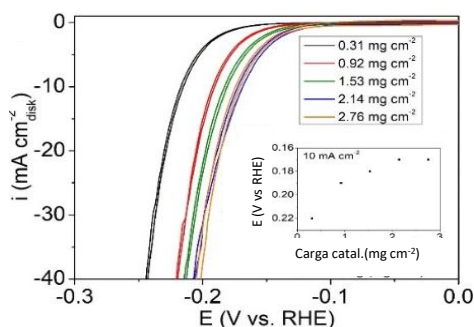


Figura 5.14. CVs de $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ con diferentes cargas. El recuadro muestra el potencial requerido para alcanzar una corriente de 10 mA cm^{-2} de cada carga de catalizador.

Concretamente, para alcanzar una corriente de 10 mA cm^{-2} se necesitó un

potencial de -0.17 V vs RHE al utilizar 2.14 mg/cm² de catalizador, dando como resultado un espesor de película de 0.35 μm, aproximadamente, en el RDE de carbono vítreo (Figura 5.15). Al aumentar la carga de catalizador, se obtuvo una actividad catalítica similar.

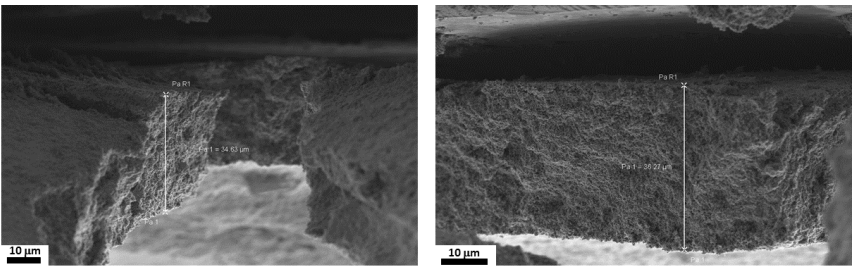


Figura 5.15. Micrografías SEM de la sección de una película de {Mo₃S₇}_n preparada con una carga de 2,14 mg/cm².

Este resultado es comparable a los electrocatalizadores derivados de clústeres de sulfuro de molibdeno^{48–52,59} y a los derivados de sulfuro de molibdeno amorfo^{33,37–39,41–43,46,63–67} para la HER previamente publicados en la literatura (Figura 5.16).

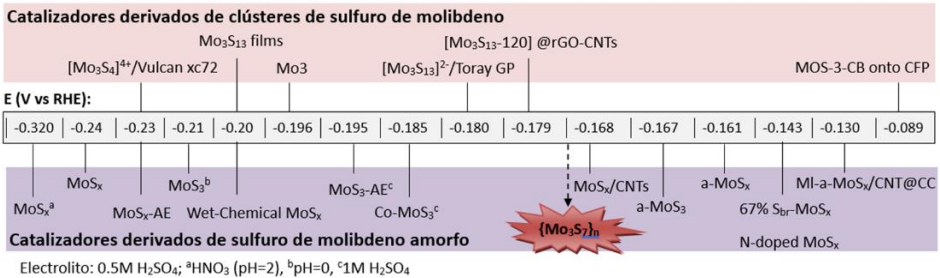


Figura 5.16. Potencial necesario para alcanzar 10 mA/cm² de catalizadores derivados de sulfuro de molibdeno con el {Mo₃S₇}_n sintetizado en este capítulo.

Finalmente, se estudió la estabilidad del catalizador {Mo₃S₇}_n evaluando su actividad a lo largo de diferentes ciclos entre 0.1 y -0.25 V vs RHE. Después de 500 ciclos, en una disolución acuosa de H₂SO₄ 0.5 M, el sobrepotencial requerido para alcanzar una densidad de corriente de 10

mA/cm^2 aumentaba sólo 15 mV y, por lo tanto, se mantiene en un valor relativamente pequeño (-0.185 V). Este pequeño aumento indica una pérdida de actividad en la HER insignificante, hecho que demuestra que el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ es bastante estable en las condiciones de reacción investigadas (Figura 5.17).

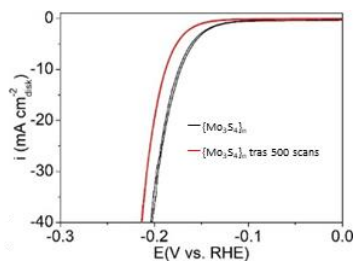


Figura 5.17. CVs de $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ (carga $2.14 \text{ mg}/\text{cm}^2$) en $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, del material tras el primer ciclo (negro) y después de 500 ciclos (rojo).

Para averiguar las posibles causas asociadas a esta ligera disminución de actividad, se llevó a cabo la caracterización del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ antes y después de utilizarse durante 500 ciclos. En primer lugar, se compararon los espectros obtenidos mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, Figura 5.18).

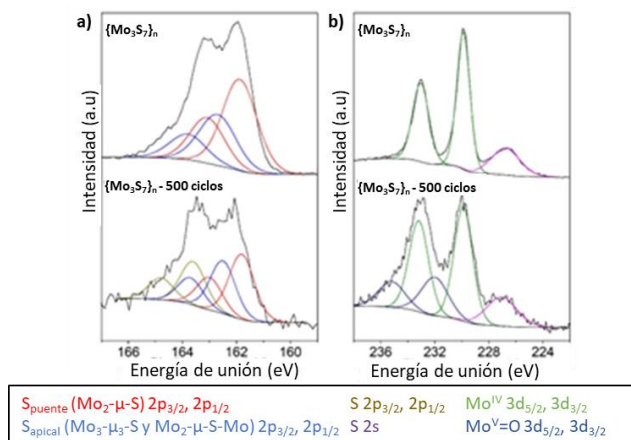


Figura 5.18. Espectros XPS de $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ y después de 500 ciclos. (a) Orbital 2p del S, (b) Orbital 3d del Mo.

Los espectros de XPS en la región del orbital 2p del azufre del catalizador antes y después de reciclar mostraron una disminución de 1.7 a 1.2, respectivamente, en la relación de área entre los azufres puente insaturados ($\text{Mo}_2\text{-}\mu\text{-S}$) y los azufres saturados, tanto en posición apical ($\text{Mo}_3\text{-}\mu_3\text{-S}$) como los que unen diferentes unidades clúster ($\text{Mo}_2\text{-}\mu\text{-S-Mo}$) (Figura 5.18a). Además, en el catalizador reciclado, se observó una banda nueva que se asocia a azufre elemental adsorbido. Los cambios observados sugieren que la leve disminución de la actividad catalítica de $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ se debe a que los azufre puente insaturados ($\text{Mo}_2\text{-}\mu\text{-S}$) se lixivian a medida que se realizan los ciclos, y se depositan en forma de azufre elemental sobre la superficie del catalizador. También se detectó una oxidación parcial de las especies de Mo^{IV} a oxisulfuros de molibdeno ($\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_x\text{S}_y$) en el espectro de XPS en la región del orbital 3d del molibdeno en el espectro del catalizador reciclado (Figura 5.18b).⁴⁰

5.2.3. *Síntesis y caracterización de la serie de nanomateriales $\{Mo_3Q_{4-7}\}_n$ ($Q = S, Se$)*

El uso de complejos moleculares como precursores ha proporcionado la obtención de sulfuros de molibdeno amorfos con planos basales activados mediante su diseño con precisión a escala atómica. Inspirados por los resultados obtenidos mediante la utilización de los precursores moleculares Mo_3S_4 y Mo_3S_7 , y conociendo el carácter isoestructural de los complejos calcogenuro (de azufre y selenio) de molibdeno, este apartado se centra en la obtención de una familia de nanomateriales basados en estructuras extendidas $\{Mo_3Q_x\}_n$ ($Q = S, Se$; $x = 4-7$) y en el estudio de su actividad catalítica en la HER. Tal y como se explicará a lo largo de este apartado, su preparación permitirá determinar los tipos de azufres/selenios involucrados en su síntesis por autoensamblaje, así como corroborar los centros activos que participan en la HER.

La metodología sintética utilizada se basa en el procedimiento empleado hasta el momento (Ver detalles en la Sección experimental 6.3.2.5), es decir, mediante la adición de hidracina en medio acuoso, pero, en este caso, utilizando como precursores los complejos moleculares $Mo_3(\mu_3-S)(\mu-S_{ax}-Se_{eq})_3$, $Mo_3(\mu_3-S)(\mu-Se_{ax}-Se_{eq})_3$, $Mo_3(\mu_3-S)(\mu-Se_{ax}-Se_{eq})_3$, $Mo_3(\mu_3-Se)(\mu-Se_{ax}-Se_{eq})_3$ y $Mo_3(\mu_3-S)(\mu-Se_{ax})_3$ (abreviados como $Mo_3S_4Se_3$, $Mo_3SSe_3S_3$, Mo_3SSe_7 , Mo_3Se_7 y Mo_3SSe_3 , respectivamente), representados en la Figura 5.19.

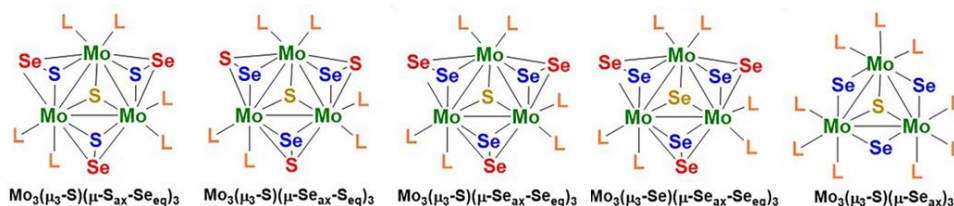


Figura 5.19. Complejos clústeres precursores utilizados en la preparación de los nanomateriales $\{Mo_3Q_{4-7}\}_n$ ($Q = S, Se$).

En la Figura 5.20 se muestran los espectros de XPS de los complejos calcogenuro (de azufre y selenio) clúster utilizados como precursores para la preparación de los nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{Q}_{4-7}\}_n$ (Q = S, Se).

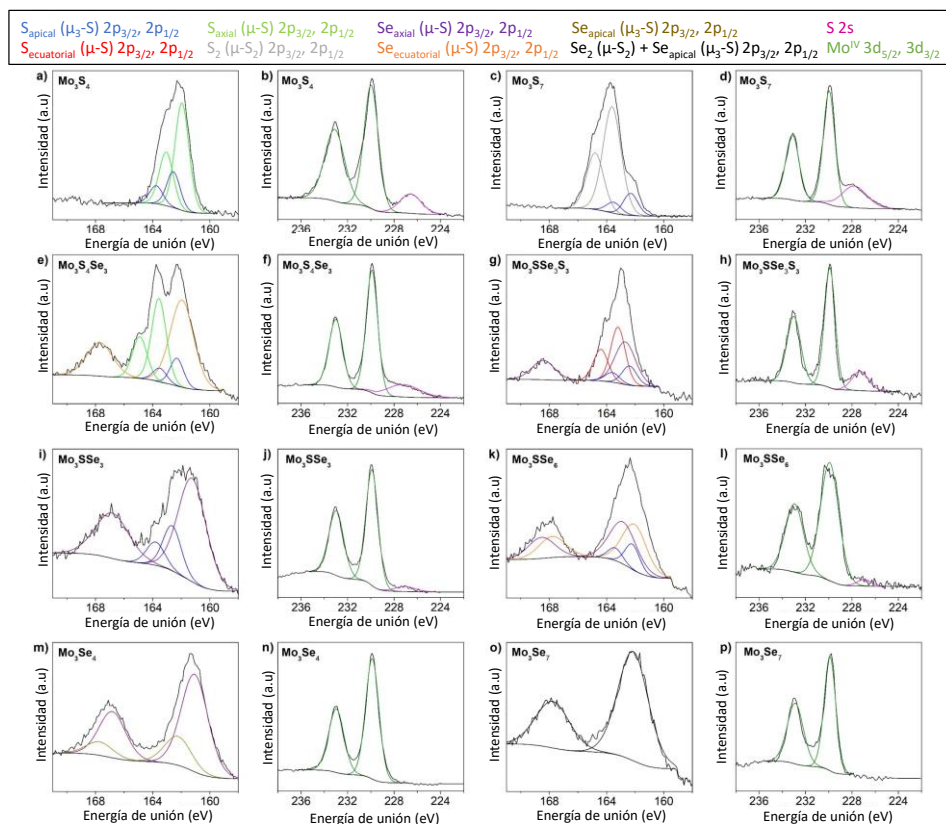


Figura 5.20. Espectros XPS de los complejos moleculares (a-b) Mo_3S_4 , (c-d) Mo_3S_7 , (e-f) $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3$, (g-h) $\text{Mo}_3\text{SSe}_3\text{S}_3$, (i-j) Mo_3SSe_3 , (k-l) Mo_3SSe_6 , (m-n) Mo_3Se_4 , (o-p) Mo_3Se_7 .

La deconvolución de estos espectros y asignación de las energías de unión (resumidas en la Tabla 5.1) en estos clúster moleculares se realizó para poder llevar a cabo la deconvolución y determinación de las diferentes especies de azufre y selenio presentes en los materiales $\{\text{Mo}_3\text{Q}_{4-7}\}_n$ (Q = S, Se), tal y como se muestra en la Figura 5.21 y se resume en la Tabla 5.2.

Tabla 5.1. Valores de energías de unión (BE) en XPS y concentración superficial de los complejos moleculares de estructura $\text{Mo}_3\text{Q}_{4-7}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)*

Complejo	Q 2p _{3/2} , 2p _{1/2} BE eV (Concentración %)		
	Apical ($\mu_3\text{-Q}$)	Axial ($\mu\text{-Q}$)	Ecuatorial ($\mu\text{-Q}$)
$\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_4(\text{MeOH})_2$	162.5, 163.7 (20.0, 10.1)	161.8, 163.0 (47.4, 22.5)	-
$[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6](n\text{-Bu}_4\text{N})_2$	162.2, 163.4 (9.6, 4.8)	164.8, 163.6 (57.1, 28.8) ^c	-
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Cl}_6](n\text{-Bu}_4\text{N})_2$	162.3, 163.5 (9.2, 4.6) ^a	163.6, 164.9 (27.1, 13.6) ^a	161.9, 167.7 (30.4, 15.1) ^b
$[\text{Mo}_3\text{SSe}_3\text{S}_3\text{Br}_6](n\text{-Bu}_4\text{N})_2$	162.4, 163.6 (9.3, 4.7) ^a	162.7, 168.4 (29.2, 14.5) ^b	163.2, 164.4 (27.1, 15.2) ^a
" Mo_3SSe_3 "	162.6, 163.8 (14.5, 7.5) ^a	161.2, 166.8 (51.3, 26.7) ^b	-
$[\text{Mo}_3\text{SSe}_6\text{Br}_6](\text{PPh}_4)_2$	162.3, 163.5 (9.4, 4.7) ^a	162.9, 168.6 (28.7, 14.3) ^b	162.1, 167.8 (28.7, 14.2) ^b
" Mo_3Se_4 "	162.2, 167.7 (15.5, 7.3)	161.1, 166.8 (52.6, 24.6)	-
$[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_6](\text{PPh}_4)_2$	162.1, 167.8 (67.8, 32.2) ^d	-	-

*Para todos los complejos: Mo^{IV} 3d_{5/2}, 3d_{3/2} BE eV = 229.9, 233.0 eV

^aQ = S; ^bQ = Se; ^cS₂ ($\mu\text{-S}_2$); ^dSe_{ap} ($\mu_3\text{-Se}$) + Se_{ax} ($\mu\text{-Se}$)

En particular, el estudio de los espectros de XPS de las regiones del orbital 2p del azufre y selenio de los nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\}_n$ y $\{\text{Mo}_3\text{SSe}_3\text{S}_3\}_n$ (Figura 5.21a y 5.21c, respectivamente) obtenidos a partir de los precursores moleculares de sulfuro de molibdeno con selenio en posiciones ecuatoriales y axiales, respectivamente, proporciona información clave para distinguir los ligandos involucrados en el proceso de autoensamblaje. Dicha región está dominada por dos señales amplias ajustadas en varios conjuntos de dobletes, característicos de los orbitales 2p_{3/2} y 2p_{1/2} del azufre y selenio. Los dos dobletes con energías de enlace a 161.9/163.0 y 161.2/166.7 eV se asignaron a los azufres y selenios puente insaturados ($\text{Mo}_2\text{-}\mu\text{-Q}$), respectivamente. Los otros dos dobletes

centrados en 162.6/163.8, para el azufre, y 162.1/167.8 eV, para el selenio, corresponden a los ligandos apicales ($\text{Mo}_3\text{-}\mu_3\text{-Q}$) y a los saturados responsables de unir las diferentes unidades clúster ($\text{Mo}_3\text{-}\mu\text{-Q-Mo}$). El análisis detallado de las áreas relativas de estos dobletes reveló que el proceso de autoensamblaje tiene lugar en un grado similar (alrededor del 25%) en ambos nanomateriales ($\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\}_n$ y $\{\text{Mo}_3\text{SSe}_3\text{S}_3\}_n$) con una participación preferente (en torno al 20%) de las especies que originalmente ocupaban la posición ecuatorial en los precursores de los clústeres moleculares.

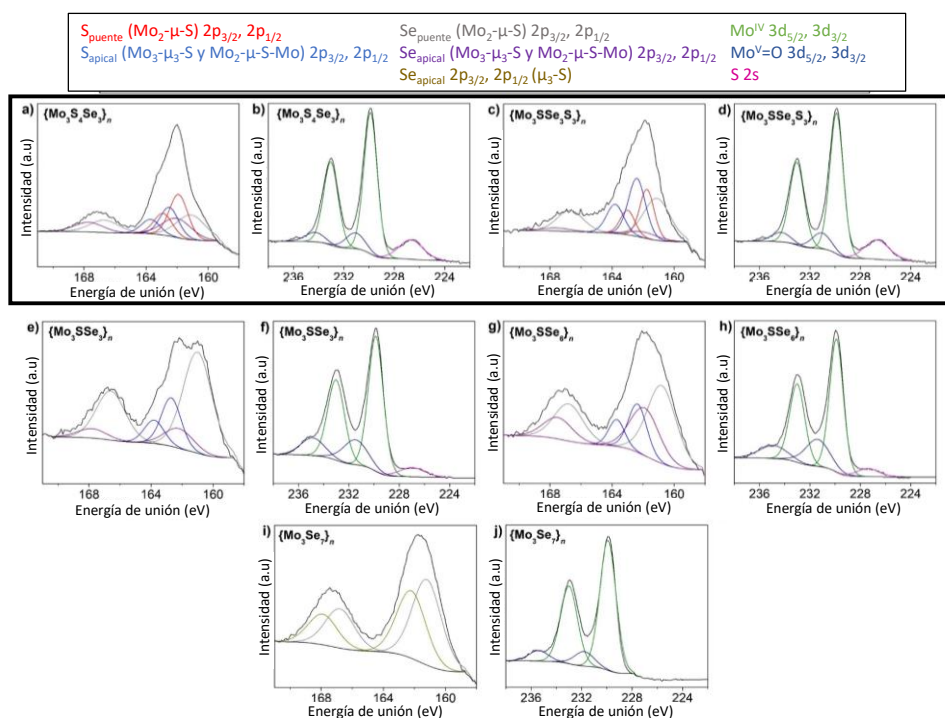


Figura 5.21. Espectros XPS de los nanomateriales (a-b) $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\}_n$, (c-d) $\{\text{Mo}_3\text{SSe}_3\text{S}_3\}_n$, (e-f) $\{\text{Mo}_3\text{Se}_4\}_n$, (g-h) $\{\text{Mo}_3\text{SSe}_6\}_n$, (i-j) $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\}_n$.

Tabla 5.2. Valores de energía de unión (BE) de XPS y concentración superficial para los nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{Q}_{4-7}\}_n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)*

Complejo	Q 2p _{3/2} , 2p _{1/2} BE eV (Concentración %)	
	Ap. + Sat. intracluster (Mo ₃ -μ ₃ -Q) + (Mo ₂ -μ-Q-Mo)	Insat. intercluster (Mo ₂ -μ-Q)
$\{\text{Mo}_3\text{S}_{4-7}\}_n$	162.5, 163.7	161.8, 163.0
(100% Mo ₃ S ₄ – 0% Mo ₃ S ₇)	(20.0, 10.1)	(47.4, 22.5)
$\{\text{Mo}_3\text{S}_{4-7}\}_n$	162.4, 163.6	161.8, 163.0
(75% Mo ₃ S ₄ – 25% Mo ₃ S ₇)	(21.3, 11.4)	(44.3, 23.1)
$\{\text{Mo}_3\text{S}_{4-7}\}_n$	162.5, 163.7	161.9, 163.0
(50% Mo ₃ S ₄ – 50% Mo ₃ S ₇)	(23.0, 11.5)	(43.7, 21.8)
$\{\text{Mo}_3\text{S}_{4-7}\}_n$	162.6, 163.8	162.0, 163.2
(25% Mo ₃ S ₄ – 75% Mo ₃ S ₇)	(23.9, 11.9)	(42.8, 21.4)
$\{\text{Mo}_3\text{S}_{4-7}\}_n$	162.7, 163.8	161.8, 163.0
(0% Mo ₃ S ₄ – 100% Mo ₃ S ₇)	(24.8, 12.4)	(41.9, 20.9)
$\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\}_n$	162.6, 163.8 ^a	161.9, 163.0 ^a
	(14.6, 7.3)	(21.5, 10.7)
	162.1, 167.8 ^b	161.2, 166.7 ^b
$\{\text{Mo}_3\text{SSe}_3\}_n$	(13.3, 6.7)	(17.3, 8.6)
	162.6, 163.8 ^a	161.9, 163.0 ^a
	(22.2, 11.1)	(15.8, 7.8)
$\{\text{Mo}_3\text{SSe}_3\}_n$	162.1, 167.8 ^b	161.2, 166.7 ^b
	(4.0, 2.0)	(24.8, 12.3)
$\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\}_n$	162.6, 163.8 ^a	
	(15.5, 7.9)	161.0, 166.6 ^b
	162.2, 167.7 ^b	(42.4, 21.4)
$\{\text{Mo}_3\text{SSe}_6\}_n$	(8.7, 4.1)	
	162.4, 163.7 ^a	
	(10.1, 5.4)	160.9, 166.7 ^b
$\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\}_n$	162.1, 167.7 ^b	(35.0, 17.3)
	(20.9, 11.3)	
	162.1, 167.8	161.2, 166.8
	(30.3, 13.6)	(38.5, 17.6)

*Para todos los nanomateriales: Mo^{IV} 3d_{5/2}, 3d_{3/2} BE = 229.9, 233.0 eV; Mo^VO_xS_y 3d_{5/2}, 3d_{3/2} BE = 231.8, 235.3 eV. ^aQ = S; ^bQ = Se

A continuación, se investigó y comparó la actividad catalítica de los nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{Q}_{7-4}\}_n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) en la HER (Figura 5.22). En general, la introducción de especies de selenio en el nanomaterial tuvo un resultado desfavorable. Así pues, el nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ fue el catalizador más activo. Se observó una ligera disminución de la actividad, pero aún comparable, al utilizar el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\}_n$, el cual se preparó a partir del clúster molecular que tiene Se en las posiciones ecuatoriales. En particular, se detectó una disminución más drástica de la actividad catalítica cuando los nanomateriales se prepararon a partir de clústeres en los que las posiciones axiales están ocupadas por Se, es decir, en los catalizadores $\{\text{Mo}_3\text{SSe}_3\text{S}_4\}_n$, $\{\text{Mo}_3\text{SSe}_6\}_n$ y $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\}_n$. Sin embargo, $\{\text{Mo}_3\text{SSe}_6\}_n$ y $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\}_n$ mostraron casi la misma actividad. Todos estos resultados sugieren que la actividad catalítica de los nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{Q}_{7-4}\}_n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) deriva principalmente de los ligandos calcogenuro puente insaturados ($\text{Mo}_2-\mu-\text{Q}$), que se mantienen tras el proceso de autoensamblaje de los clústeres moleculares y que originalmente ocupaban las posiciones axiales, y, en menor medida, las posiciones ecuatoriales, en estos precursores.

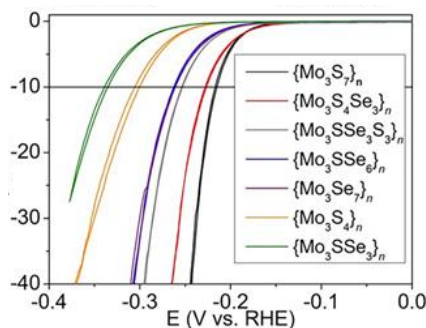


Figura 5.22. CVs de los nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ y $\{\text{Mo}_3\text{Q}_{7-4}\}_n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) nanomaterials.

Además, los calcogenuros puente saturados ($\text{Mo}_2-\mu-\text{Q}-\text{Mo}$), generados en el proceso de autoensamblaje y que proceden principalmente de las

posiciones ecuatoriales de los precursores clúster moleculares, también son activos en cierta medida. Por el contrario, los calcogenuros apicales ($\text{Mo}_3\text{-}\mu_2\text{-Q}$) apenas influyen en la actividad electrocatalítica de estos materiales. También cabe destacar, que los catalizadores $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ y $\{\text{Mo}_3\text{SSe}_3\}_n$ mostraron la actividad más baja, lo que puede atribuirse a la menor densidad de ligandos calcogenuro puente insaturados ($\text{Mo}_2\text{-}\mu\text{-Q}$) en comparación con los nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{Q}_7\}_n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$).

Para investigar más a fondo el origen de la actividad de los catalizadores $\{\text{Mo}_3\text{Q}_{7-4}\}_n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) en la HER, se realizaron cálculos mediante la Teoría Funcional de la Densidad (DFT). Como ya he comentado en la introducción de este capítulo, la energía libre de adsorción de hidrógeno (ΔG_{H}) es un buen descriptor de la actividad en la HER para varios electrocatalizadores, siendo los más activos los sistemas cercanos a valores cero,^{13,68} siguiendo el principio de Sabatier. Dicho principio establece que la interacción entre un reactante y un catalizador debe ser la precisa, es decir, que no puede ser excesivamente fuerte o débil, para que el electrocatalizador sea óptimo. Por consiguiente, se utilizaron dos composiciones de trímeros para simular las diferentes configuraciones que los átomos calcogenuro y molibdeno pueden adoptar en los nanomateriales amorfos preparados $\{\text{Mo}_3\text{Q}_{7-4}\}_n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). Los valores de ΔG_{H} calculados para los tres modelos se recogen en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Valores de ΔG_{H} en kcal/mol de los modelos $\text{Mo}_9\text{S}_{12}\text{O}(\text{OH})_{10}$ y $\text{Mo}_9\text{Q}_{21}(\text{OH})_6$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$).

Ubicación de la adsorción de hidrógeno	Modelo trímero		
	$\text{Mo}_9\text{S}_{12}\text{O}(\text{OH})_{10}$	$\text{Mo}_9\text{S}_{21}(\text{OH})_6$	$\text{Mo}_9\text{Se}_{21}(\text{OH})_6$
H- $\text{Q}_{\text{ap}1}$	31.1	33.0	35.9
H- $\text{Q}_{\text{ap}2}$	25.9	29.3	33.9

H-Q _{ap3}	35.4	30.6	36.2
Mo ₂ -μ-Q-H ¹	8.0	3.0	10.3
Mo ₂ -μ-Q-H ²	16.0	6.3	13.1
Mo ₂ -μ-Q-H ³	2.2	6.4	13.0
Mo ₂ -μ-Q-H ⁵	19.4		
Mo ₂ -μ-Q-H ⁶	18.8		
Mo ₂ -μ-Q(H) ¹ -Mo	22.1	3.1	10.3
Mo ₂ -μ-Q(H) ² -Mo	23.4	2.9	9.9
Mo ₂ -μ-Q(H) ³ -Mo	4.2	-22.6 ^a	-9.1 ^a
H-Mo ₁	4.4	2.1	2.4
H-Mo ₂	5.3	-15.9	-9.3
H-Mo ₃	-2.4	-0.3	-1.1
H-Mo ₄	23.1	1.3	1.9
H-Mo ₅		0.0	0.9
H-Mo ₆		2.0	2.0

^aCuando se adsorbe H en esta posición de calcógeno, el modelo trimérico se pliega completamente, lo que genera una estructura no representativa del nanomaterial.

En primer lugar, se utilizó el modelo trimérico Mo₉S₁₂O(OH)₁₀, con un grupo Mo=O terminal y diez grupos hidroxilo compensando las cargas positivas (Figura 5.26a), simulando el nanomaterial {Mo₃S₄}_n. Este modelo estructural muestra átomos de azufre apicales (Mo₃-μ₃-S), puentes de azufre insaturados (Mo₂-μ-S) y saturados (Mo₂-μ-S-Mo). Los valores de ΔG_H calculados (Tabla 5.3 y Figura 5.23) fueron entre 26-35 kcal/mol para

el azufre apical ($H-Q_{ap}$) e inferiores a 5 kcal/mol para algunas especies de azufre insaturadas y saturadas ($Mo_2-\mu-Q$ y $Mo_2-\mu-Q-Mo$, respectivamente), siendo estas últimas las que se postulan como centros activos para la HER, descartando los azufres apicales. Además, también se estudiaron los átomos de molibdeno coordinativamente insaturados, generados por la eliminación de un grupo hidroxilo, obteniéndose valores de ΔG_H pequeños (-2.4 y 5.3 kcal/mol). Estos resultados coinciden con estudios previos de la literatura en los que sugieren que las vacantes de coordinación alrededor de los átomos de molibdeno también podrían ser centros activos para la generación de H_2 .⁴⁰

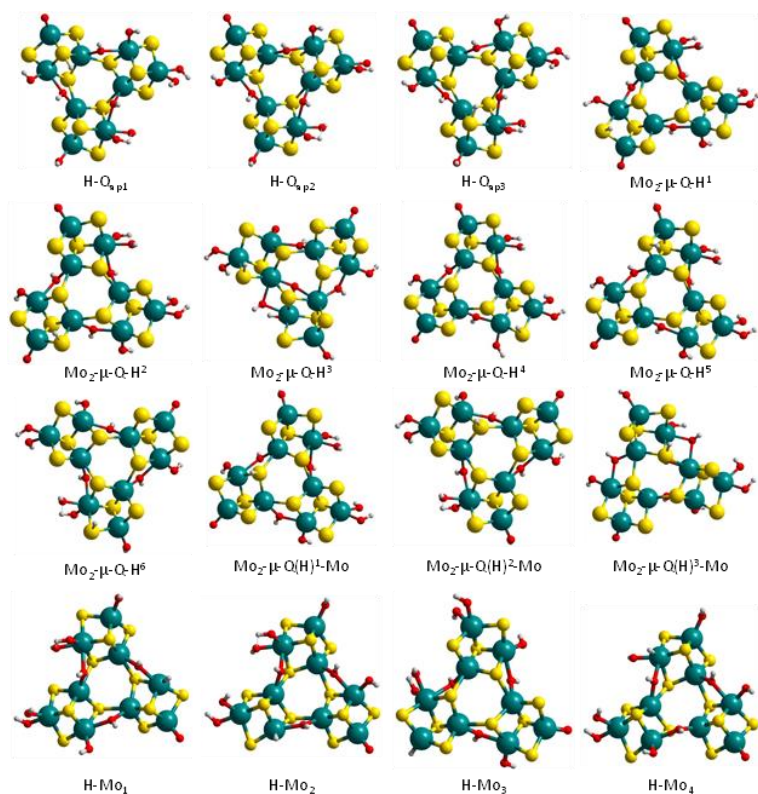


Figura 5.23. Estructuras optimizadas de adsorción de hidrógeno en los diferentes centros del modelo trimérico $Mo_9S_{12}O(OH)_{10}$.

Para simular el nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ se construyó el modelo trimérico $\text{Mo}_9\text{S}_{21}(\text{OH})_6$, en el que, para preservar la neutralidad de carga, solo se rompió un enlace disulfuro de cada unidad clúster para formar un átomo de azufre insaturado ($\text{Mo}_2-\mu\text{-S}$) manteniendo los dos restantes saturados ($\text{Mo}_2-\mu\text{-S-Mo}$) (Figura 5.26b). Una vez más, la adsorción de hidrógeno en los átomos de azufre apical es la menos favorecida, obteniéndose valores de ΔG_{H} cercanos a 3 kcal/mol para los átomos de azufre puente insaturados y saturados (Tabla 5.3 y Figura 5.24). En este caso, la unión Mo-H también resultó favorable.

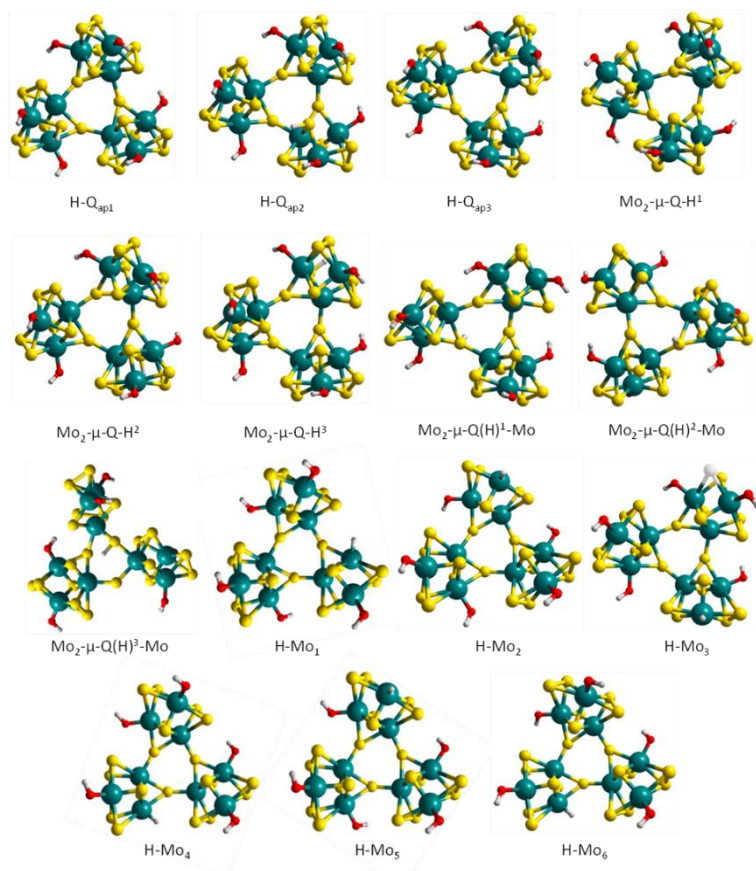


Figura 5.24. Estructuras optimizadas de adsorción de hidrógeno en los diferentes centros del modelo trimérico $\text{Mo}_9\text{S}_{21}(\text{OH})_6$.

Cuando se utilizó el modelo $\text{Mo}_9\text{Se}_{21}(\text{OH})_6$, el cual solamente contenía átomos de Se (Figura 5.26c), se encontraron valores de ΔG_{H} ligeramente superiores, y por tanto menos favorables (Tabla 5.3 y Figura 5.25).

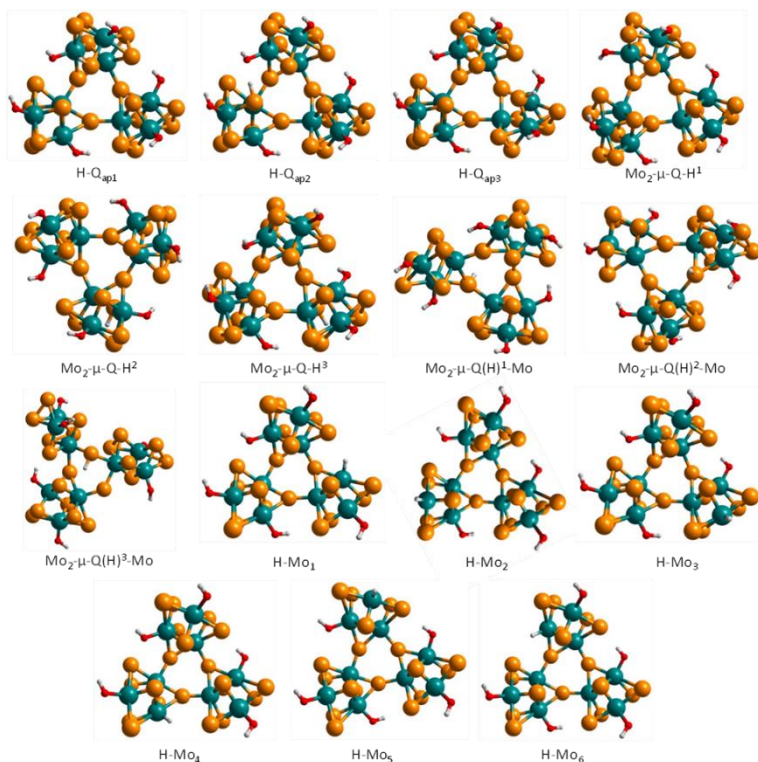


Figura 5.25. Estructuras optimizadas de adsorción de hidrógeno en los diferentes centros del modelo trimérico $\text{Mo}_9\text{Se}_{21}(\text{OH})_6$.

Finalmente, el estudio de la carga atómica neta de las especies de azufre dependiendo de su configuración estructural (apical, puente insaturado y puente saturado) se utilizó para explicar su diferente actividad catalítica en la HER. Los azufres apicales ($\text{Mo}_3\text{-}\mu_3\text{-S}$), que muestran una carga positiva más alta por estar coordinados a tres átomos de molibdeno de una misma unidad clúster, son menos propensos a estabilizar el hidrógeno. Sin embargo, los átomos de azufre insaturados ($\text{Mo}_2\text{-}\mu\text{-S}$)

pertenecientes a una misma unidad clúster, y aquellos saturados ($\text{Mo}_2\text{-}\mu\text{-S-Mo}$) que además unen diferentes unidades clúster, presentan mayor densidad de carga (es decir, menor deslocalización), y por lo tanto están más favorecidos frente a la HER (Figura 5.26d). Es importante destacar que, cuando ambos modelos se construyen a partir de complejos clúster moleculares que contenían átomos de Se, los valores de ΔG_H son ligeramente mayores, es decir menos favorables. Esto podría explicarse debido a que el selenio, al ser menos electronegativo que el azufre, puede dar lugar a posiciones con mayor carga positiva, lo que explicaría la disminución de la actividad cuando se introduce selenio en las diferentes posiciones atómicas.

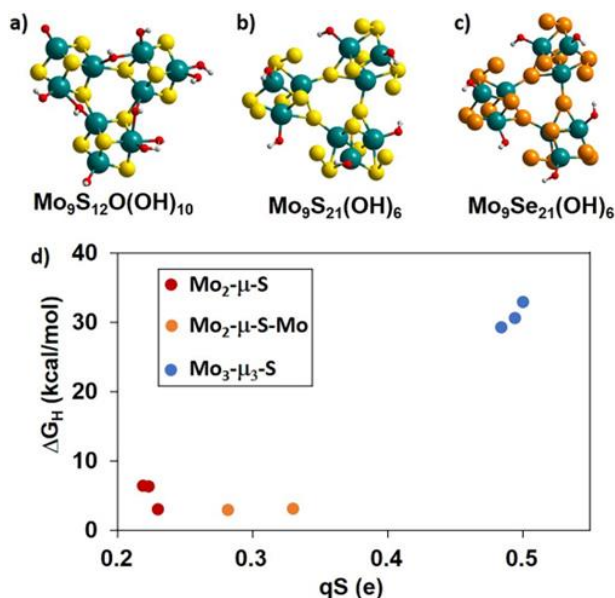


Figura 5.26. Trímeros (a) $\text{Mo}_9\text{S}_{12}\text{O}(\text{OH})_{10}$, (b) $\text{Mo}_9\text{S}_{21}(\text{OH})_6$ y (c) $\text{Mo}_9\text{Se}_{21}(\text{OH})_6$ utilizados para los cálculos DFT. (d) Correlación entre los valores de energía libre de adsorción y la carga atómica neta en el átomo de S en trímeros de $\text{Mo}_9\text{S}_{21}(\text{OH})_6$ clasificados por tipo de S (apical, puente insaturado y puente saturado).

5.3. Conclusiones

En resumen, a través de la metodología sintética basada en el uso de complejos moleculares Mo_3S_4 y Mo_3S_7 como precursores, se han podido diseñar sulfuros de molibdeno amorfos $\{\text{Mo}_3\text{S}_{4-7}\}_n$ que presentan centros activos a lo largo de los planos basales, los cuales son típicamente inactivos en los materiales de la familia del MoS_2 . Mediante su preparación en presencia de carbono (VULCAN CARBON XC72-R), el cual tiene propiedades conductoras, se han obtenido catalizadores altamente activos para la HER.

El uso de complejos calcogenuro clúster de molibdeno, concretamente de azufre y selenio, con estructura definida ha permitido introducir en los nanomateriales amorfos preparados modificaciones estructurales con precisión a escala atómica. Esto a su vez ha permitido identificar los calcógenos a través de los cuales se produce preferentemente el proceso de autoensamblaje entre las unidades clúster precursoras que tiene lugar en la preparación del nanomaterial. Concretamente, se ha concluido que esta unión se produce de forma preferente a través de los calcógenos ubicados originalmente en las posiciones ecuatoriales de los complejos moleculares precursores.

La combinación de los experimentos electrocatalíticos en la HER junto a los cálculos DFT sugieren que los centros activos de los nanomateriales sintetizados son los calcogenuros puente insaturados y saturados, mientras que la influencia de los calcógenos situados en la posición apical es insignificante. También se ha observado que los átomos de molibdeno insaturados podrían ser centros activos, pero la mejora de la actividad al aumentar la relación S/Mo y la variación de la actividad en los experimentos de sustitución de S/Se, sugieren que las especies derivadas del azufre son las principales responsables de la actividad catalítica de

estos materiales en la HER. Por tanto, este capítulo muestra la posibilidad de diseñar electrocatalizadores altamente activos para la HER a partir de clústeres moleculares, y al mismo tiempo descifrar la naturaleza de sus centros activos.

5.4. Bibliografía

- (1) Züttel, A.; Remhof, A.; Borgschulte, A.; Friedrichs, O. Hydrogen: The Future Energy Carrier. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368* (1923), 3329–3342.
- (2) He, T.; Pachfule, P.; Wu, H.; Xu, Q.; Chen, P. Hydrogen Carriers. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1* (12).
- (3) Aghahosseini, A.; Breyer, C. Assessment of Geological Resource Potential for Compressed Air Energy Storage in Global Electricity Supply. *Energy Coners. Manag.* **2018**, *169*, 161–173.
- (4) Nasr, A. K.; Kashan, M. K.; Maleki, A.; Jafari, N.; Hashemi, H. Assessment of Barriers to Renewable Energy Development Using Stakeholders Approach. *Entrep. Sustain. Issues* **2020**, *7* (3), 2526–2541.
- (5) Ucal, M.; Xydis, G. Multidirectional Relationship between Energy Resources, Climate Changes and Sustainable Development: Technoeconomic Analysis. *Sustain. Cities Soc.* **2020**, *60*, 102210.
- (6) Strielkowski, W.; Civiń, L.; Tarkhanova, E.; Tvaronavičienė, M.; Petrenko, Y. Renewable Energy in the Sustainable Development of Electrical Power Sector: A Review. *Energies (Basel)* **2021**, *14* (24).
- (7) Li, C.; Baek, J.-B. Recent Advances in Noble Metal (Pt, Ru, and Ir)-Based Electrocatalysts for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Omega* **2020**, *5*, 31–40.
- (8) Parsons, R. The Rate of Electrolytic Hydrogen Evolution and the Heat of Adsorption of Hydrogen. *Trans. Faraday Soc.* **1958**, *54* (0), 1053–1063.
- (9) Zhu, K.; Li, C.; Jing, Z.; Liu, X.; He, Y.; Lv, X.; Wang, Y.; Liu, K. Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *FlatChem* **2019**, *18*, 100140.
- (10) Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60* (9), 702.

- (11) Verma, J.; Goel, S. Cost-Effective Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reactions (HER): Challenges and Prospects. **2022**.
- (12) Hinnemann, B.; Moses, P. G.; Bonde, J.; Jørgensen, K. P.; Nielsen, J. H.; Hørch, S.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS₂ Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5308–5309.
- (13) F. Jaramillo, T.; P. Jorgensen, K.; Bonde, J.; H. Nielsen, J.; Hørch, S.; Chorkendorff, I. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts. *Science (1979)* **2007**, *317*, 100–102.
- (14) Lukowski, M. A.; Daniel, A. S.; Meng, F.; Forticaux, A.; Li, L.; Jin, S. Enhanced Hydrogen Evolution Catalysis from Chemically Exfoliated Metallic MoS₂ Nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (28), 10274–10277.
- (15) Chen, Z.; Cummins, D.; Reinecke, B. N.; Clark, E.; Sunkara, M. K.; Jaramillo, T. F. Core-Shell MoO₃-MoS₂ Nanowires for Hydrogen Evolution: A Functional Design for Electrocatalytic Materials. *Nano Lett.* **2011**, *11* (10), 4168–4175.
- (16) Kong, D.; Wang, H.; Cha, J. J.; Pasta, M.; Koski, K. J.; Yao, J.; Cui, Y. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ Films with Vertically Aligned Layers. *Nano Lett.* **2013**, *13* (3), 1341–1347.
- (17) Kibsgaard, J.; Chen, Z.; N. Reinecke, B.; F. Jaramillo, T. Engineering the Surface Structure of MoS₂ to Preferentially Expose Active Edge Sites for Electrocatalysis. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 963–969.
- (18) Li, Y.; Wang, H.; Xie, L.; Liang, Y.; Hong, G.; Dai, H. MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7296–7299.
- (19) Jun Li, D.; Narayan Maiti, U.; Lim, J.; Sung Choi, D.; Jun Lee, W.; Oh, Y.; Yong Lee, G.; Ouk Kim, S. Molybdenum Sulfide/N-Doped CNT Forest Hybrid Catalysts for High-Performance Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 41.

- (20) Liao, L.; Zhu, J.; Bian, X.; Zhu, L.; Scanlon, M. D.; Girault, H. H.; Liu, B. MoS₂ Formed on Mesoporous Graphene as a Highly Active Catalyst for Hydrogen Evolution. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (42), 5326–5333.
- (21) Zhang, X.; Jia, F.; Song, S. Recent Advances in Structural Engineering of Molybdenum Disulfide for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Chem. Eng. J.* **2021**, 405.
- (22) Ye, G.; Gong, Y.; Lin, J.; Li, B.; He, Y.; Pantelides, S. T.; Zhou, W.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M. Defects Engineered Monolayer MoS₂ for Improved Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 1097–1103.
- (23) Kiriya, D.; Lobaccaro, P.; Yin, H.; Nyein, Y.; Taheri, P.; Hettick, M.; Shiraki, H.; Sutter-Fella, C. M.; Zhao, P.; Gao, W.; Maboudian, R.; Ager, J. W.; Javey, A. General Thermal Texturization Process of MoS₂ for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Lett.* **2016**, *16* (7), 4047–4053.
- (24) Li, L.; Qin, Z.; Ries, L.; Hong, S.; Michel, T.; Yang, J.; Salameh, C.; Bechelany, M.; Miele, P.; Kaplan, D.; Chhowalla, M.; Voiry, D. Role of Sulfur Vacancies and Undercoordinated Mo Regions in MoS₂ Nanosheets toward the Evolution of Hydrogen. *ACS Nano*. **2019**, *13* (6), 6824–6834.
- (25) Tao, L.; Duan, X.; Wang, C.; Duan, X.; Wang, S. Plasma-Engineered MoS₂ Thin-Film as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Chem. Commun* **2015**, *51*, 7470.
- (26) Cheng, C. C.; Lu, A. Y.; Tseng, C. C.; Yang, X.; Hedhili, M. N.; Chen, M. C.; Wei, K. H.; Li, L. J. Activating Basal-Plane Catalytic Activity of Two-Dimensional MoS₂ Monolayer with Remote Hydrogen Plasma. *Nano Energy* **2016**, *30*, 846–852.
- (27) Kang, S.; Ja-Jung Koo, ab; Seo, H.; Trung Truong, Q.; Bo Park, J.; Chae Park, S.; Jung, Y.; Cho, S.-P.; Tae Nam, K.; Hwan Kim, Z.; Hee Hong, B. Defect-Engineered MoS₂ with Extended Photoluminescence Lifetime for High-Performance Hydrogen Evolution. *J. Mater. Chem. C*. **2019**, *7*, 10173.

- (28) Yang, J.; Wang, Y.; Lagos, M. J.; Manichev, V.; Fullon, R.; Song, X.; Voiry, D.; Chakraborty, S.; Zhang, W.; Batson, P. E.; Feldman, L.; Gustafsson, T.; Chhowalla, M. Single Atomic Vacancy Catalysis. *ACS Nano*. **2019**, *13*, 9958–9964.
- (29) Zhang, P.; Xiang, H.; Tao, L.; Dong, H.; Zhou, Y.; Hu, T. S.; Chen, X.; Liu, S.; Wang, S.; Garaj, S. Chemically Activated MoS₂ for Efficient Hydrogen Production. *Nano Energy*. **2019**, *57*, 535–541.
- (30) Wang, X.; Zhang, Y.; Si, H.; Zhang, Q.; Wu, J.; Gao, L.; Wei, X.; Sun, Y.; Liao, Q.; Zhang, Z.; Ammarah, K.; Gu, L.; Kang, Z.; Zhang, Y. Single-Atom Vacancy Defect to Trigger High-Efficiency Hydrogen Evolution of MoS₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4308.
- (31) Tsai, C.; Li, H.; Park, S.; Park, J.; Han, H. S.; Nørskov, J. K.; Zheng, X.; Abild-Pedersen, F. Electrochemical Generation of Sulfur Vacancies in the Basal Plane of MoS₂ for Hydrogen Evolution. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 15113.
- (32) Deng, Y.; Liu, Z.; Wang, A.; Sun, D.; Chen, Y.; Yang, L.; Pang, J.; Li, H.; Li, H.; Liu, H.; Zhou, W. Oxygen-Incorporated MoX (X: S, Se or P) Nanosheets via Universal and Controlled Electrochemical Anodic Activation for Enhanced Hydrogen Evolution Activity. *Nano Energy*. **2019**, *62*, 338–347.
- (33) Merki, D.; Vrubel, H.; Rovelli, L.; Hu, X. Fe, Co, and Ni Ions Promote the Catalytic Activity of Amorphous Molybdenum Sulfide Films for Hydrogen Evolution. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2515.
- (34) Deng, J.; Li, H.; Xiao, J.; Tu, Y.; Deng, D.; Yang, H.; Tian, H.; Li, J.; Ren, P.; Bao, X. Triggering the Electrocatalytic Hydrogen Evolution Activity of the Inert Two-Dimensional MoS₂ Surface via Single-Atom Metal Doping. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1594.
- (35) Geng, X.; Sun, W.; Wu, W.; Chen, B.; Al-Hilo, A.; Benamara, M.; Zhu, H.; Watanabe, F.; Cui, J.; Chen, T. P. Pure and Stable Metallic Phase Molybdenum Disulfide Nanosheets for Hydrogen Evolution Reaction. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 1–7.

- (36) Lau, T. H. M.; Wu, S.; Kato, R.; Wu, T.-S.; Jiř, I.; Kulhavý, K.; Mo, J.; Zheng, J.; Foord, J. S.; Soo, Y.-L.; Suenaga, K.; Darby, M. T.; Tsang, S. C. E. Engineering Monolayer 1T-MoS₂ into a Bifunctional Electrocatalyst via Sonochemical Doping of Isolated Transition Metal Atoms. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7527–7534.
- (37) Vrubel, H.; Hu, X. Growth and Activation of an Amorphous Molybdenum Sulfide Hydrogen Evolving Catalyst. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2002–2011.
- (38) Mabayoje, O.; Liu, Y.; Wang, M.; Shoola, A.; Ebrahim, A. M.; Frenkel, A. I.; Mullins, C. B. Electrodeposition of MoS_x Hydrogen Evolution Catalysts from Sulfur-Rich Precursors. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2019**, *11*, 32879–32886.
- (39) Lassalle-Kaiser, B.; Merki, D.; Vrubel, H.; Gul, S.; Yachandra, V. K.; Hu, X.; Yano, J. Evidence from in Situ X-Ray Absorption Spectroscopy for the Involvement of Terminal Disulfide in the Reduction of Protons by an Amorphous Molybdenum Sulfide Electrocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 314–321.
- (40) Tran, P. D.; Tran, T. V.; Orio, M.; Torelli, S.; Truong, Q. D.; Nayuki, K.; Sasaki, Y.; Chiam, S. Y.; Yi, R.; Honma, I.; Barber, J.; Artero, V. Coordination Polymer Structure and Revisited Hydrogen Evolution Catalytic Mechanism for Amorphous Molybdenum Sulfide. *Nat. Mater.* **2016**, *15* (6), 640–646.
- (41) Deng, Y.; Ting, L. R. L.; Neo, P. H. L.; Zhang, Y. J.; Peterson, A. A.; Yeo, B. S. Operando Raman Spectroscopy of Amorphous Molybdenum Sulfide (MoS_x) during the Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction: Identification of Sulfur Atoms as Catalytically Active Sites for H⁺ Reduction. *ACS Catal.* **2016**, *6* (11), 7790–7798.
- (42) Ting, L. R. L.; Deng, Y.; Ma, L.; Zhang, Y. J.; Peterson, A. A.; Yeo, B. S. Catalytic Activities of Sulfur Atoms in Amorphous Molybdenum Sulfide for the Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Catal.* **2016**, *6* (2), 861–867.

- (43) Benck, J. D.; Chen, Z.; Kuritzky, L. Y.; Forman, A. J.; Jaramillo, T. F. Amorphous Molybdenum Sulfide Catalysts for Electrochemical Hydrogen Production: Insights into the Origin of Their Catalytic Activity. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1916–1923.
- (44) Vrubel, H.; Merki, D.; Hu, X. Hydrogen Evolution Catalyzed by MoS₃ and MoS₂ Particles. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6136.
- (45) Casalongue, H. G. S.; Benck, J. D.; Tsai, C.; Karlsson, R. K. B.; Kaya, S.; Ng, M. L.; Pettersson, L. G. M.; Abild-Pedersen, F.; Nørskov, J. K.; Ogasawara, H.; Jaramillo, T. F.; Nilsson, A. Operando Characterization of an Amorphous Molybdenum Sulfide Nanoparticle Catalyst during the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Phys. Chem.* **2014**, *118* (50), 29252–29259.
- (46) Chang, Y.-H.; Lin, C.-T.; Chen, T.-Y.; Hsu, C.-L.; Lee, Y.-H.; Zhang, W.; Wei, K.-H.; Li, L.-J.; Chang, Y.-H.; Lin, C.-T.; Chen, T.-Y.; Lee, Y.-H.; Zhang, W.; Li, L.-J.; Hsu, C.-L.; Wei, K.-H. Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Production by MoS_x Grown on Graphene-Protected 3D Ni Foams. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 756–760.
- (47) Zhou, Y.; Jin Fan, H. Progress and Challenge of Amorphous Catalysts for Electrochemical Water Splitting. *ACS Materials Lett.* **2021**, *3*, 136–147.
- (48) Shang, Y.; Xu, X.; Gao, B.; Ren, Z. Thiomolybdate [Mo₃S₁₃]²⁻ Nanoclusters Anchored on Reduced Graphene Oxide-Carbon Nanotube Aerogels for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (10), 8908–8917.
- (49) Kibsgaard, J.; Jaramillo, T. F.; Besenbacher, F. Building an Appropriate Active-Site Motif into a Hydrogen-Evolution Catalyst with Thiomolybdate [Mo₃S₁₃]²⁻ Clusters. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (3), 248–253.
- (50) Jaramillo, T. F.; Bonde, J.; Zhang, J.; Ooi, B.-L.; Andersson, K.; Ulstrup, J.; Chorkendorff, I. Hydrogen Evolution on Supported Incomplete Cubane-Type [Mo₃S₄]⁴⁺ Electrocatalysts. *J. Phys. Chem. C.* **2008**, *112*, 17492–17498.

- (51) Ji, Z.; Trickett, C.; Pei, X.; Yaghi, O. M. Linking Molybdenum–Sulfur Clusters for Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13618–13622.
- (52) Du, K.; Zheng, L.; Wang, T.; Zhuo, J.; Zhu, Z.; Shao, Y.; Li, M. Electrodeposited Mo_3S_{13} Films from $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ for Electrocatalysis of Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9* (22), 18675–18681.
- (53) Yang, J.; Luo, F.; Kao, T. S.; Li, X.; Ho, G. W.; Teng, J.; Luo, X.; Hong, M. Design and Fabrication of Broadband Ultralow Reflectivity Black Si Surfaces by Laser Micro/Nanoprocessing. *J. Photonics Energy*, **2012**, *2* (1).
- (54) Dave, M.; Rajagopal, A.; Damm-Ruttensperger, M.; Schwarz, B.; Daccache, L.; Fantauzzi, D.; Jacob, T.; Streb, C. Understanding Homogeneous Hydrogen Evolution Reactivity and Deactivation Pathways of Molecular Molybdenum Sulfide Catalysts. *Sustain. Energy Fuels*. **2018**, *2* (5), 1020–1026.
- (55) Kan, M.; Jia, J.; Zhao, Y. High Performance Nanoporous Silicon Photoelectrodes Co-Catalyzed with an Earth Abundant $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ Nanocluster via Drop Coating. *RSC Adv.* **2016**, *6* (19), 15610–15614.
- (56) Recatalá, D.; Llusar, R.; Gushchin, A. L.; Kozlova, E. A.; Laricheva, Y. A.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Gómez, R.; Lana-Villarreal, T. Photogeneration of Hydrogen from Water by Hybrid Molybdenum Sulfide Clusters Immobilized on Titania. *ChemSusChem*. **2015**, *8* (1), 148–157.
- (57) Won Seo, S.; Park, S.; Jeong, H.-Y.; Hyeon Kim, S.; Sim, U.; Woo Lee, C.; Tae Nam, K.; Sun Hong, K. Enhanced Performance of NaTaO_3 Using Molecular Co-Catalyst $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$ for Water Splitting into H_2 and O_2 . *Chem. Commun.* **2012**, *48* (84), 10452–10454.
- (58) Hou, Y.; Abrams, B. L.; Vesborg, P. C. K.; Björketun, M. E.; Herbst, K.; Setti, A. M.; Damsgaard, C. D.; Pedersen, T.; Hansen, O.; Rossmesl, J.; Dahl, S.; Nørskov, J. K.; Chorkendorff, I. Bioinspired Molecular Co-Catalysts Bonded

- to a Silicon Photocathode for Solar Hydrogen Evolution. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (6), 434–438.
- (59) Seo, B.; Gwan, Il; Jung, Y.; Se, Il; Lee, J.; Du, Il; Baek, S.; Sa, Y. J.; Woo, H.; Son, J. S.; Park, K.; Kwak, S. K.; Joo, S. H. Monomeric MoS_4^{2-} -Derived Polymeric Chains with Active Molecular Units for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 652–662.
- (60) Sorribes, I. I.; Liu, L.; Corma, A. Nanolayered Co–Mo–S Catalysts for the Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2698–2708.
- (61) Rodenes, M.; Gonell, F.; Martín, S.; Corma, A.; Sorribes, I. Molecularly Engineering Defective Basal Planes in Molybdenum Sulfide for the Direct Synthesis of Benzimidazoles by Reductive Coupling of Dinitroarenes with Aldehydes. *JACS Au* **2022**, *2* (3), 612–612.
- (62) Xi, F.; Bogdanoff, P.; Harbauer, K.; Plate, P.; Hö, C.; Rg Rappich, J.; Wang, B.; Han, X.; Van De Krol, R.; Fiechter, S. Structural Transformation Identification of Sputtered Amorphous MoS_x as an Efficient Hydrogen-Evolving Catalyst during Electrochemical Activation. *ACS Catal.* **2019**, *9* (3), 2368–2380.
- (63) Lee, C.-H.; Lee, S.; Kang, G.-S.; Lee, Y.-K.; Park, G.; Lee, D. C.; Joh, H.-I. Insight into the Superior Activity of Bridging Sulfur-Rich Amorphous Molybdenum Sulfide for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *Applied Catalysis B: Environm.* **2019**, 258.
- (64) Ye, Z.; Yang, J.; Li, B.; Shi, L.; Ji, H.; Song, L.; Xu, H. Amorphous Molybdenum Sulfide/Carbon Nanotubes Hybrid Nanospheres Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis for Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Small*, **2017**, *13* (21).
- (65) Ding, Y.; Wang, Y.; Ni, J.; Shi, L.; Shi, S.; Tang, W. First Principles Study of Structural, Vibrational and Electronic Properties of Graphene-like MX_2 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{Nb}, \text{W}, \text{Ta}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) Monolayers. *Phys. B*, **2011**, *406* (11), 2254–2260.

- (66) Wang, D.; Li, H.; Du, N.; Hou, W. Amorphous Molybdenum Sulfide Monolayer Nanosheets for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *J. Chem. Eng.* **2020**, *398*, 125685.
- (67) Merki, D.; ephane Fierro, S.; Vrabel, H.; Hu, X. Amorphous Molybdenum Sulfide Films as Catalysts for Electrochemical Hydrogen Production in Water. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1262.
- (68) Nørskov, J. K.; Bligaard, T.; Logadottir, A.; Kitchin, J. R.; Chen, J. G.; Pandelov, S.; Stimming, U. Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (3), J23.

CAPÍTULO VI

Sección experimental

6.1. Consideraciones generales

Los reactivos y disolventes utilizados se obtuvieron de fuentes comerciales y se utilizaron sin purificación adicional. Los materiales catalíticos y compuestos orgánicos sintetizados se describen junto con los procedimientos experimentales empleados para su obtención.

6.2. Técnicas instrumentales

Cromatografía de gases (GC-FID):

Esta técnica se ha utilizado principalmente para calcular las conversiones y rendimientos de las reacciones, así como para los estudios cinéticos de las mismas, utilizando patrón interno. Las medidas se realizaron en dos cromatógrafos diferentes: a) equipo Bruker 430-GC equipado con una columna capilar S3 (25 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) cuya fase estacionaria contiene un 5% de fenilmetilsilicona y b) equipo Agilent 7980A equipado con una columna capilar HP-5 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m).

Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS):

Esta técnica se ha utilizado para identificar los productos que se forman en las reacciones estudiadas en base a la fragmentación de sus iones moleculares. Estos análisis se han hecho utilizando un cromatógrafo de gases Agilent 6890N equipado con una columna HP-5MS (30 m x 0.32 mm x 0.25 μ m) acoplado a un detector selectivo de masas Agilent MS-5973.

Difracción de rayos X (DRX):

Los análisis de difracción de rayos X se llevaron a cabo con un difractómetro PANalytical Cubix'Pro equipado con un detector X'Celerator y rendijas automáticas de divergencia y recepción utilizando radiación Cu K α (0,154056 nm).

Resonancia magnética nuclear (RMN):

Se ha utilizado para caracterizar los compuestos orgánicos sintetizados. Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F se han adquirido con un espectrómetro Bruker Avance de 300 o 400 MHz empleando como disolvente CD_3OD (metanol deuterado), cuyas señales características se observan a δ 3.31 para el RMN de ^1H y δ 49.00 para el RMN de ^{13}C . Los valores de desplazamiento químico (δ) se dan en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en hercios (Hz). Las abreviaciones utilizadas en los informes de los experimentos de RMN son: s, singlete; d, doblete; t, triplete; q, cuadruplete; m, multiplete.

Análisis elemental (AE):

Esta técnica se ha utilizado para calcular el porcentaje de C, H, N y S de los diferentes materiales catalíticos utilizando un analizador Fisons CHNS.

Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES):

Esta técnica se ha utilizado para determinar el contenido metálico de los catalizadores sólidos, después de disgregarlos en disoluciones acuosas con mezcla de ácidos $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HCl}$ (relación de volumen 1/1/3) o H_2SO_4 y H_2O_2 , utilizando un espectrómetro de emisión de fuente de plasma de inducción Varian 715-ES.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS):

Esta técnica se ha utilizado para estudiar la naturaleza química de la superficie de los catalizadores obtenidos, incluyendo los estados de oxidación de los metales y los tipos de ligandos azufre presentes en la superficie de los materiales. Los espectros de fotoelectrones de rayos X se adquirieron en la Universidad de Zaragoza utilizando un espectrómetro Kratos AXIS Ultra DLD equipado con una fuente de rayos X monocromática

Al K α (1486.6 eV) y utilizando una energía de paso de 20 eV. El pico C 1s a 284.6 eV se utilizó para proporcionar una calibración de energía precisa. El tratamiento de los espectros se realizó utilizando el software CASA en colaboración con el Prof. Santiago Martín.

Espectrometría Raman:

Los espectros se obtuvieron a partir de muestras sólidas utilizando una longitud de onda de excitación de 514 nm en un espectrómetro Raman Renishaw equipado con un microscopio Olympus y un detector CCD. La potencia del láser en la muestra fue de ~ 1.25 mW y se tomaron un total de 15 adquisiciones para cada espectro.

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM):

Se ha utilizado para caracterizar la morfología de los catalizadores heterogéneos. En la preparación de muestras, los sólidos se dispersaron en CH₂Cl₂ con ultrasonidos y se transfirieron a rejillas de cobre revestidas de carbono. Las micrografías TEM se registraron utilizando un microscopio JEOL JEM 2100F que funcionaba a 200 kV tanto en modo de transmisión (TEM) como de transmisión de barrido (STEM). Las imágenes STEM se obtuvieron utilizando un detector de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF), que permite la obtención de imágenes de contraste Z. La distribución elemental de los catalizadores se determinó utilizando un sistema de análisis de rayos X de energía dispersiva (EDXA) (Oxford Instruments) conectado a un microscopio electrónico JEOL JEM 2100F.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR):

Los espectros de IR se registraron con un espectrómetro FTIR Thermo iS50 equipado con un detector DTGS y se adquirieron con una resolución de 4 cm⁻¹ (32 escaneos).

Cálculos computacionales:

Los estudios teóricos se realizaron en colaboración con la Dr. Mercedes Boronat del Instituto de Tecnología Química. Todos los cálculos se basan en la teoría funcional de la densidad (DFT) y se realizaron con el software Gaussian09¹ utilizando el funcional híbrido B3LYP,^{2,3} el conjunto de base estándar 6-311g(d,p)^{4,5} para átomos de S, Se, O y H y el conjunto de base de potencial de núcleo efectivo LANL2DZ para átomos de Mo.^{6,7} En todos los casos, las posiciones de todos los átomos en el sistema se optimizaron completamente sin ninguna restricción. Todos los puntos estacionarios se caracterizaron por medio de cálculos de frecuencia armónica, que también proporcionaron correcciones térmicas para calcular las energías libres de Gibbs en condiciones de estado estándar. Las cargas atómicas se calcularon utilizando el enfoque de orden de enlace natural (NBO).⁸

6.3. Síntesis de materiales

6.3.1. Síntesis de precursores

Para obtener los nanomateriales presentados en esta Tesis Doctoral, fue necesario realizar una preparación previa de los precursores correspondientes. Estos compuestos se obtuvieron siguiendo los procedimientos establecidos en la bibliografía, o con ligeras modificaciones. A continuación, se muestra una descripción detallada de los métodos de síntesis empleados para cada material.

6.3.1.1. *Fases poliméricas*

$\{\text{Mo}_3\text{SSe}_6\text{Br}_4\}_n$ y $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4\}_n$

En una ampolla de cuarzo se añadió molibdeno metálico (582.3 mg), azufre (64.9 mg), selenio (958.6 mg) y bromo (207 μL) para obtener el polímero $\{\text{Mo}_3\text{SSe}_6\text{Br}_4\}_n$. Mientras que para sintetizar el polímero $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4\}_n$, simplemente se añadió molibdeno metálico (582.3 mg), selenio (1118.4 mg) y bromo (207 μL). Tras adicionar cada reactivo, las ampollas se sellaron al vacío y se calentaron a 350 °C (rampa de temperatura 5 °C/min). Tras 96 h, las ampollas se dejaron enfriar a temperatura ambiente para abrirlas. El sólido se lavó con DCM. Después, la disolución se filtró y se lavó con más DCM. Finalmente, se obtuvo un sólido marrón, el cual se secó en condiciones ambiente.

$\{\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_n$

En una ampolla de cuarzo se añadió wolframio metálico (1250 mg), azufre (508 mg) y bromo (240 μL). Tras adicionar cada reactivo, las ampollas se sellaron al vacío y se calentaron a 300 °C (rampa de temperatura 5 °C/min). Tras 120 h, las ampollas se dejaron enfriar a temperatura ambiente para abrirlas. La disolución se filtró y el sólido se lavó con DCM. Finalmente, se obtuvo un sólido marrón, el cual se secó en condiciones ambiente.

6.3.1.2. Precursores clústeres moleculares de molibdeno-azufre

[Mo₃S₁₃](NH₄)₂·2H₂O⁹ (o Mo₃S₁₃)

En un autoclave de 200 mL se introduce (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (5.0 g), azufre (4.0 g), NH₃OH (3M, 80 mL: 64.9 mL H₂O + 15.1 mL NH₃OH) y (NH₄)₂S (20.0 mL). Tras 10 min agitando, se retira el imán, se cierra el autoclave y se coloca en la estufa a 200 °C. Tras 72 h, se deja enfriar el autoclave a temperatura ambiente y se filtra. El sólido recuperado se lavó con agua, etanol, disulfuro de carbono y éter dietílico. Finalmente, se obtuvo un sólido cristalino marrón-rojizo que se dejó secar en condiciones ambiente.

[Mo₃S₇Cl₆](Bu₄N)₂¹⁰ (o Mo₃S₇)

Una suspensión de [Mo₃S₁₃](NH₄)₂·2H₂O (2.5 g) en 300 mL de HCl (37%) se calentó a reflujo, conectado a una trampa con una disolución saturada de NaOH para neutralizar el gas saliente. Tras agitar toda la noche, se deja enfriar la reacción a temperatura ambiente y se filtra para eliminar el azufre generado durante la reacción. El filtrado se guarda en la nevera unas horas para favorecer la precipitación del complejo al añadir un exceso de (Bu₄N)Cl (hasta que se observe la precipitación del complejo). El sólido obtenido se lava con agua, etanol y éter dietílico. Finalmente, se obtiene un sólido naranja que se dejó secar en condiciones ambiente.

Mo₃S₄(PPh₃)₃Cl₄(MeOH)₂¹¹ (o Mo₃S₄)

En un matraz *Schlenk* de 100 mL se añade bajo nitrógeno [Mo₃S₇Cl₆](Bu₄N)₂ (2.0 g) y metanol (50 mL) como disolvente. Tras agitar, se añade trifenilfosfina (2.9 g) observándose un cambio de color de naranja a verde. La mezcla se deja agitando 20 min a temperatura ambiente. Después, se filtró y el sólido recuperado se lavó con una mezcla fría de *n*-hexano:tolueno (1:1) y con *n*-hexano caliente. Finalmente, se obtuvo un sólido verde que se dejó secar en condiciones ambiente.

6.3.1.3. Precursor clúster molecular de wolframio-azufre

$\text{W}_3\text{S}_4(\text{PPh}_3)_3\text{Br}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (o $[\text{W}_3\text{S}_4]$)

En un matraz *Schlenk* se añade bajo nitrógeno el polímero $\{\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_n$ (2.250 g), PPh_3 (3.3 g) y acetonitrilo (150 mL) como disolvente. La mezcla se dejó agitando a reflujo (110 °C) y tras 24 horas se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después, se concentró en el rotavapor, se añadió Et_2O (500 mL) y se filtró. El sólido recuperado se lavó con una mezcla fría de *n*-hexano:tolueno (1:1) y después con *n*-hexano caliente. Finalmente, se obtuvo un sólido que se dejó secar en condiciones ambiente.

6.3.1.4. Precursores clústeres moleculares de molibdeno-azufre-selenio

$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Cl}_6](\text{Bu}_4\text{N})_2^{12}$ (o $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3$)

Una suspensión de $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6](\text{Bu}_4\text{N})_2$ (0.25 g) y SePPh_3 (0.34 g) en ACN (30 mL) se calentó en un matraz durante 1 h. Después se adicionó lentamente tolueno (30 mL) al filtrado y se dejó a -5 °C durante 12 h. Luego los cristales se filtraron y lavaron con tolueno. El sólido obtenido se dejó secar en condiciones ambiente.

$[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_6](\text{PPh}_4)_2$ y $[\text{Mo}_3\text{SSe}_6\text{Br}_6](\text{PPh}_4)_2$ (o Mo_3Se_7 y Mo_3SSe_6)

Se prepararon a partir de los polímeros $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4\}_n^{13,14}$ y $\{\text{Mo}_3\text{SSe}_6\text{Br}_4\}_n^{15}$ respectivamente, siguiendo un procedimiento ligeramente modificado con respecto a los descritos en la literatura. Brevemente, en una ampolla de cuarzo se añadió el polímero correspondiente (1.0 g) y PPh_4Br (2.0 g). Se selló al vacío y se calentó a 310 °C (rampa de temperatura 5 °C/min) durante 3 h. Después se enfrió a temperatura ambiente para abrirla. El sólido obtenido se lavó con abundante etanol, se extrajo con acetonitrilo y se filtró. Finalmente, la solución de color rojo se evaporó a vacío para obtener el complejo deseado.

$\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ y $\text{Mo}_3\text{SSe}_3(\text{PPh}_3)\text{Br}_4(\text{MeOH})_2$ (o Mo_3Se_4 y Mo_3SSe_3)

En un matraz *Schlenk* de 50 mL se añade bajo nitrógeno $[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_6](\text{PPh}_4)_2$ y $[\text{Mo}_3\text{SSe}_7\text{Br}_6](\text{PPh}_4)_2$ (1.0 g), respectivamente, y metanol (25 mL) como disolvente. Tras agitar, se añade trifenilfosfina (1.8 g). La mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente. Después, se filtra y el sólido recuperado se lava con una mezcla fría de *n*-hexano:tolueno (1:1) y después con *n*-hexano caliente. Finalmente, se obtuvo un sólido rojo oscuro y pardo, respectivamente, que se dejó secar en condiciones ambiente.

$[\text{Mo}_3\text{SSe}_3\text{S}_4\text{Br}_6](\text{Bu}_4\text{N})_2$ (o $\text{Mo}_3\text{SSe}_3\text{S}_3$)

Este complejo molecular se preparó mediante una síntesis de dos pasos. En el primero, el complejo molecular “ Mo_3SSe_3 ” experimenta sulfurización y coordinación por ligandos disfosfato $(\text{EtO})_2\text{PS}^{2-}$ (dtp).¹⁶ Para eso, una solución recién preparada de P_4S_{10} (5.881 g) en etanol (28 mL) se añadió a una suspensión de “ Mo_3SSe_3 ” (1 g) en etanol (150 mL) bajo nitrógeno, y la mezcla se agitó durante 24 h. Transcurrido este tiempo, la mezcla se filtró al vacío y el sólido recuperado se lavó con acetonitrilo, etanol y éter dietílico. Finalmente, el sólido naranja, compuesto principalmente por el complejo $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{S}_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{Br}$ (Figura 6.1), se dejó secar en condiciones ambiente. En un segundo paso, el complejo molecular obtenido se calentó a reflujo durante la noche en una mezcla de acetonitrilo (270 mL) y HBr acuoso (48 %, 55 mL). Se observó la formación de un sólido blanco copioso, que se separó de la solución naranja por filtración. A continuación, el filtrado se llevó a sequedad a vacío y se redisolvió con la mínima cantidad de HBr acuoso caliente (48%). Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadió $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$ hasta la precipitación completa de un sólido marrón anaranjado.

Finalmente, el sólido se recuperó por filtración a vacío se lavó con agua, etanol y éter dietílico. En el espectro de masas de la Figura 6.1 a) se observa que el pico mayoritario coincide con la relación m/z del catión molecular $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{S}_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]^+$. En el caso del complejo $[\text{Mo}_3\text{SSe}_3\text{S}_4\text{Br}_6](\text{Bu}_4\text{N})_2$, el pico mayoritario se corresponde con la pérdida de un ligando bromuro debido a las condiciones de medida y, por lo tanto, la relación m/z observada se asocia al anión $[\text{Mo}_3\text{SSe}_3\text{S}_4\text{Br}_5]^-$ (Figura 6.1 b)).

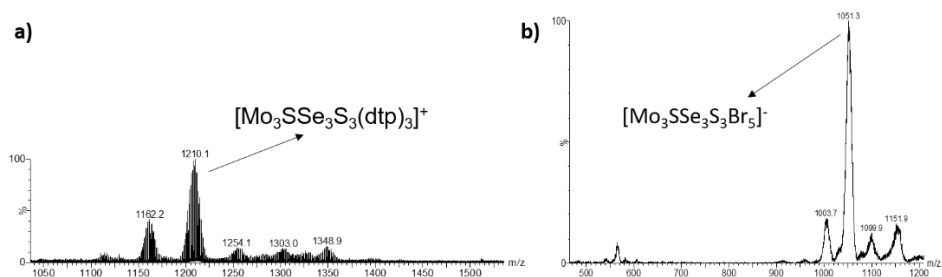


Figura 6.1. Espectrometría de masas por ionización electrospray (ESI-MS) de los complejos moleculares (a) $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{S}_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{Br}$ y (b) $[\text{Mo}_3\text{SSe}_3\text{S}_3\text{Br}_6](\text{n-Bu}_4\text{N})_2$.

6.3.2. Síntesis de catalizadores

6.3.2.1. *Síntesis del catalizador $\{Mo_3S_4\}_n$*

En un vaso de precipitados, se añadió $Mo_3S_4(PPh_3)_3Cl_4(MeOH)_2$ (900 mg) en agua destilada (120 mL). Después, se adicionó lentamente hidracina monohidratada (64-65%, 6mL) observándose un cambio de coloración de la suspensión de verde a negro. La mezcla se agitó durante 45 min a temperatura ambiente. Finalmente, la mezcla se filtró a vacío, y el sólido recuperado se lavó con abundante agua, etanol y éter dietílico. El polvo negro obtenido se dejó secar en condiciones ambiente y se almacenó bajo atmósfera inerte.

6.3.2.2. *Síntesis del catalizador sulfurizado, $S-\{Mo_3S_4\}_n$*

Se preparó mediante un proceso de sulfurización hidrotermal a partir del complejo molecular Mo_3S_4 en un reactor Parr de 130 mL con agitación. Concretamente, al autoclave de acero inoxidable se añadió $Mo_3S_4(PPh_3)_3Cl_4(MeOH)_2$ (600 mg), azufre (83.2 mg), agua destilada (57 mL) e hidracina monohidratada (64-65 %, 5.5 mL). Después, el autoclave se cerró herméticamente y se purgó dos veces con nitrógeno. La mezcla se calentó y se agitó hasta alcanzar 180 °C y, a continuación, se mantuvo en condiciones estáticas. Después de 22 h, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y el gas generado se liberó cuidadosamente. La mezcla de reacción se filtró y el sólido recuperado se lavó con agua destilada, etanol y éter dietílico. Finalmente, el sólido negro obtenido se secó en condiciones ambiente y se almacenó bajo atmósfera inerte.

6.3.2.3. *Síntesis de la serie de nanomateriales $\{(MoW)_xS_y\}_n$*

Los catalizadores $\{(MoW)_xS_y\}_n$ -Z (Z= relación molar W/Mo; 0.03, 0.06, 0.14, 0.33 y 1) se prepararon a temperatura ambiente en medio acuoso. Para ello, se pesaron los precursores clústeres Mo_3S_4 (440,9, 427,3, 397,8, 340,9 y 227,3 mg, respectivamente) y W_3S_4 (18, 36, 75, 150,2 y 300 mg, respectivamente) y se

molieron en un mortero. La mezcla se vertió en condiciones de agitación a un vaso de precipitados que contenía una disolución acuosa (126 mL) de hidrazina, que se había preparado previamente diluyendo hidrazina monohidratada (64-65 %, 21 mL) con agua destilada (105 mL). Tras 3 h de agitación a temperatura ambiente, el sólido negro resultante se recuperó por filtración y se lavó con abundante agua, etanol y éter dietílico. Finalmente se dejó secar a temperatura ambiente antes de almacenarlo en atmósfera de nitrógeno.

Para los nanomateriales monometálicos, $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ y $\{\text{W}_3\text{S}_4\}_n$, se prepararon en las mismas condiciones, pero adicionando únicamente uno de los precursores clúster moleculares.

6.3.2.4. Síntesis de la serie de nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{S}_{4-7}\}_n$

La serie de nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{S}_{4-7}\}_n$, con varias composiciones molares (0, 25, 50, 75, 100%), se prepararon adicionando combinaciones de diferentes cantidades de los complejos moleculares $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_4(\text{MeOH})_2$ (215.8, 161.9, 107.9, 54.0, 0.0 mg, respectivamente) y $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6](n\text{-Bu}_4\text{N})_2$ (0.0, 47.3, 94.6, 141.8, 189.1 mg, respectivamente), que se molieron juntos previamente, y se añadieron junto a polvo de carbón (VULCAN XC72R, 150 mg (30% en peso de Mo)) en un matraz de 100 mL que contenía una barra agitadora y agua destilada (50 mL). Mientras la dispersión se agitaba a temperatura ambiente, se añadió lentamente hidrazina monohidratada (64-65%, 10 mL). Después de 3 h, la mezcla se filtró a vacío y el sólido recuperado se lavó con agua, etanol y éter dietílico. Finalmente, el polvo negro obtenido se dejó secar en condiciones ambiente y se almacenó en atmósfera de nitrógeno.

Cabe señalar que todos los nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{Q}_{4-7}\}_n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) se prepararon en ausencia de soporte de carbono para los experimentos de caracterización.

➤ Optimización de la relación MoS_x :carbono

La relación MoS_x :carbono se optimizó previamente, ya que el $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ puro mostraba una actividad baja en la HER en medio ácido. El sobrepotencial requerido disminuyó al introducir el carbono en polvo (VULCAN XC72R) en la síntesis del nanomaterial. La introducción de este soporte conductor mejoró la conductividad de la película, permitiendo el paso de electrones y, por tanto, aumentando la actividad del catalizador. Además, la formación del nanomaterial sobre una superficie porosa conductora mejora la interacción soporte-catalizador y la dispersión de la fase activa, lo que produce una mayor densidad de sitios activos expuestos.¹⁷ Siguiendo el procedimiento general para la síntesis de nanomateriales, descrito anteriormente, se prepararon los nanomateriales con diferentes contenidos de molibdeno. La actividad HER aumentó al incrementar el contenido de molibdeno hasta el 30% en peso, donde un aumento adicional en la carga de metal no afectaba al sobrepotencial requerido, lo que sugiere que no se mejoraba el número de sitios activos expuestos.

6.3.2.5. Síntesis de la serie de nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{Q}_{4-7}\}_n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

Para llevar a cabo la preparación de la serie de nanomateriales $\{\text{Mo}_3\text{Q}_{4-7}\}_n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), se adicionaron los correspondientes complejos moleculares (0.1563 mmol; 189.1 mg $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6](n\text{-Bu}_4\text{N})_2$, 210.9 mg $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Cl}_6](n\text{-Bu}_4\text{N})_2$, 305.1 mg $[\text{Mo}_3\text{SSe}_6\text{Br}_6](\text{PPh}_4)_2$, 252.7 mg $[\text{Mo}_3\text{SSe}_3\text{S}_3\text{Br}_6](n\text{-Bu}_4\text{N})_2$, 312.4 mg $[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_6](\text{PPh}_4)_2$, 215.8 mg $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_4(\text{MeOH})_2$, 265.6 mg “ Mo_3SSe_3 ”) junto a carbono en polvo (VULCAN XC72R, 150 mg (30% en peso de Mo)) en un matraz con agua destilada (50 mL). Después se adicionó hidracina monohidratada (64-65%, 10 mL) lentamente. Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado anterior, se obtuvieron los correspondientes nanomateriales los cuales fueron almacenados en atmósfera de nitrógeno.

6.4. Caracterización FTIR

Para el análisis de IR *in situ*, se conectó una celda IR de cuarzo casera que permite tratamientos *in situ* en atmósferas controladas y temperaturas de 25 a 170 °C a un sistema de vacío con instalación de dosificación de gas. Se prepararon gránulos autosoportados (aprox. 10 mg·cm⁻²) a partir de los polvos de muestra y se trataron a 80 °C en condiciones de vacío dinámico (10⁻⁴ mbar) durante 1,5 h. Después de la activación, el sedimento se trató en flujo de N₂ (10 mL·min⁻¹) a 80 °C, 120 °C y 150 °C durante 1 h en cada una de las temperaturas. Para el experimento con flujo de D₂, el tratamiento del sedimento fue el mismo. En el caso del experimento con H₂, después de la activación, la muestra solo se trató en flujo de H₂ (10 mL·min⁻¹) a 150 °C durante 1 h.

Para el experimento de IR secuencial, se aumentó la temperatura hasta 150 °C bajo un flujo de N₂ (10 mL·min⁻¹), seguido inmediatamente por la evacuación (10⁻⁴ mbar) a esta temperatura. Luego, se dosificó alcohol bencílico (**2'a**) a 1.8 mbar, se mantuvo a esta temperatura durante 2 h y se enfrió a temperatura ambiente durante 5 min. A continuación, se aumentó la temperatura hasta 170 °C, y se enfrió nuevamente a temperatura ambiente. Los espectros IR se registraron en cada paso.

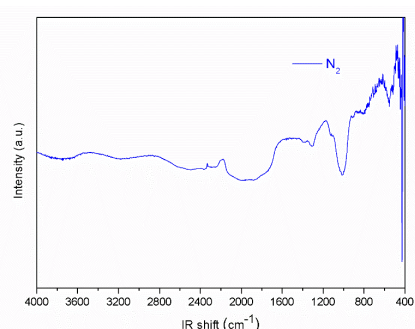


Figura 6.2. Espectro IR de rango completo de {Mo₃S₄}_n bajo un flujo de N₂ a 150 °C.

6.5. Caracterización electroquímica

Las propiedades electrocatalíticas se estudiaron mediante una configuración de tres electrodos, utilizando un electrodo de disco giratorio de carbón vítreo (5 mm de diámetro) (RDE, Autolab), una varilla de carbón vítreo y electrodos de Ag/AgCl como electrodos de trabajo, contraelectrodo y referencia, respectivamente, conectado a un potenciostato AutoLab AUTM204.S. El electrodo de Ag/AgCl se calibró utilizando un RE de hidrógeno reversible (HydroFlex®, de Gaskatel, Alemania). Los potenciales se corrigieron para la caída de iR midiendo la resistencia del electrolito a través de una impedancia de CA de alta frecuencia.

Se preparó una tinta conductora sonicando el electrocatalizador (12 mg) en 1.9 mL de tetrahidrofurano durante 30 minutos. Se agregaron 100 μL de solución de Nafion (5% en peso) y la suspensión se sonicó durante 5 minutos adicionales. Se cargaron 10 μL de la tinta sobre el RDE previamente pulido y se dejó secar, este proceso se repitió hasta alcanzar la carga de catalizador deseada. La película se secó durante 30 min y luego se hidrató con una gota del electrolito durante 5 min antes de los experimentos. Todas las mediciones se realizaron utilizando como electrolito una disolución de H_2SO_4 0,5 M saturada en N_2 a una velocidad de escaneo de 10 mV s^{-1} y una velocidad de rotación de 1600 rpm. Las pruebas de estabilidad se realizaron en la misma configuración realizando ciclos entre -0.1 y -0.25 V frente a RHE a una velocidad de exploración de 50 mV s^{-1} .

El cálculo del TOF se realizó siguiendo la metodología descrita por Jaramillo y colaboradores mediante el cálculo de la capacitancia de los materiales en la región no faradaica.¹⁸

Las propiedades electroquímicas de los nanomateriales se evaluaron en una solución de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ 0.1 M en acetonitrilo en atmósfera de N_2 y en condiciones estáticas. La configuración de tres electrodos consistió en un electrodo de carbono vítreo (5 mm de diámetro), otro de Pt y Ag/Ag⁺ (CHI, electrodo relleno con la misma solución electrolítica con 0.01 M de AgNO_3) como electrodos de trabajo, contraelectrodo y referencia, respectivamente. Sobre el electrodo de trabajo se depositaron 10 μL de la tinta, previamente preparada con 10 mg de $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ o $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$, sin soporte de carbón, en 2 mL de THF, y sonicados durante 30 min. Los potenciales se compararon con ondas de oxidación/reducción del ferroceno.

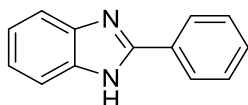
6.6. Procedimiento general para la síntesis de benzimidazoles 2-sustituidos por acoplamiento hidrogenativo de o-dinitroarenos con aldehídos con el catalizador $\{Mo_3S_4\}_n$

6.6.1. Síntesis de productos obtenidos

Se cargó un vial de vidrio de 8 mL que contenía una barra de agitación con el correspondiente o-dinitroareno (0.25 mmol), el aldehído (1.5 equiv), el catalizador $\{Mo_3S_4\}_n$ (10 mg), *n*-dodecano (50 μ L) como estándar interno y tolueno (2 mL) como solvente. A continuación, el vial de reacción se tapó con un septum equipado con una jeringa y se colocó en un soporte de aluminio, que luego se introdujo en un autoclave de 300 mL. Una vez sellado, el autoclave se purgó con 30 bar H_2 (3 veces), luego se presurizó a 20 bar H_2 y se colocó en un bloque de aluminio precalentado y ubicado sobre una placa calefactora, la cual fue previamente ajustada a 120 °C y 750 rpm de velocidad de agitación. Después de 16 h, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y se despresurizó cuidadosamente. La mezcla de reacción se diluyó con etanol y se tomó una alícuota para análisis por GC. Finalmente, el producto se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice (mezclas de *n*-hexano/acetato de etilo) para dar el producto deseado.

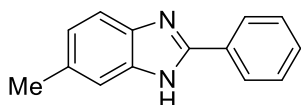
En la síntesis a escala preparativa de benzimidazoles se utilizó un matraz de fondo redondo de 50 mL, en lugar de utilizar un vial de vidrio de 8 mL. Éste se cargó con una barra de agitación, con o-dinitrobenceno (5 mmol), el aldehído (1.5 equiv), el catalizador $\{Mo_3S_4\}_n$ (200 mg), y tolueno (30 mL) como disolvente. El procedimiento experimental fue el mismo que el descrito anteriormente a excepción de que la reacción catalítica se llevó a cabo a 140 °C.

6.6.2. Datos de caracterización de los productos aislados



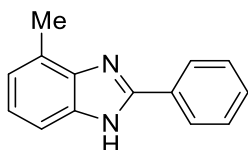
2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (3aa):

Rendimiento: 92%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.07 (dd, J = 7.6, 1.7 Hz, 2H), 7.59 (dd, J = 6.0, 3.2 Hz, 2H), 7.54 – 7.45 (m, 3H), 7.24 (dd, J = 6.0, 3.2 Hz, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 153.35, 140.19, 131.32, 130.98, 130.10, 127.79, 123.91, 115.86. MS (EI): m/z (rel. int.) 194.



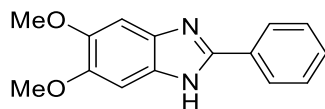
4-metil-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (3ba):

Rendimiento: 98%. ^1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 8.02 (t, J = 9.9 Hz, 2H), 7.53 – 7.41 (m, 4H), 7.36 (s, 1H), 7.05 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 2.42 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 152.92, 139.86, 138.51, 133.97, 131.20, 130.08, 129.31, 127.64, 125.48, 115.72, 115.20, 21.74. MS (EI): m/z (rel. int.) 208.



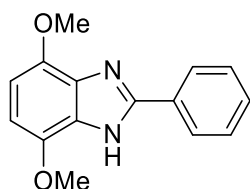
4-metil-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (3ca):

Rendimiento: 87%. ^1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 8.15 – 8.08 (m, 2H), 7.56 – 7.47 (m, 3H), 7.43 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.18 – 7.10 (m, 1H), 7.07 – 6.94 (m, 1H), 2.61 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 153.10, 133.77, 131.25, 131.14, 130.66, 130.06, 129.37, 128.03, 124.54, 123.97, 113.65, 17.16. MS (EI): m/z (rel. int.) 208.



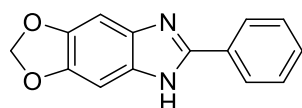
5,6-dimetoxi-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (3da):

Rendimiento: 79%. 1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 8.03 – 7.91 (m, 2H), 7.45 (ddd, J = 8.4, 7.9, 6.4 Hz, 3H), 7.10 (s, 2H), 3.86 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 151.80, 148.82, 133.90, 131.16, 130.71, 130.06, 127.19, 98.72, 56.81. MS (EI): m/z (rel. int.) 254.



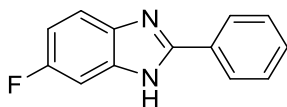
4,7-dimetoxi-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (3ea):

Rendimiento: 73%. 1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 8.11 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 7.46 (qd, J = 7.9, 1.2 Hz, 3H), 6.63 – 6.58 (m, 2H), 3.92 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 152.28, 144.57, 131.17, 130.96, 130.61, 129.93, 128.07, 103.83, 56.22. MS (EI): m/z (rel. int.) 254.



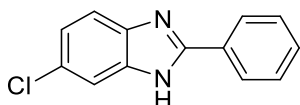
6-fenil-5H-[1,3]dioxol[4',5':4,5]benzo[1,2-d]imidazol (3fa):

Rendimiento: 85%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 7.98 (dd, J = 8.2, 1.4 Hz, 2H), 7.53 – 7.39 (m, 3H), 7.00 (s, 2H), 5.95 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 151.91, 146.72, 134.74, 131.17, 130.70, 130.08, 127.12, 102.46, 95.64. MS (EI): m/z (rel. int.) 238.



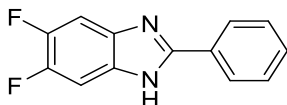
6-fluoro-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (3ga):

Rendimiento: 89%. ^1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 8.02 (dd, $J = 10.6, 4.4$ Hz, 2H), 7.57 – 7.43 (m, 4H), 7.26 (dd, $J = 9.0, 2.1$ Hz, 1H), 7.06 – 6.92 (m, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ [162.25, 159.89 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 237.5$ Hz)], 154.61, [140.46, 140.33 (d, $^3J_{\text{C-F}} = 12.9$ Hz)], 136.73, 133.91, 131.49, 130.64, 130.13, 129.39, 127.73, [116.68, 116.58 (d, $^3J_{\text{C-F}} = 10.1$ Hz)], [112.13, 111.88 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 25.8$ Hz)], [101.84, 101.58 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 26.1$ Hz)]. MS (EI): m/z (rel. int.) 212.



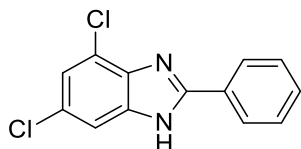
6-cloro-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (3ha):

Rendimiento: 88%. ^1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 8.02 (dd, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 2H), 7.57 – 7.45 (m, 5H), 7.19 (dd, $J = 8.6, 1.9$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 154.60, 141.05, 138.75, 131.63, 130.51, 130.15, 129.38, 127.83, 124.28, 116.74, 115.71. MS (EI): m/z (rel. int.) 228.



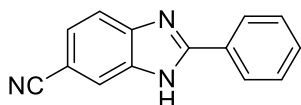
5,6-difluoro-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (3ia):

Rendimiento: 59%. ^1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 8.06 – 8.01 (m, 2H), 7.59 – 7.54 (m, 3H), 7.48 (dd, $J = 17.5, 8.7$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 154.82, [151.06, 150.89, 148.64, 148.48 (dd, $^{1,3}J_{\text{C-F}} = 243.6, 16.9$ Hz)], 134.34, 134.01, 132.34, 130.69, 130.40, 129.44, 127.95, [103.57, 103.49, 103.42, 103.34 (dd, $^{2,3}J_{\text{C-F}} = 15.2, 7.9$ Hz)]. MS (EI): m/z (rel. int.) 230.



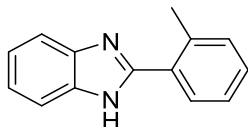
4,6-dicloro-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (3ja):

Rendimiento: 53%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.15 – 8.04 (m, 2H), 7.55 – 7.45 (m, 4H), 7.23 (d, J = 1.7 Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 155.57, 133.98, 131.91, 130.68, 130.22, 130.12, 129.41, 129.34, 128.27, 123.64, 113.66. MS (EI): m/z (rel. int.) 262.



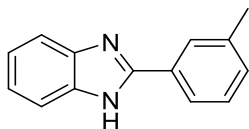
2-fenil-1H-benzo[d]imidazol-6-carbonitrilo (3ka):

Rendimiento: 50%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.18 – 8.02 (m, 2H), 7.95 (s, 1H), 7.70 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.62 – 7.46 (m, 4H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 156.55, 132.24, 130.30, 130.07, 128.17, 127.30, 120.65, 106.58. MS (EI): m/z (rel. int.) 219.



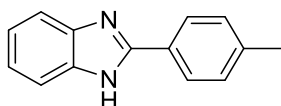
2-(o-tolil)-1H-benzo[d]imidazol (3ab):

Rendimiento: 79%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 7.65 – 7.56 (m, 3H), 7.49 – 7.15 (m, 6H), 2.50 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 154.02, 139.81, 138.51, 132.07, 131.55, 130.95, 130.93, 127.04, 123.71, 115.86, 20.51. MS (EI): m/z (rel. int.) 207.



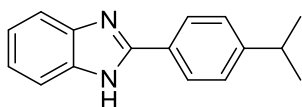
2-(m-tolil)-1H-benzo[d]imidazol (3ac):

Rendimiento: 89%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 7.88 (dd, $J = 13.0, 4.1$ Hz, 2H), 7.59 (dd, $J = 6.0, 3.2$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.33 – 7.19 (m, 3H), 2.42 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 153.52, 140.09, 132.04, 130.90, 130.03, 128.34, 124.95, 123.85, 115.83, 21.45. MS (EI): m/z (rel. int.) 208.



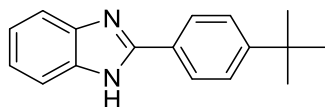
2-(p-tolil)-1H-benzo[d]imidazol (3ad):

Rendimiento: 95%. ^1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 7.97 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.59 (dd, $J = 6.0, 3.2$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.24 (dd, $J = 6.1, 3.1$ Hz, 2H), 2.41 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 153.55, 141.92, 130.77, 128.17, 127.76, 123.80, 115.73, 115.60, 21.42. MS (EI): m/z (rel. int.) 208.



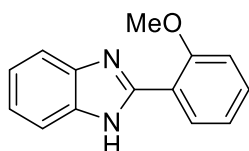
2-(4-isopropilfenil)-1H-benzo[d]imidazol (3ae):

Rendimiento: 77%. ^1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 8.02 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.60 (dd, $J = 6.0, 3.2$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.25 (dd, $J = 6.1, 3.1$ Hz, 2H), 3.00 (dt, $J = 13.8, 6.9$ Hz, 1H), 1.31 (s, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.30 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 153.53, 152.86, 130.94, 128.53, 128.22, 127.93, 127.47, 123.85, 35.36, 24.21. MS (EI): m/z (rel. int.) 236.



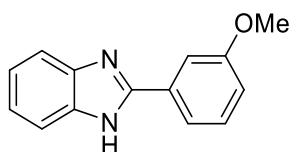
2-(4-(tert-butil)fenil)-1H-benzo[d]imidazol (3af):

Rendimiento: 95%. 1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 8.05 – 7.98 (m, 2H), 7.63 – 7.54 (m, 4H), 7.25 (dd, J = 6.1, 3.1 Hz, 2H), 1.36 (s, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 154.96, 153.43, 140.10, 128.06, 127.60, 127.09, 123.83, 115.74, 35.71, 31.57. MS (EI): m/z (rel. int.) 250.



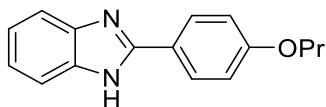
2-(2-metoxifenil)-1H-benzo[d]imidazol (3ag):

Rendimiento: 82%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.24 (dd, J = 7.8, 1.7 Hz, 1H), 7.63 (dd, J = 6.1, 3.2 Hz, 2H), 7.45 (ddd, J = 8.6, 7.4, 1.7 Hz, 1H), 7.23 (dd, J = 6.1, 3.2 Hz, 2H), 7.17 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.10 (td, J = 7.8, 1.0 Hz, 1H), 4.03 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 158.71, 151.07, 139.47, 132.77, 130.95, 123.62, 122.16, 118.97, 115.93, 112.84, 56.23. MS (EI): m/z (rel. int.) 119.



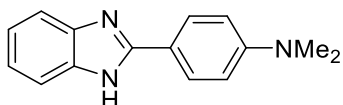
2-(3-metoxifenil)-1H-benzo[d]imidazol (3ah):

Rendimiento: 86%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 7.70 – 7.55 (m, 4H), 7.41 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.24 (dd, J = 6.1, 3.2 Hz, 2H), 7.03 (ddd, J = 8.3, 2.5, 0.8 Hz, 1H), 3.87 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 161.70, 153.26, 140.13, 132.19, 131.20, 123.94, 120.00, 117.33, 115.86, 112.92, 55.87. MS (EI): m/z (rel. int.) 224.



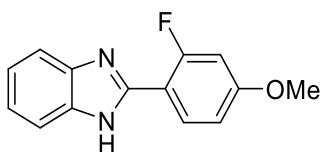
2-(4-propoxifenil)-1H-benzo[d]imidazol (3ai):

Rendimiento: 91%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.12 – 7.85 (m, 2H), 7.56 (dd, J = 6.0, 3.2 Hz, 2H), 7.22 (dd, J = 6.0, 3.1 Hz, 2H), 7.13 – 6.96 (m, 2H), 4.00 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 1.94 – 1.68 (m, 2H), 1.06 (t, J = 7.4 Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 162.45, 153.59, 140.06, 129.36, 123.60, 123.25, 116.00, 115.52, 70.76, 23.60, 10.79. MS (EI): m/z (rel. int.) 252.



4-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)-*N,N*-dimetilanilina (3aj):

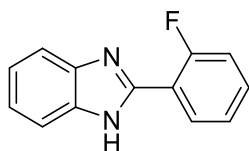
Rendimiento: 90%. ^1H NMR (401 MHz, $\text{CD}_3\text{OD_SPE}$) δ 7.92 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.52 (dd, J = 6.0, 3.2 Hz, 2H), 7.19 (dd, J = 6.0, 3.1 Hz, 2H), 6.84 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 3.02 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 154.49, 153.35, 140.18, 123.24, 118.08, 115.17, 113.11, 112.94, 40.33. MS (EI): m/z (rel. int.) 237.



2-(2-fluoro-4-metoxifenil)-1H-benzo[d]imidazol (3ak):

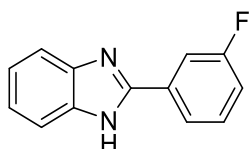
Rendimiento: 95%. ^1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 8.06 (t, J = 8.8 Hz, 1H), 7.60 (dd, J = 6.0, 3.2 Hz, 2H), 7.23 (dd, J = 6.1, 3.2 Hz, 2H), 6.88 (ddd, J = 15.8, 11.0, 2.4 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ [164.30, 164.19 (d, $^3J_{\text{C-F}}$ = 11.6 Hz)] [163.71, 161.23 (d, $^1J_{\text{C-F}}$ = 249.6 Hz)], [148.75, 148.73 (d, $^3J_{\text{C-F}}$ = 2.2 Hz)], 139.92, [131.93, 131.88 (d, $^3J_{\text{C-F}}$ = 4.8 Hz)],

123.79, 115.85, [112.29, 112.27 (d, $^4J_{C-F} = 2.5$ Hz)], [111.20, 111.08 (d, $^2J_{C-F} = 12.2$ Hz)], [103.08, 102.82 (d, $^2J_{C-F} = 26.1$ Hz)], 56.40. MS (EI): m/z (rel. int.) 242.



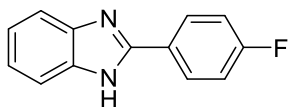
2-(2-fluorofenil)-1H-benzo[d]imidazol (3al):

Rendimiento: 76%. 1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 8.15 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.63 (dd, $J = 6.0, 3.1$ Hz, 2H), 7.54 – 7.44 (m, 1H), 7.37 – 7.22 (m, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ [162.76, 160.28 (d, $^1J_{C-F} = 250.1$ Hz)], [148.33, 148.32 (d, $^3J_{C-F} = 1.1$ Hz)], 139.76, [133.26, 133.17 (d, $^3J_{C-F} = 8.8$ Hz)], [131.23, 131.21 (d, $^4J = 2.3$ Hz)], [126.10, 126.07 (d, $^3J_{C-F} = 3.4$ Hz)], 124.13, [118.93, 118.82 (d, $^2J_{C-F} = 11.6$ Hz)], [117.54, 117.32 (d, $^2J_{C-F} = 22.1$ Hz)], 116.10. MS (EI): m/z (rel. int.) 212.



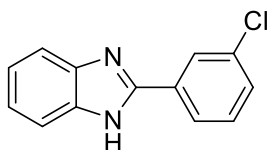
2-(3-fluorofenil)-1H-benzo[d]imidazol (3am):

Rendimiento: 91%. 1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 7.88 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.81 (dd, $J = 10.0, 1.5$ Hz, 1H), 7.64 – 7.56 (m, 2H), 7.55 – 7.46 (m, 1H), 7.29 – 7.16 (m, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ [164.16, 162.91 (d, $^1J_{C-F} = 245.2$ Hz)], [151.96, 151.92 (d, $^4J_{C-F} = 2.9$ Hz)], 140.13, [133.29, 133.18 (d, $^3J_{C-F} = 8.3$ Hz)], [132.14, 132.03 (d, $^3J_{C-F} = 8.4$ Hz)], 124.21, [123.60, 123.56 (d, $^4J_{C-F} = 3.0$ Hz)], [118.11, 117.82 (d, $^2J_{C-F} = 21.5$ Hz)], 116.03, [114.65, 114.33 (d, $^2J_{C-F} = 23.9$ Hz)]. MS (EI): m/z (rel. int.) 212.



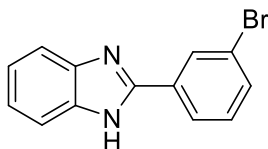
2-(4-fluorofenil)-1H-benzo[d]imidazol (3an):

Rendimiento: 92%. ^1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 8.14 – 8.08 (m, 2H), 7.59 (s, 2H), 7.32 – 7.22 (m, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ [166.65, 164.18 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 249.3$ Hz)], 152.46, [130.11, 130.02 (d, $^3J_{\text{C-F}} = 8.7$ Hz)], [127.54, 127.51 (d, $^4J_{\text{C-F}} = 3.4$ Hz)], 124.00, [117.22, 116.99 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 22.3$ Hz)]. MS (EI): m/z (rel. int.) 212.



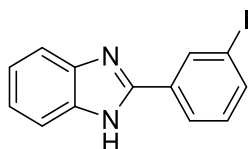
2-(3-clorofenil)-1H-benzo[d]imidazol (3ao):

Rendimiento: 96%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.10 (s, 1H), 8.03 – 7.95 (m, 1H), 7.64 – 7.56 (m, 2H), 7.54 – 7.45 (m, 2H), 7.26 (dd, $J = 6.1, 3.1$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 151.72, 140.11, 136.18, 132.87, 131.72, 131.16, 127.71, 126.03, 124.26, 116.05. MS (EI): m/z (rel. int.) 228.



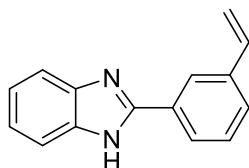
2-(3-bromofenil)-1H-benzo[d]imidazol (3ap):

Rendimiento: 75%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.28 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.09 – 8.00 (m, 1H), 7.69 – 7.56 (m, 3H), 7.45 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.27 (dd, $J = 6.1, 3.2$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 151.63, 140.20, 134.14, 133.15, 131.95, 130.67, 126.44, 124.25, 124.08, 116.07. MS (EI): m/z (rel. int.) 272.



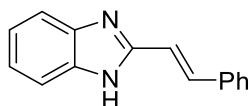
2-(3-yodofenil)-1H-benzo[d]imidazol (3aq):

Rendimiento: 76%. 1H NMR (401 MHz, CD_3OD_SPE) δ 8.48 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H), 8.08 (ddd, $J = 7.9, 1.5, 1.1$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.60 (dd, $J = 6.0, 3.2$ Hz, 2H), 7.33 – 7.25 (m, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 151.52, 140.25, 136.67, 133.07, 131.91, 126.94, 124.22, 123.23, 115.94, 95.33. MS (EI): m/z (rel. int.) 320.



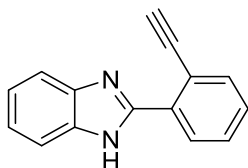
2-(3-vinilfenil)-1H-benzo[d]imidazol (3ar):

Rendimiento: 80%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.20 (s, 1H), 8.04 – 7.91 (m, 1H), 7.66 – 7.43 (m, 4H), 7.26 (dd, $J = 6.1, 3.2$ Hz, 2H), 6.83 (dd, $J = 17.6, 10.9$ Hz, 1H), 5.94 (d, $J = 17.6$ Hz, 1H), 5.35 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 153.20, 139.97, 137.48, 131.30, 130.40, 129.14, 127.05, 125.43, 123.98, 115.88, 115.43. MS (EI): m/z (rel. int.) 220.



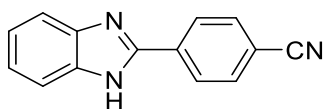
(E)-2-estiril-1H-benzo[d]imidazol (3as):

Rendimiento: 94%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 7.68 – 7.58 (m, 3H), 7.55 (dd, $J = 6.0, 3.1$ Hz, 2H), 7.45 – 7.32 (m, 3H), 7.24 (dd, $J = 6.1, 3.2$ Hz, 2H), 7.15 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 152.53, 139.86, 137.15, 136.99, 130.25, 130.00, 128.18, 124.03, 117.23, 115.63. MS (EI): m/z (rel. int.) 219.



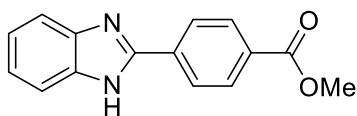
2-(2-etinilfenil)-1H-benzo[d]imidazol (3at):

Rendimiento: 99%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.51 – 8.33 (m, 1H), 7.72 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.61 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.40 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.30 (t, J = 3.4 Hz, 1H), 7.11 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 6.99 (dd, J = 8.0, 7.2 Hz, 1H), 6.64 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 2.43 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 147.13, 143.43, 131.73, 130.21, 130.04, 128.38, 127.16, 125.15, 124.93, 123.43, 122.09, 121.39, 119.80, 111.61, 109.95. MS (EI): m/z (rel. int.) 218.



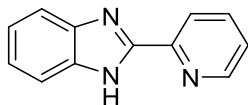
4-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)benzonitrilo (3au):

Rendimiento: 89%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.23 – 8.05 (m, 2H), 7.79 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.59 (dd, J = 6.0, 3.2 Hz, 2H), 7.34 – 7.20 (m, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 151.02, 135.03, 133.90, 133.20, 128.21, 124.58, 119.25, 116.28, 114.32. MS (EI): m/z (rel. int.) 219.



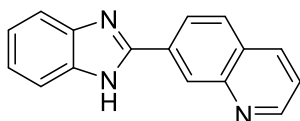
4-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)benzoato de metilo (3av):

Rendimiento: 97%. ^1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 8.14 – 8.01 (m, 4H), 7.58 (dd, J = 5.9, 3.2 Hz, 2H), 7.24 (dd, J = 6.1, 3.1 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 167.82, 151.78, 135.01, 132.30, 131.09, 130.55, 127.63, 124.32, 116.15, 52.84. MS (EI): m/z (rel. int.) 252.



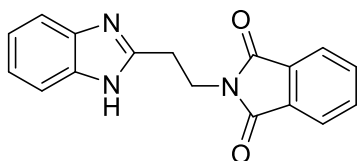
2-(piridin-2-il)-1H-benzo[d]imidazol (3aw):

Rendimiento: 77%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.76 – 8.63 (m, 1H), 8.27 (dd, J = 7.0, 0.9 Hz, 1H), 7.93 (td, J = 7.8, 1.7 Hz, 1H), 7.65 (dd, J = 6.0, 3.2 Hz, 2H), 7.44 (ddd, J = 7.6, 4.9, 1.1 Hz, 1H), 7.28 (dd, J = 6.1, 3.2 Hz, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 152.44, 150.86, 149.43, 138.49, 125.90, 124.36, 122.51. MS (EI): m/z (rel. int.) 195.



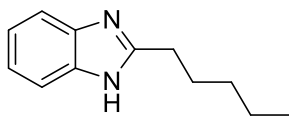
7-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)quinolina (3ax):

Rendimiento: 99%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.75 (dd, J = 4.2, 1.5 Hz, 1H), 8.39 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 8.36 – 8.18 (m, 2H), 8.02 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.54 (dd, J = 6.0, 3.1 Hz, 2H), 7.43 (dd, J = 8.3, 4.3 Hz, 1H), 7.21 (dd, J = 6.0, 3.1 Hz, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 152.19, 152.01, 148.98, 140.23, 138.69, 129.98, 129.58, 129.17, 128.77, 127.39, 124.18, 123.29, 116.03. MS (EI): m/z (rel. int.) 246.



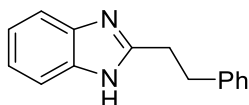
2-(2-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)etil)isoindolina-1,3-diona (3ay):

Rendimiento: 67%. 1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 7.80 – 7.71 (m, 4H), 7.44 (dd, J = 6.0, 3.2 Hz, 2H), 7.16 (dd, J = 6.1, 3.2 Hz, 2H), 4.10 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 3.23 (t, J = 6.9 Hz, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 167.95, 151.82, 138.20, 133.92, 131.93, 122.73, 121.95, 114.09, 36.17, 27.61. MS (EI): m/z (rel. int.) 291.



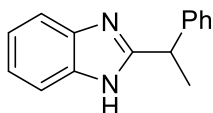
2-pentil-1H-benzo[d]imidazol (3az):

Rendimiento: 92%. ^1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 7.51 – 7.42 (m, 2H), 7.19 – 7.13 (m, 2H), 2.86 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 1.82 (p, J = 7.3 Hz, 2H), 1.35 (dd, J = 7.2, 3.6 Hz, 4H), 0.90 (t, J = 6.7 Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 156.95, 139.50, 123.09, 115.25, 32.50, 29.73, 29.02, 23.36, 14.28. MS (EI): m/z (rel. int.) 188.



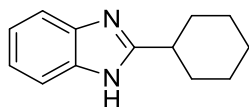
2-fenetil-1H-benzo[d]imidazol (3aa'):

Rendimiento: 86%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 7.48 (dd, J = 6.0, 3.2 Hz, 2H), 7.26 – 7.11 (m, 7H), 3.22 – 3.04 (m, 4H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 155.98, 141.87, 139.41, 129.52, 129.34, 127.33, 123.22, 115.32, 35.41, 31.90. MS (EI): m/z (rel. int.) 221.



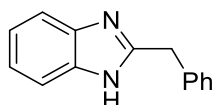
2-(1-feniletil)-1H-benzo[d]imidazol (3ab'):

Rendimiento: 65%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 7.61 (dd, J = 6.1, 3.2 Hz, 1H), 7.50 (dd, J = 6.0, 3.2 Hz, 2H), 7.30 (d, J = 4.4 Hz, 4H), 7.18 (dd, J = 6.0, 3.2 Hz, 2H), 4.42 (q, J = 7.3 Hz, 1H), 1.78 (d, J = 7.3 Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 159.16, 144.39, 129.78, 128.35, 127.99, 123.78, 123.32, 115.50, 41.25, 20.53. MS (EI): m/z (rel. int.) 221.



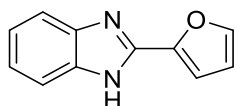
2-ciclohexil-1H-benzo[d]imidazol (3ac’):

Rendimiento: 92%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 7.48 (dd, $J = 6.0, 3.2$ Hz, 2H), 7.16 (dd, $J = 6.0, 3.2$ Hz, 2H), 2.89 (tt, $J = 11.9, 3.5$ Hz, 1H), 2.12 – 2.02 (m, 2H), 1.87 (dd, $J = 9.8, 2.9$ Hz, 2H), 1.70 – 1.58 (m, 2H), 1.54 – 1.30 (m, 4H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 160.77, 139.27, 123.08, 115.32, 39.82, 32.82, 27.18, 26.96. MS (EI): m/z (rel. int.) 200.



2-bencil-1H-benzo[d]imidazol (3ad’):

Rendimiento: 88%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 7.49 (dd, $J = 6.0, 3.2$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J = 4.4$ Hz, 5H), 7.18 (dd, $J = 6.0, 3.2$ Hz, 2H), 4.21 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 155.18, 139.56, 138.21, 129.78, 129.74, 127.97, 123.37, 115.48, 36.06. MS (EI): m/z (rel. int.) 208.



2-(furan-2-il)-1H-benzo[d]imidazol (3ae’):

Rendimiento: 84%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 7.79 – 7.70 (m, 1H), 7.57 (dd, $J = 6.1, 3.1$ Hz, 2H), 7.25 (dd, $J = 6.0, 3.2$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.66 (dd, $J = 3.5, 1.8$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 146.48, 145.80, 145.40, 124.08, 115.99, 115.85, 113.22, 111.87. MS (EI): m/z (rel. int.) 184.

6.7. Procedimiento general para la síntesis de benzimidazoles 2-sustituídos por acoplamiento de *o*-dinitroarenos con alcoholes en condiciones hidrogenativas con el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$

6.7.1. Síntesis de productos obtenidos

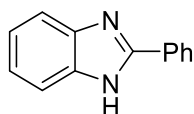
Las reacciones se llevaron a cabo en un autoclave de acero inoxidable de 12 mL equipado con un revestimiento de teflón, un controlador de presión y una cánula provista de un sistema de válvula. Tras añadir al autoclave una barra agitadora y la correspondiente cantidad del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ (30 mg), se selló herméticamente. Después se conectó a una bomba de presión y se mantuvo en condiciones dinámicas de vacío a 180 °C durante 2 h para realizar el tratamiento de activación del catalizador.

A continuación, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y, sin abrir el autoclave, se cargó a través de la cánula con una solución de tolueno (3 mL) que contenía el correspondiente *o*-dinitroareno (0.25 mmol), el alcohol (0.5 mmol) y *n*-hexadecano (30 μL). El autoclave se purgó tres veces con N_2 , se presurizó a 10 bar (7 bar N_2 + 3 bar H_2), y se colocó en un bloque de aluminio precalentado situado sobre una placa calefactora, previamente ajustada a 170 °C y 700 rpm de velocidad de agitación. Después de 16 h, se enfrió a temperatura ambiente y se despresurizó cuidadosamente. La mezcla de reacción se diluyó con etanol y se tomó una alícuota para el análisis por GC. Finalmente, la mezcla de reacción diluida se filtró para separar el catalizador y se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice (mezclas de *n*-hexano/acetato de etilo) para determinar los rendimientos aislados.

Para los experimentos de reciclaje, el catalizador se recuperó por centrifugación y decantación, se lavó con etanol y éter dietílico. Se secó

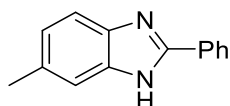
en condiciones ambiente y fue utilizado para la siguiente reacción.

6.7.2. Datos de caracterización de los productos aislados



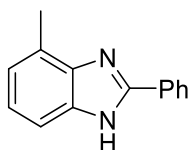
2-Fenil-1H-benzo[d]imidazol (3'aa):

Rendimiento: 92%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.09 (dd, J = 8.0, 1.7 Hz, 2H), 7.61 (dd, J = 6.1, 3.2 Hz, 2H), 7.57 – 7.45 (m, 3H), 7.25 (dd, J = 6.1, 3.2 Hz, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 153.35, 140.19, 131.36, 130.99, 130.14, 127.80, 123.93, 115.87. MS (EI): m/z (rel. int.) 194.



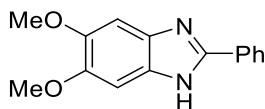
4-Metil-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (3'ba):

Rendimiento: 84%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.04 (dd, J = 8.1, 1.6 Hz, 2H), 7.54 – 7.41 (m, 4H), 7.37 (s, 1H), 7.10 – 7.02 (m, 1H), 2.44 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 153.03, 140.01, 138.72, 133.90, 131.14, 130.08, 127.65, 125.41, 115.82, 115.21, 21.73. MS (EI): m/z (rel. int.) 208.



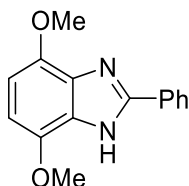
4-Metil-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (3'ca):

Rendimiento: 94%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.14 – 8.06 (m, 2H), 7.55 – 7.37 (m, 4H), 7.16 – 6.95 (m, 2H), 2.59 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 153.13, 140.33, 139.29, 131.25, 131.12, 129.98, 127.99, 126.01, 124.44, 123.87, 113.64, 17.15. MS (EI): m/z (rel. int.) 208.



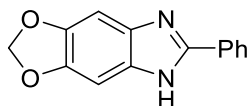
5,6-Dimetoxi-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (3'da):

Rendimiento: 79%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.02 – 7.92 (m, 2H), 7.51 – 7.37 (m, 3H), 7.09 (s, 2H), 3.86 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 151.86, 148.81, 133.99, 131.22, 130.67, 130.04, 127.19, 98.82, 56.84. MS (EI): m/z (rel. int.) 254.



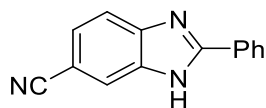
4,7-Dimetoxi-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (3'ea):

Rendimiento: 75%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.10 (dd, J = 8.0, 1.6 Hz, 2H), 7.52 – 7.38 (m, 3H), 6.59 (s, 2H), 3.91 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 152.29, 144.58, 131.18, 130.92, 129.90, 128.07, 103.90, 56.26. MS (EI): m/z (rel. int.) 254.



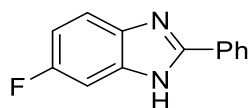
6-Fenil-5H-[1,3]dioxol[4',5':4,5]benzo[1,2-d]imidazol (3'fa):

Rendimiento: 66%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.02 – 7.92 (m, 2H), 7.54 – 7.41 (m, 3H), 6.99 (s, 2H), 5.94 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 151.93, 146.71, 134.73, 131.20, 130.68, 130.07, 127.12, 102.45, 95.66. MS (EI): m/z (rel. int.) 238.



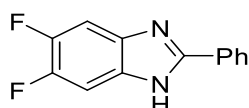
2-Fenil-1H-benzo[d]imidazol-6-carbonitrilo (3'ga):

Rendimiento: 66%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.11 – 8.05 (m, 2H), 7.94 (s, 1H), 7.68 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.57 – 7.52 (m, 4H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 156.53, 132.21, 130.28, 130.06, 128.16, 127.28, 120.66, 106.55. MS (EI): m/z (rel. int.) 219.



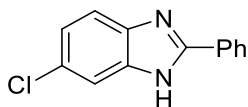
6-Fluoro-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (3'ha):

Rendimiento: 96%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.02 (dd, J = 7.8, 1.8 Hz, 2H), 7.56 – 7.42 (m, 4H), 7.26 (dd, J = 9.1, 2.4 Hz, 1H), 7.00 (ddd, J = 9.7, 8.9, 2.5 Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ [162.64, 159.49 (d, J_{C-F} =237.5)], 154.65, [140.54, 140.34 (d, J_{C-F} =12.9)], 136.81, 131.45, 131.16, 130.70, 130.12, 128.02, 127.72, [116.67, 116.53 (d, J_{C-F} =10.1)], [112.13, 111.79 (d, J_{C-F} =26.1)], [101.81, 101.61 (d, J_{C-F} =20)]. ^{19}F NMR (282 MHz, MeOD) δ -121.63. MS (EI): m/z (rel. int.) 212.



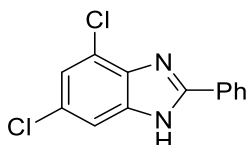
5,6-Difluoro-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (3'ia):

Rendimiento: 94%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.06 – 7.91 (m, 2H), 7.53 – 7.44 (m, 3H), 7.42 – 7.34 (m, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 155.25, [151.06, 150.84, 147.86, 147.63 (dd, J_{C-F} =243.6, 16.9)], 135.55, 131.57, 130.48, 130.15, 129.81, 127.68, [103.51, 103.46, 103.31, 103.26 (dd, J_{C-F} =15.1, 7.3)]. ^{19}F NMR (282 MHz, MeOD) δ -145.05, -145.05. MS (EI): m/z (rel. int.) 230.



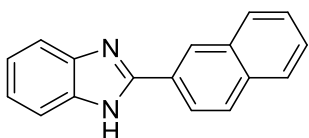
6-Cloro-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (3'ja):

Rendimiento: 74%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.03 (dd, J = 7.5, 2.2 Hz, 2H), 7.61 – 7.42 (m, 5H), 7.20 (dd, J = 8.6, 2.0 Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 154.67, 131.62, 130.59, 130.15, 130.06, 129.39, 128.25, 127.85, 124.27, 116.61, 115.80. MS (EI): m/z (rel. int.) 228.



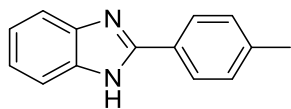
4,6-Dicloro-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol (3'ka):

Rendimiento: 73%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.10 – 8.02 (m, 2H), 7.55 – 7.47 (m, 3H), 7.44 (d, J = 1.1 Hz, 1H), 7.21 (d, J = 1.8 Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 155.53, 133.80, 131.87, 130.37, 130.21, 130.09, 129.40, 129.31, 128.25, 123.61, 113.54. MS (EI): m/z (rel. int.) 262.



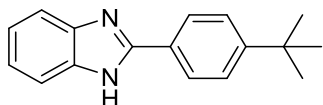
2-(Naftalen-2-il)-1H-benzo[d]imidazol (3'ab):

Rendimiento: 87%. ^1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 8.55 (s, 1H), 8.17 (dd, J = 8.6, 1.7 Hz, 1H), 8.02 – 7.93 (m, 2H), 7.90 (dd, J = 5.9, 3.5 Hz, 1H), 7.63 (dd, J = 6.0, 3.2 Hz, 2H), 7.54 (dd, J = 6.2, 3.2 Hz, 2H), 7.27 (dd, J = 6.1, 3.1 Hz, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 153.31, 140.16, 135.57, 134.66, 129.94, 129.63, 128.88, 128.43, 128.07, 128.00, 127.58, 124.74, 124.10, 115.88. MS (EI): m/z (rel. int.) 244.



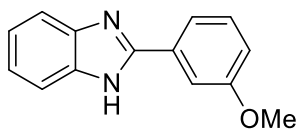
2-(p-Tolil)-1H-benzo[d]imidazol (3'ac):

Rendimiento: 91%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.01 – 7.93 (m, 2H), 7.58 (dd, J = 6.1, 3.2 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 8.0 Hz, WH), 7.24 (dd, J = 6.1, 3.2 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 153.56, 141.90, 140.16, 130.75, 128.20, 127.78, 123.79, 115.74, 21.40. MS (EI): m/z (rel. int.) 208.



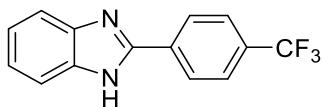
2-(4-(tert-Butil)fenil)-1H-benzo[d]imidazol (3'ad):

Rendimiento: 85%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.07 – 7.95 (m, 2H), 7.63 – 7.53 (m, 4H), 7.28 – 7.19 (m, 2H), 1.36 (s, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 154.93, 153.50, 140.20, 128.18, 127.89, 127.64, 127.05, 126.18, 123.79, 115.75, 35.72, 31.58. MS (EI): m/z (rel. int.) 250.



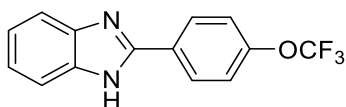
2-(3-Metoxifenil)-1H-benzo[d]imidazol (3'ae):

Rendimiento: 90%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.71 – 7.54 (m, 4H), 7.41 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.24 (dd, J = 6.0, 3.1 Hz, 2H), 7.03 (dd, J = 8.2, 2.0 Hz, 1H), 3.87 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 161.70, 153.28, 140.18, 132.22, 131.19, 123.93, 120.02, 117.33, 115.87, 112.95, 55.88. MS (EI): m/z (rel. int.) 224.



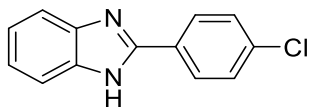
2-(4-(Trifluorometil)fenil)-1H-benzo[d]imidazol (3'af):

Rendimiento: 85%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.22 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.80 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.62 (dd, J = 6.1, 3.2 Hz, 2H), 7.27 (dd, J = 6.1, 3.2 Hz, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 151.59, 140.33, 134.69, [133.35, 132.91, 132.48, 132.05 (q, $1,3J_{\text{C-F}}$ = 97.6 65.10, 32.55)], [130.81, 127.22, 123.62, 120.02 (q, $1,2J_{\text{C-F}}$ = 814.17, 542.97, 271.48)], 128.29, [127.10, 127.05, 127.00, 126.95 (q, $1,4J_{\text{C-F}}$ = 11.60, 7.71, 3.90)], 124.40, 116.14. ^{19}F NMR (282 MHz, MeOD) δ -64.28, -64.28, -64.28. MS (EI): m/z (rel. int.) 262.



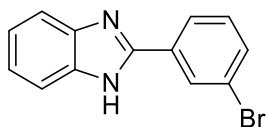
2-(4-(Trifluorometoxi)fenil)-1H-benzo[d]imidazol (3'ag):

Rendimiento: 84%. ^1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 8.17 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.61 (dd, J = 6.0, 3.2 Hz, 2H), 7.44 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.27 (dd, J = 6.1, 3.1 Hz, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 151.93, [151.75, 151.73 (d, $1J_{\text{C-F}}$ = 1.49)], 140.26, 130.09, 129.67, [125.70, 123.16, 120.61, 118.06, $1J_{\text{C-F}}$ = 768.89, 512.91, 256.94, 255.97], 124.20, 122.56, 116.04. ^{19}F NMR (377 MHz, MeOD) δ -59.36. MS (EI): m/z (rel. int.) 278.



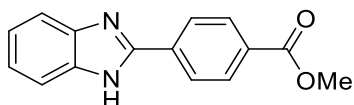
2-(4-Clorofenil)-1H-benzo[d]imidazol (3'ah):

Rendimiento: 93%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.05 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.60 (dd, J = 6.0, 3.2 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.26 (dd, J = 6.1, 3.2 Hz, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 152.20, 137.33, 132.28, 130.34, 129.28, 124.14, 115.97, 115.05. MS (EI): m/z (rel. int.) 228.



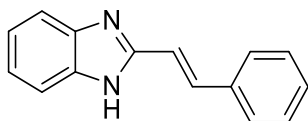
2-(3-Bromofenil)-1H-benzo[d]imidazol (3'ai):

Rendimiento: 81%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.28 (t, J = 1.7 Hz, 1H), 8.05 (ddd, J = 7.8, 1.6, 1.0 Hz, 1H), 7.69 – 7.55 (m, 3H), 7.45 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.32 – 7.21 (m, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 151.66, 138.98, 134.12, 133.20, 131.93, 130.68, 126.45, 124.23, 124.07. MS (EI): m/z (rel. int.) 272.



4-(1H-Benzo[d]imidazol-2-yl)benzoato de metilo (3'aj):

Rendimiento: 88%. 1H NMR (401 MHz, MeOD) δ 8.10 (q, J = 8.8 Hz, 4H), 7.60 (dd, J = 6.0, 3.2 Hz, 2H), 7.26 (dd, J = 6.1, 3.1 Hz, 2H), 3.89 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 167.74, 151.87, 140.06, 135.08, 132.45, 131.12, 127.68, 124.34, 116.18, 52.79. MS (EI): m/z (rel. int.) 252.



2-Estiril-1H-benzo[d]imidazol (3'ak):

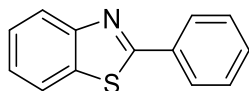
Rendimiento: 82%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.65 – 7.57 (m, 3H), 7.57 – 7.50 (m, 2H), 7.42 – 7.28 (m, 3H), 7.27 – 7.19 (m, 2H), 7.14 (d, J = 16.6 Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 152.54, 139.89, 137.14, 136.93, 130.19, 129.96, 128.15, 126.95, 123.98, 117.27, 115.63. MS (EI): m/z (rel. int.) 219.

6.8. Procedimiento general para la síntesis de benzotiazoles por acoplamiento de disulfuros de dinitrodifenilo con alcoholes en condiciones hidrogenativas con el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$

6.8.1. Síntesis de productos obtenidos

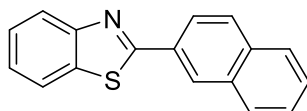
Las reacciones se llevaron a cabo aplicando el procedimiento general para la síntesis de bencimidazoles descrito anteriormente con pequeñas modificaciones. Tras la activación del catalizador, y con el autoclave a temperatura ambiente, éste se cargó a través de la cánula con una solución de tolueno (3 mL), la cual contenía disulfuro de 2,2'-dinitrodifenilo (0.125 mmol), el alcohol (1 mmol) y *n*-hexadecano (30 µL). Después, el autoclave se purgó tres veces con N_2 , se presurizó a 10 bar (9 bar N_2 + 1 bar H_2) y se colocó en un bloque de aluminio precalentado a 170 °C y a 700 rpm de velocidad de agitación. Tras 16 h, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y se despresurizó cuidadosamente. La mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo y se tomó una alícuota para el análisis por GC. La mezcla de reacción diluida se filtró para separar el catalizador y se purificó mediante placas de CCF preparativas de gel de sílice (20 cm x 20 cm, 500 µm) con mezclas de *n*-hexano/acetato de etilo, proporcionando los rendimientos aislados de los benzotiazoles correspondientes.

6.8.2. Datos de caracterización de los productos aislados



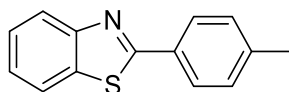
2-Fenilbenzo[d]tiazol (7aa):

Rendimiento: 73%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.13 – 8.07 (m, 2H), 8.06 – 7.98 (m, 2H), 7.59 – 7.50 (m, 4H), 7.48 – 7.40 (m, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 169.98, 155.10, 136.12, 134.62, 132.42, 130.31, 128.50, 127.72, 126.69, 123.79, 122.97. MS (EI): m/z (rel. int.) 211.



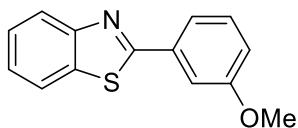
2-(Naftalen-2-il)benzo[d]tiazol (7ab):

Rendimiento: 55%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.59 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 8.20 (dd, J = 8.6, 1.8 Hz, 1H), 8.09 – 7.97 (m, 5H), 7.62 – 7.50 (m, 4H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 169.95, 155.21, 136.18, 134.67, 130.07, 129.87, 128.95, 128.84, 128.74, 128.19, 127.76, 126.74, 125.08, 123.83, 122.98. MS (EI): m/z (rel. int.) 261.



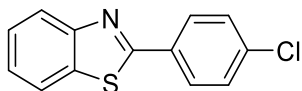
2-(*p*-Tolil)benzo[d]tiazol (7ac):

Rendimiento: 63%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.02 – 7.89 (m, 4H), 7.54 – 7.46 (m, 1H), 7.43 – 7.35 (m, 1H), 7.34 – 7.27 (m, 2H), 2.39 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 170.14, 155.03, 143.18, 135.93, 131.88, 130.87, 128.43, 127.61, 126.47, 123.56, 122.87, 21.46. MS (EI): m/z (rel. int.) 225.



2-(3-Metoxifenil)benzo[d]tiazol (7ae):

Rendimiento: 70%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.06 – 7.94 (m, 2H), 7.68 – 7.59 (m, 2H), 7.56 – 7.49 (m, 1H), 7.47 – 7.38 (m, 2H), 7.10 (ddd, J = 8.3, 2.6, 0.9 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 169.86, 161.74, 154.96, 136.09, 135.78, 131.39, 127.72, 126.72, 123.77, 122.95, 121.06, 118.35, 113.21, 55.98. MS (EI): m/z (rel. int.) 241.



2-(4-Clorofenil)benzo[d]tiazol (7af):

Rendimiento: 77%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.13 – 7.96 (m, 4H), 7.59 – 7.39 (m, 4H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 168.37, 155.10, 138.33, 136.23, 133.34, 130.47, 129.90, 127.81, 126.85, 123.95, 122.99. MS (EI): m/z (rel. int.) 245.

6.9. Procedimiento general para la tioeterificación de alcoholes por transferencia de hidrógeno con el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$

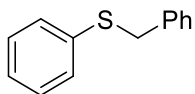
6.9.1. Síntesis de productos obtenidos

Se aplicó el procedimiento descrito anteriormente para la activación del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ (180 °C, vacío, 2h). Tras la activación, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y se cargó secuencialmente a través de la cánula el tior (0.25 mmol), el alcohol (0.75 mmol), *n*-hexadecano (30 µL) y tolueno (3 mL). A continuación, el autoclave fue purgado tres veces con N_2 , presurizado a 10 bar N_2 y colocado en un bloque de aluminio precalentado a 180 °C y 700 rpm de velocidad de agitación. Después de 16 h, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y se despresurizó cuidadosamente. La mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo y se tomó una alícuota para análisis por GC. La mezcla de reacción diluida se filtró para separar el catalizador y se purificó mediante placas de CCF preparativas de gel de sílice (20 cm x 20 cm, 500 µm) con mezclas de *n*-hexano/acetato de etilo, proporcionando los rendimientos aislados de los tioéteres correspondientes.

Los experimentos cinéticos se realizaron tomando muestras (25 µL) a través de la cánula en diferentes tiempos de reacción y se analizaron por GC.

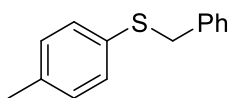
En los experimentos de reciclaje, el catalizador se recuperó después de cada reacción mediante centrifugación y decantación. Se lavó con acetato de etilo y éter dietílico, se secó en condiciones ambiente y se usó para la siguiente reacción.

6.9.2. Datos de caracterización de los productos aislados



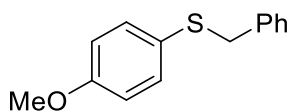
Bencil fenil sulfuro (9aa):

Rendimiento: 95%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.35 – 6.94 (m, 10H), 4.05 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 137.56, 136.49, 129.93, 128.93, 128.59, 127.27, 126.44, 39.15. MS (EI): m/z (rel. int.) 200.



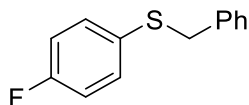
Bencil(*p*-tolil)sulfano (9ba):

Rendimiento: 96%. ^1H NMR (401 MHz, CDCl_3) δ 7.31 – 7.26 (m, 4H), 7.25 – 7.20 (m, 3H), 7.07 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 4.08 (s, 2H), 2.31 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 137.91, 136.67, 132.60, 130.82, 129.72, 128.95, 128.54, 127.18, 39.90, 21.16. MS (EI): m/z (rel. int.) 214.



Bencil(4-metoxifenil)sulfano (9ca):

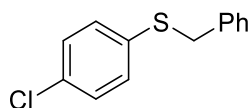
Rendimiento: 87%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.39 – 7.26 (m, 7H), 6.87 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 4.08 (s, 2H), 3.85 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 159.30, 138.22, 134.15, 128.97, 128.44, 127.06, 126.16, 114.52, 55.38, 41.30. MS (EI): m/z (rel. int.) 230.



Bencil(4-fluorofenil)sulfano (9da):

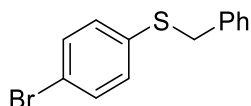
Rendimiento: 90%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.35 – 7.22 (m, 7H), 7.02 – 6.93 (m, 2H), 4.07 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ [163.88, 160.61

(d, JC-F = 246,30], 137.67, [133.61, 133.50 (d, JC-F = 8,07], [131.50, 131.40 (d, JC-F = 8,07], 128.97, 128.58, 127.31, [116.16, 115.87 (d, JC-F = 22,36], 40.59. ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$) δ -114.82. MS (EI): m/z (rel. int.) 218.



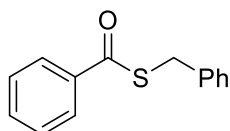
Bencil(4-clorofenil)sulfano (9ea):

Rendimiento: 95%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.33 – 7.23 (m, 5H), 7.21 (s, 4H), 4.08 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 137.24, 134.81, 132.59, 131.54, 129.06, 128.91, 128.66, 127.42, 39.43. MS (EI): m/z (rel. int.) 234.



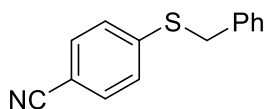
Bencil(4-bromofenil)sulfano (9fa):

Rendimiento: 92%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.31 – 7.25 (m, 2H), 7.23 – 7.16 (m, 5H), 7.10 – 7.03 (m, 2H), 4.01 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 137.21, 135.59, 132.01, 131.68, 128.93, 128.70, 127.47, 120.50, 39.28. MS (EI): m/z (rel. int.) 280.



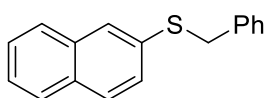
S-Bencil benzotioato (9ga):

Rendimiento: 60%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.97 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.57 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.50 – 7.27 (m, 7H), 4.33 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 191.45, 137.61, 136.94, 133.58, 129.55, 129.12, 128.79, 128.77, 127.44, 33.48. MS (EI): m/z (rel. int.) 228.



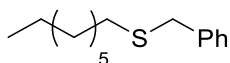
4-(Benciltio)benzonitrilo (9ha):

Rendimiento: 71%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.44 – 7.36 (m, 2H), 7.31 – 7.14 (m, 7H), 4.11 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 144.58, 135.84, 132.32, 128.89, 128.81, 127.81, 127.47, 118.95, 108.71, 37.21. MS (EI): m/z (rel. int.) 225.



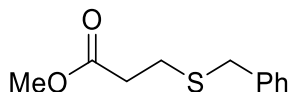
Bencil(naftalen-2-il)sulfano (9ia):

Rendimiento: 82%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.79 – 7.63 (m, 4H), 7.46 – 7.35 (m, 3H), 7.34 – 7.18 (m, 5H), 4.19 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 137.49, 134.07, 133.85, 132.02, 128.98, 128.66, 128.44, 127.83, 127.81, 127.80, 127.36, 127.28, 126.60, 125.86, 39.05. MS (EI): m/z (rel. int.) 250.



Bencil(octil)sulfano (9ja):

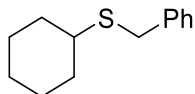
Rendimiento: 73%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.45 – 7.08 (m, 5H), 3.69 (s, 2H), 2.40 (d, J = 1.2 Hz, 2H), 1.61 – 1.44 (m, 2H), 1.42 – 1.11 (m, 10H), 0.86 (t, J = 6.7 Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 138.85, 128.94, 128.55, 126.96, 36.42, 31.92, 31.52, 29.37, 29.29, 29.28, 29.01, 22.76, 14.21. MS (EI): m/z (rel. int.) 236.



Bencil(octil)sulfano (9ka):

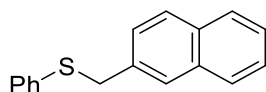
Rendimiento: 83%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.24 – 7.16 (m, 5H), 3.65 (s, 2H), 3.59 (s, 3H), 2.63 – 2.55 (m, 2H), 2.46 (t, J = 6.9 Hz, 2H). ^{13}C NMR

(75 MHz, $CDCl_3$) δ 172.43, 138.18, 128.94, 128.66, 127.20, 51.88, 36.43, 34.43, 26.34. MS (EI): m/z (rel. int.) 210.



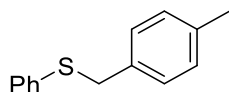
Bencil(octil)sulfano (9la):

Rendimiento: 60%. 1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 7.34 – 7.19 (m, 5H), 3.75 (s, 2H), 2.57 (tt, J = 10.4, 3.6 Hz, 1H), 2.02 – 1.89 (m, 2H), 1.75 (dd, J = 8.4, 4.3 Hz, 2H), 1.64 – 1.54 (m, 1H), 1.34 – 1.17 (m, 5H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 139.12, 128.89, 128.57, 126.89, 43.11, 34.76, 33.54, 26.12, 26.02. MS (EI): m/z (rel. int.) 206.



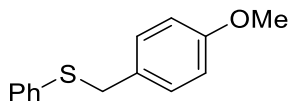
(Naftalen-2-ilmethyl)(fenil)sulfano (9ab):

Rendimiento: 93%. 1H NMR (401 MHz, $CDCl_3$) δ 7.77 – 7.65 (m, 5H), 7.59 (s, 1H), 7.39 – 7.35 (m, 2H), 7.27 – 7.22 (m, 2H), 7.19 – 7.13 (m, 2H), 4.19 (s, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 136.35, 135.02, 133.42, 132.71, 130.15, 128.98, 128.42, 127.83, 127.77, 127.74, 127.53, 127.10, 126.57, 126.26, 125.94, 39.56. MS (EI): m/z (rel. int.) 250.



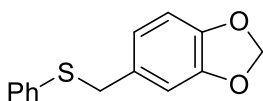
(4-Metilbencil)(fenil)sulfano (9ac):

Rendimiento: 98%. 1H NMR (401 MHz, $CDCl_3$) δ 7.40 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.31 (dt, J = 10.8, 5.2 Hz, 5H), 7.18 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 4.18 (s, 2H), 2.41 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 136.93, 134.41, 129.70, 129.29, 128.91, 128.81, 128.00, 126.29, 38.76, 21.21. MS (EI): m/z (rel. int.) 214.



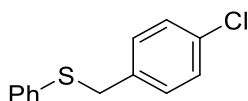
(4-Metoxibencil)(fenil)sulfano (9ad):

Rendimiento: 96%. ^1H NMR (401 MHz, CDCl_3) δ 7.32 – 7.14 (m, 7H), 6.84 – 6.78 (m, 2H), 4.07 (s, 2H), 3.76 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 158.86, 136.67, 130.03, 129.84, 129.47, 128.91, 126.33, 113.99, 55.34, 38.52. MS (EI): m/z (rel. int.) 230.



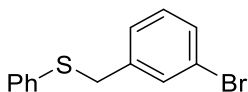
5-((Feniltio)metil) benzo[d][1,3]dioxol (9ae):

Rendimiento: 86%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.33 – 7.14 (m, 5H), 6.69 (t, $J = 1.1$ Hz, 2H), 5.91 (s, 2H), 4.03 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 147.85, 146.86, 136.41, 131.30, 129.99, 128.96, 126.49, 122.15, 109.32, 108.20, 101.13, 39.14. MS (EI): m/z (rel. int.) 244.



(4-Clorobencil)(fenil)sulfano (9af):

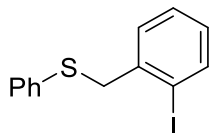
Rendimiento: 82%. ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 7.38 – 7.24 (m, 9H), 4.13 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 136.30, 135.83, 133.08, 130.43, 130.24, 129.05, 128.73, 126.81, 77.16, 38.71. MS (EI): m/z (rel. int.) 234.



(3-Bromobencil)(fenil)sulfano (9ag):

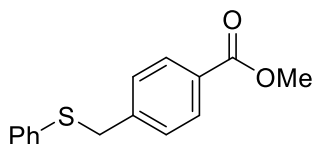
Rendimiento: 65%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.40 – 7.04 (m, 9H), 4.00 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 140.12, 135.73, 131.97, 130.53,

130.41, 130.10, 129.08, 127.54, 126.92, 122.58, 38.90. MS (EI): m/z (rel. int.) 278.



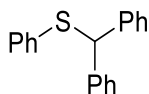
(2-Yodobencil)(fenil)sulfano (9ah):

Rendimiento: 69%. 1H NMR (401 MHz, $CDCl_3$) δ 7.77 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.30 – 7.24 (m, 2H), 7.22 – 7.13 (m, 5H), 6.85 (ddd, J = 8.0, 5.9, 3.2 Hz, 1H), 4.13 (s, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 140.00, 139.81, 135.73, 130.92, 130.14, 129.01, 128.95, 128.40, 126.92, 100.72, 44.83. MS (EI): m/z (rel. int.) 325.



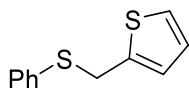
4-((Feniltio)metil)benzoato de metilo (9ai):

Rendimiento: 88%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 8.01 – 7.79 (m, 2H), 7.35 – 7.05 (m, 7H), 4.07 (s, 2H), 3.85 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 166.97, 143.15, 135.50, 130.63, 129.88, 129.10, 129.04, 128.92, 126.94, 52.19, 39.20. MS (EI): m/z (rel. int.) 258.



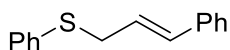
Benzhidril(fenil)sulfano (9aj):

Rendimiento: 83%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.44 – 7.36 (m, 4H), 7.31 – 7.09 (m, 11H), 5.52 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 141.15, 136.27, 130.69, 128.85, 128.66, 128.54, 127.37, 126.71, 57.60. MS (EI): m/z (rel. int.) 276.



2-((Feniltio)metil)tiofeno (9ak):

Rendimiento: 61%. ^1H NMR (401 MHz, CDCl_3) δ 7.27 (dt, $J = 4.5, 1.9$ Hz, 2H), 7.22 – 7.16 (m, 2H), 7.15 – 7.07 (m, 2H), 6.82 – 6.78 (m, 2H), 4.23 (s, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 140.98, 135.79, 130.48, 129.03, 126.88, 126.84, 126.37, 125.06, 33.88. MS (EI): m/z (rel. int.) 206.



Cinamil(fenil)sulfano (9al):

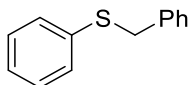
Rendimiento: 68%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.36 – 7.31 (m, 2H), 7.26 – 7.14 (m, 8H), 6.39 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 6.20 (dt, $J = 15.7, 7.0$ Hz, 1H), 3.67 (dd, $J = 7.0, 1.1$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 136.92, 136.01, 132.94, 130.47, 128.98, 128.66, 127.70, 126.57, 126.48, 125.24, 37.30. MS (EI): m/z (rel. int.) 226.

6.10. Procedimiento general para la tioeterificación de alcoholes por transferencia de hidrógeno con el catalizador $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$

6.10.1. Síntesis de productos obtenidos

De forma similar al anterior procedimiento, la tioeterificación se llevó a cabo en un autoclave de acero inoxidable de 12 mL. En primer lugar, se activa el catalizador $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$ (180 °C, vacío, 2h). Tras la activación, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y se cargó secuencialmente a través de la cánula con el tiol (0.25 mmol), el alcohol (0.75 mmol), *n*-hexadecano (30 µL) y tolueno (3 mL). A continuación, el autoclave se purgó tres veces con N₂ antes de ser presurizado a 10 bar de N₂, y se colocó en un bloque de aluminio precalentado a 180 C sobre una placa calefactora, cuya velocidad de agitación se fijó en 735 rpm. Después de 16 h, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y se despresurizó cuidadosamente. La mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo y se tomó una alícuota para análisis por GC. La mezcla de reacción diluida se filtró para separar el catalizador y se purificó mediante placas de CCF preparativas de gel de sílice (20 cm x 20 cm, 500 µm) con mezclas de *n*-hexano/acetato de etilo, proporcionando los rendimientos aislados de los tioéteres correspondientes.

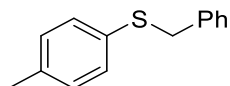
6.10.2. Datos de caracterización de los productos aislados



Bencil fenil sulfuro (9'aa):

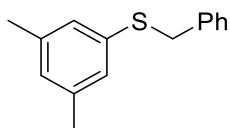
Yield: 94%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.36 – 7.00 (m, 10H), 4.05 (s, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 137.58, 136.49, 129.95, 128.95, 128.60, 127.29, 126.45, 39.17. MS (EI): m/z (rel. int.) 200.



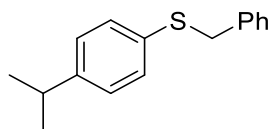
Bencil(*p*-tolil)sulfano (9'ba):

Rendimiento: 99%. ^1H NMR (401 MHz, CDCl_3) δ 7.35 – 7.27 (m, 4H), 7.23 (d, $J = 7.8$ Hz, 3H), 7.08 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 4.09 (s, 2H), 2.33 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 137.89, 136.63, 132.55, 130.79, 129.69, 128.92, 128.51, 127.15, 39.85, 21.13. MS (EI): m/z (rel. int.) 214.



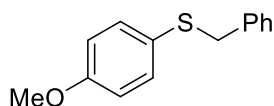
Bencil(3,5-dimetilfenil)sulfano (9'ca):

Rendimiento: 79%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.28 – 7.18 (m, 5H), 6.90 (s, 2H), 6.77 (s, 1H), 4.06 (s, 2H), 2.21 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 138.52, 137.72, 136.13, 129.00, 128.56, 128.26, 127.40, 127.23, 39.08, 21.30. MS (EI): m/z (rel. int.) 228.



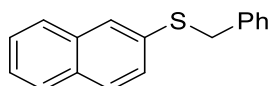
Bencil(4-isopropilfenil)sulfano (9'da):

Rendimiento: 85%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.28 – 7.14 (m, 7H), 7.13 – 7.06 (m, 2H), 4.06 (s, 2H), 2.83 (dt, $J = 13.8, 6.9$ Hz, 1H), 1.20 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 147.58, 137.89, 133.20, 130.54, 128.96, 128.56, 127.20, 127.12, 39.74, 33.82, 24.04. MS (EI): m/z (rel. int.) 242.



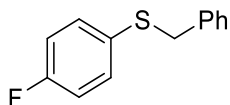
Bencil(4-metoxifenil)sulfano (9'ea):

Yield: 83%. 1H NMR (401 MHz, $CDCl_3$) δ 7.35 – 7.15 (m, 7H), 6.82 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 4.02 (s, 2H), 3.81 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 159.31, 138.24, 134.18, 128.99, 128.46, 127.08, 126.17, 114.53, 55.41, 41.33. MS (EI): m/z (rel. int.) 230.



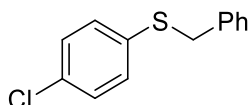
Bencil(naftalen-2-il)sulfano (9'fa):

Rendimiento: 80%. 1H NMR (401 MHz, $CDCl_3$) δ 7.67 (ddd, $J = 14.8, 9.2, 7.3$ Hz, 4H), 7.48 – 7.32 (m, 3H), 7.29 – 7.14 (m, 5H), 4.16 (s, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 137.48, 134.05, 133.84, 132.01, 128.98, 128.67, 128.44, 127.83, 127.82, 127.79, 127.36, 127.28, 126.60, 125.86, 39.05. MS (EI): m/z (rel. int.) 250.



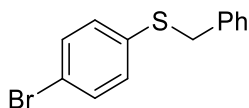
Bencil(4-fluorofenil)sulfano (9'ga):

Rendimiento: 89%. ^1H NMR (401 MHz, CDCl_3) δ 7.26 – 7.16 (m, 7H), 6.96 – 6.86 (m, 2H), 4.00 (s, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [163.44, 160.99 (d, $J_{\text{C-F}} = 247,39$], 137.64, [133.58, 133.50 (d, $J_{\text{C-F}} = 8,00$], [130.88, 130.85 (d, $J_{\text{C-F}} = 3,11$], 128.96, 128.58, 127.31, [116.13, 115.91 (d, $J_{\text{C-F}} = 21,26$], 40.56. ^{19}F NMR (377 MHz, CDCl_3) δ -114.85. MS (EI): m/z (rel. int.) 218.



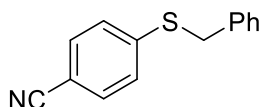
Bencil(4-clorofenil)sulfano (9'ha):

Rendimiento: 91%. ^1H NMR (401 MHz, CDCl_3) δ 7.32 – 7.23 (m, 5H), 7.21 (s, 4H), 4.08 (s, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 137.24, 134.80, 132.60, 131.54, 129.07, 128.92, 128.67, 127.43, 39.43. MS (EI): m/z (rel. int.) 234.



Bencil(4-bromofenil)sulfano (9'ia):

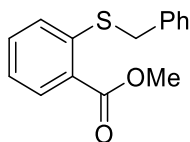
Rendimiento: 81%. ^1H NMR (401 MHz, CDCl_3) δ 7.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.24 – 7.14 (m, 5H), 7.06 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 4.00 (s, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 137.16, 135.55, 131.98, 131.61, 128.91, 128.68, 127.46, 120.45, 39.21. MS (EI): m/z (rel. int.) 277.



4-(Benciltio)benzonitrilo (9'ja):

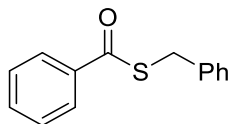
Rendimiento: 62%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.43 – 7.36 (m, 2H), 7.29

– 7.15 (m, 7H), 4.10 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 144.59, 135.84, 132.34, 128.91, 128.82, 127.83, 127.46, 118.93, 108.70, 37.20. MS (EI): m/z (rel. int.) 225.



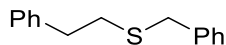
2-(Benciltio)benzoato de metilo (9'ka):

Rendimiento: 75%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.82 (dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1H), 7.31 – 7.09 (m, 7H), 7.05 – 6.97 (m, 1H), 4.02 (s, 2H), 3.75 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 167.04, 142.04, 136.21, 132.58, 132.49, 131.36, 129.21, 128.73, 127.48, 126.10, 124.20, 52.23, 37.45. MS (EI): m/z (rel. int.) 258.



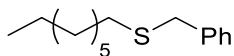
S-Bencil benzotioato (9'la):

Rendimiento: 56%. 1H NMR (401 MHz, $CDCl_3$) δ 8.01 – 7.94 (m, 2H), 7.61 – 7.53 (m, 1H), 7.48 – 7.27 (m, 7H), 4.33 (s, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 191.44, 137.62, 136.95, 133.58, 129.12, 128.80, 128.77, 127.47, 127.45, 33.48. MS (EI): m/z (rel. int.) 228.



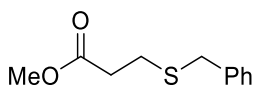
Bencil(fenetil)sulfano (9'ma):

Rendimiento: 91%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.28 – 7.08 (m, 10H), 3.67 (s, 2H), 2.84 – 2.75 (m, 2H), 2.67 – 2.55 (m, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 140.69, 138.56, 129.02, 128.93, 128.64, 128.58, 127.13, 126.46, 36.60, 36.19, 32.93. MS (EI): m/z (rel. int.) 228.



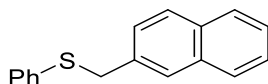
Bencil butil sulfano (9'na):

Rendimiento: 91%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.31 – 7.15 (m, 5H), 3.67 (s, 1H), 2.37 (s, 2H), 1.60 – 1.42 (m, 2H), 1.35 – 1.12 (m, 10H), 0.84 (t, J = 6.7 Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 138.87, 128.96, 128.57, 126.98, 36.45, 31.94, 31.55, 29.40, 29.32, 29.30, 29.03, 22.78, 14.22. MS (EI): m/z (rel. int.) 180.



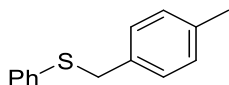
3-(Benciltio)propanoato de metilo (9'oa):

Rendimiento: 85%. ^1H NMR (401 MHz, CDCl_3) δ 7.26 – 7.23 (m, 5H), 3.67 (s, 2H), 3.62 (s, 3H), 2.63 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.49 (t, J = 7.1 Hz, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 172.45, 138.18, 128.96, 128.68, 127.22, 51.90, 36.44, 34.43, 26.34. MS (EI): m/z (rel. int.) 210.



(Naftalen-2-ilmetil)(fenil)sulfano (9'ab):

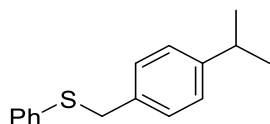
Rendimiento: 87%. ^1H NMR (401 MHz, CDCl_3) δ 7.78 – 7.67 (m, 3H), 7.62 (s, 1H), 7.44 – 7.37 (m, 3H), 7.27 (dt, J = 8.4, 2.5 Hz, 2H), 7.22 – 7.16 (m, 2H), 7.15 – 7.08 (m, 1H), 4.22 (s, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 136.36, 135.05, 133.45, 132.73, 130.20, 129.00, 128.44, 127.85, 127.79, 127.54, 127.12, 126.60, 126.27, 125.96, 39.60. MS (EI): m/z (rel. int.) 250.



(4-Metilbencil)(fenil)sulfano (9'ac):

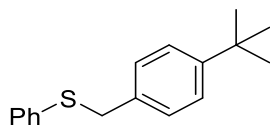
Yield: 91%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.26 – 7.10 (m, 7H), 7.03 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 4.03 (s, 2H), 2.25 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 136.97,

136.78, 134.45, 129.76, 129.32, 128.94, 128.84, 126.33, 38.82, 21.23. MS (EI): m/z (rel. int.) 214.



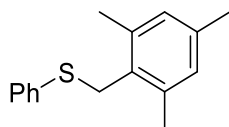
(4-Isopropilbencil)(fenil)sulfano (9'ad):

Rendimiento: 92%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.30 – 7.04 (m, 9H), 4.04 (s, 2H), 2.81 (hept, $J = 6.9$ Hz, 1H), 1.17 (s, 3H), 1.15 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 148.00, 136.94, 134.71, 129.51, 128.94, 128.88, 126.71, 126.24, 38.71, 33.89, 24.10. MS (EI): m/z (rel. int.) 242.



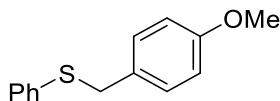
(4-(tert-Butil)bencil)(fenil)sulfano (9'ae):

Rendimiento: 77%. 1H NMR (401 MHz, $CDCl_3$) δ 7.26 – 7.22 (m, 4H), 7.21 – 7.15 (m, 4H), 7.12 – 7.07 (m, 1H), 4.04 (s, 2H), 1.23 (s, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 150.29, 137.03, 134.36, 129.47, 128.95, 128.62, 126.22, 125.59, 38.59, 34.62, 31.46. MS (EI): m/z (rel. int.) 256.



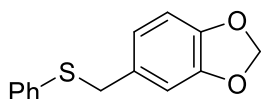
Fenil(2,4,6-trimetilbencil)sulfano (9'af):

Rendimiento: 78%. 1H NMR (401 MHz, $CDCl_3$) δ 7.30 – 7.25 (m, 2H), 7.23 – 7.16 (m, 2H), 7.13 – 7.07 (m, 1H), 6.75 (s, 2H), 4.04 (s, 2H), 2.25 (s, 6H), 2.16 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 137.71, 137.36, 137.00, 129.92, 129.68, 129.16, 128.98, 126.22, 33.68, 21.09, 19.65. MS (EI): m/z (rel. int.) 242.



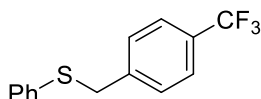
(4-Metoxibencil)(fenil)sulfano (9'ag):

Rendimiento: 99%. ^1H NMR (401 MHz, CDCl_3) δ 7.33 – 7.19 (m, 7H), 6.85 – 6.80 (m, 2H), 4.08 (s, 2H), 3.79 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 158.91, 136.69, 130.07, 129.93, 129.53, 128.95, 126.39, 114.04, 55.40, 38.60. MS (EI): m/z (rel. int.) 230.



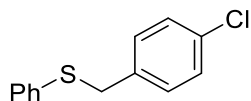
5-((Feniltio)metil)benzo[d][1,3]dioxol (9'ah):

Rendimiento: 88%. ^1H NMR (401 MHz, CDCl_3) δ 7.27 – 7.17 (m, 4H), 7.15 – 7.09 (m, 1H), 6.76 (d, $J = 0.7$ Hz, 1H), 6.65 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 5.86 (s, 2H), 3.98 (s, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 147.85, 146.86, 136.41, 131.30, 129.98, 128.96, 126.49, 122.15, 109.32, 108.20, 101.14, 39.14. MS (EI): m/z (rel. int.) 244.

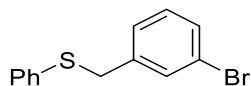


Fenil(4-(trifluorometil)bencil)sulfano (9'ai):

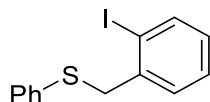
Rendimiento: 68%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.53 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.32 – 7.17 (m, 5H), 4.13 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 141.97, 135.47, 130.58, [130.17, 129.74, 129.31, 128.88 (q, $^2J_{\text{C-F}} = 32,6$ Hz)], [129.67, 126.07, 122.46, 118.86 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 271,9$ Hz)], 129.21, 129.12, 127.02, [125.62, 125.57, 125.52, 125.47 (q, $^3J_{\text{C-F}} = 3,7$ Hz)], 38.99. ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ -62.44. MS (EI): m/z (rel. int.) 268.



(4-Clorobencil)(fenil)sulfano (9'aj): Yield: 86%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.25 – 7.12 (m, 9H), 4.02 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 136.26, 135.78, 133.06, 130.39, 130.24, 129.04, 128.73, 126.81, 38.67. MS (EI): m/z (rel. int.) 234.

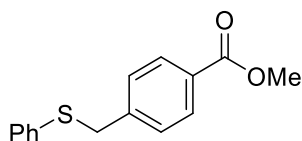


(3-Bromobencil)(fenil)sulfano (9'ak): Yield: 88%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.38 (t, J = 1.6 Hz, 1H), 7.31 (dt, J = 7.6, 1.6 Hz, 7H), 7.25 – 7.04 (m, 7H), 4.00 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 140.05, 135.67, 131.93, 130.42, 130.38, 130.09, 129.06, 127.52, 126.88, 122.54, 38.81. MS (EI): m/z (rel. int.) 277.



(2-Yodobencil)(fenil)sulfano (9'al):

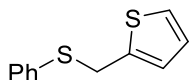
Rendimiento: 84%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.75 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.28 – 7.11 (m, 7H), 6.83 (ddd, J = 7.9, 5.5, 3.6 Hz, 1H), 4.11 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 140.01, 139.81, 135.74, 130.93, 130.15, 129.01, 128.95, 128.40, 126.92, 100.72, 44.83. MS (EI): m/z (rel. int.) 325.



4-((Feniltio)metil)benzoato de metilo (9'am):

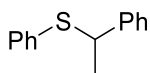
Rendimiento: 80%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.86 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.29 – 7.08 (m, 7H), 4.04 (s, 2H), 3.82 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ

166.99, 143.17, 135.51, 130.66, 129.90, 129.12, 129.06, 128.93, 126.96, 52.21, 39.23. MS (EI): m/z (rel. int.) 258.



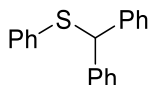
2-((Feniltio)metil)tiofeno (9'an):

Rendimiento: 92%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.26 (dt, $J = 8.4, 2.0$ Hz, 2H), 7.22 – 7.11 (m, 3H), 7.09 (dd, $J = 4.1, 2.3$ Hz, 1H), 6.85 – 6.75 (m, 2H), 4.23 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 140.97, 135.79, 130.45, 129.02, 126.86, 126.83, 126.35, 125.05, 33.86. MS (EI): m/z (rel. int.) 206.



Fenil(1-feniletíl)sulfano (9'ao):

Rendimiento: 95%. ^1H NMR (401 MHz, CDCl_3) δ 7.28 – 7.11 (m, 10H), 4.29 (q, $J = 7.0$ Hz, 1H), 1.58 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 143.30, 135.21, 132.58, 128.79, 128.50, 127.38, 127.24, 127.22, 48.08, 22.44. MS (EI): m/z (rel. int.) 214.

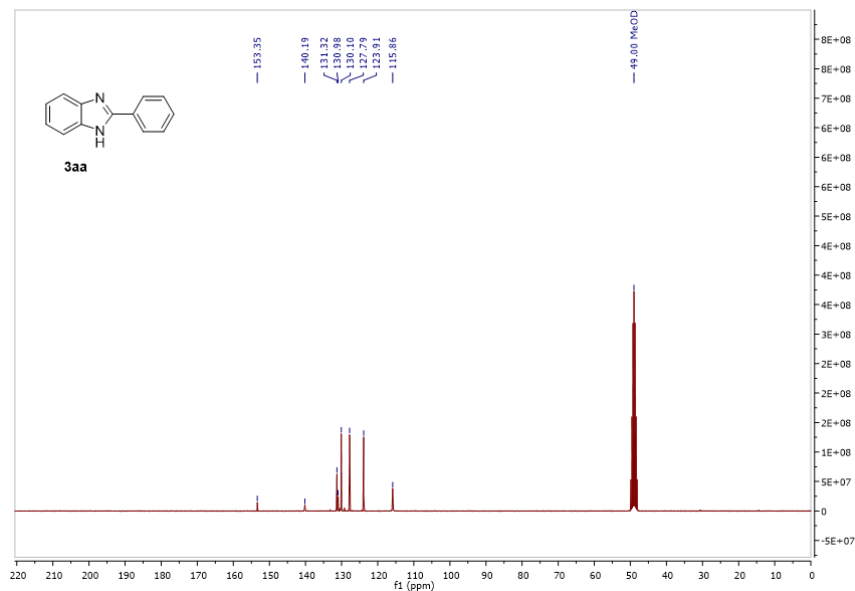
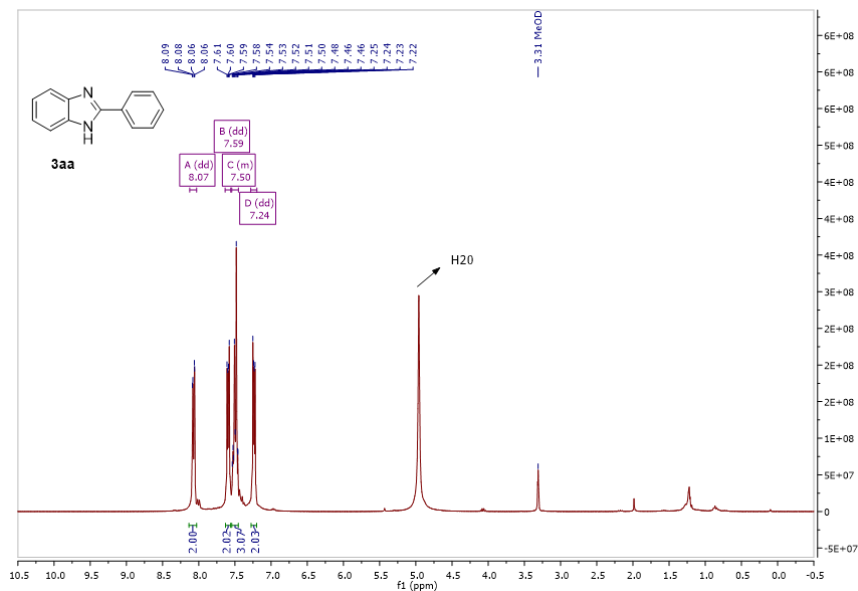


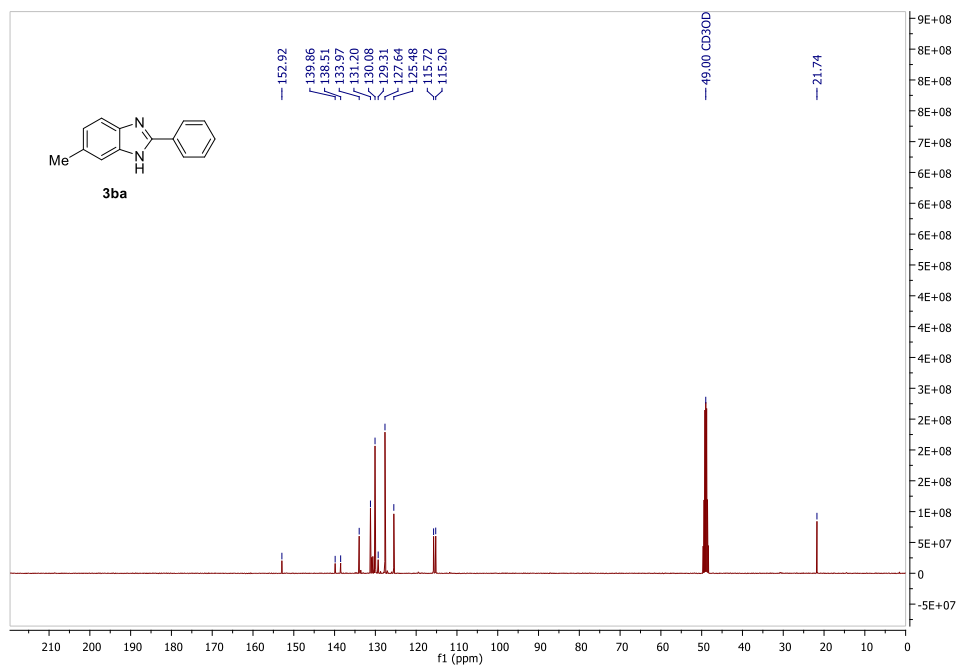
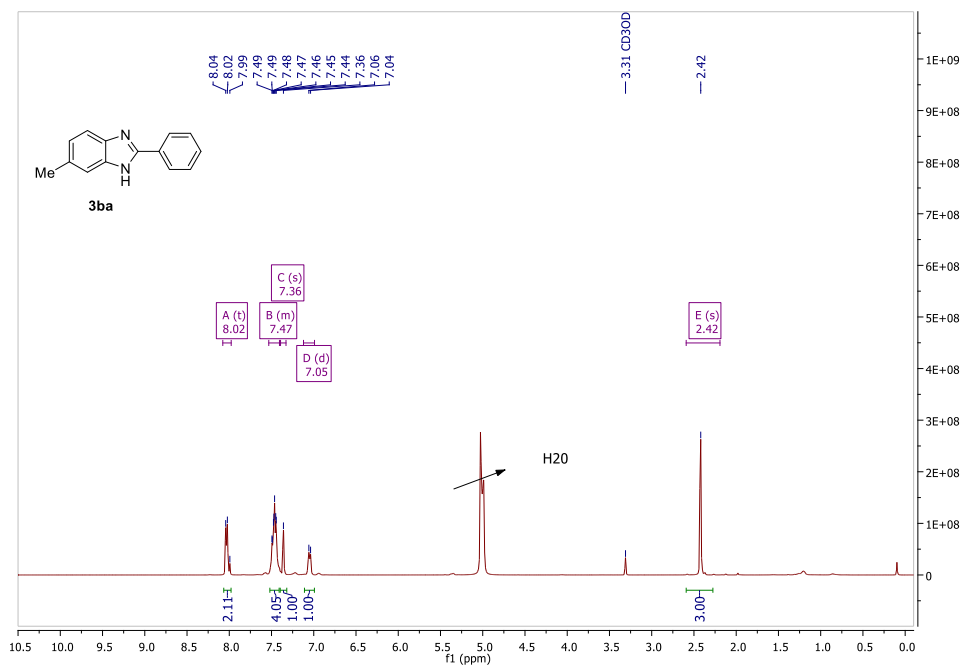
Benzhidril(fenil)sulfano (9'ap):

Rendimiento: 54%. ^1H NMR (401 MHz, CDCl_3) δ 7.39 – 7.34 (m, 4H), 7.27 – 7.21 (m, 5H), 7.21 – 7.16 (m, 4H), 7.13 – 7.07 (m, 2H), 5.49 (s, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 141.14, 136.27, 130.65, 128.86, 128.68, 128.55, 127.38, 126.71, 57.57. MS (EI): m/z (rel. int.) 276.

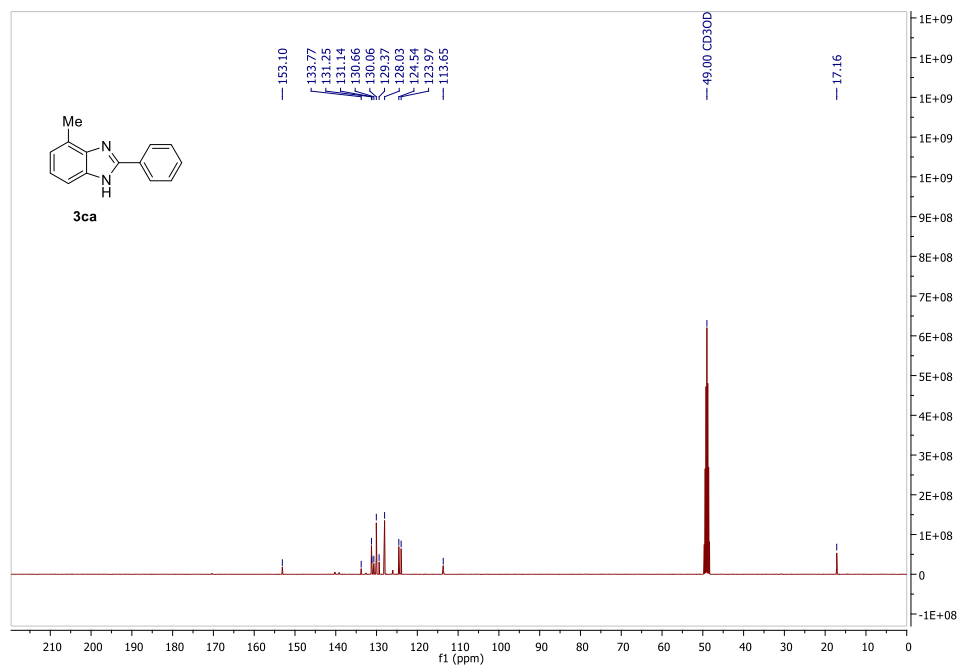
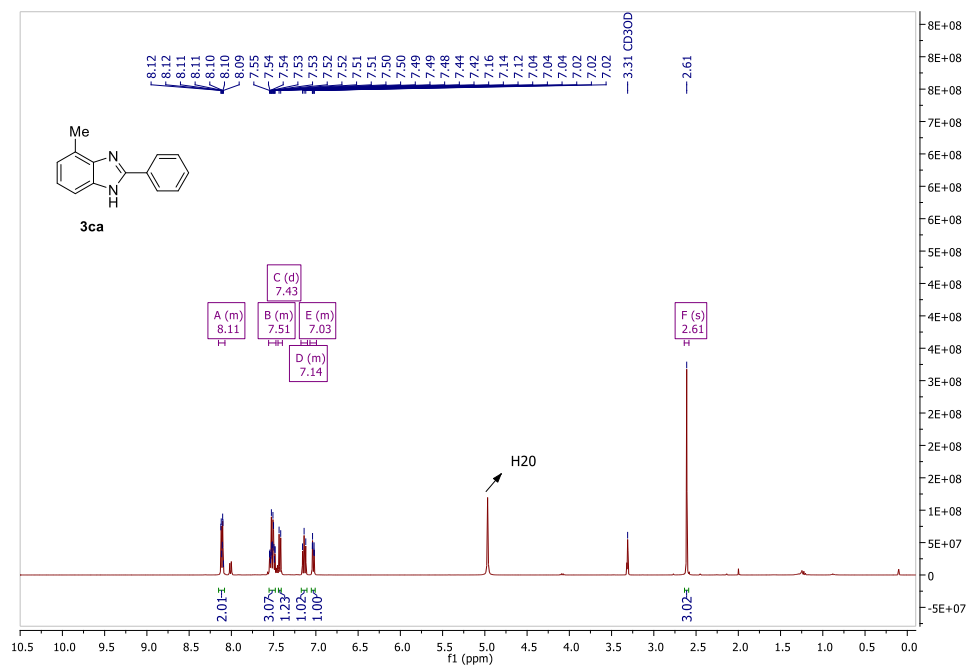
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados

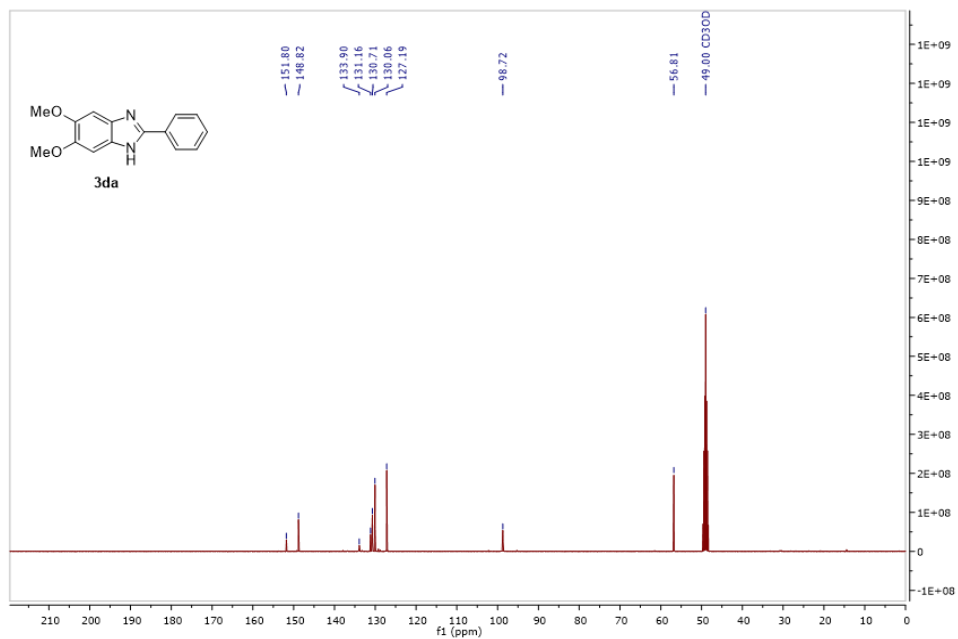
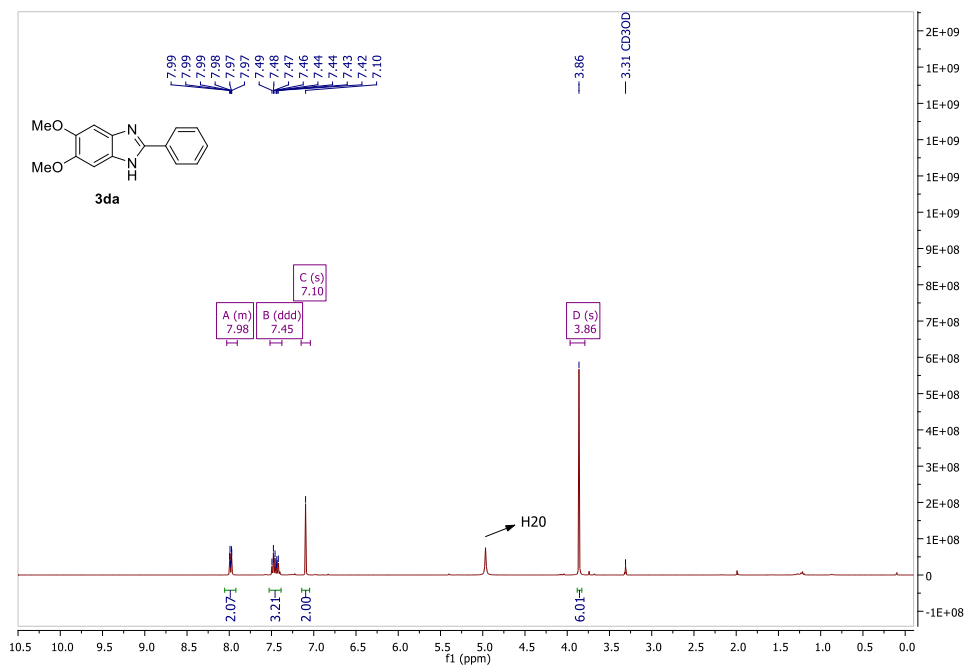
6.11.1. Benzimidazoles 2-sustituídos por acoplamiento hidrogenativo de *o*-dinitroarenos con aldehídos con el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$



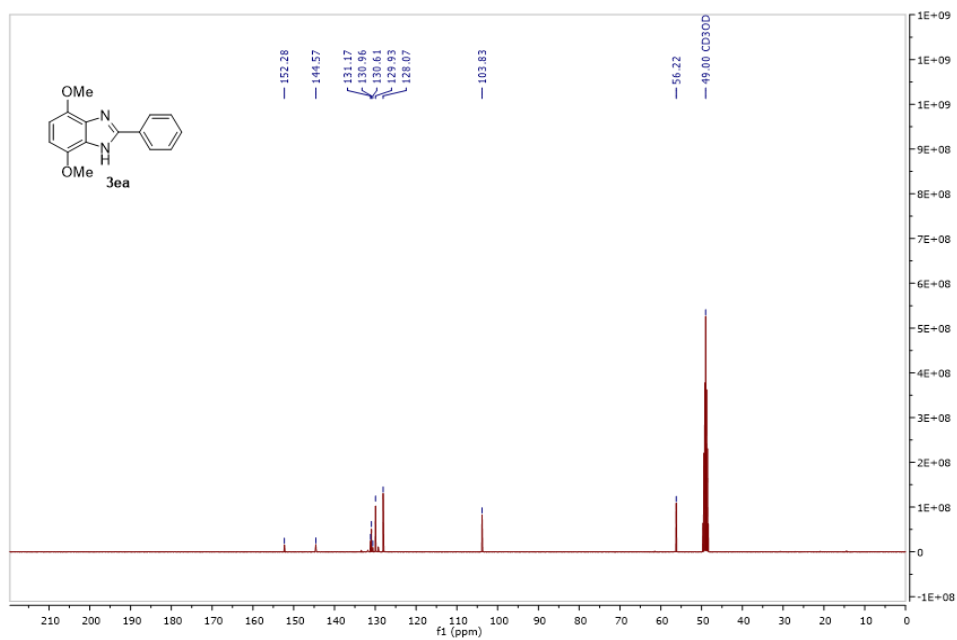
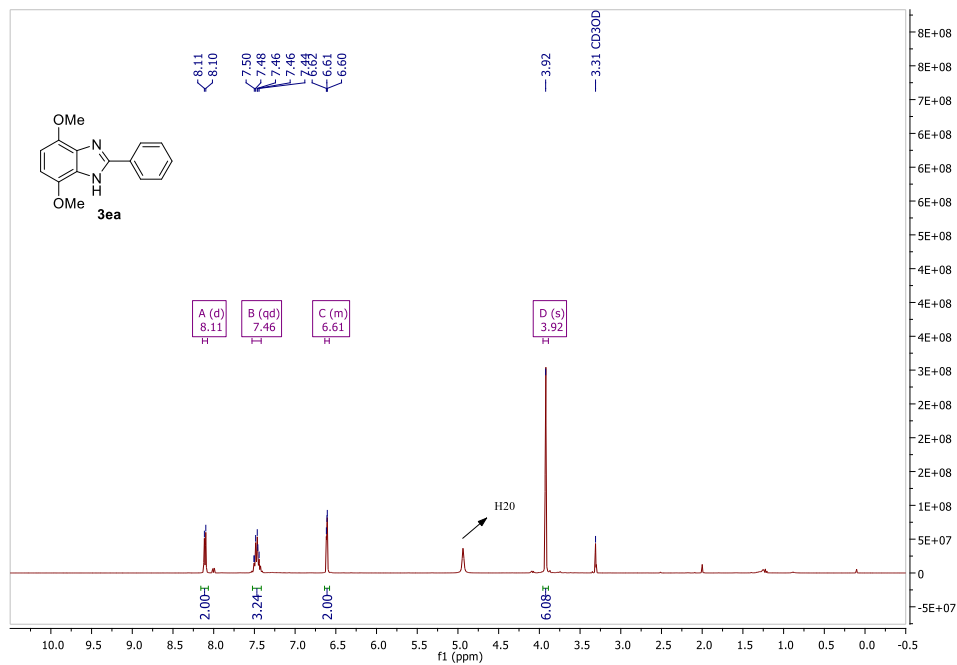


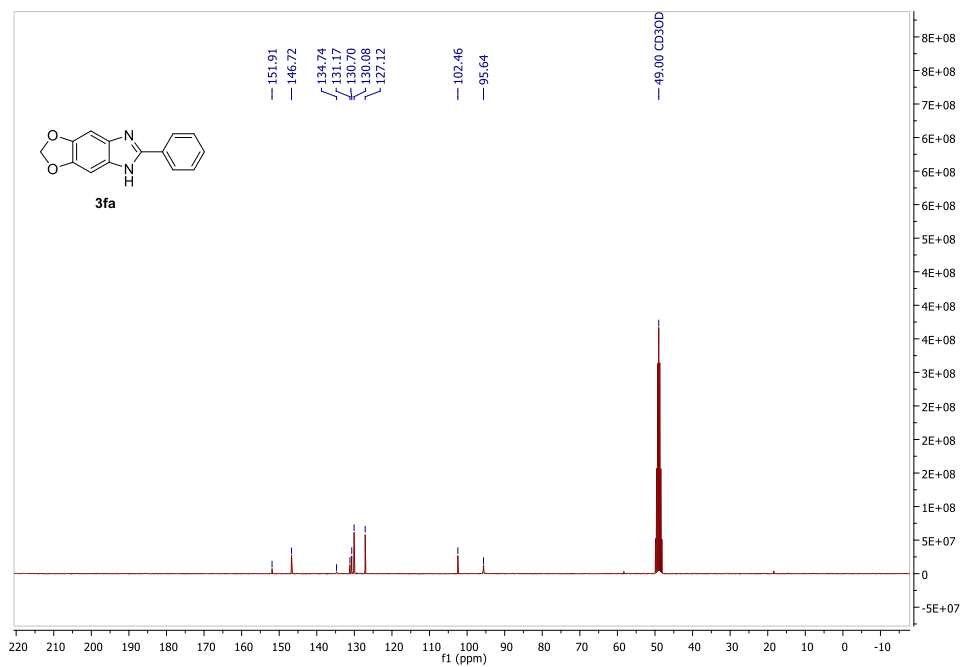
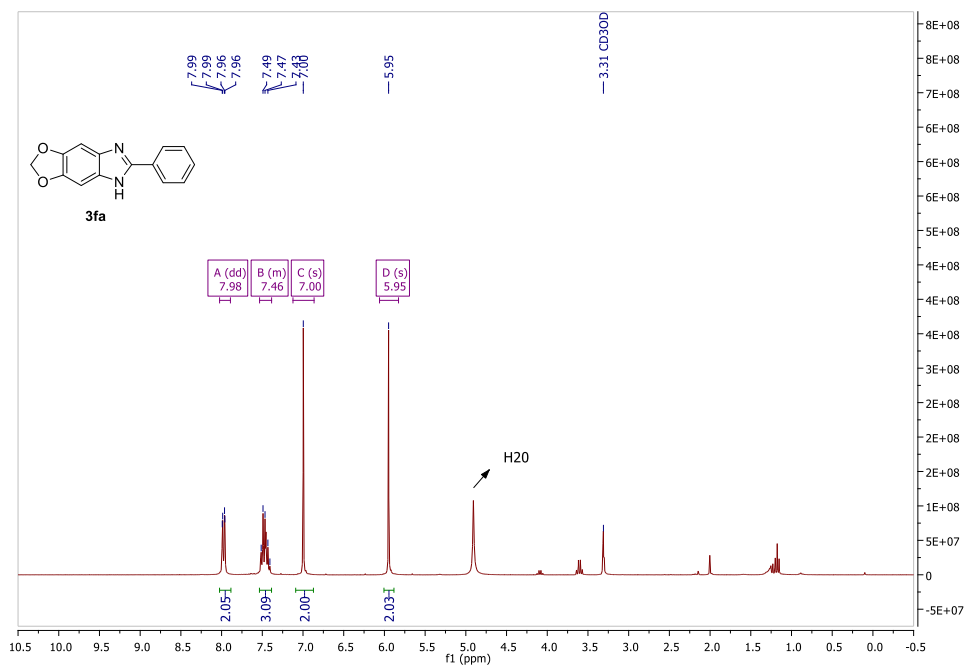
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



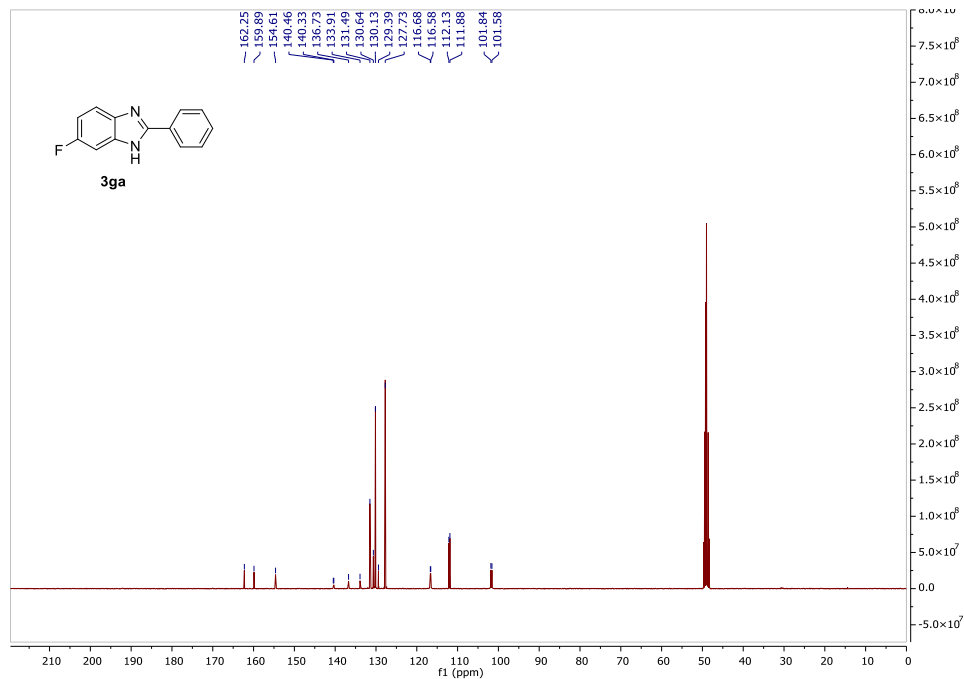
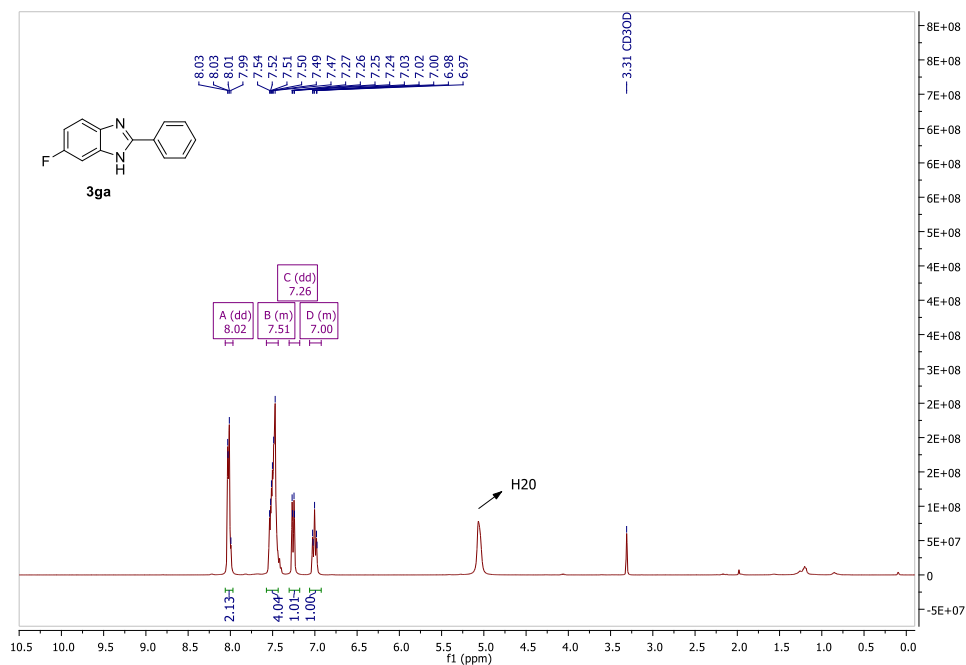


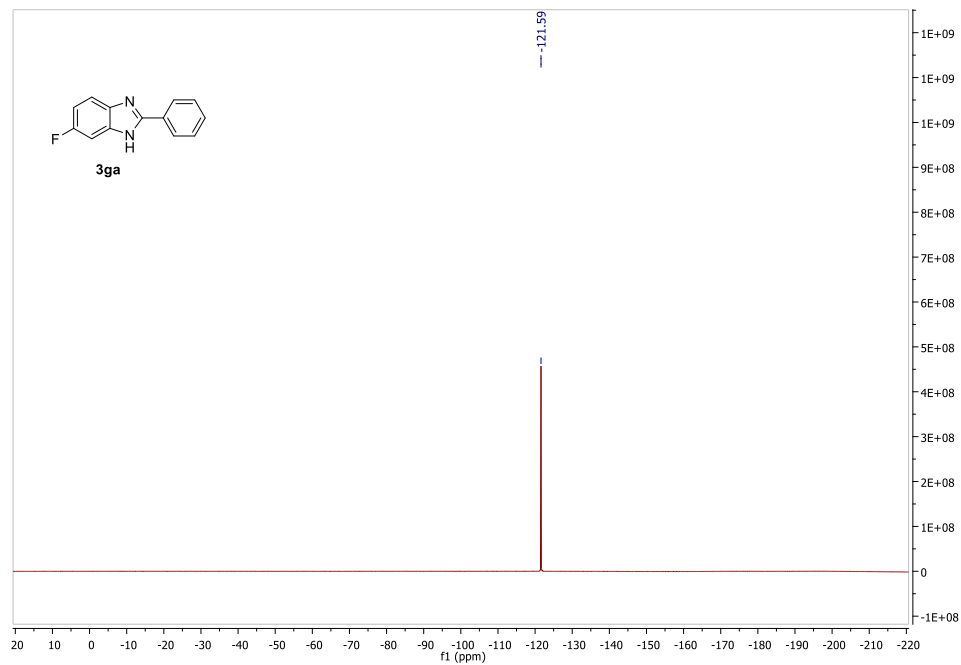
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



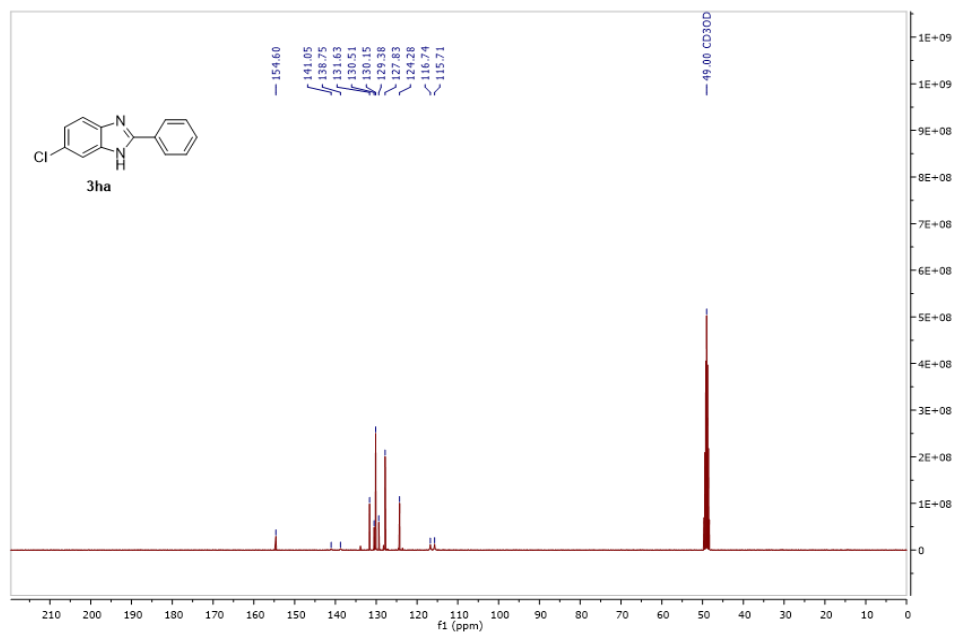
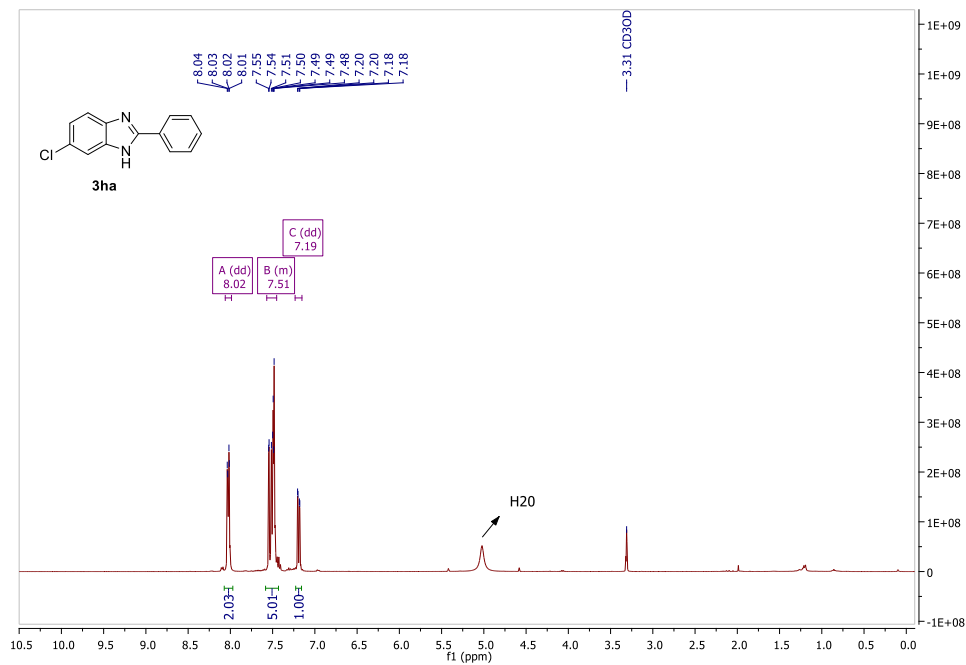


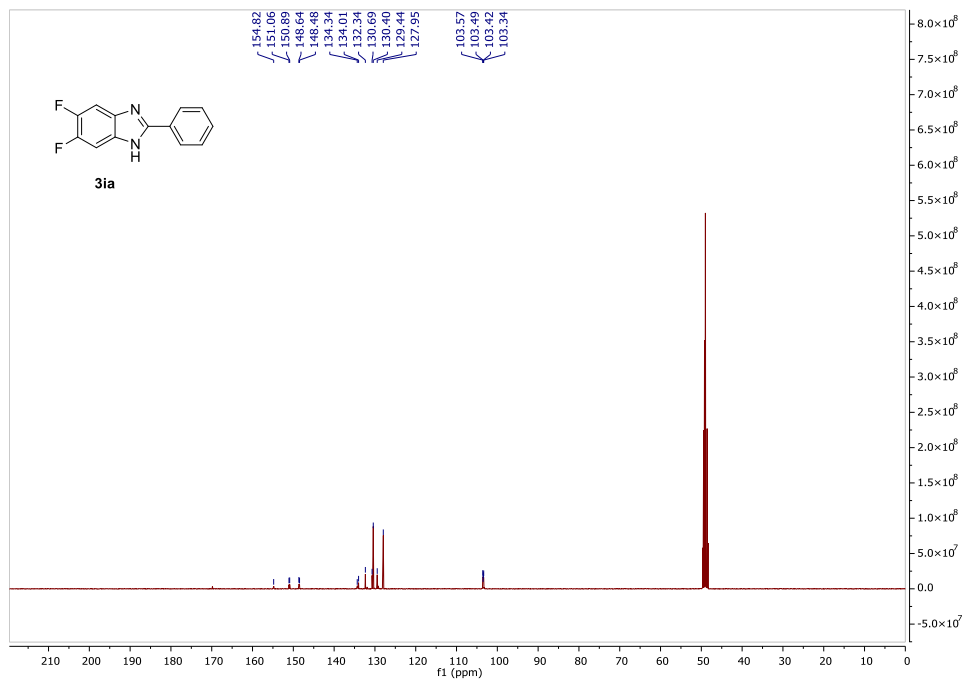
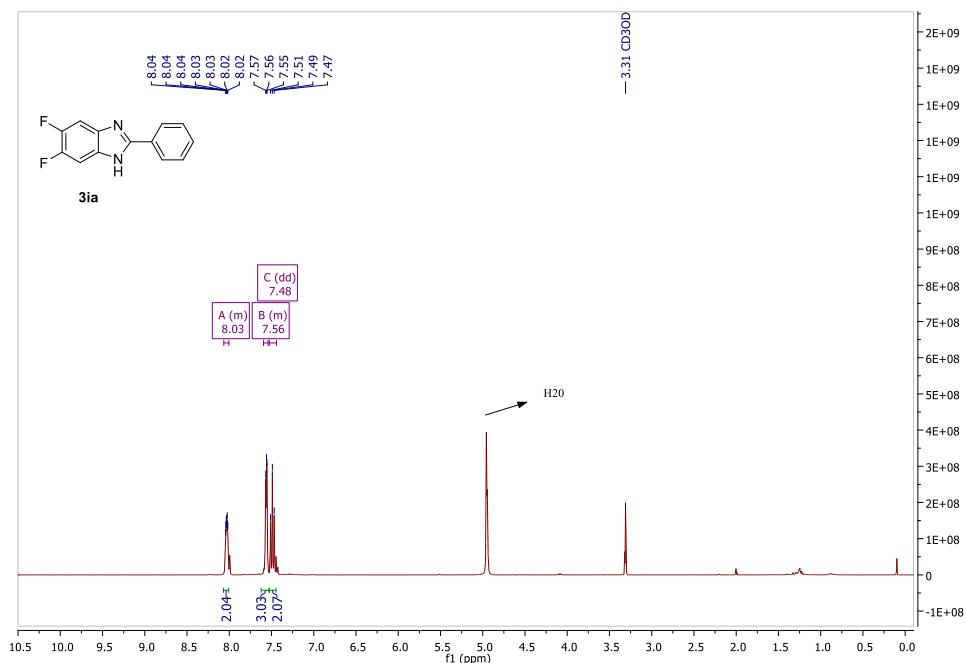
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



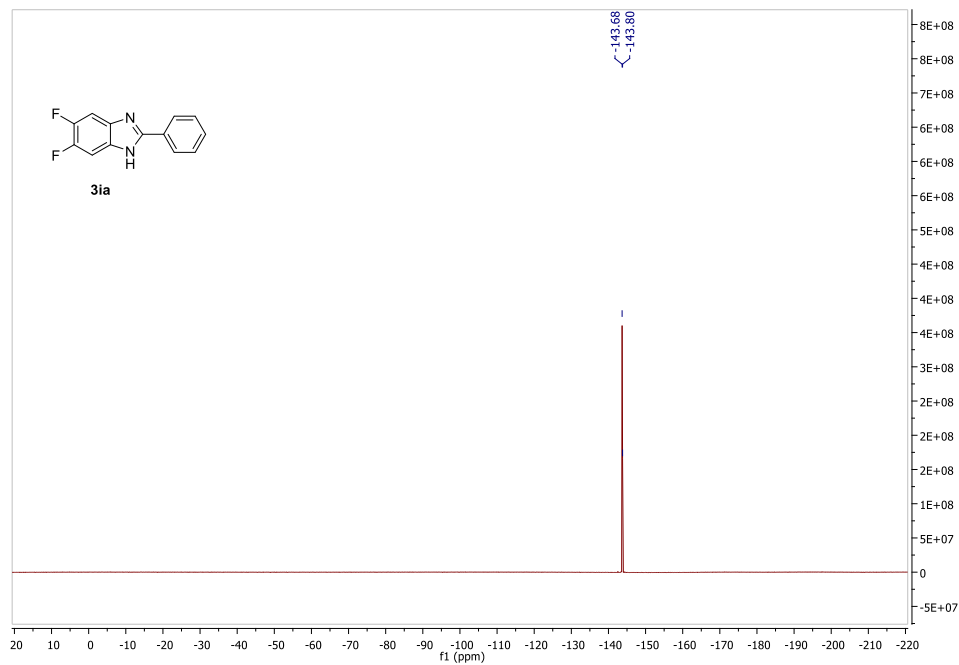


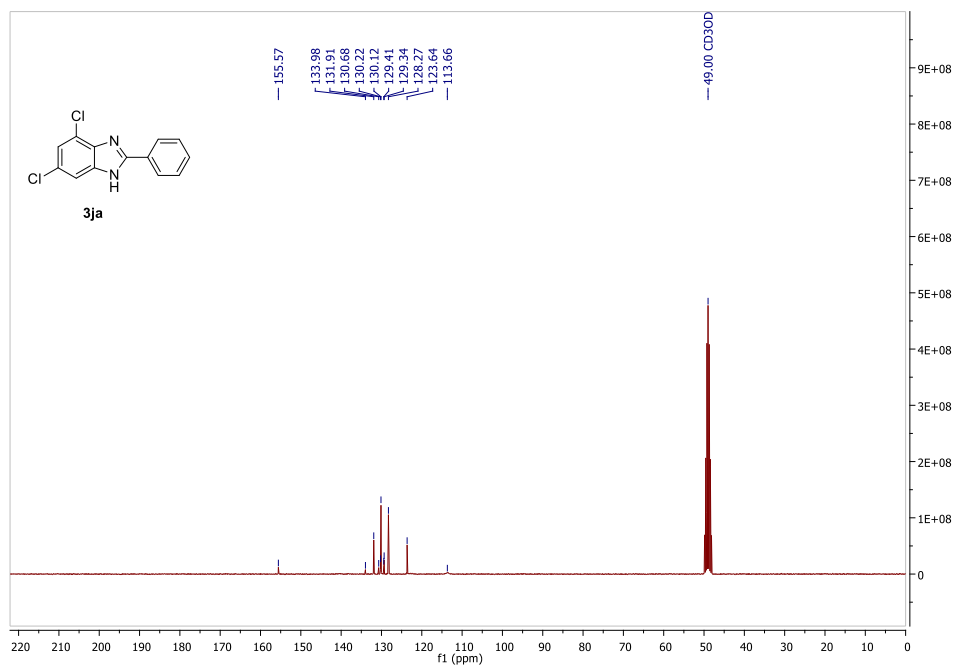
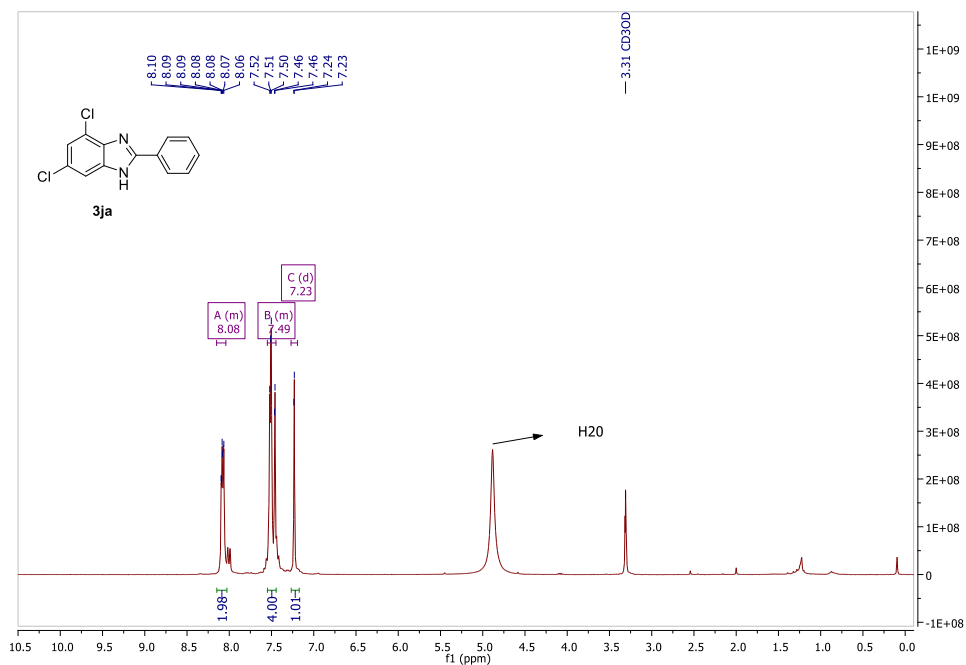
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



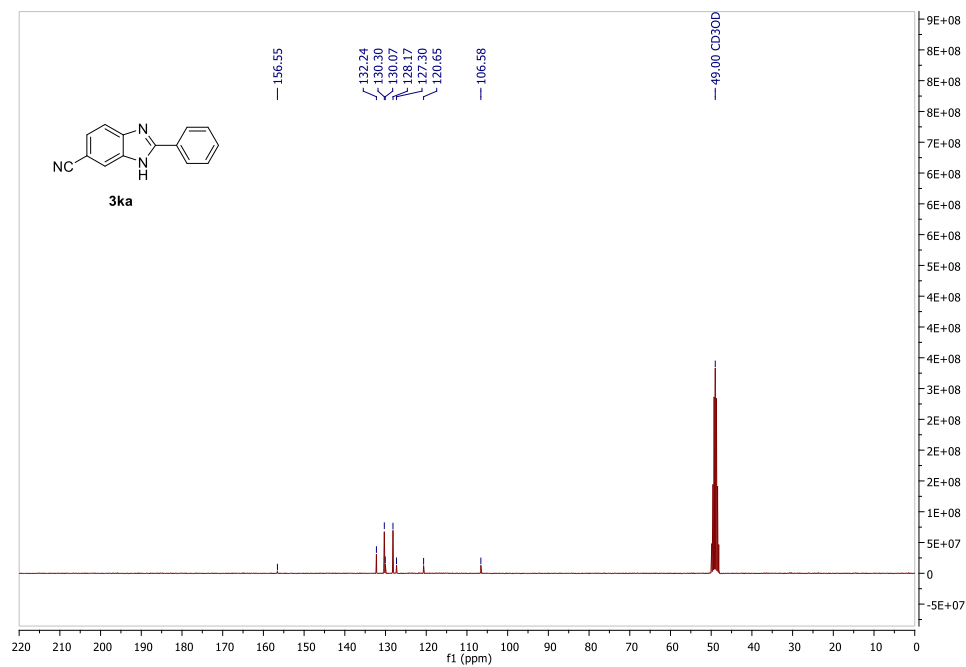
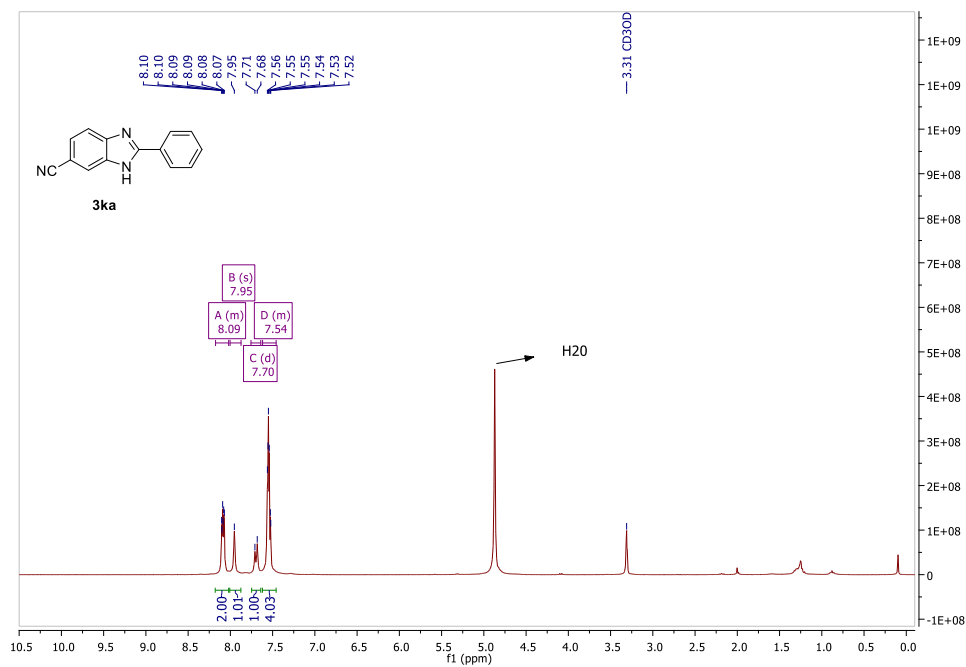


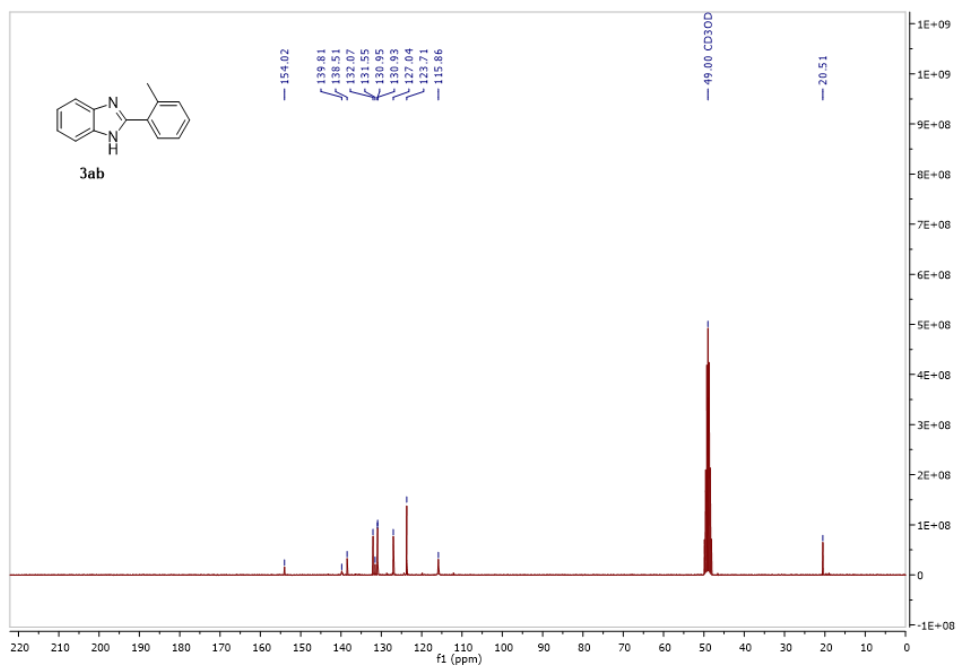
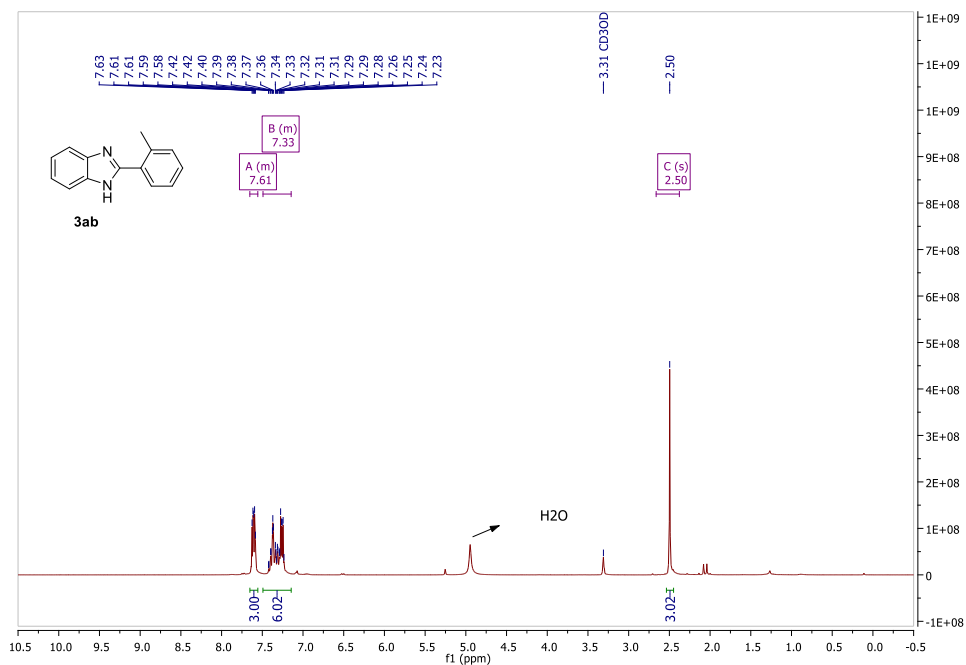
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



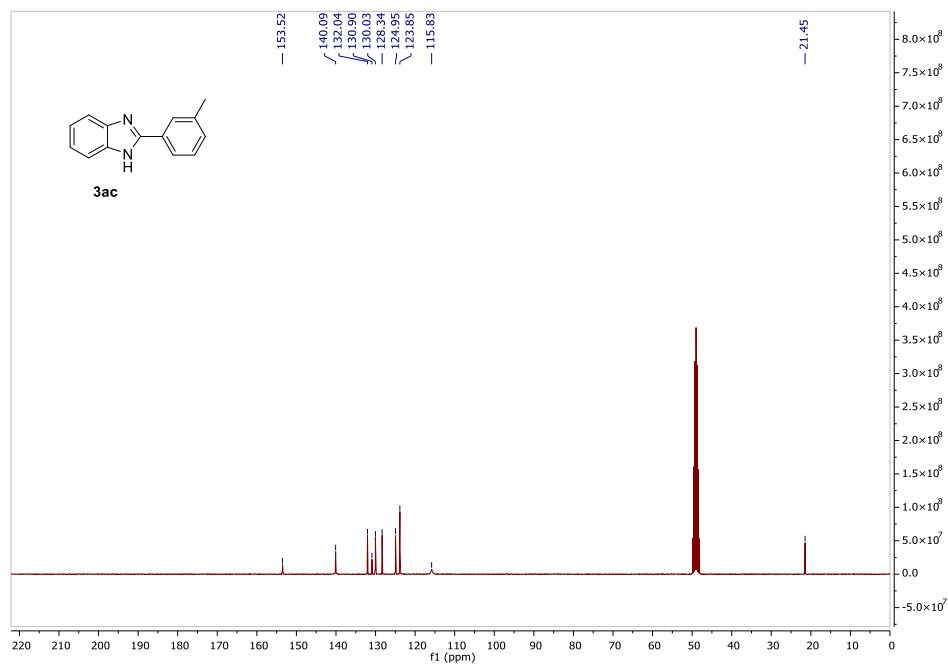
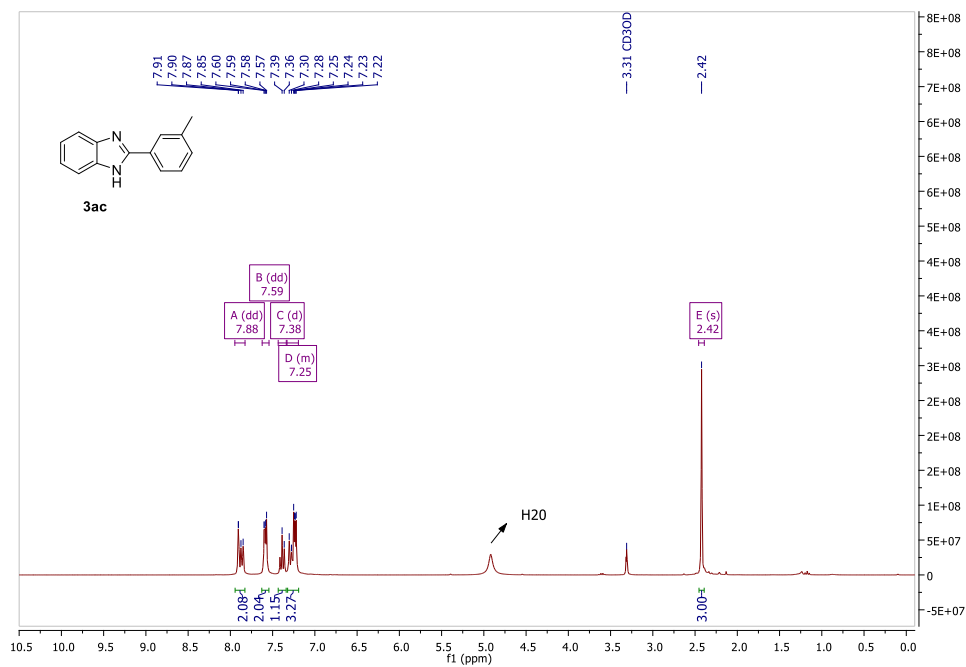


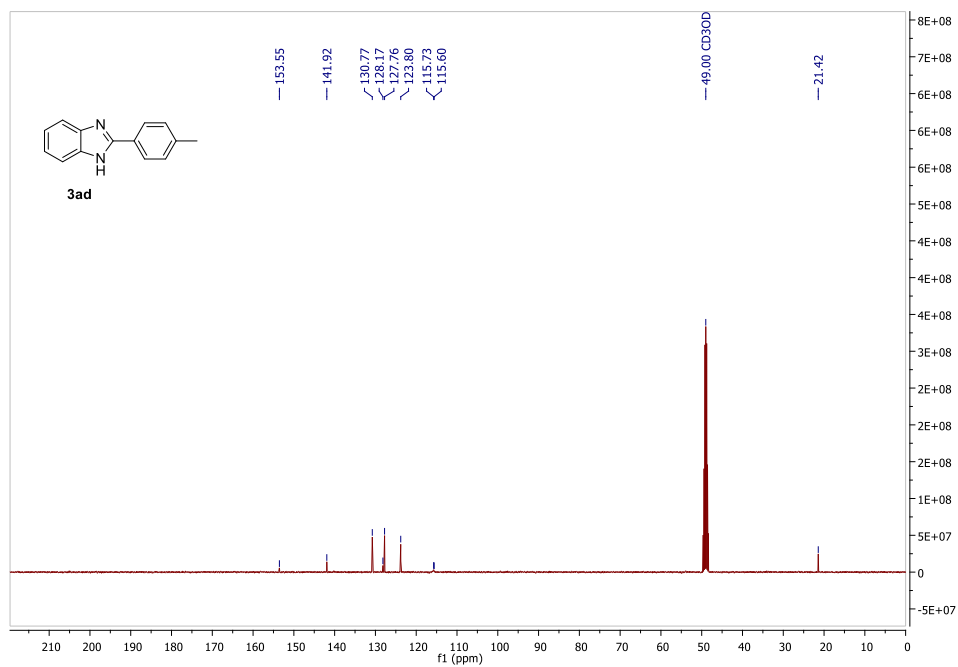
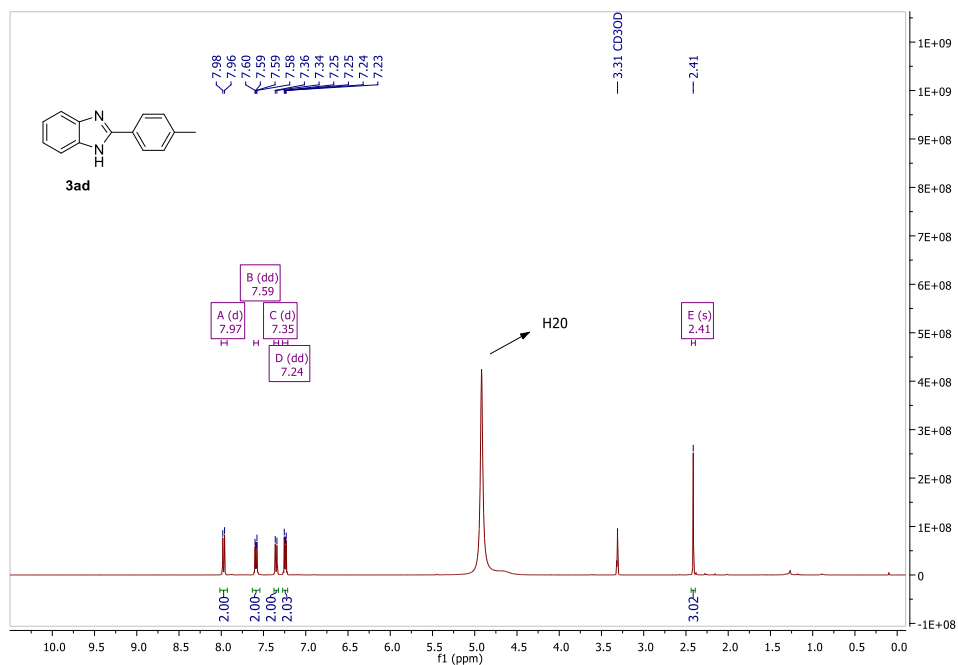
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



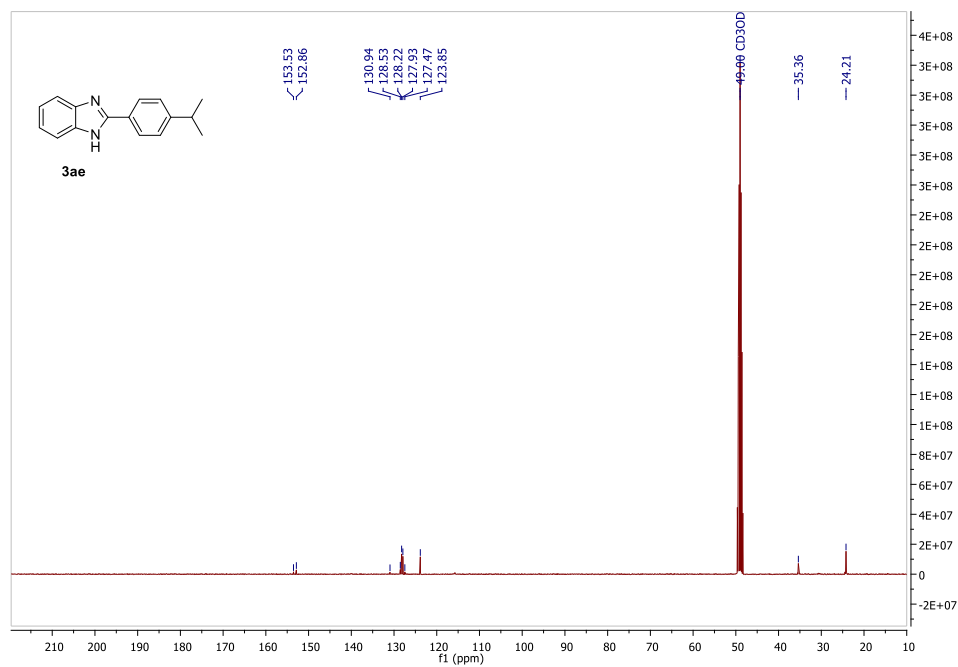
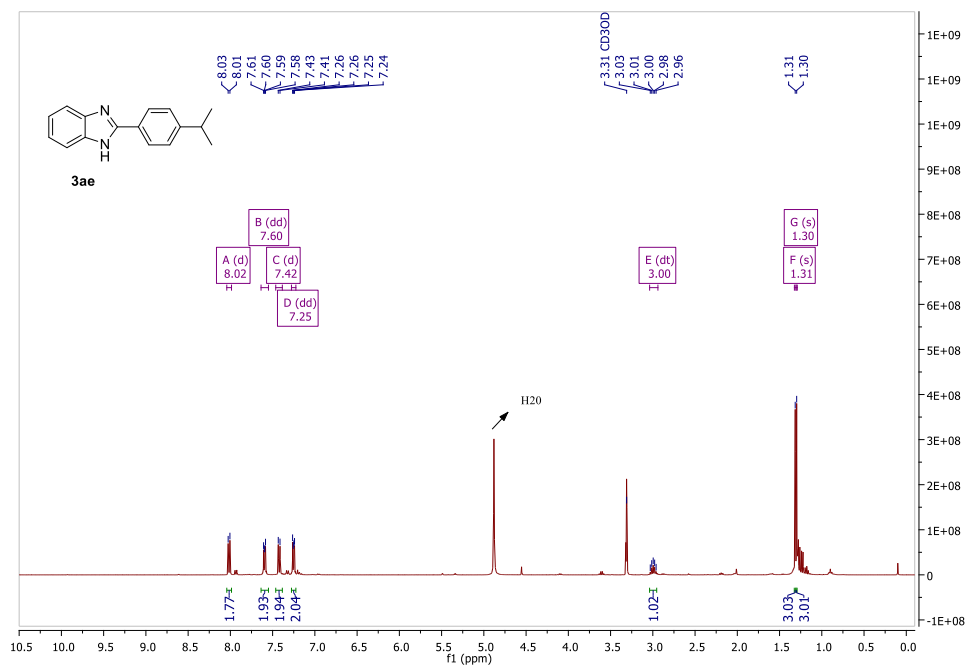


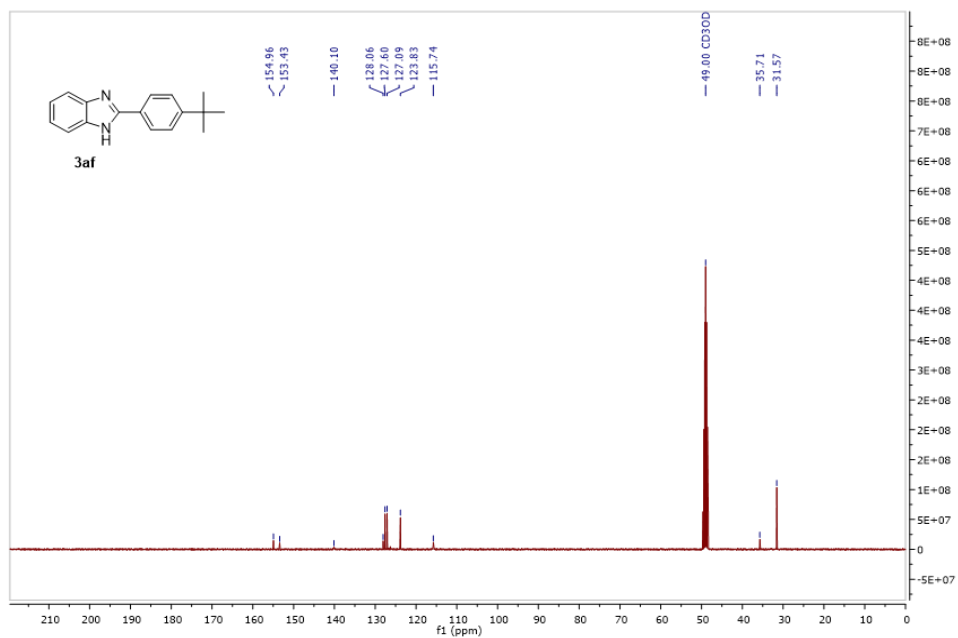
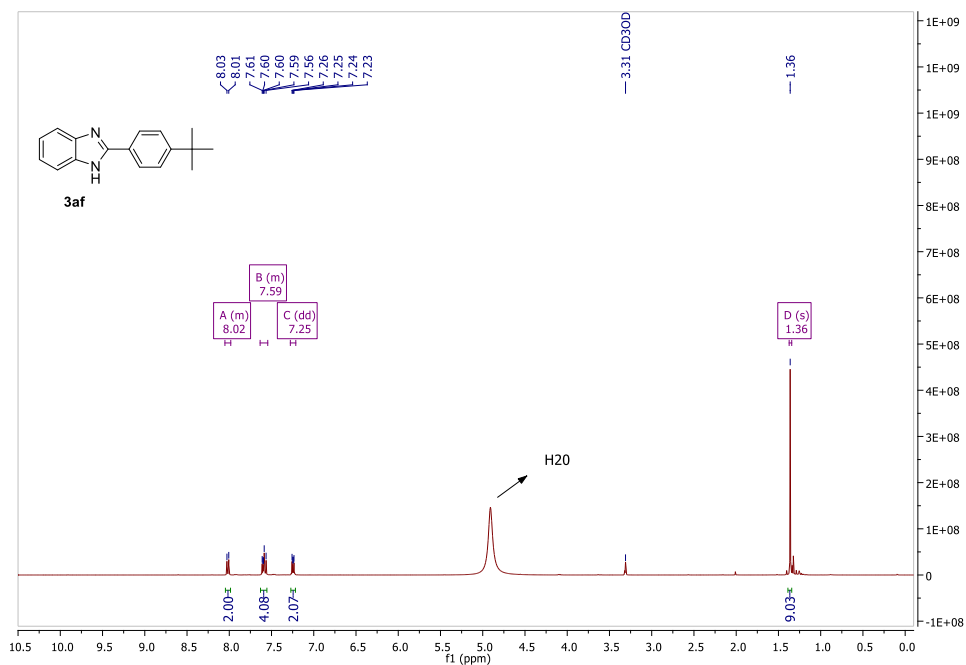
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



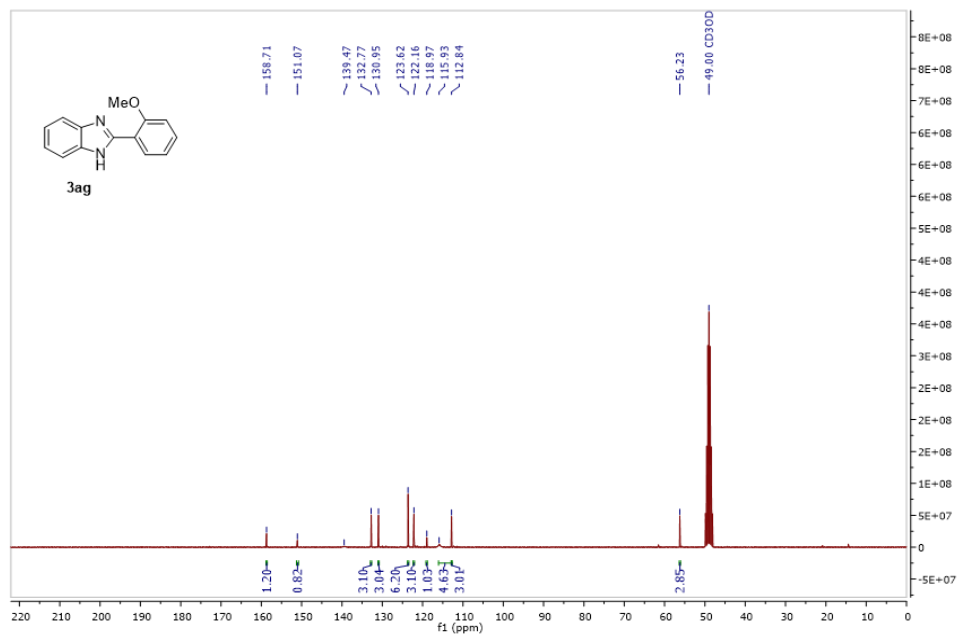
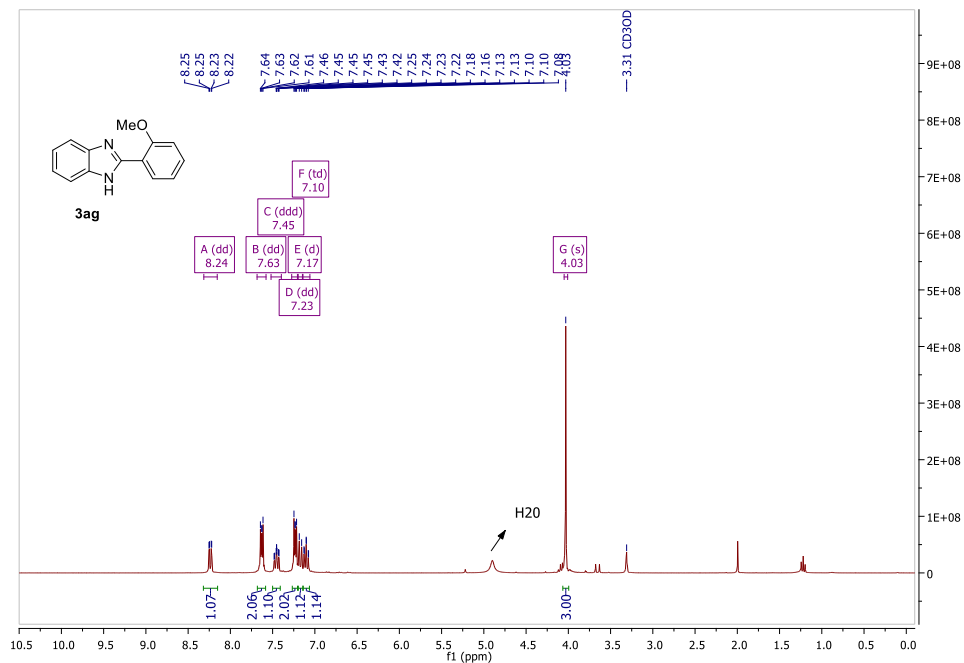


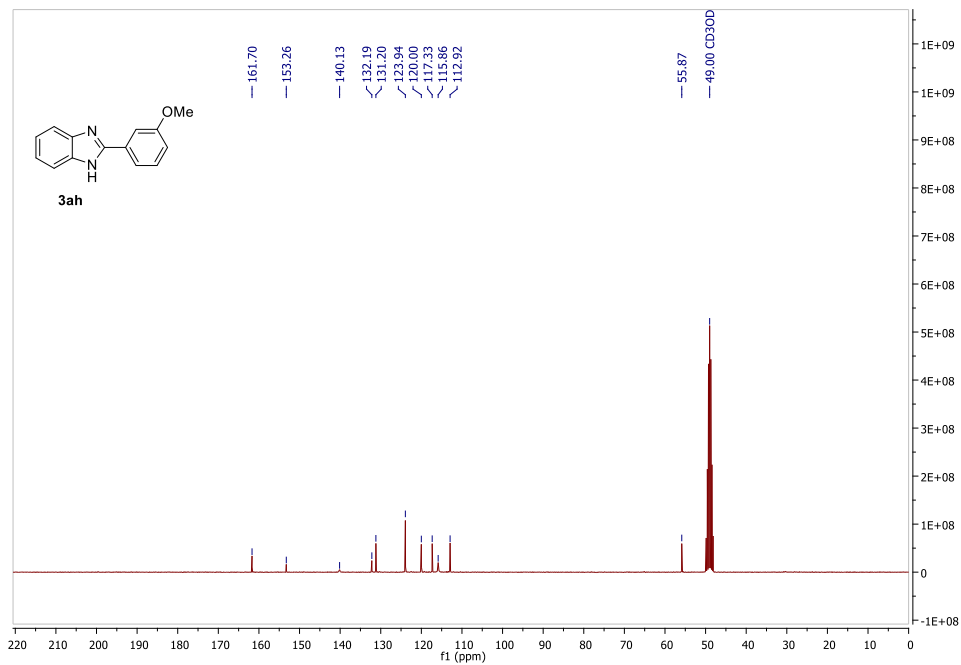
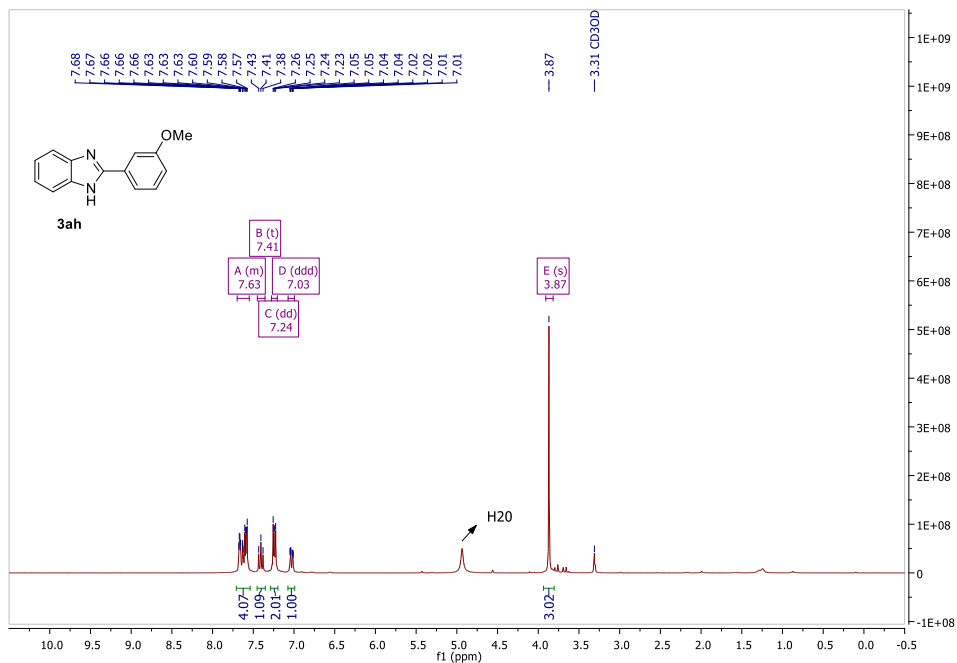
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



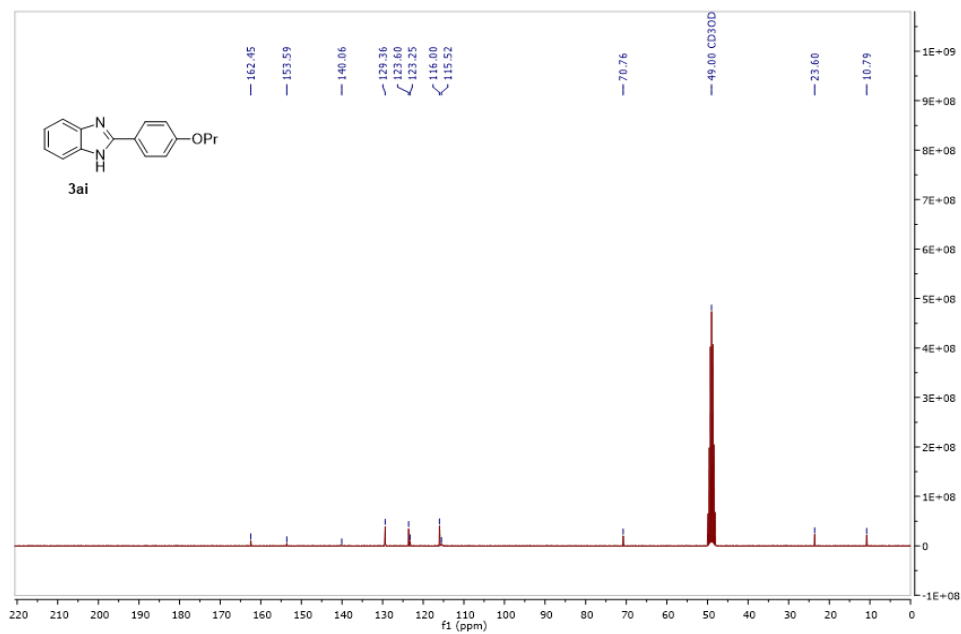
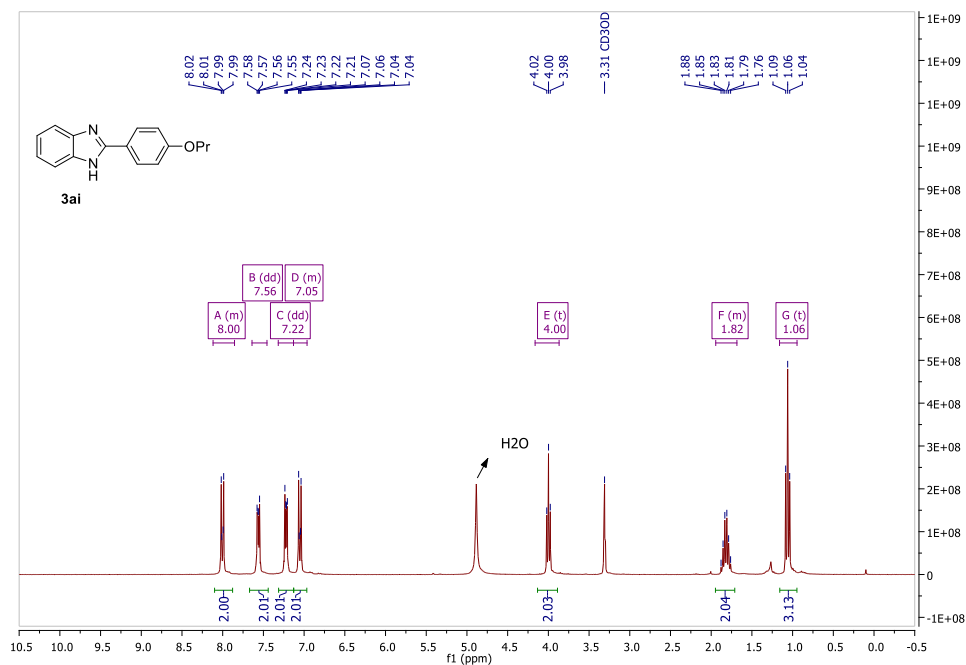


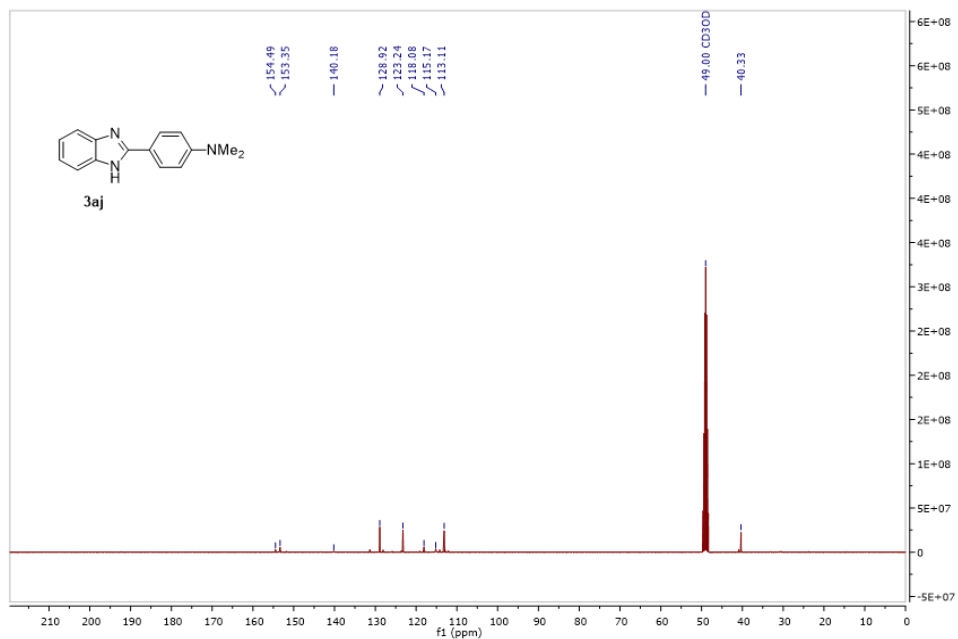
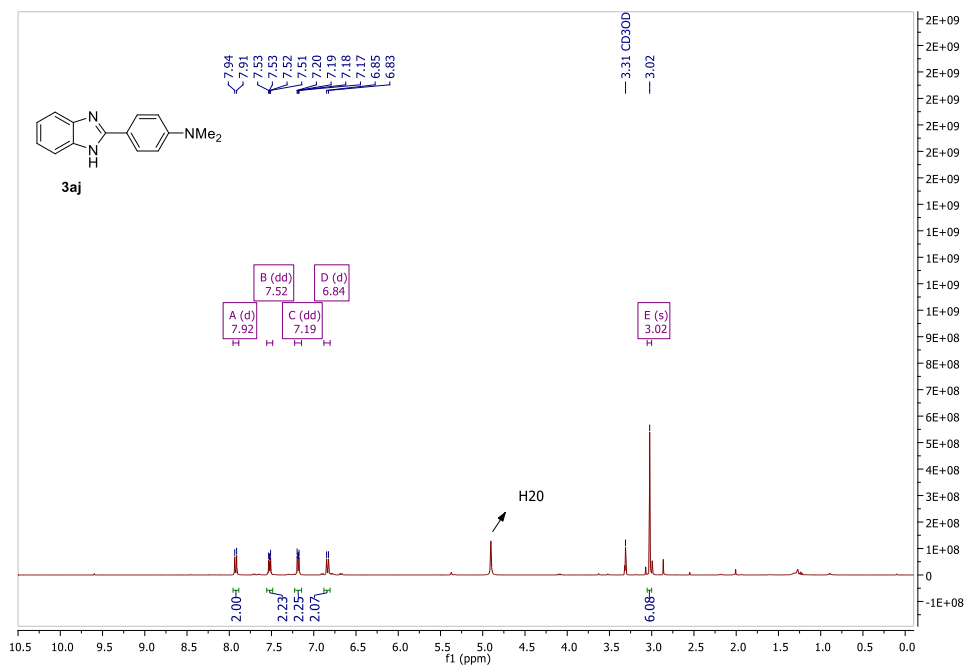
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



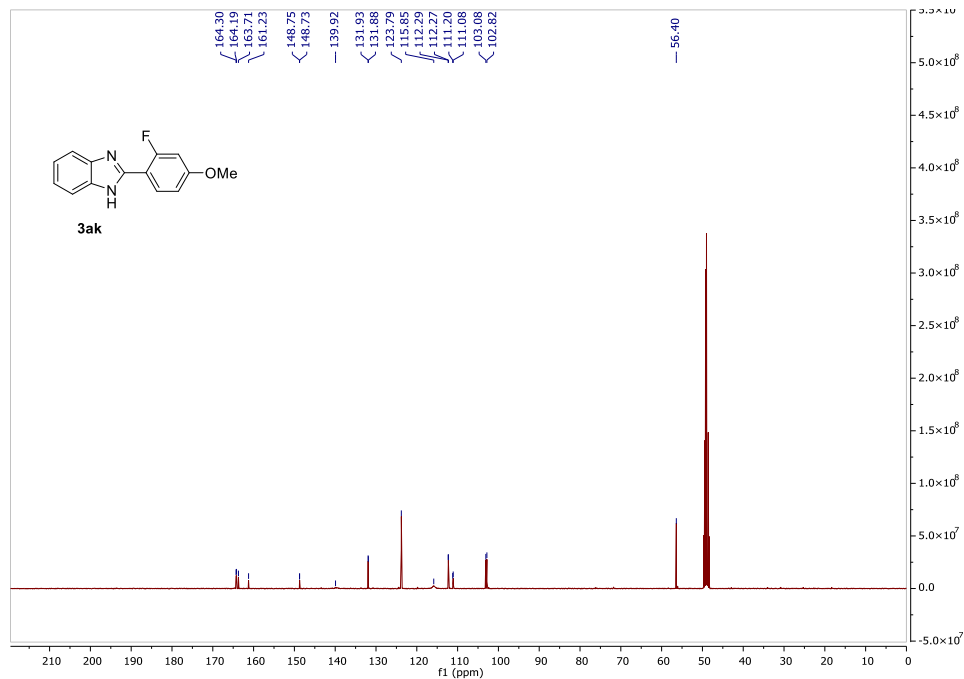
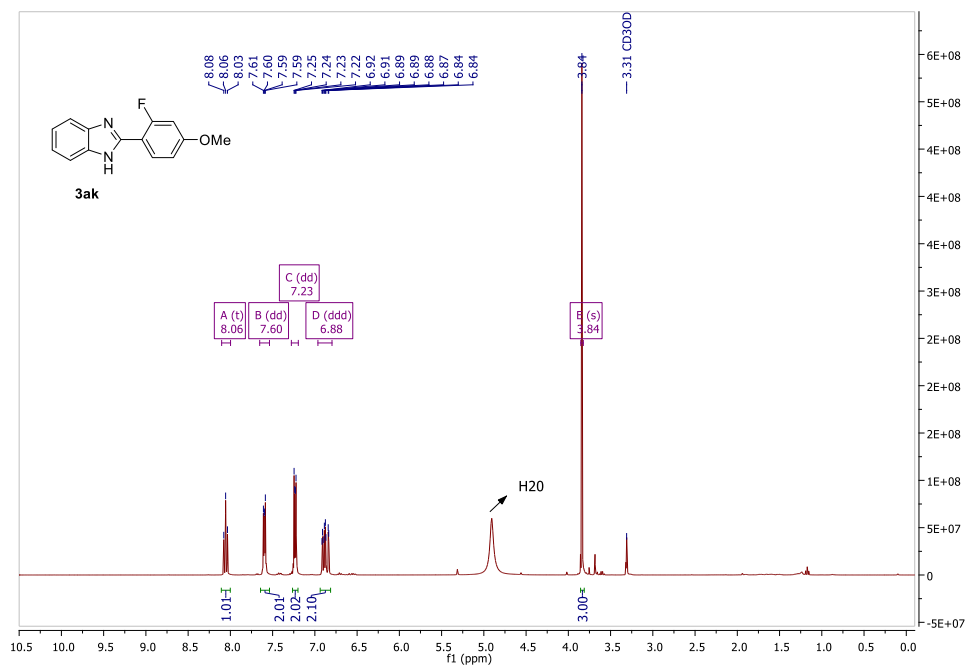


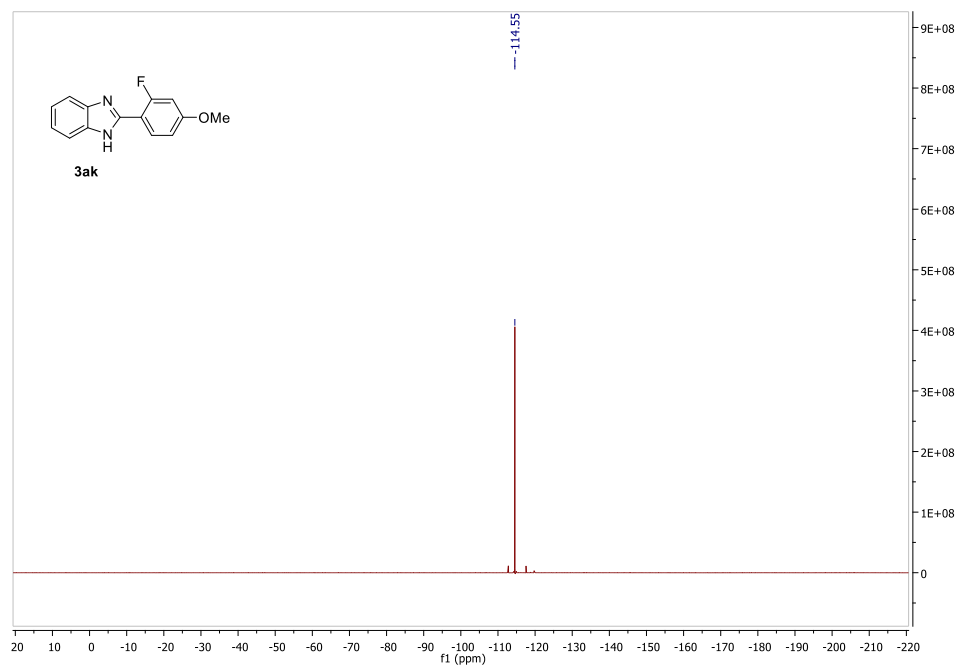
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



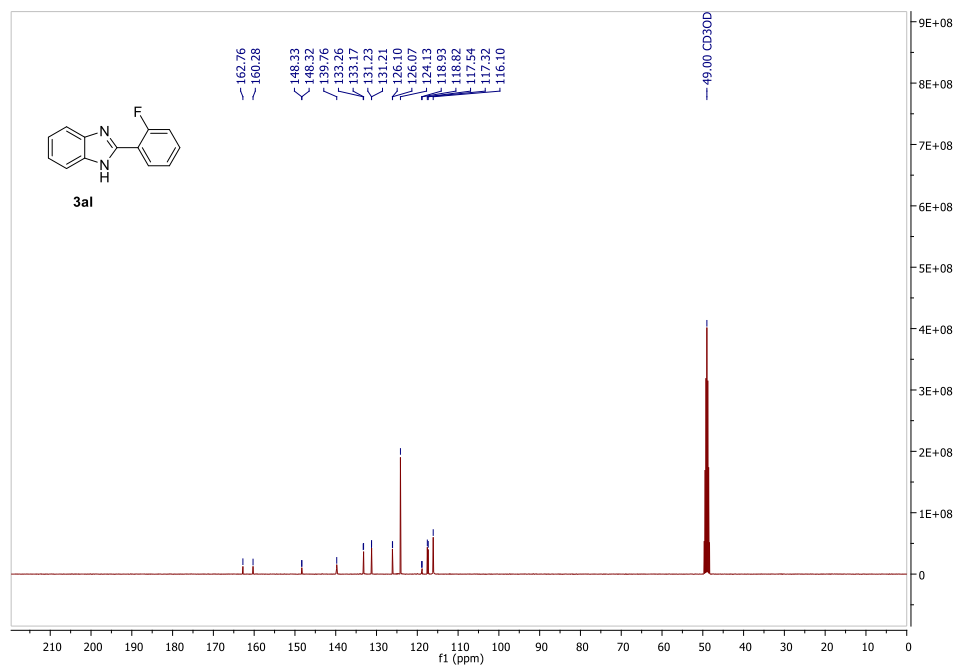
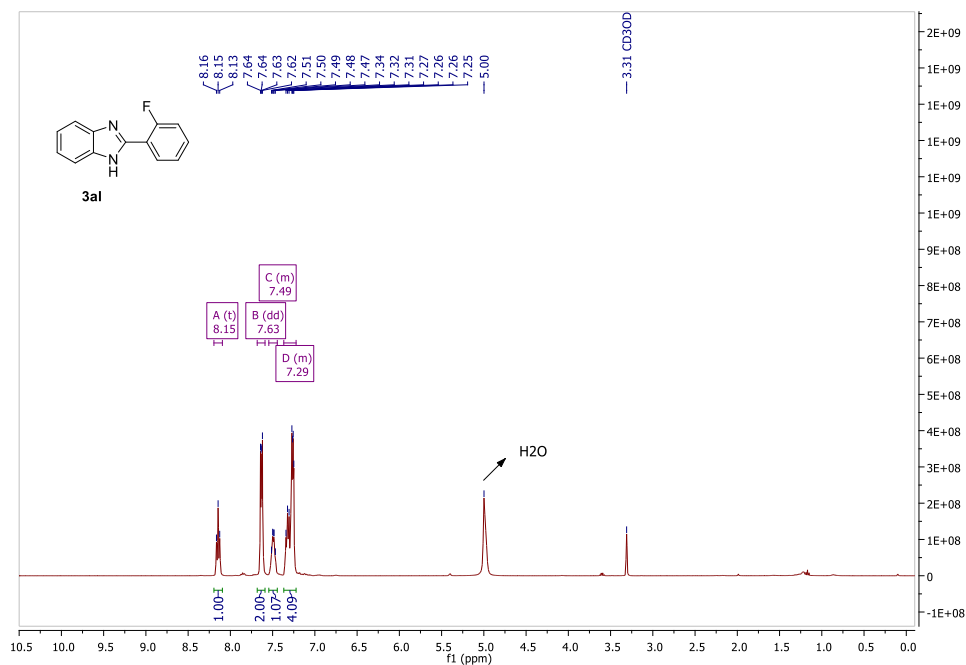


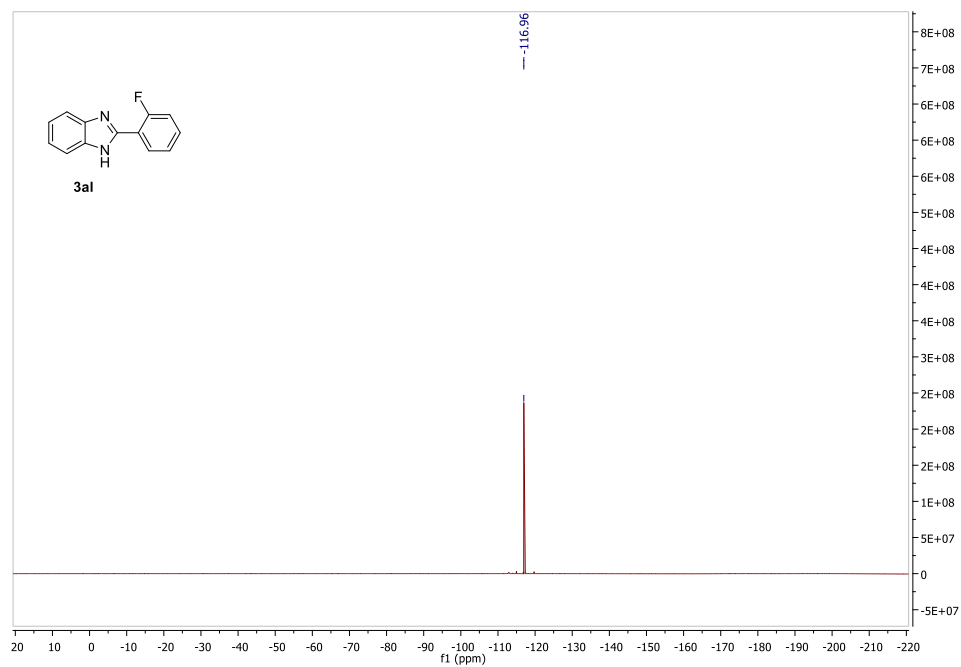
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



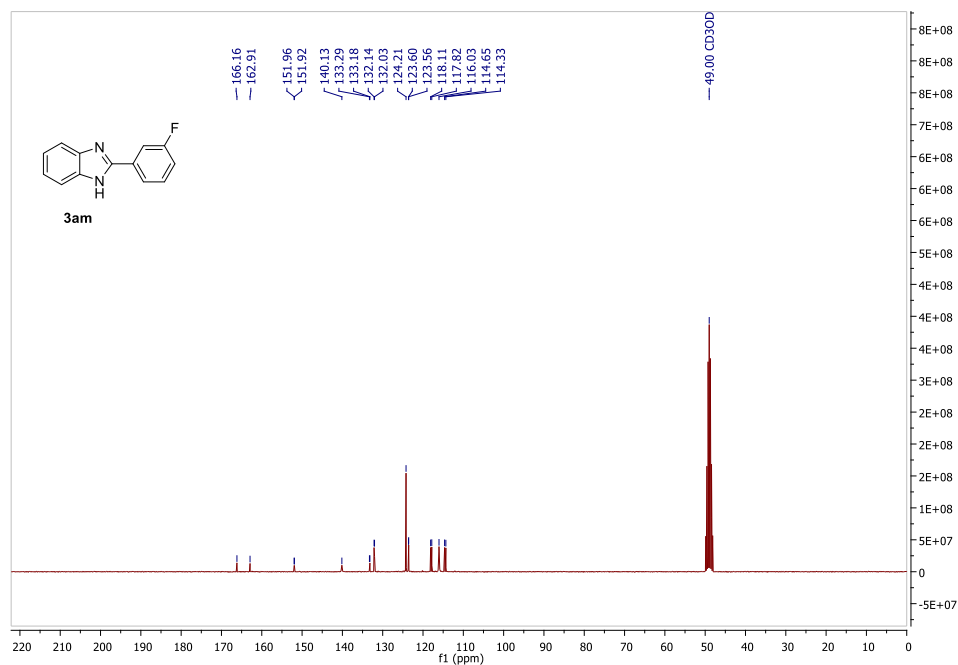
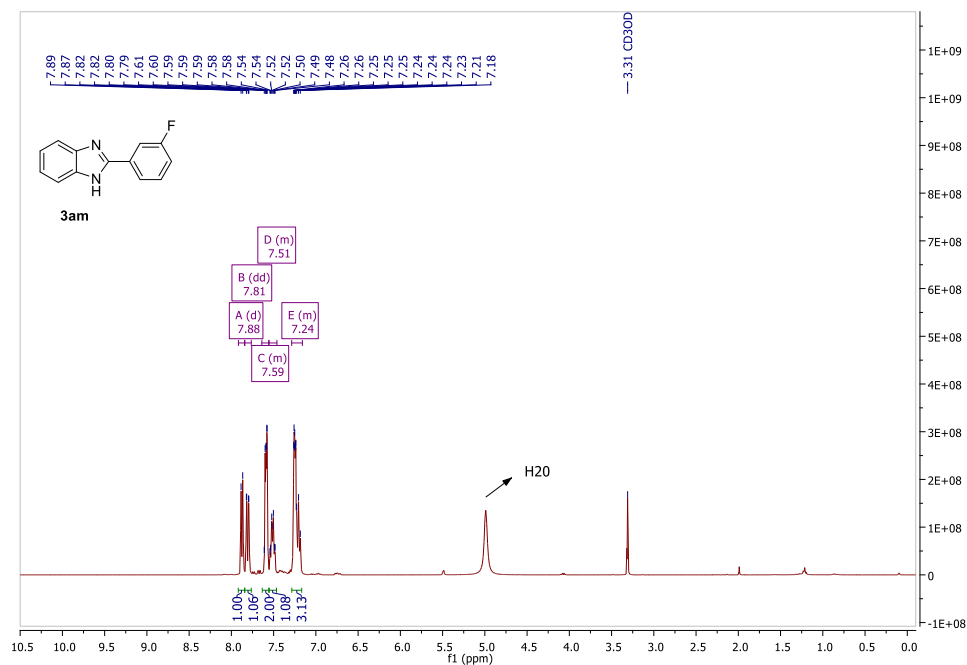


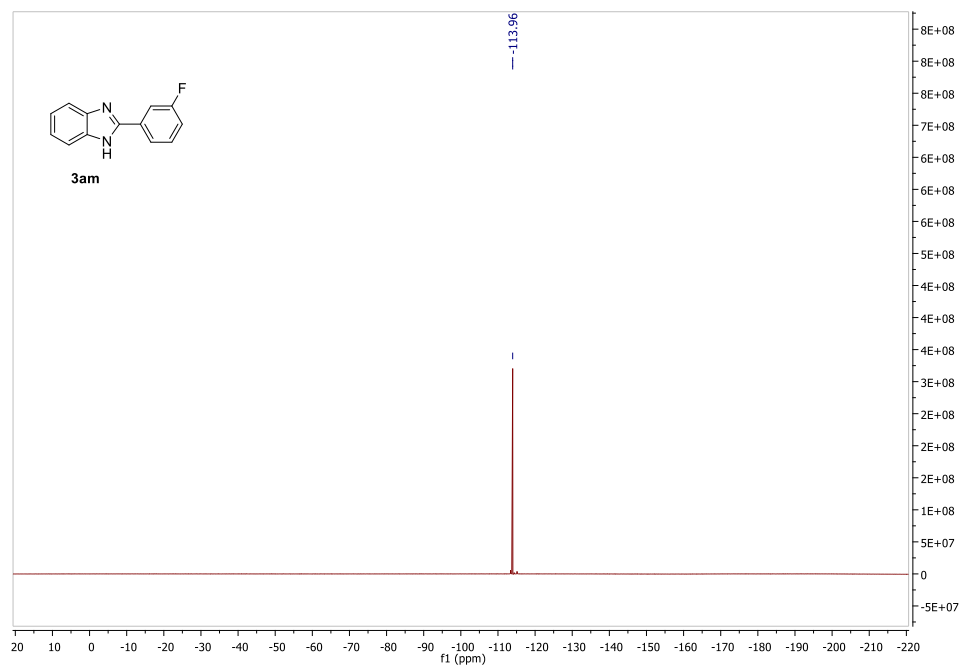
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



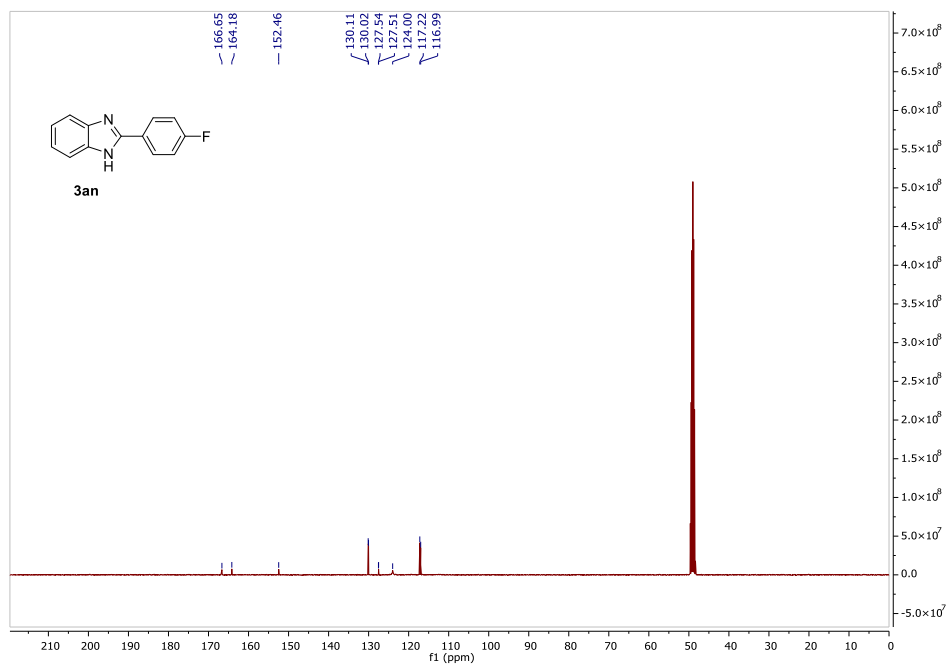
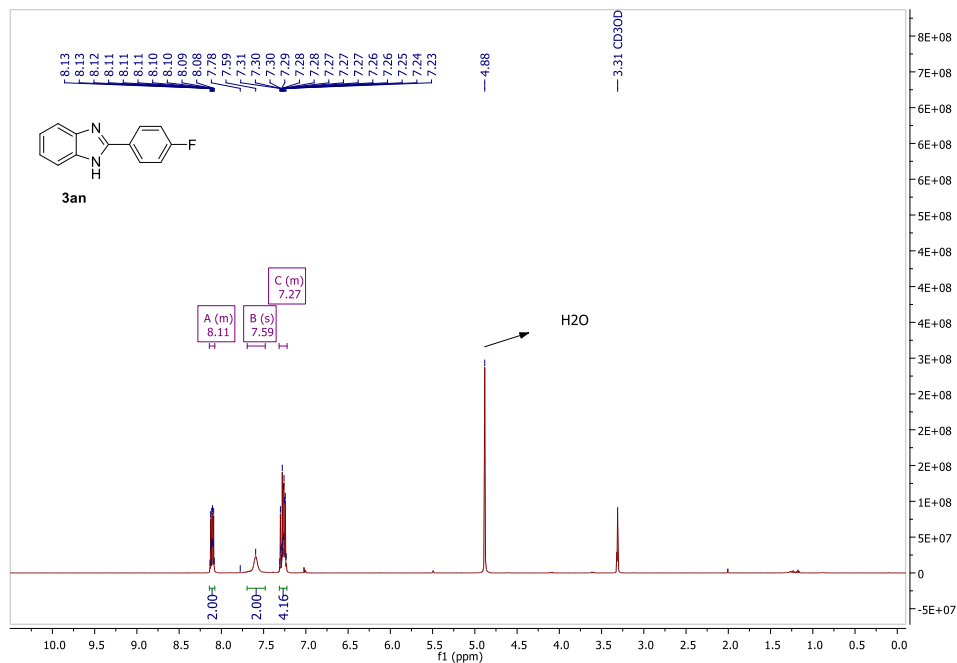


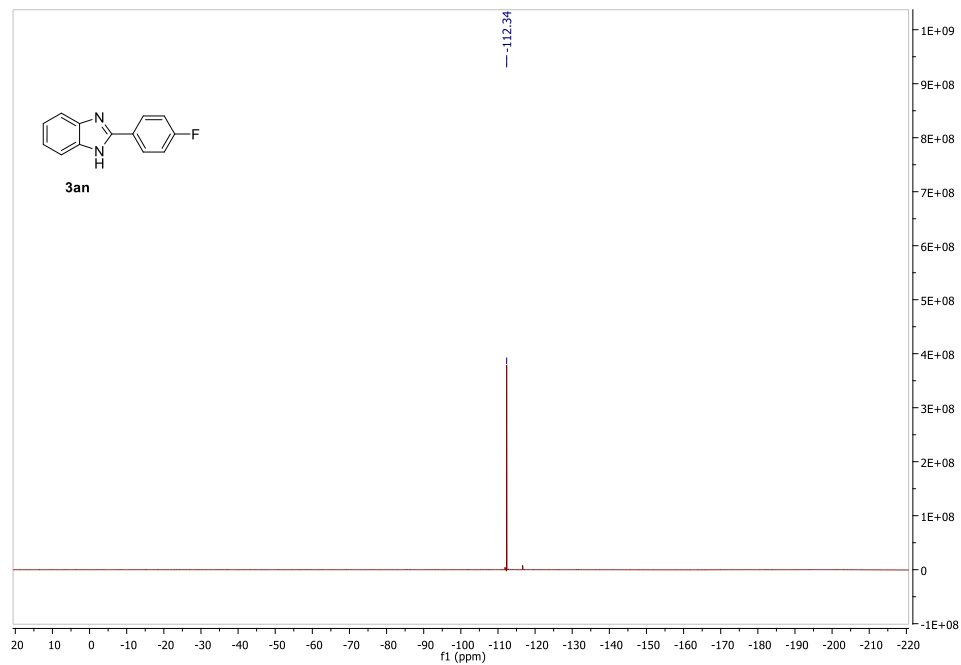
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



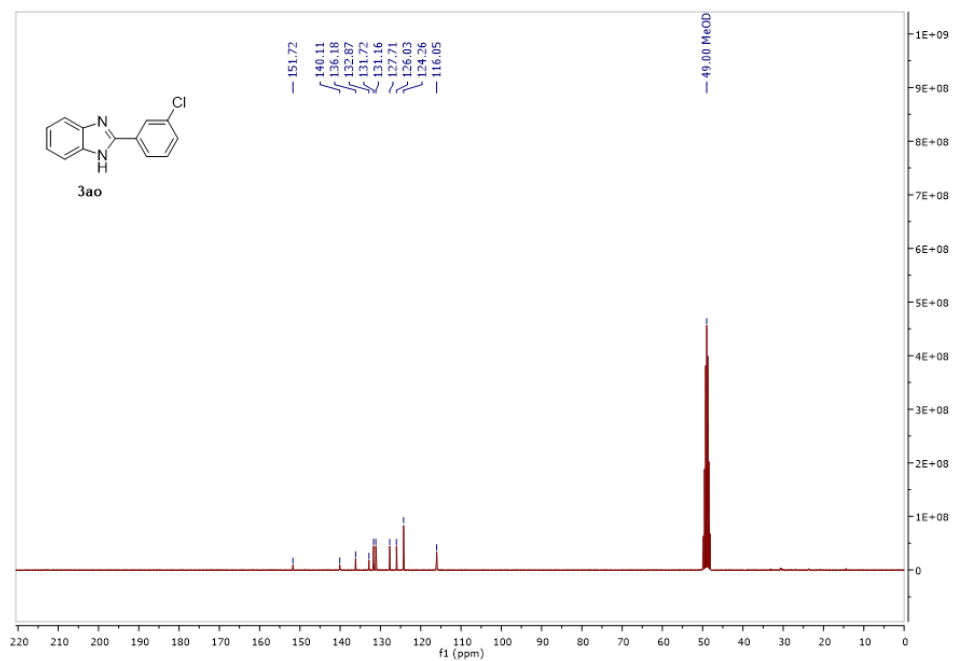
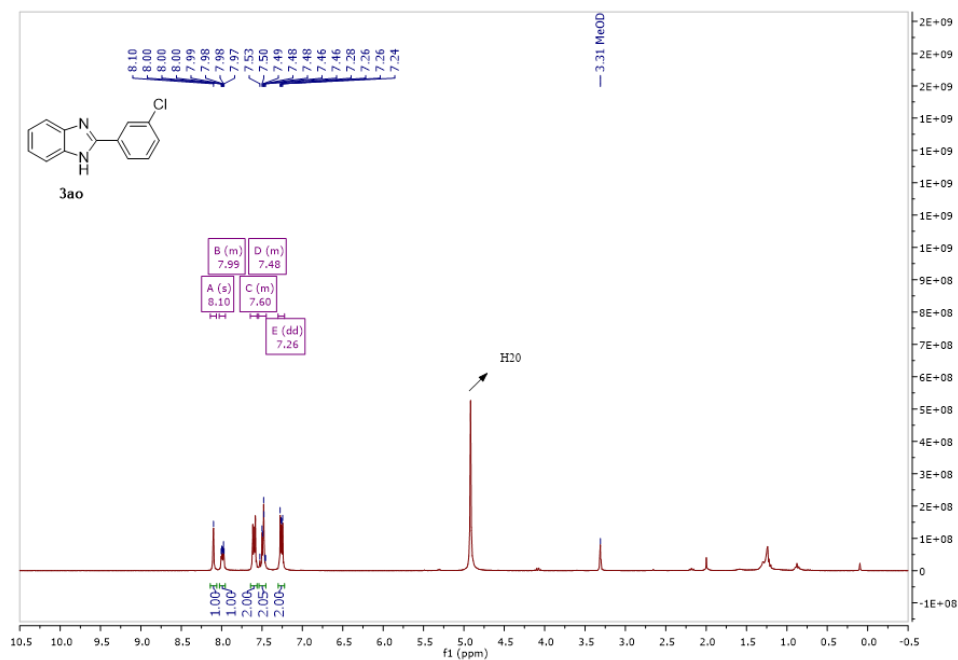


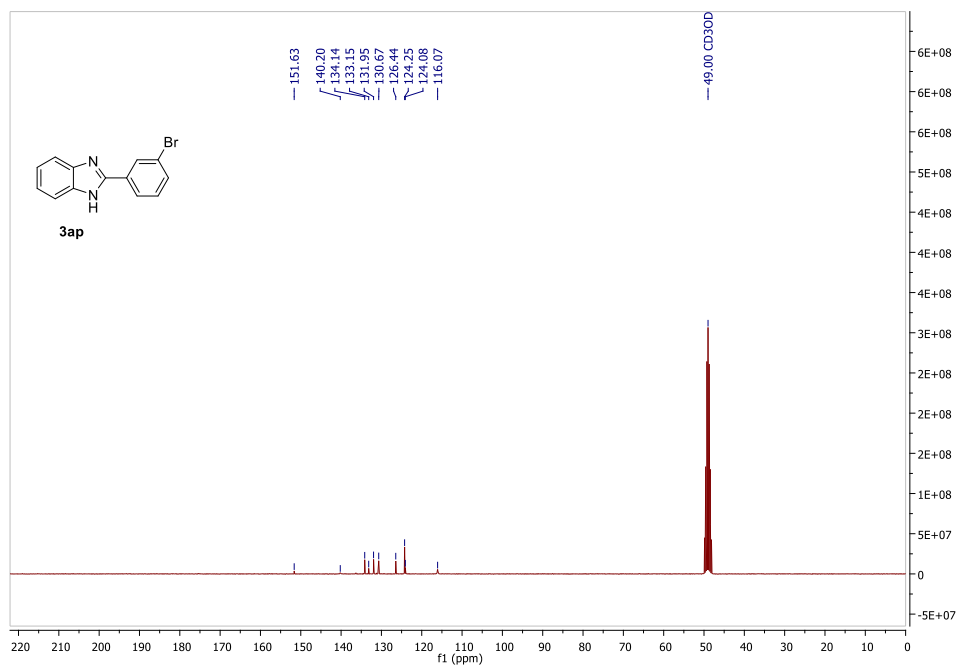
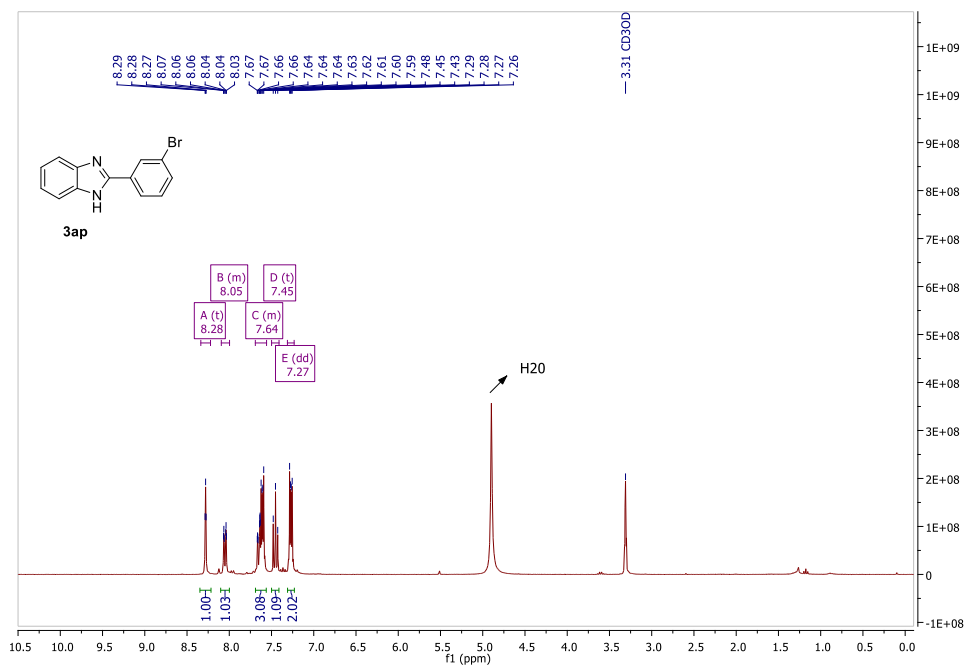
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



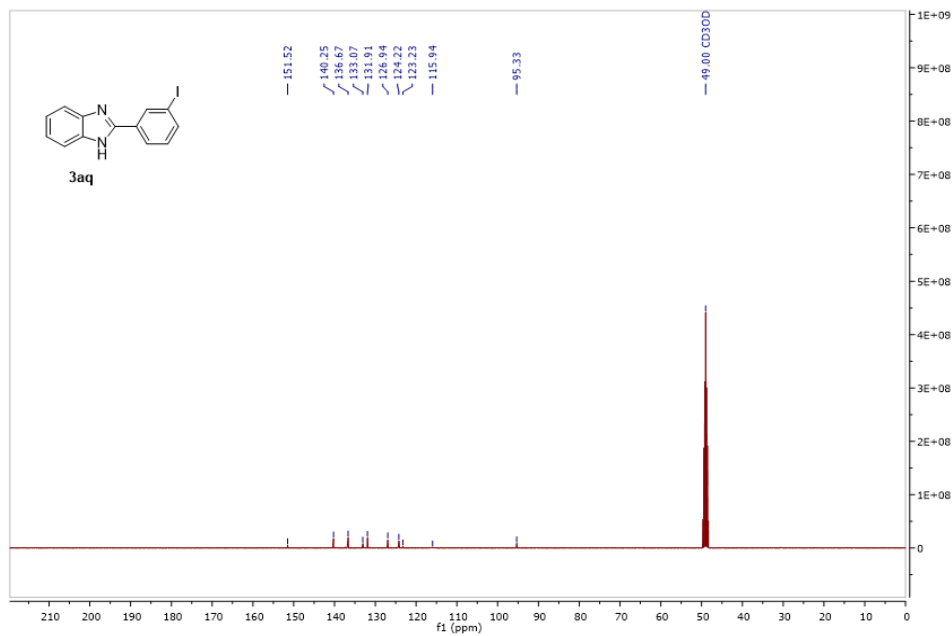
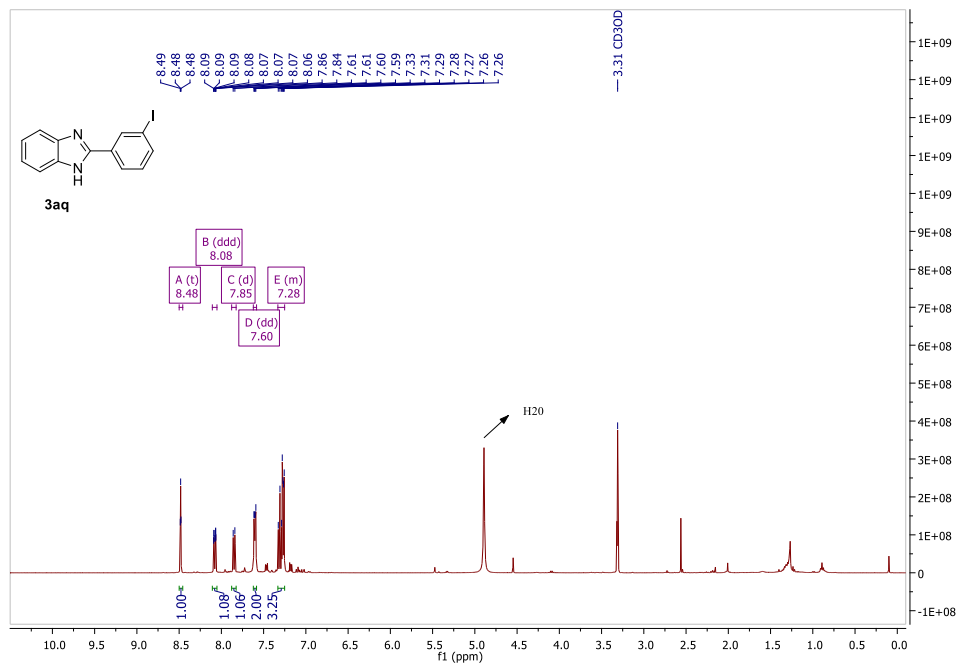


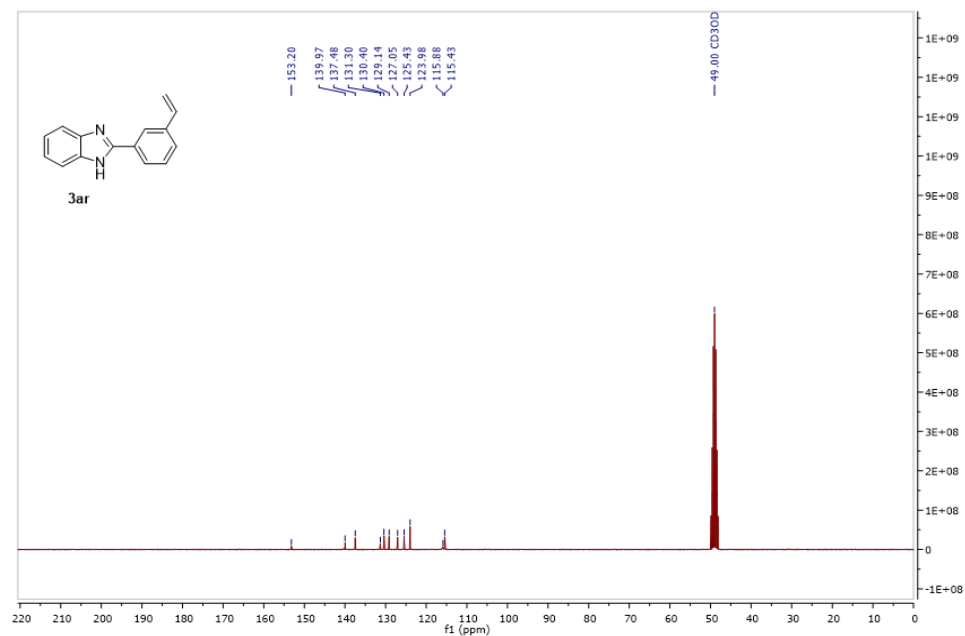
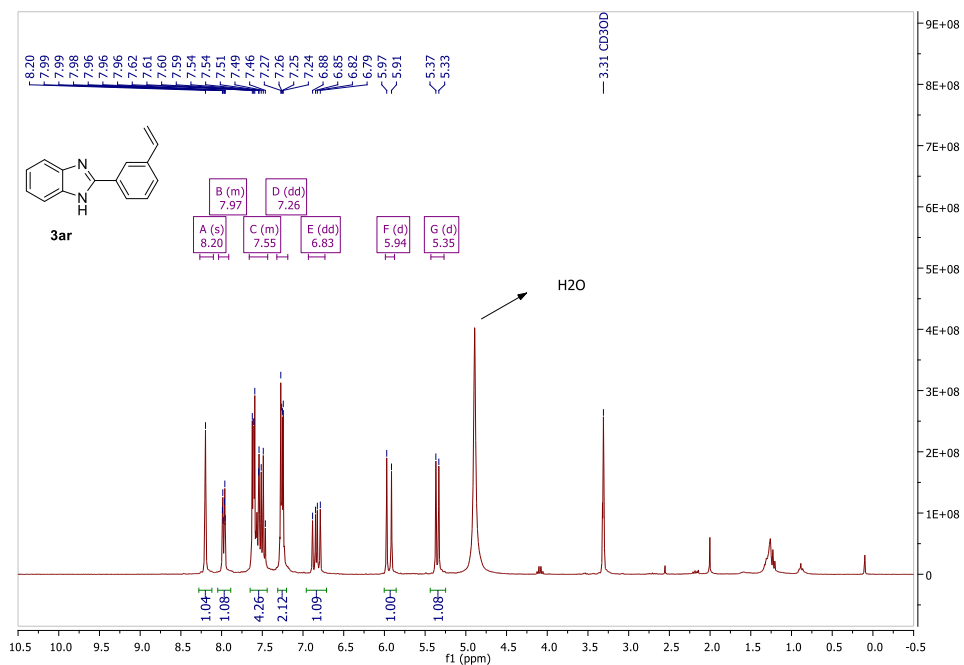
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



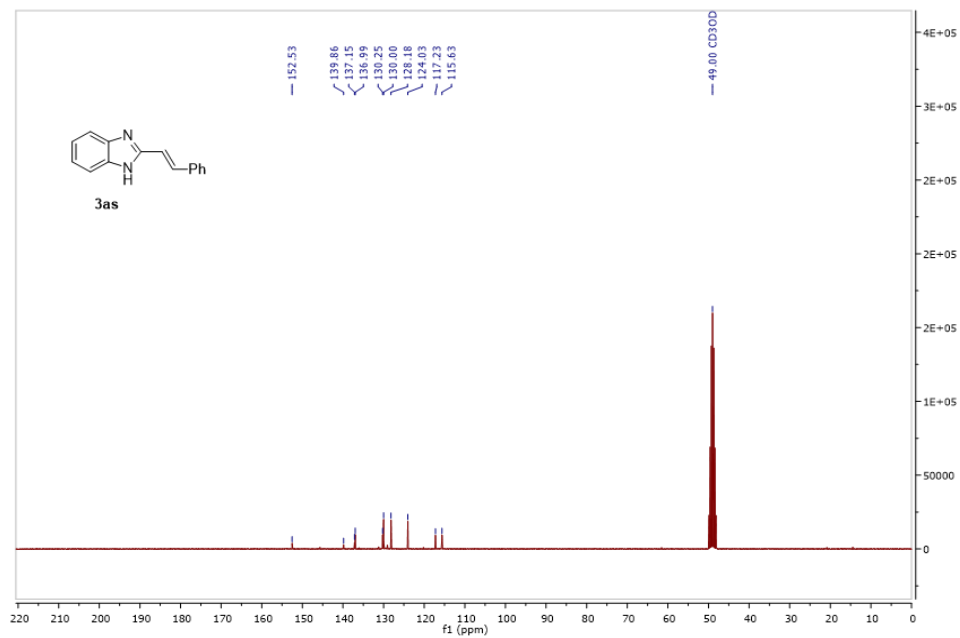
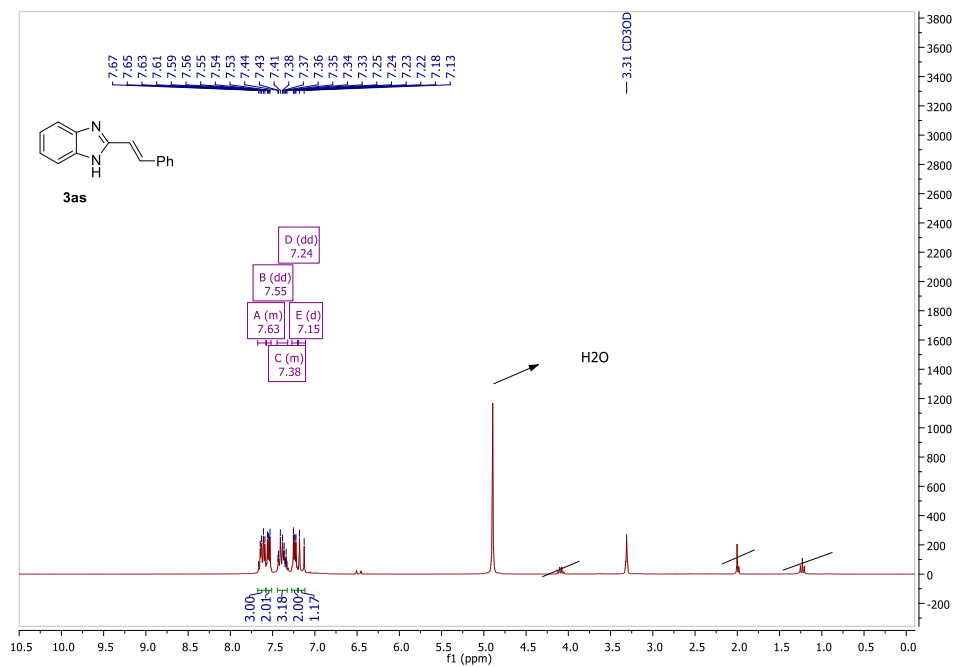


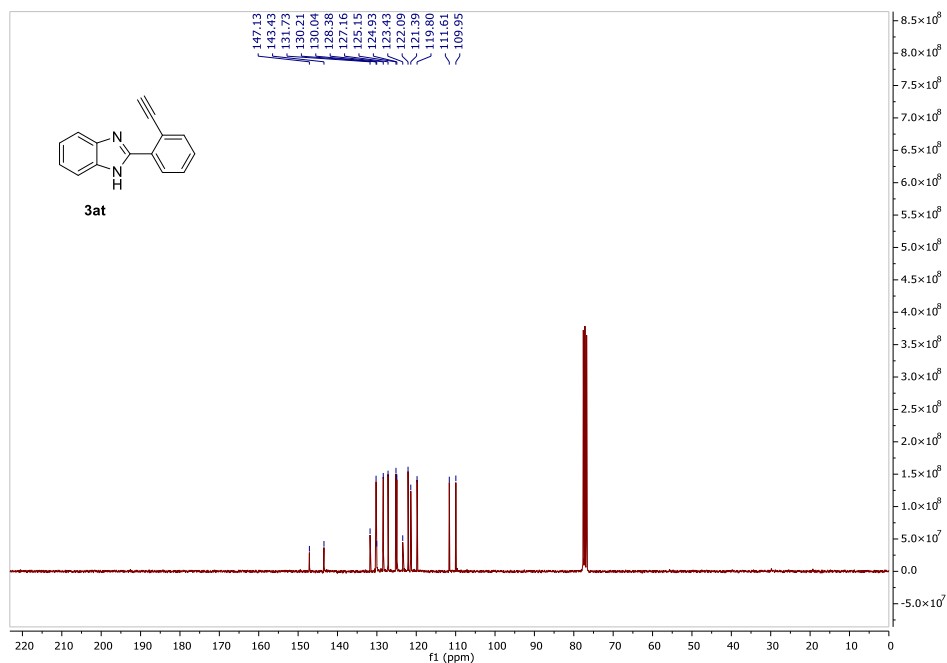
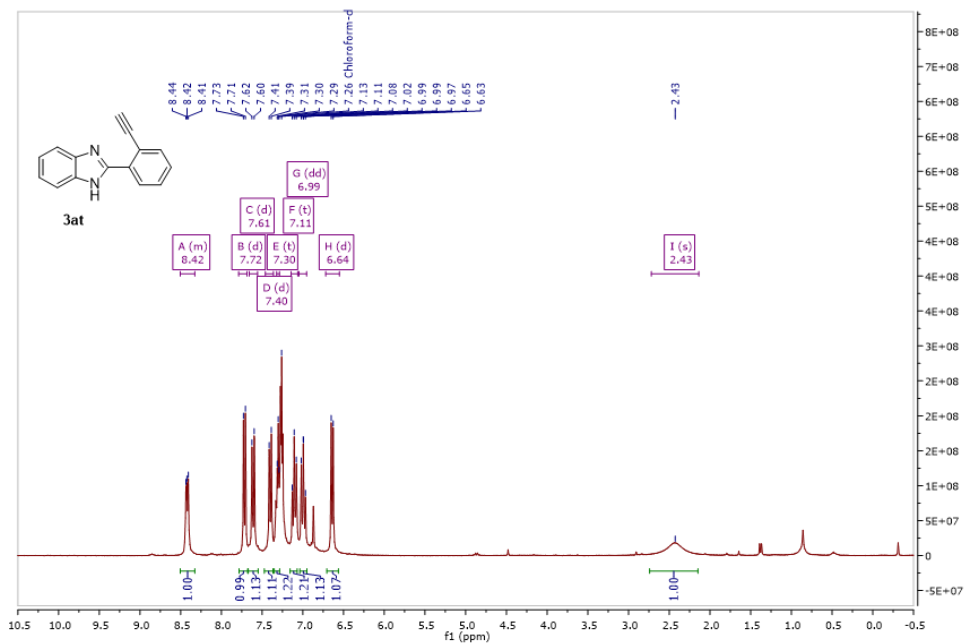
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



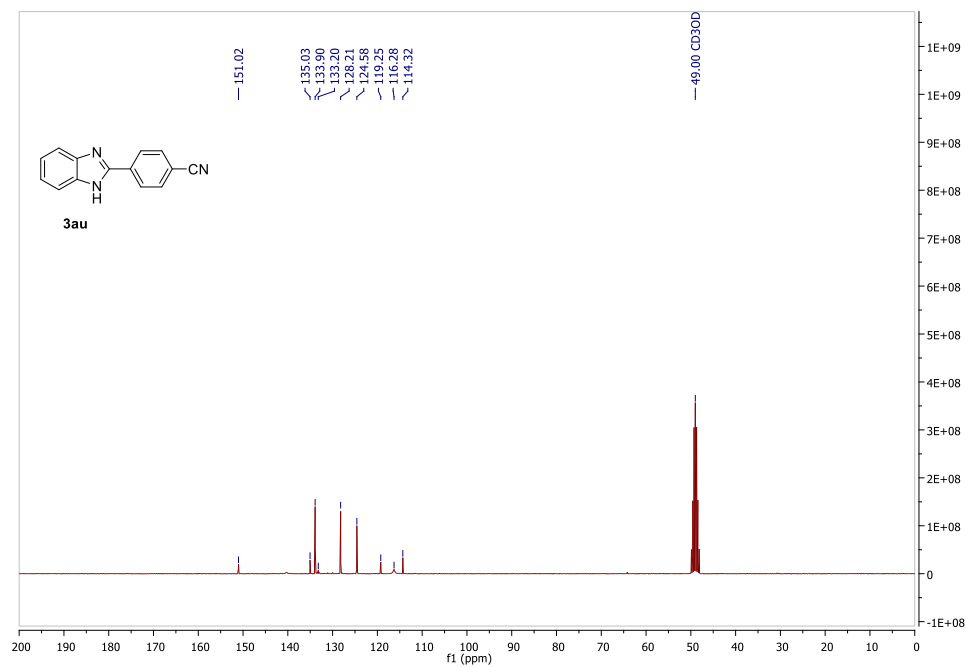
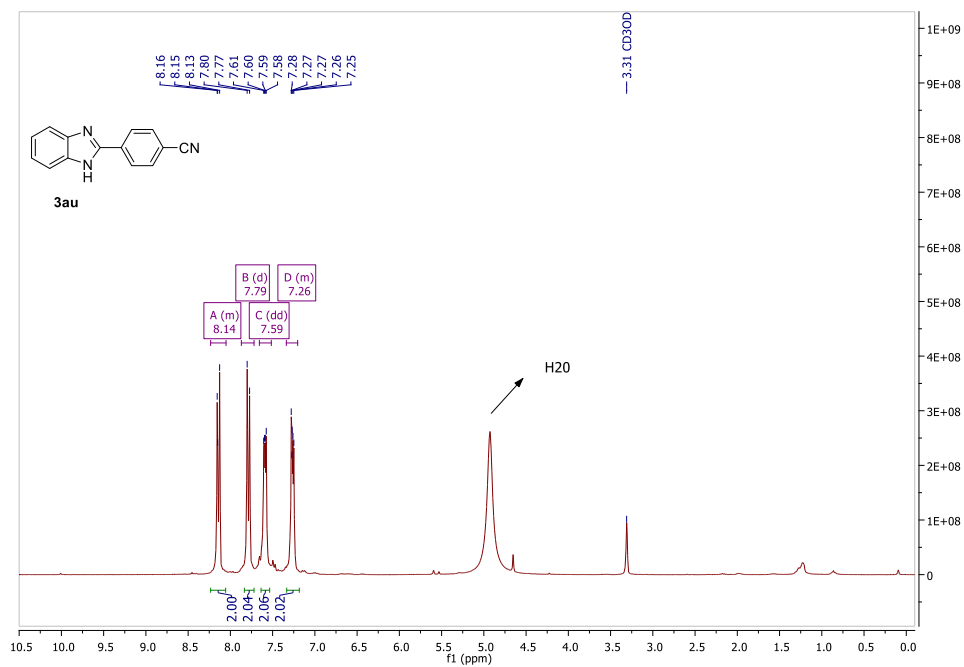


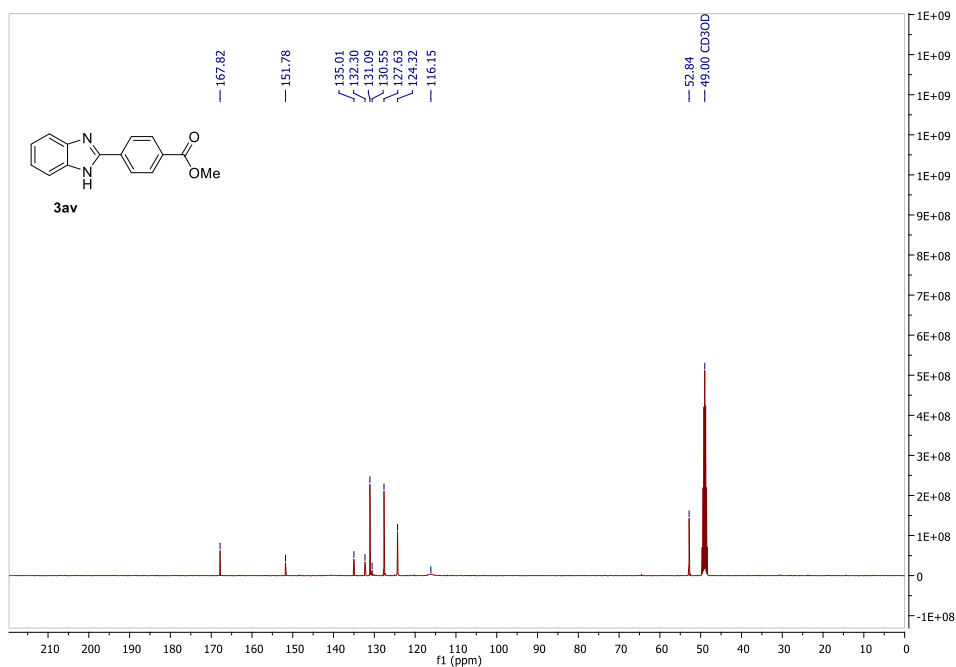
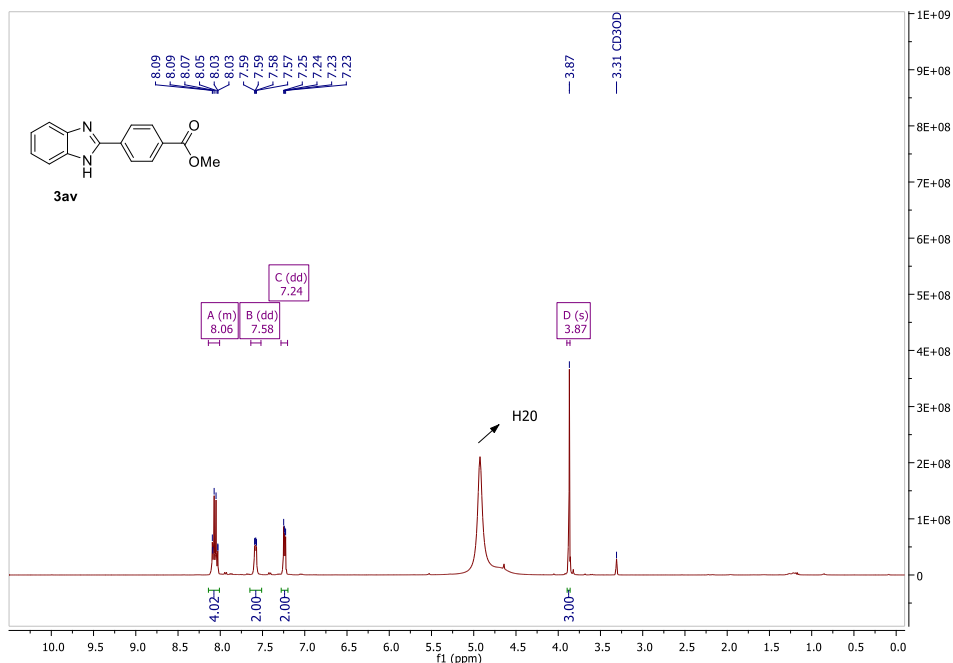
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



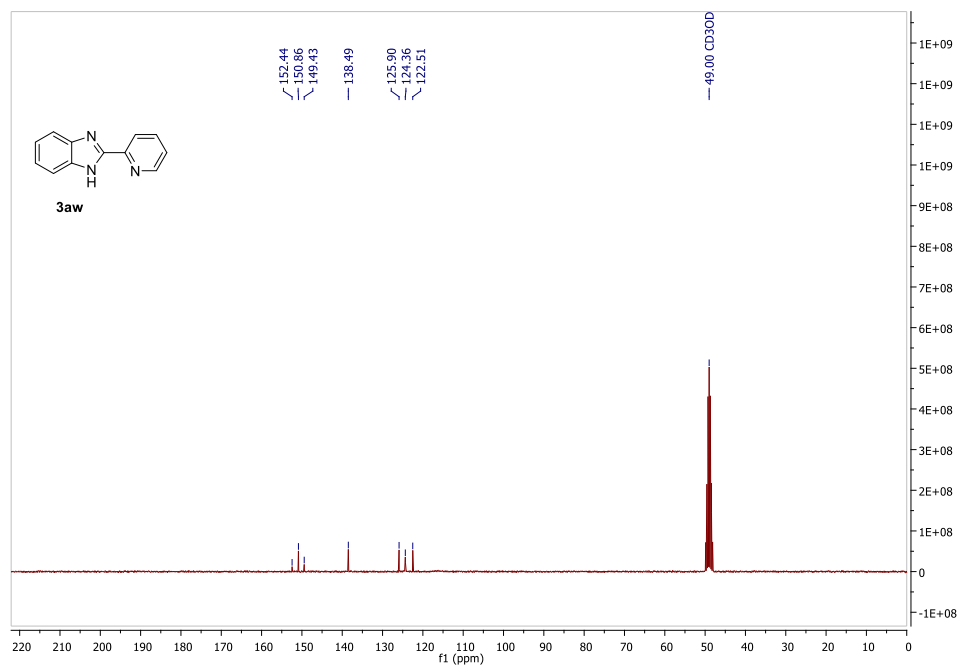
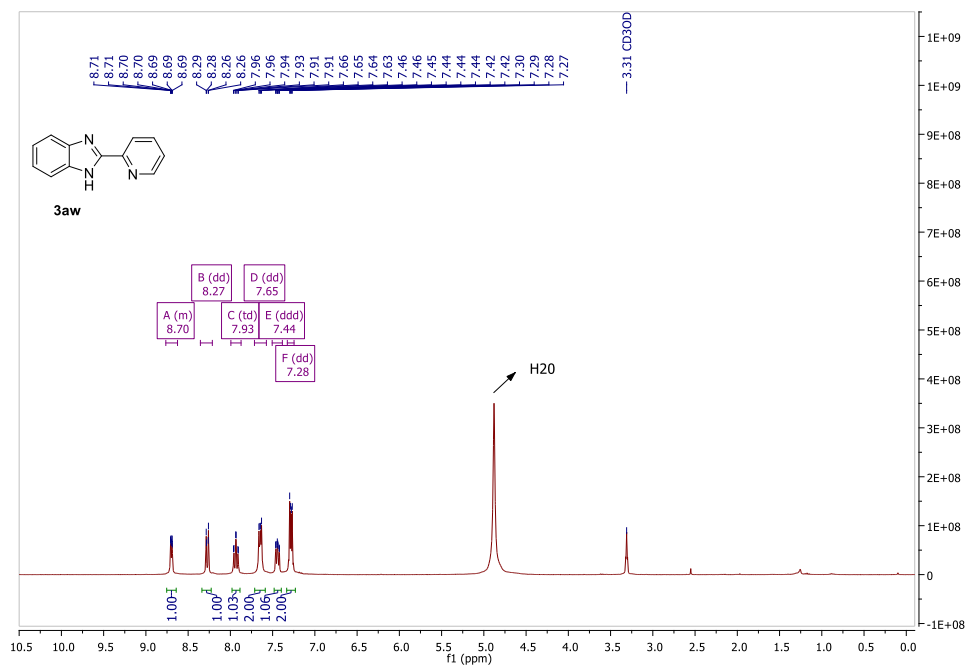


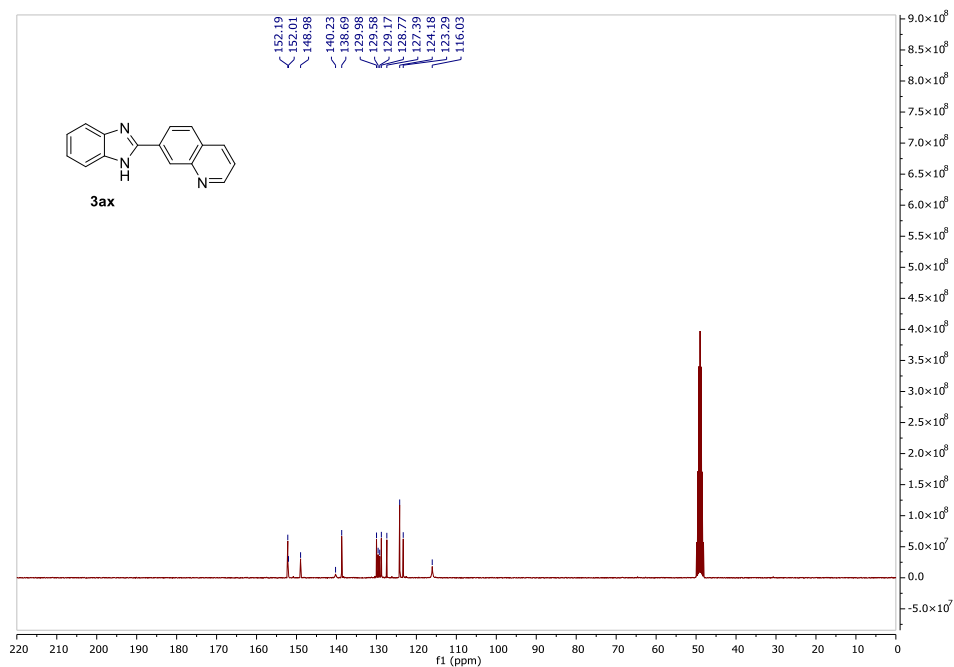
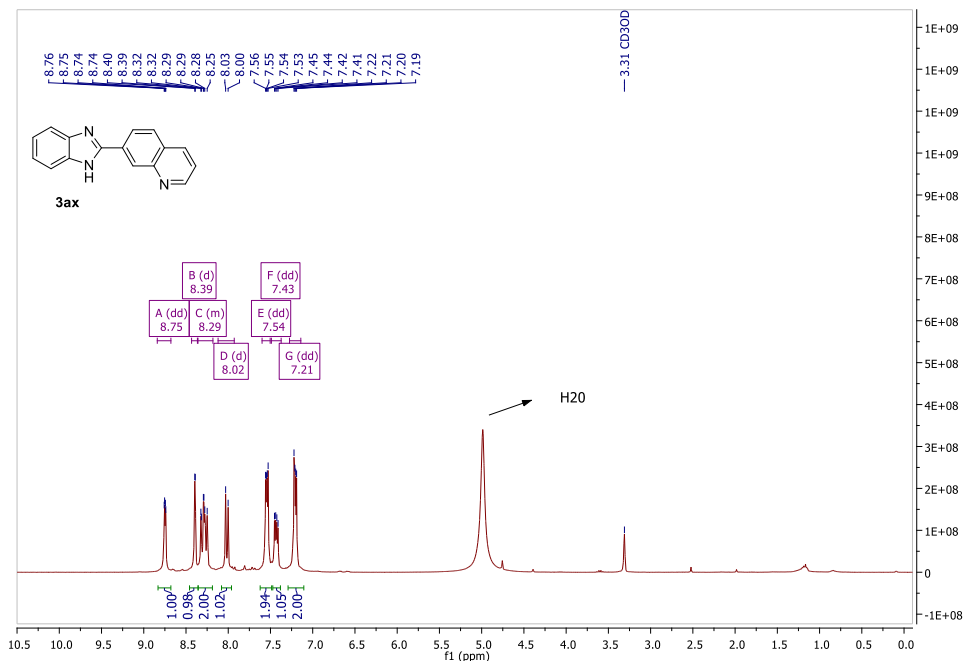
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



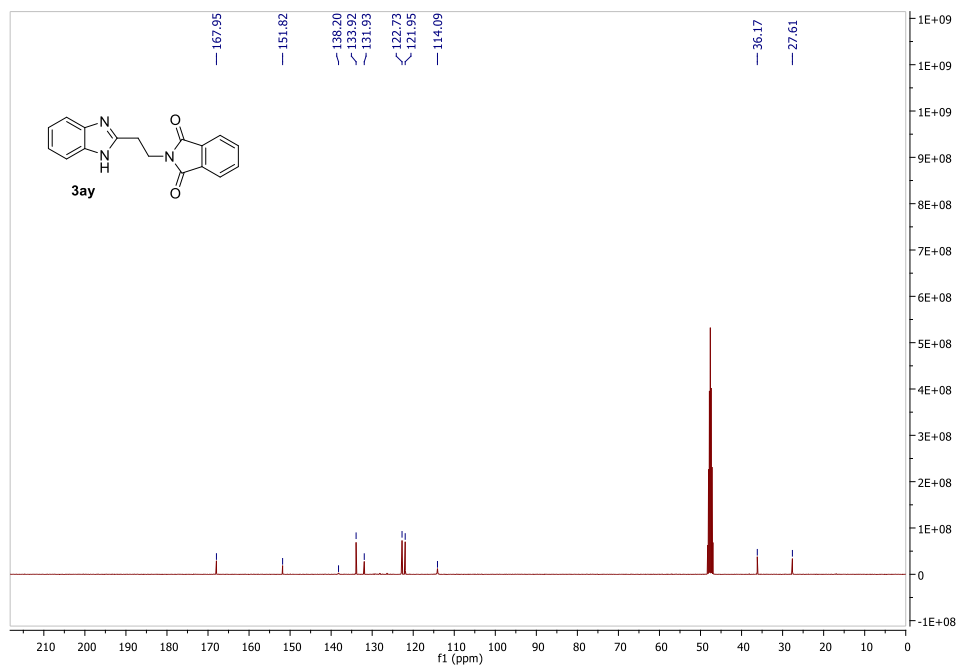
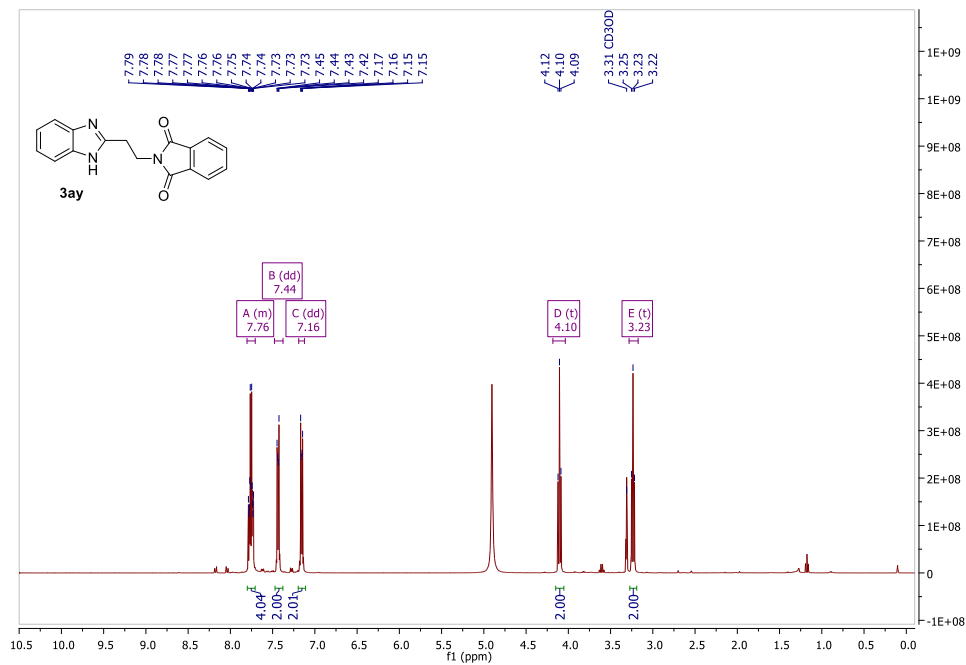


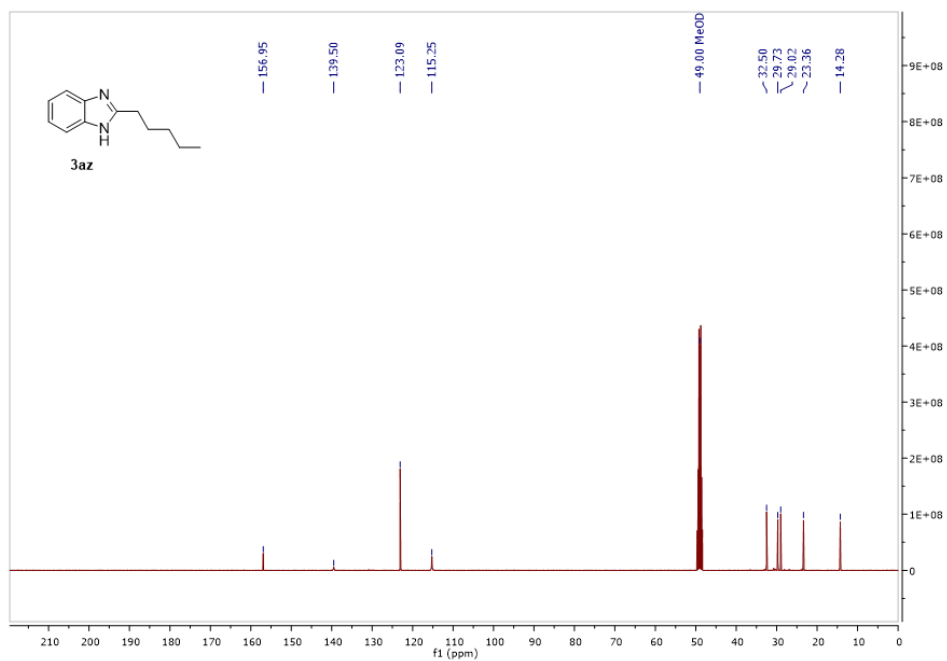
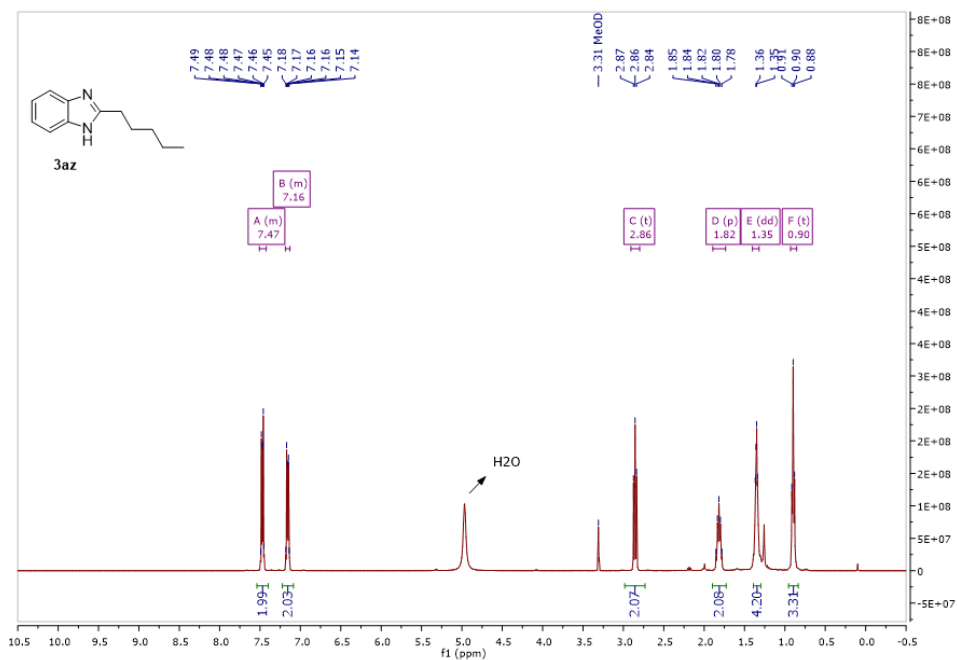
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



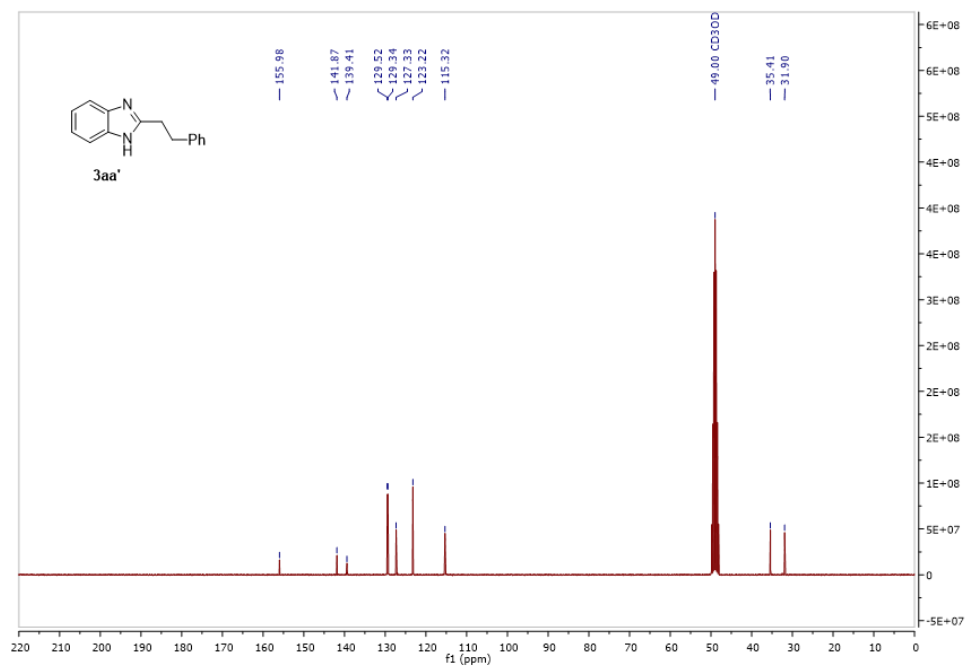
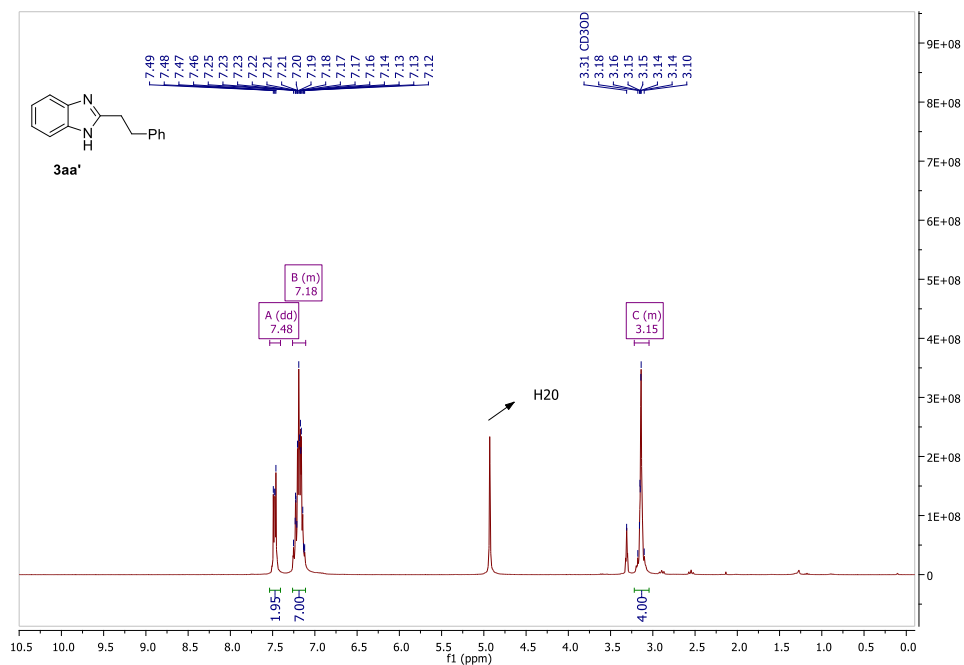


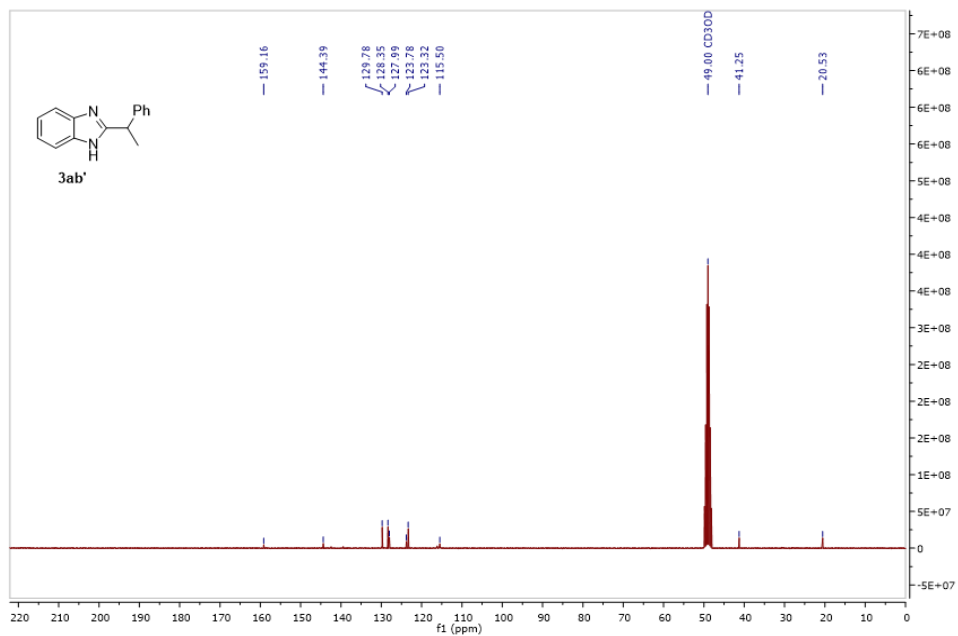
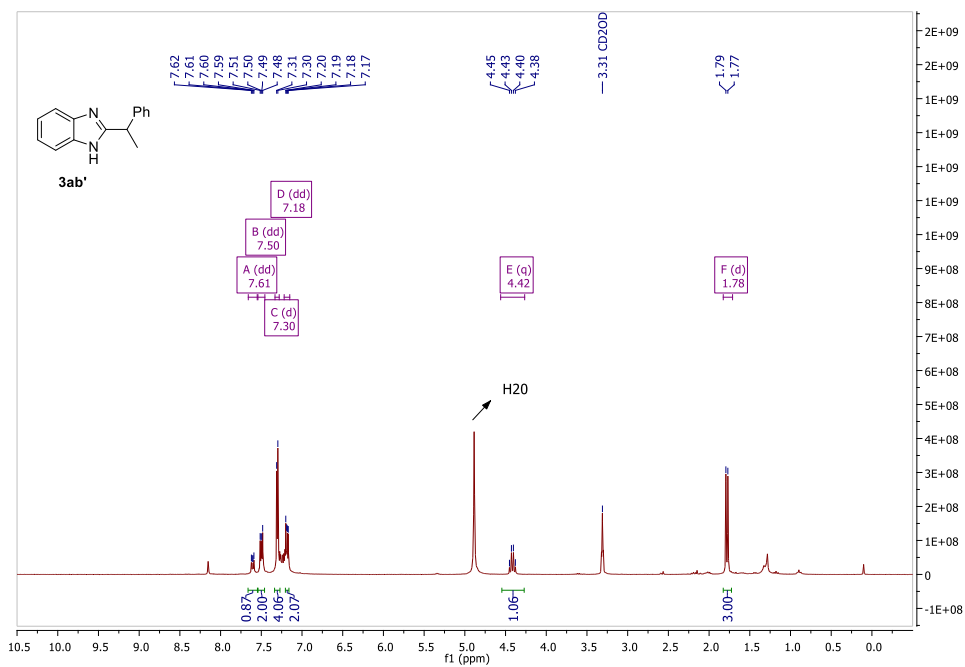
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



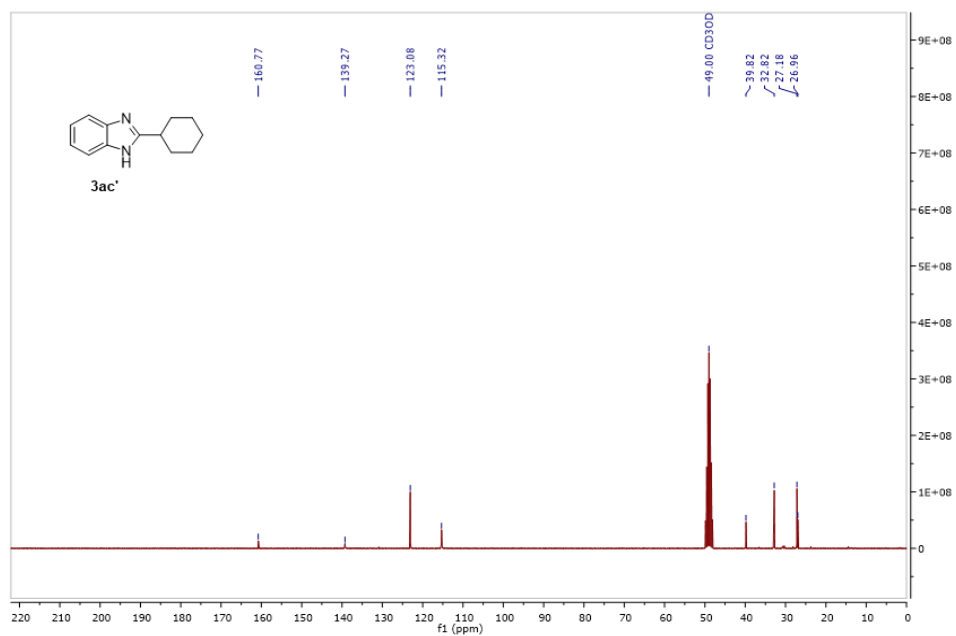
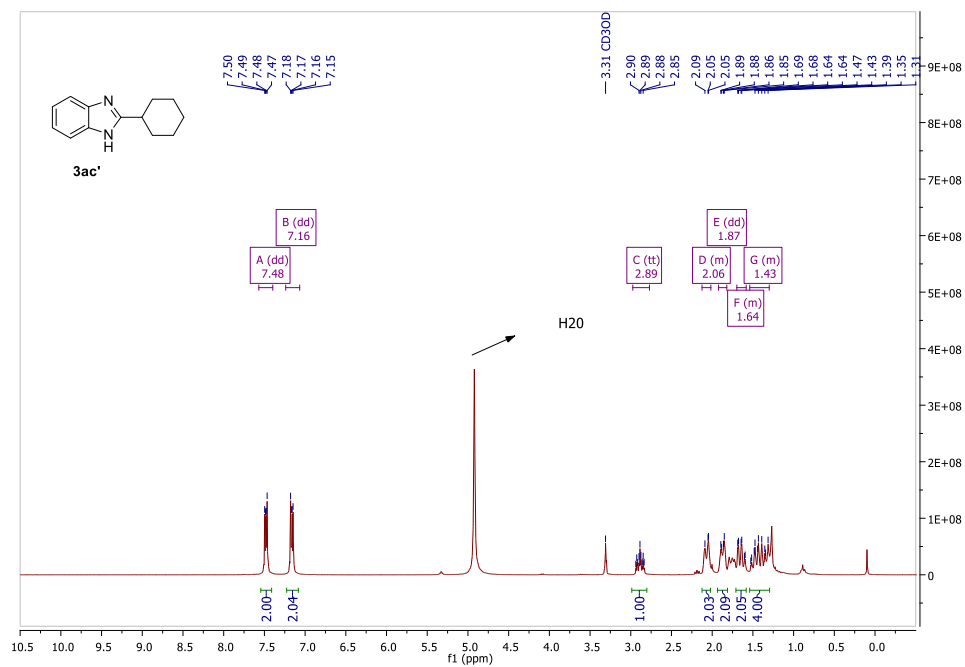


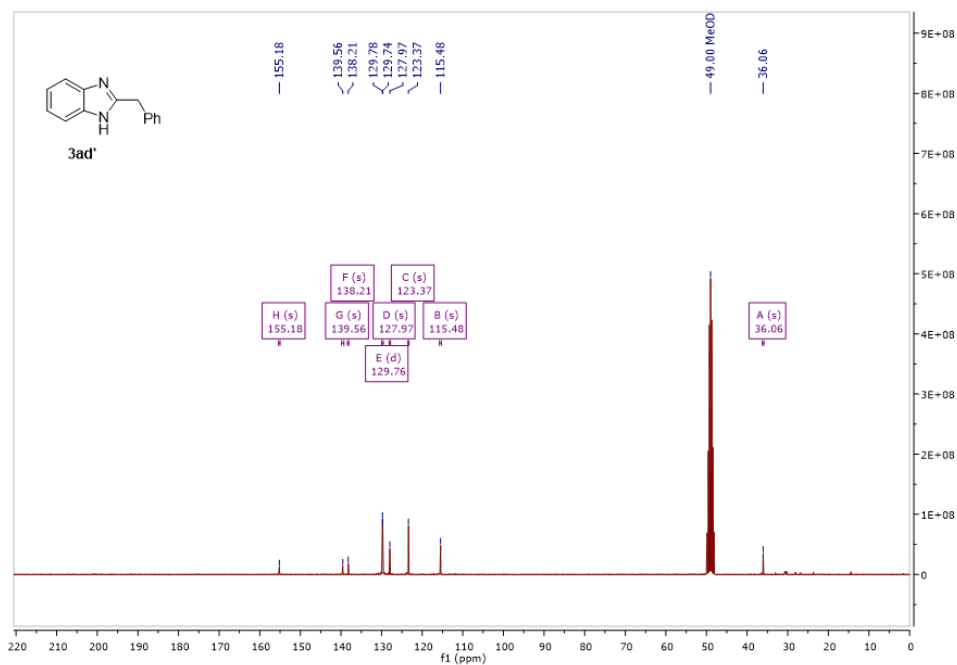
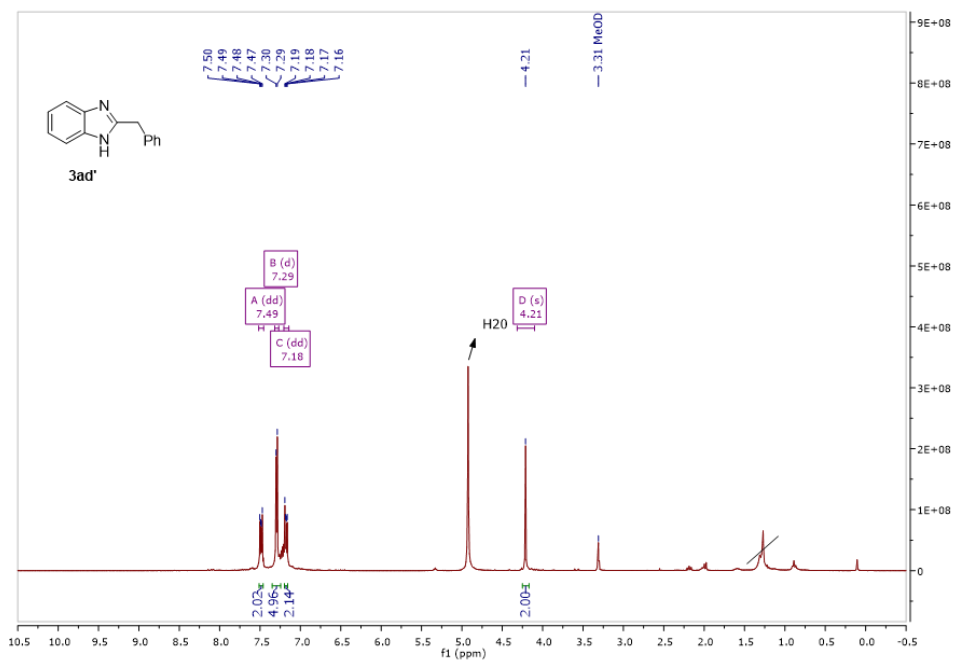
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



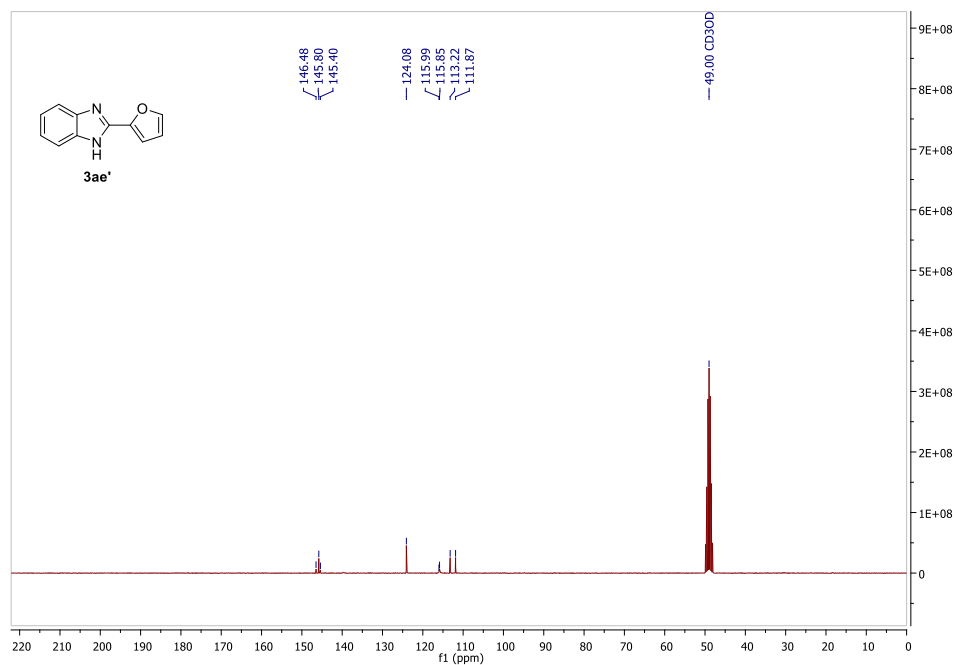
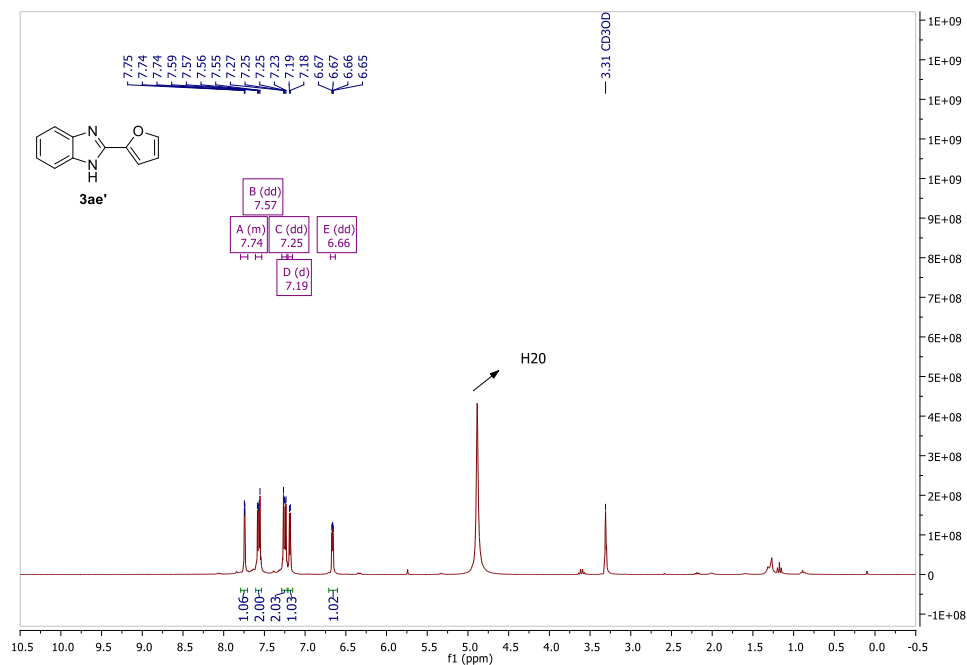


6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados

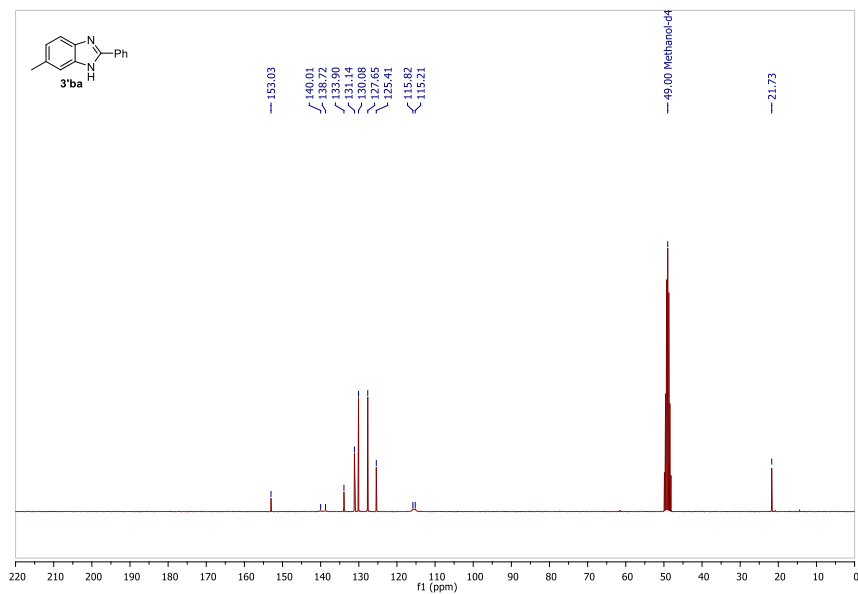
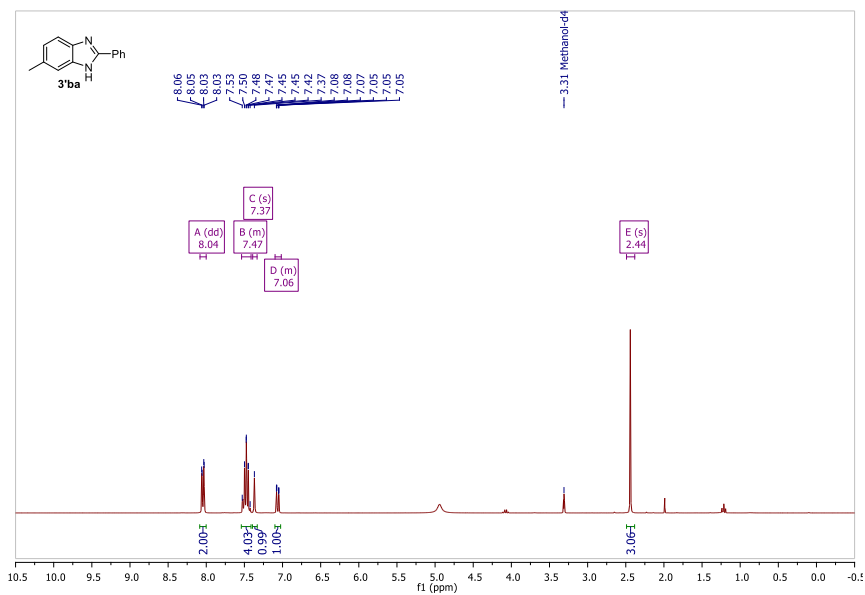




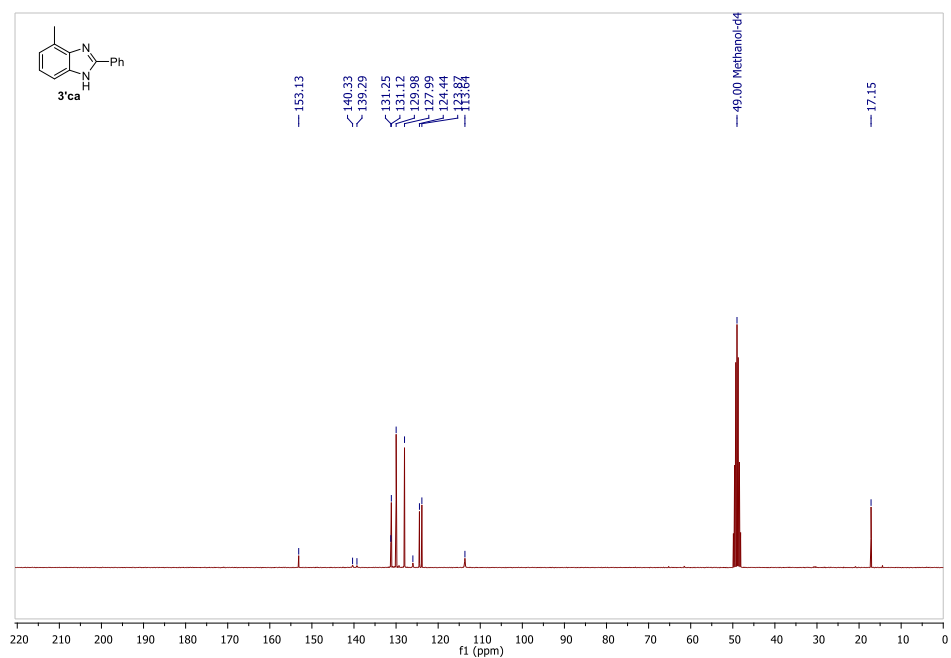
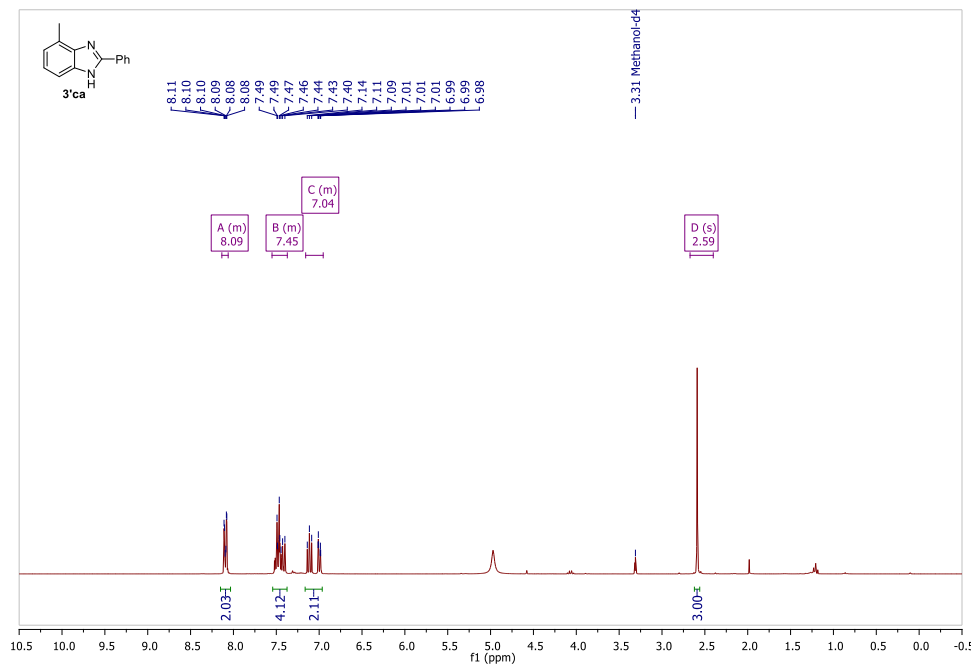
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados

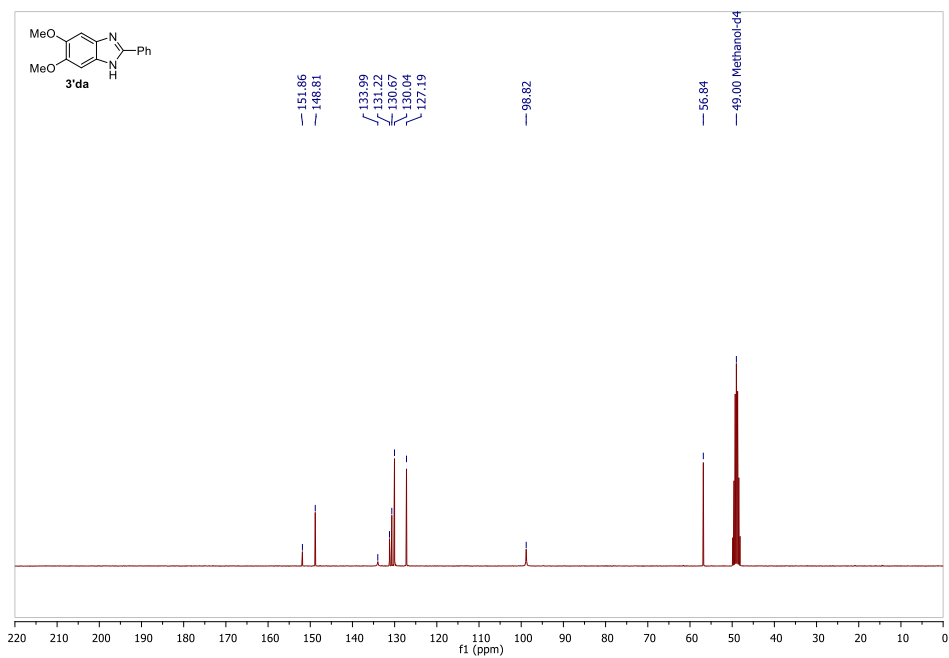
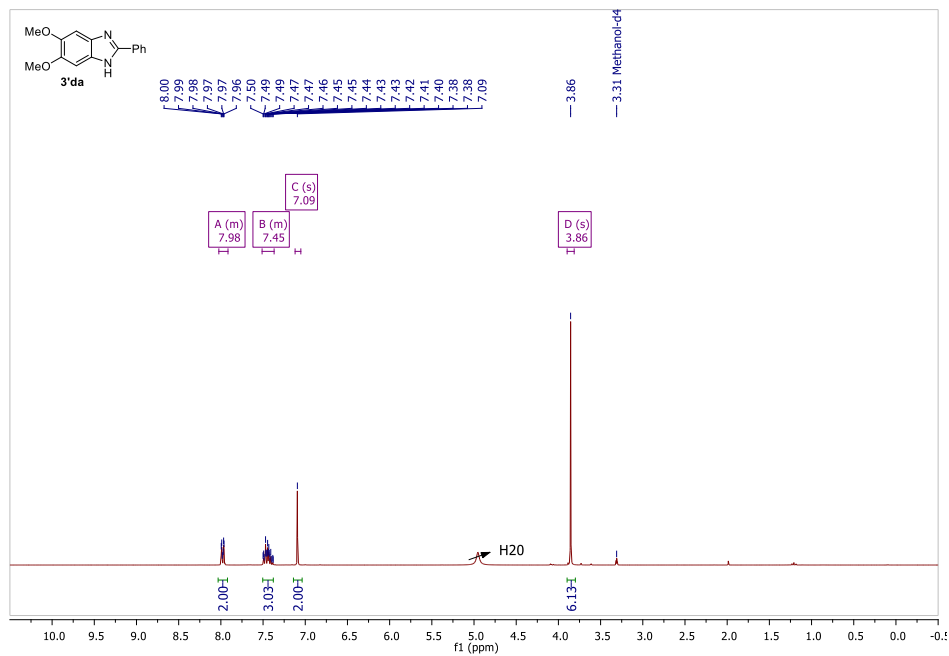


6.11.2. Benzimidazoles 2-sustituidos por acoplamiento de o-dinitroarenos con alcoholes en condiciones hidrogenativas con el catalizador $\{Mo_3S_4\}_n$

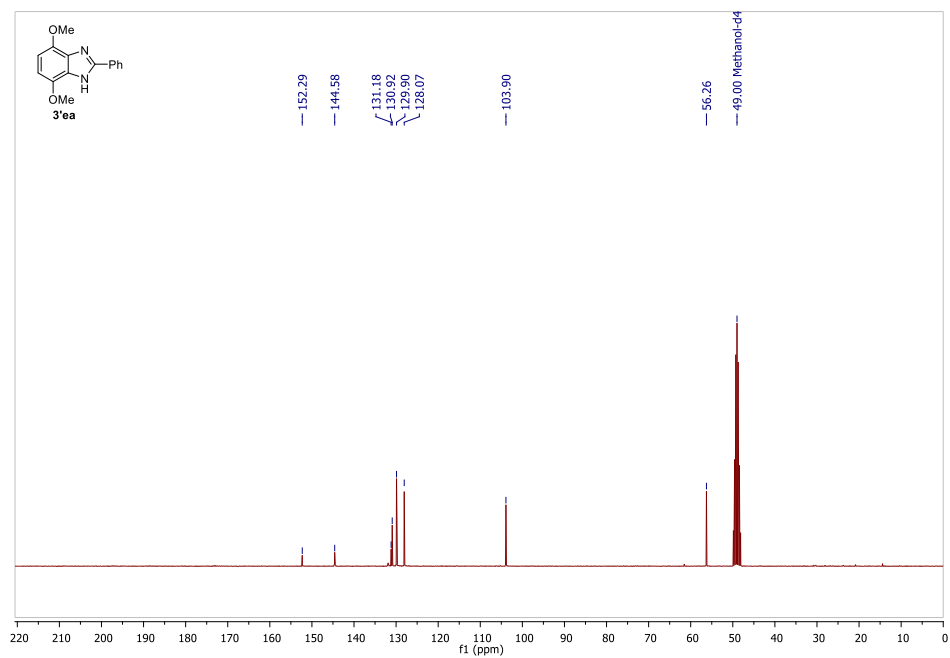
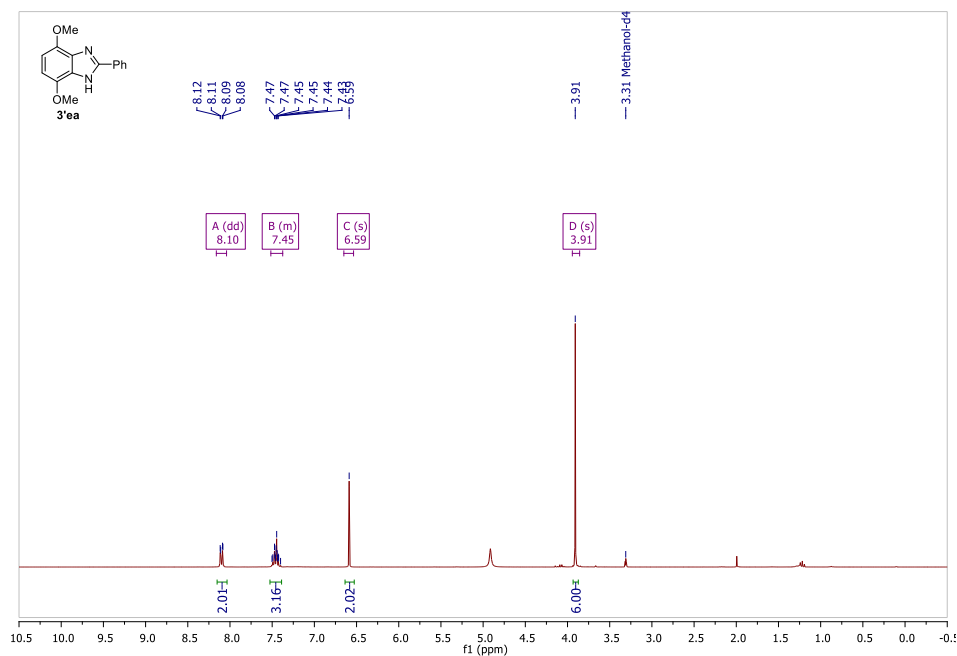


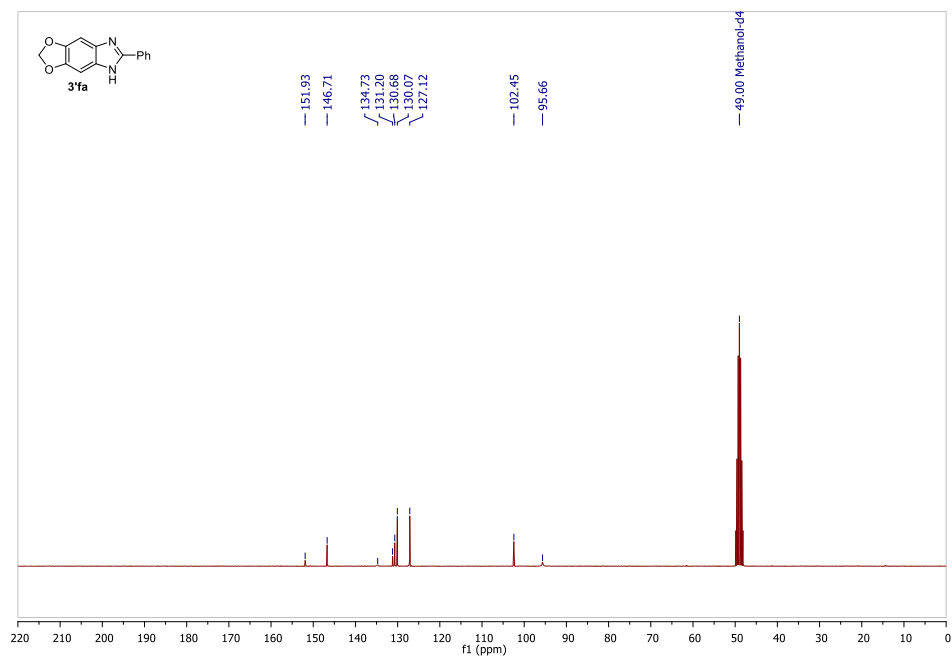
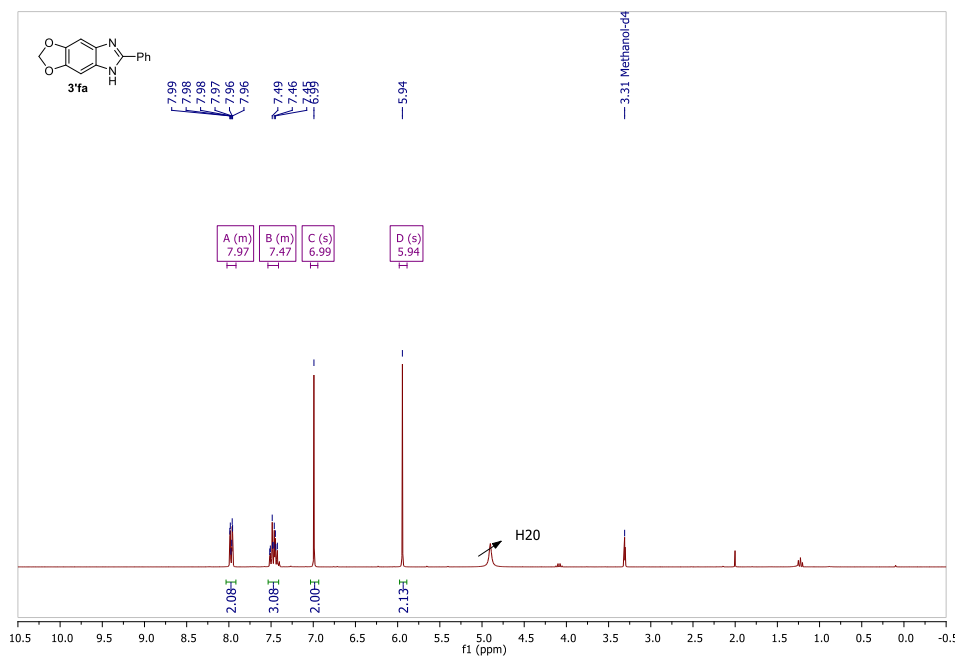
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



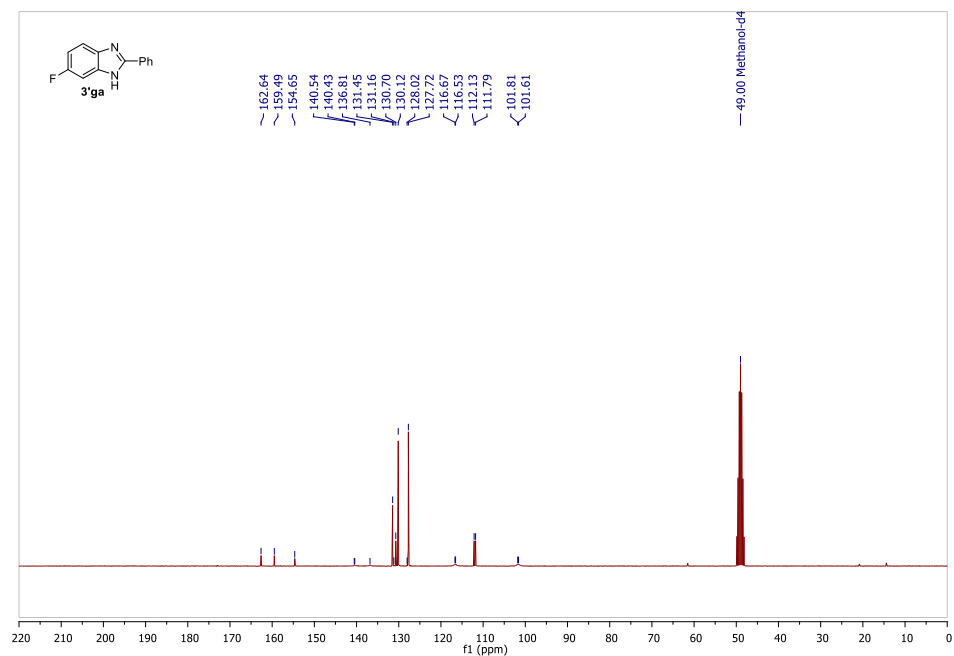
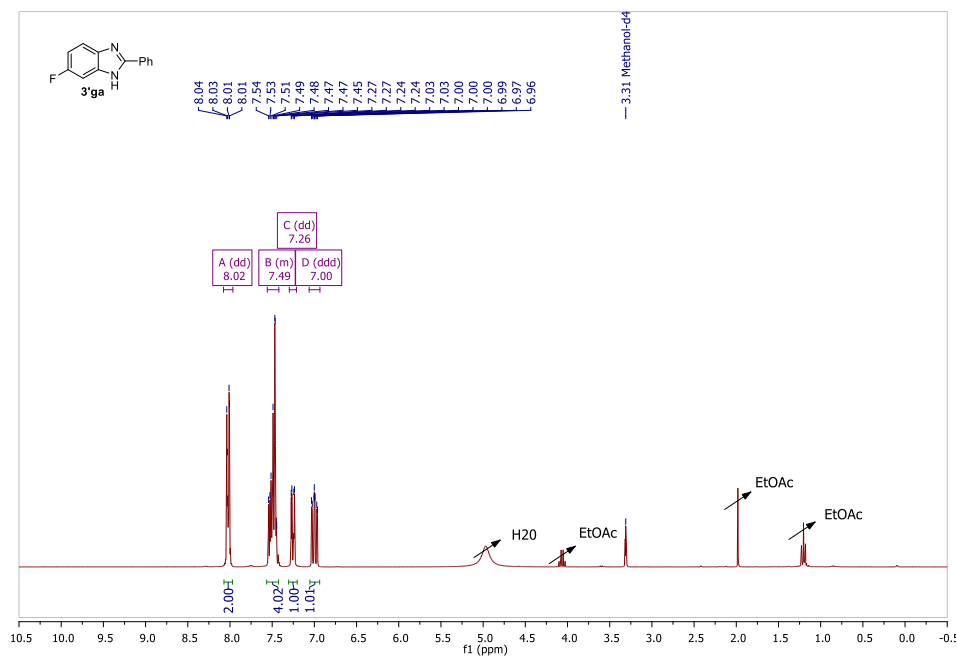


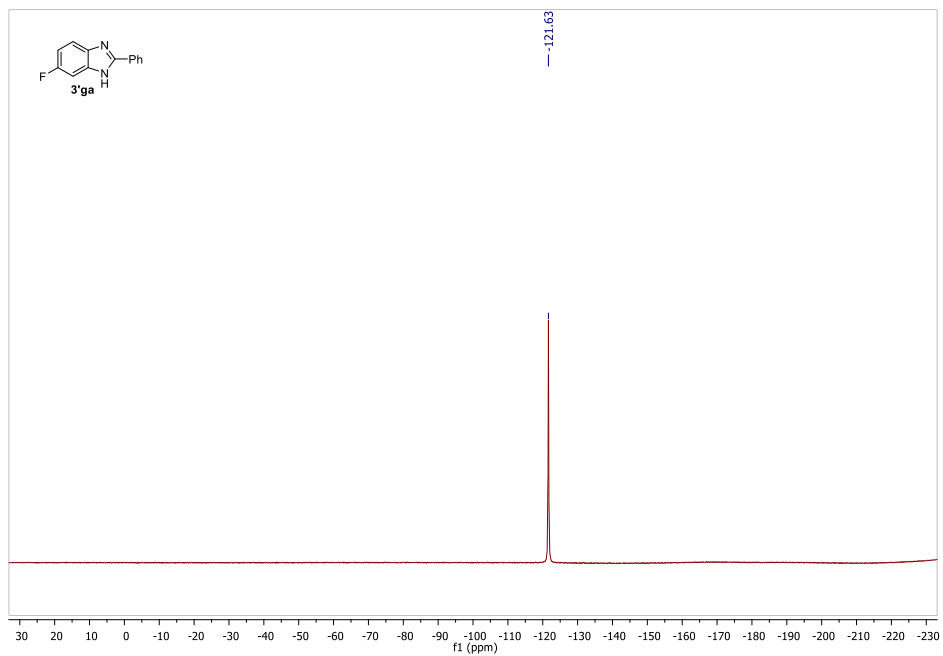
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



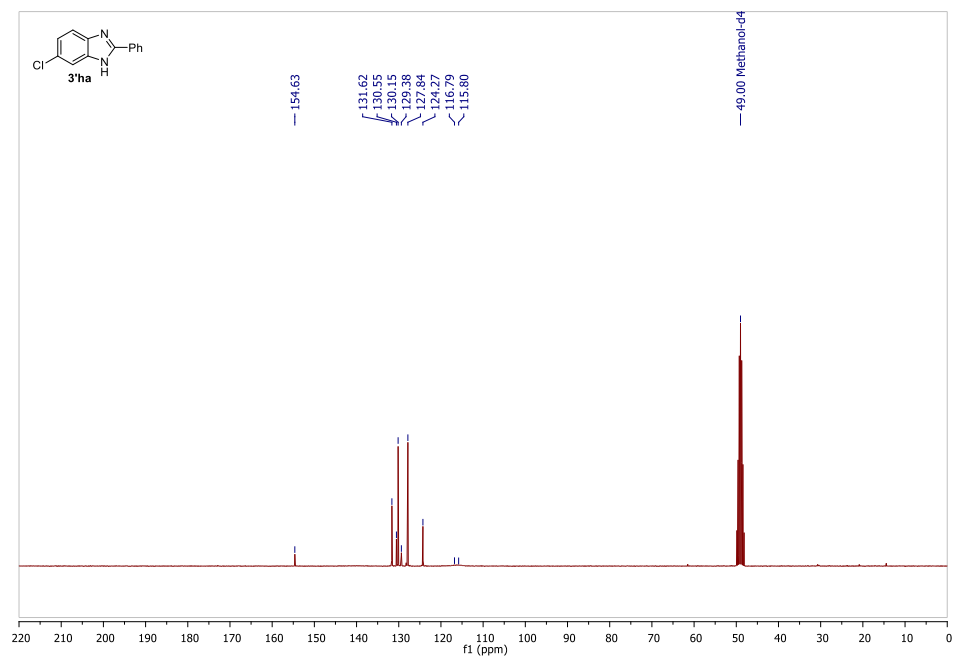
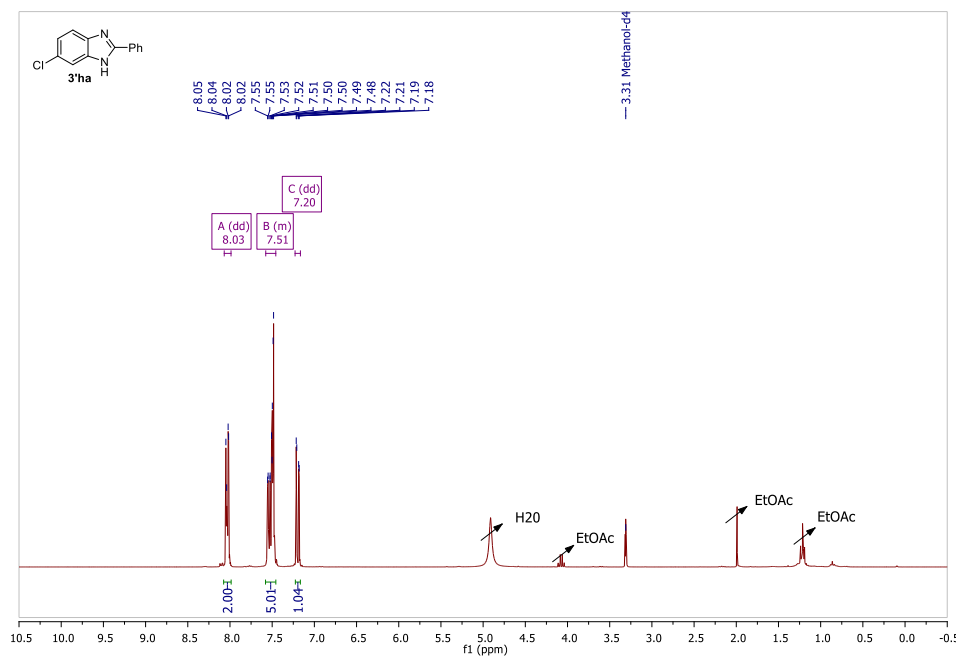


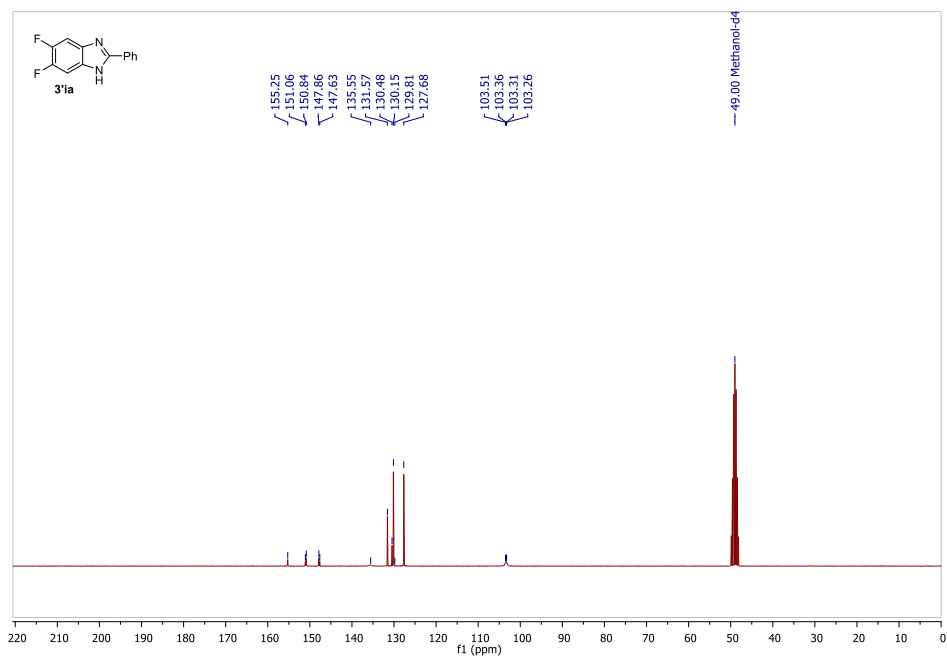
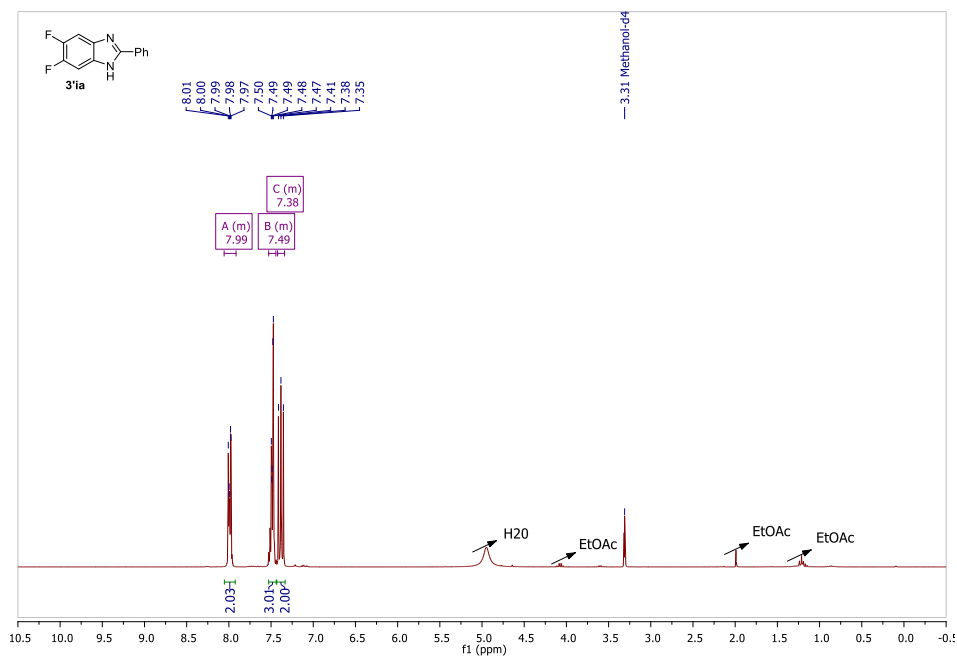
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



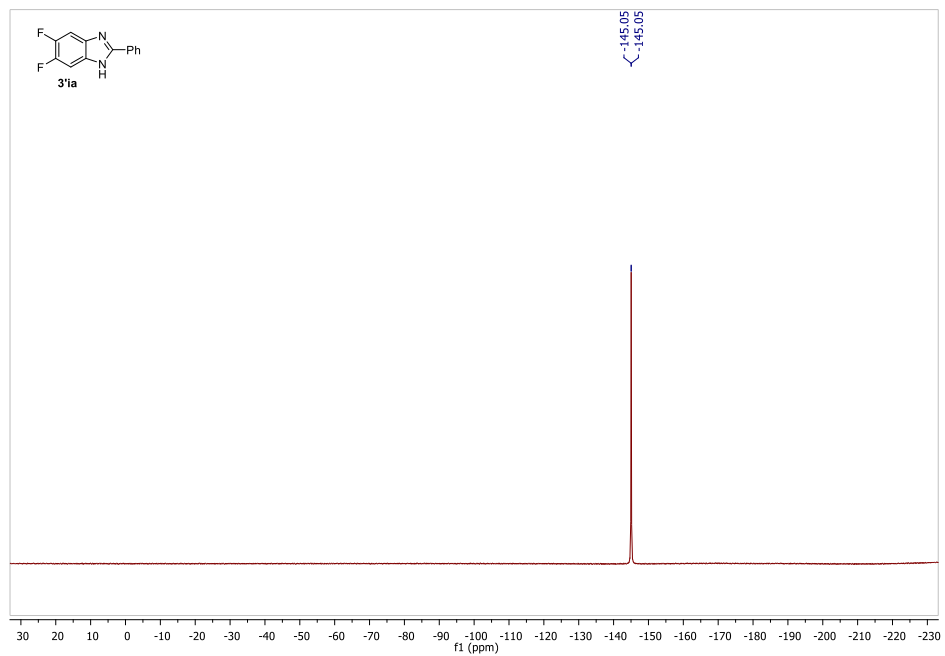


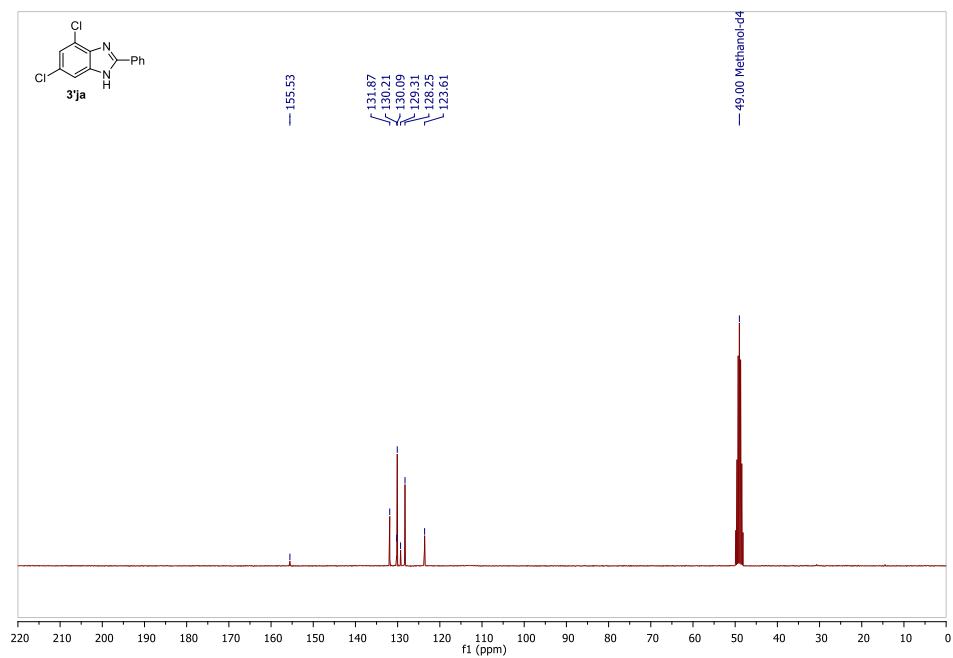
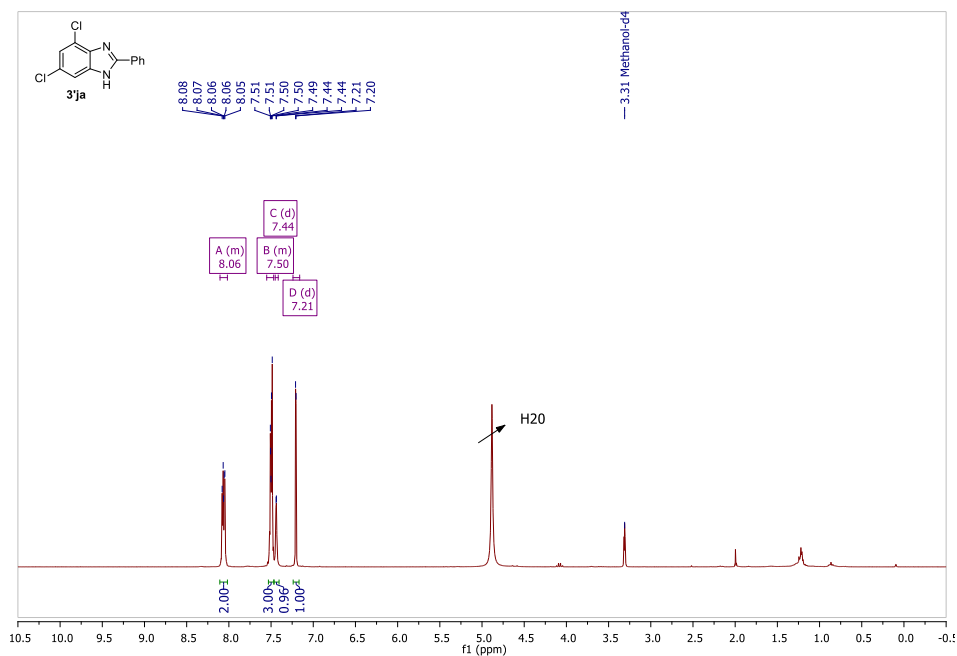
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



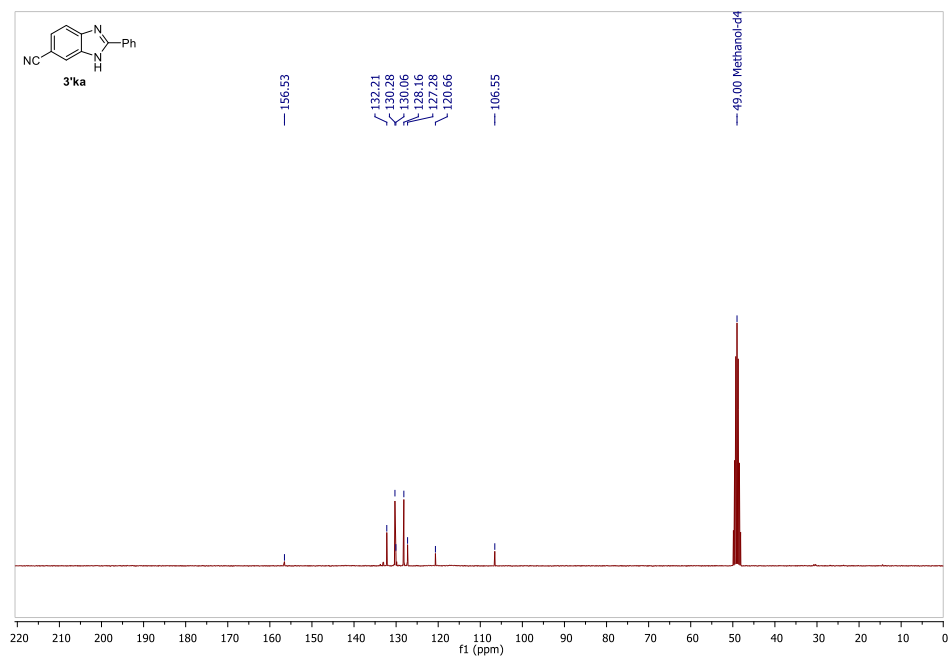
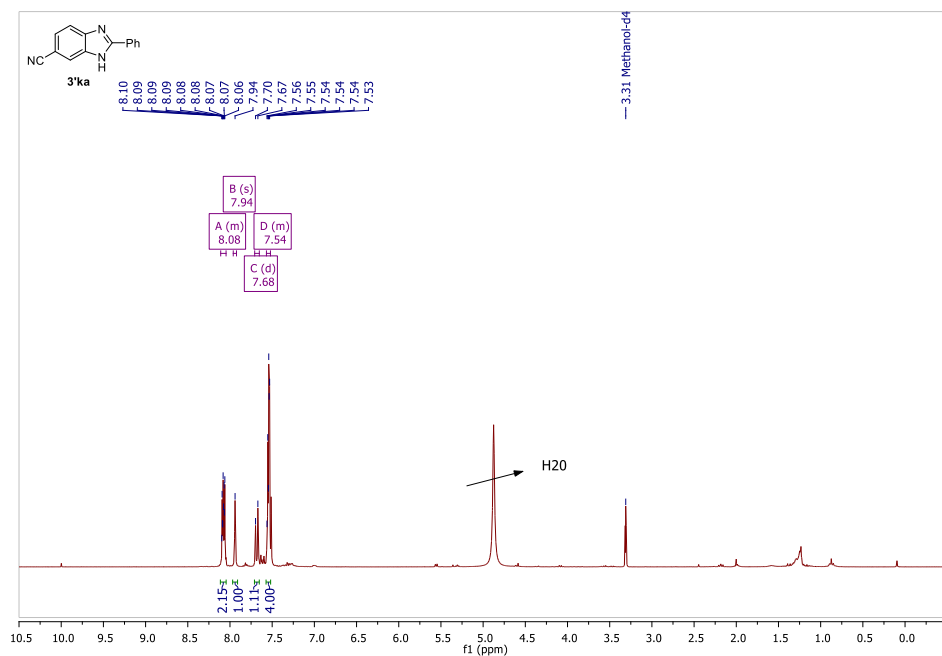


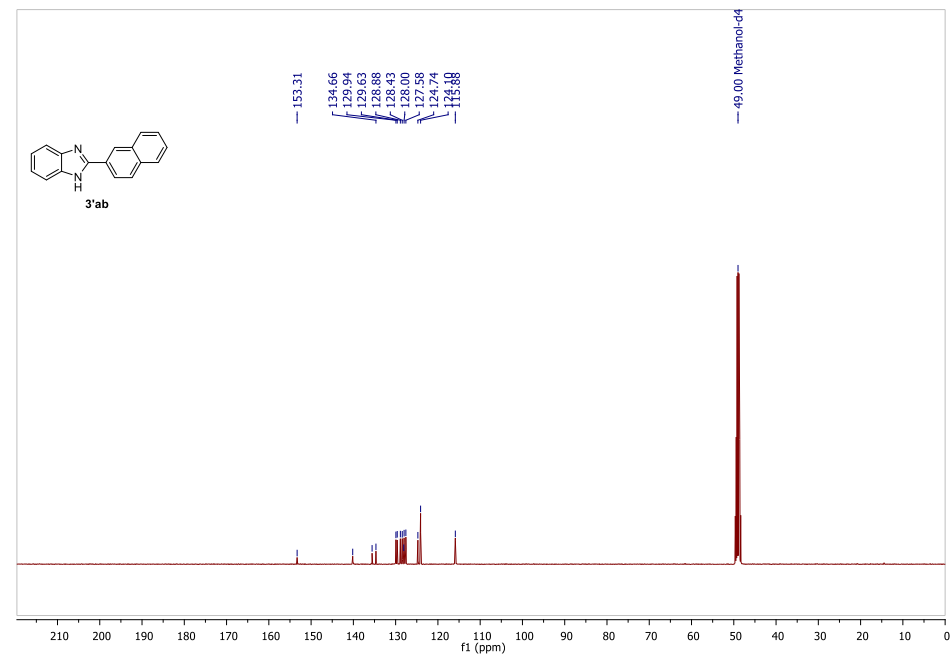
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



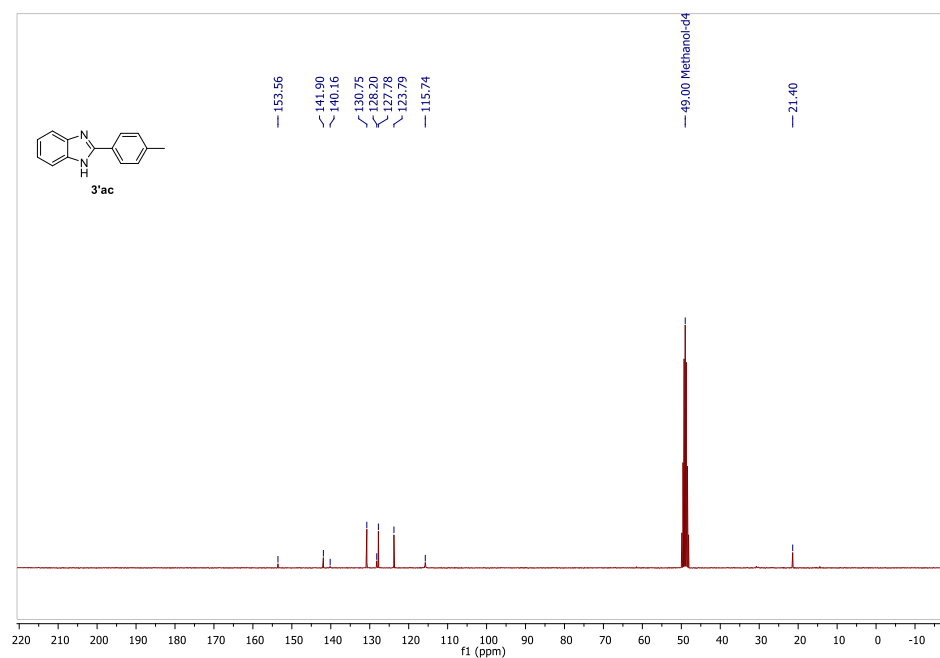
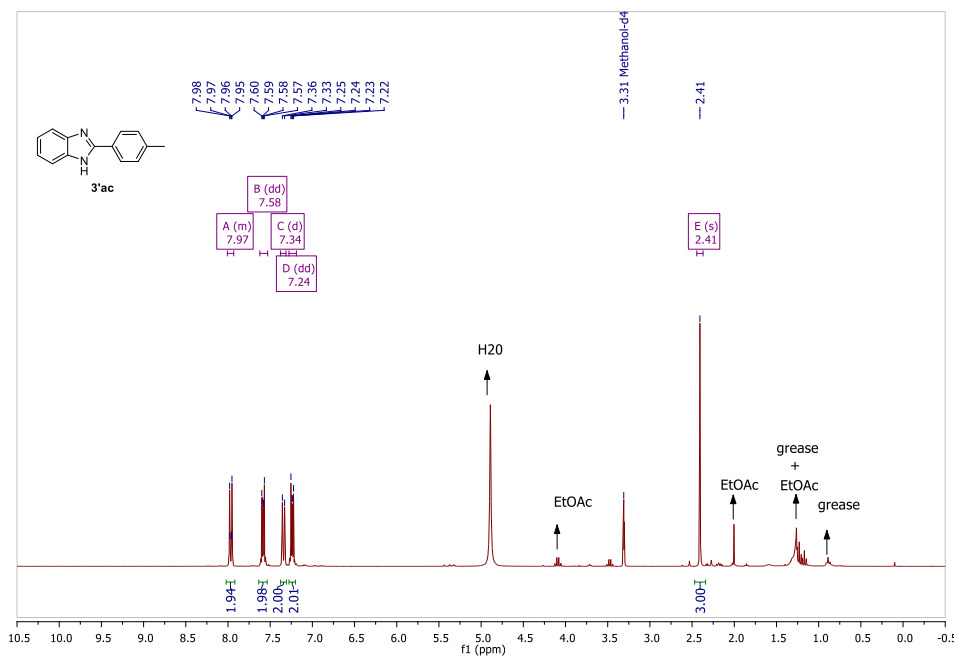


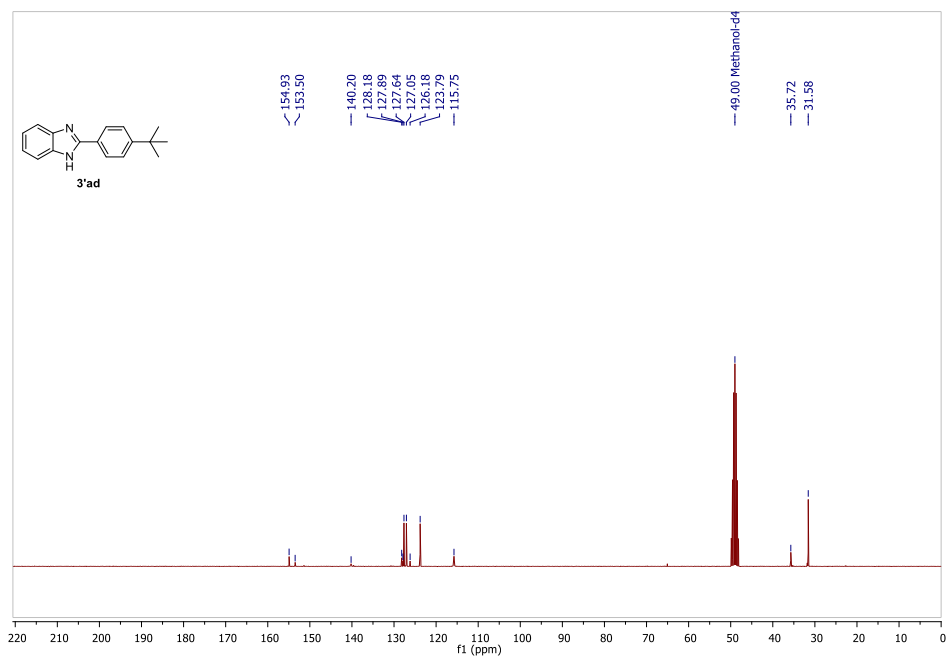
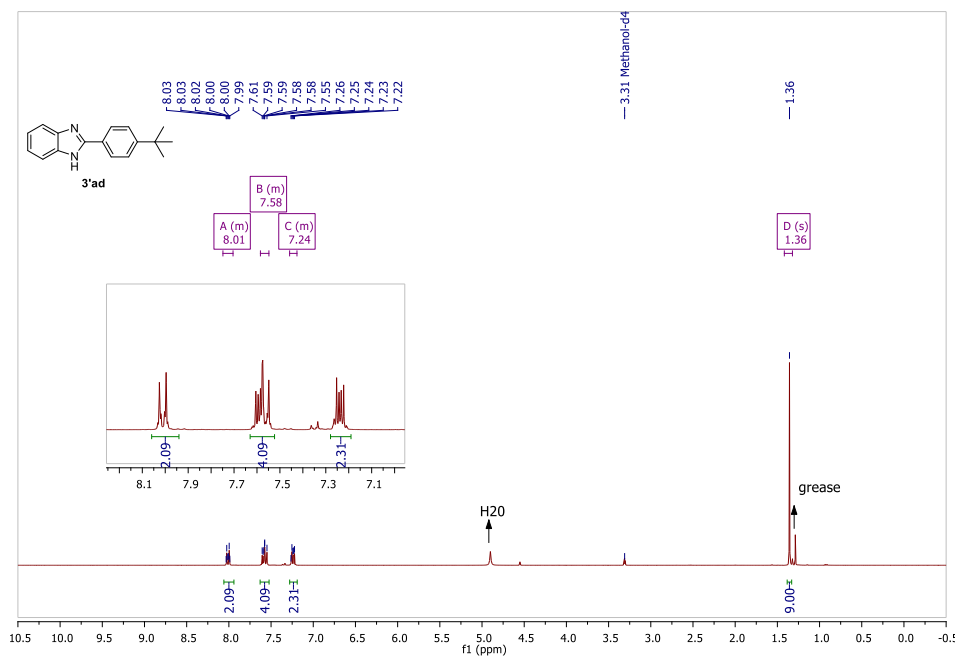
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



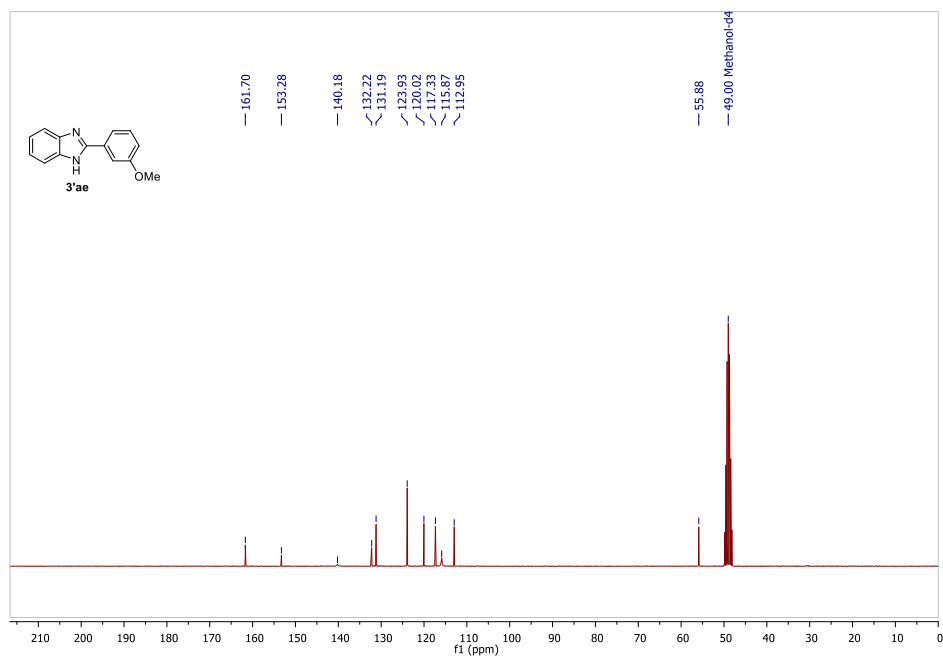
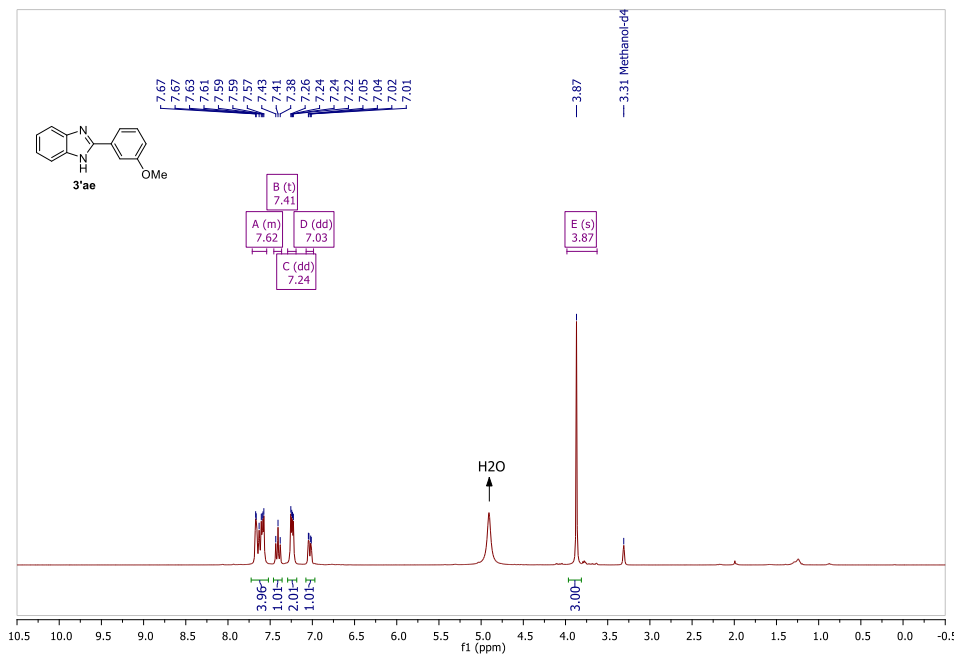


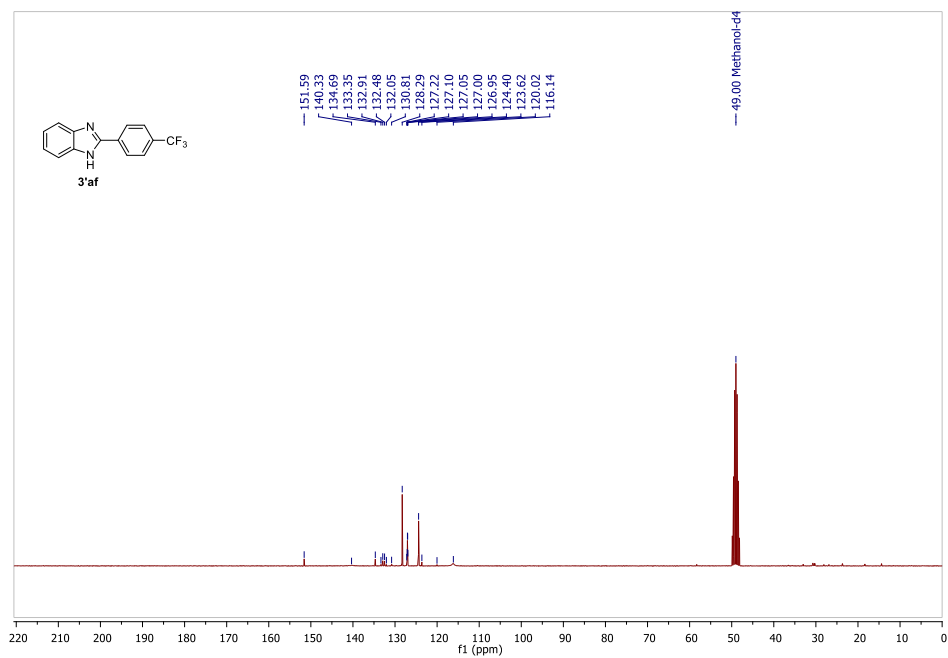
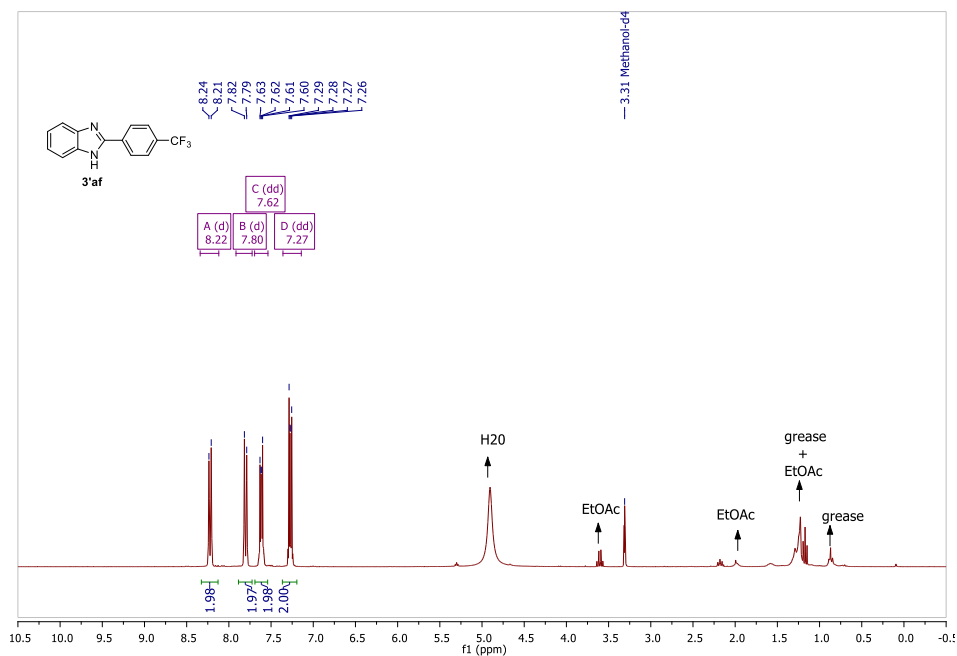
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



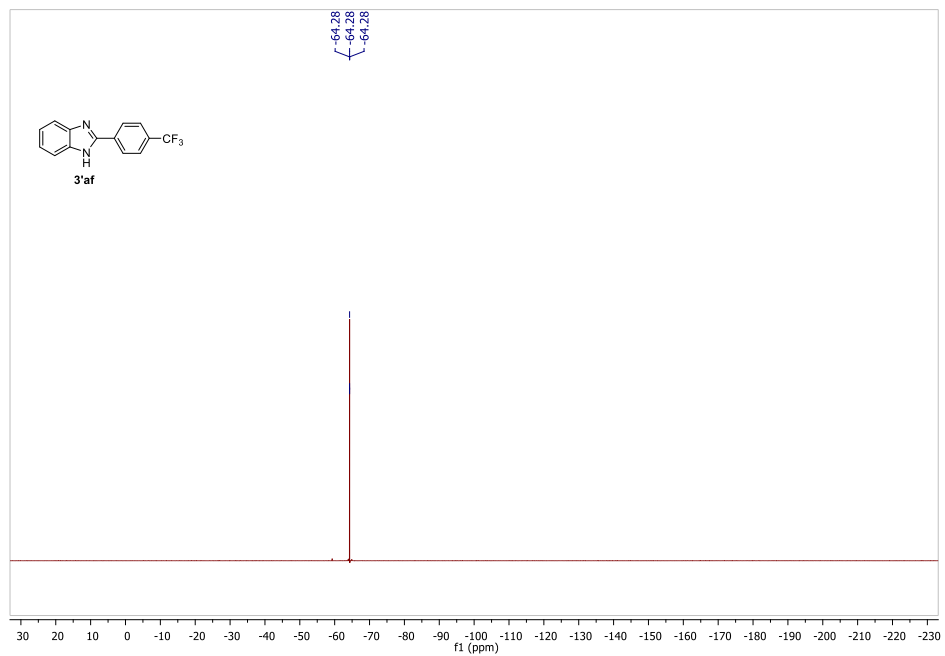


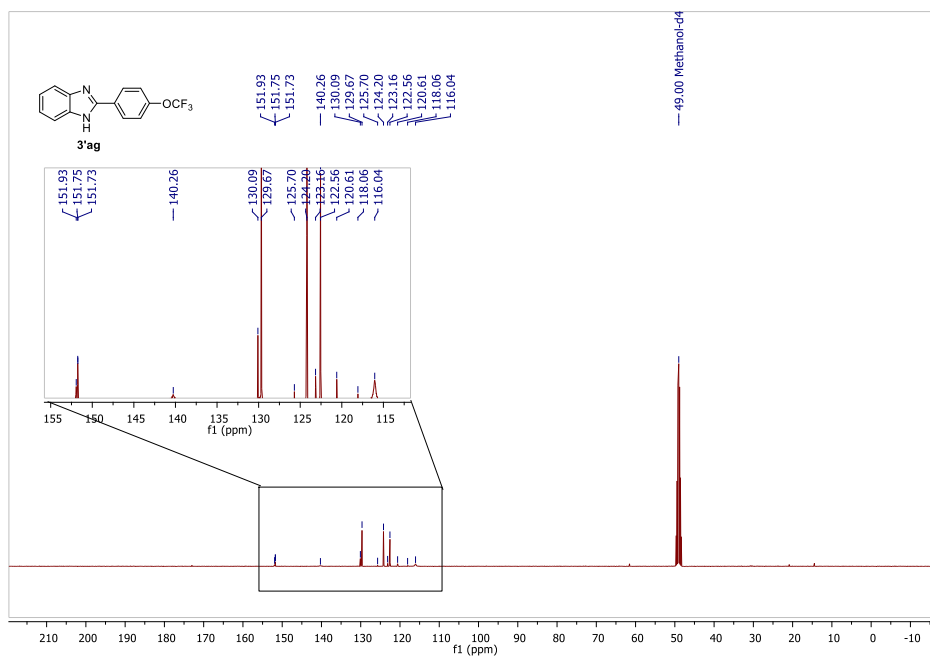
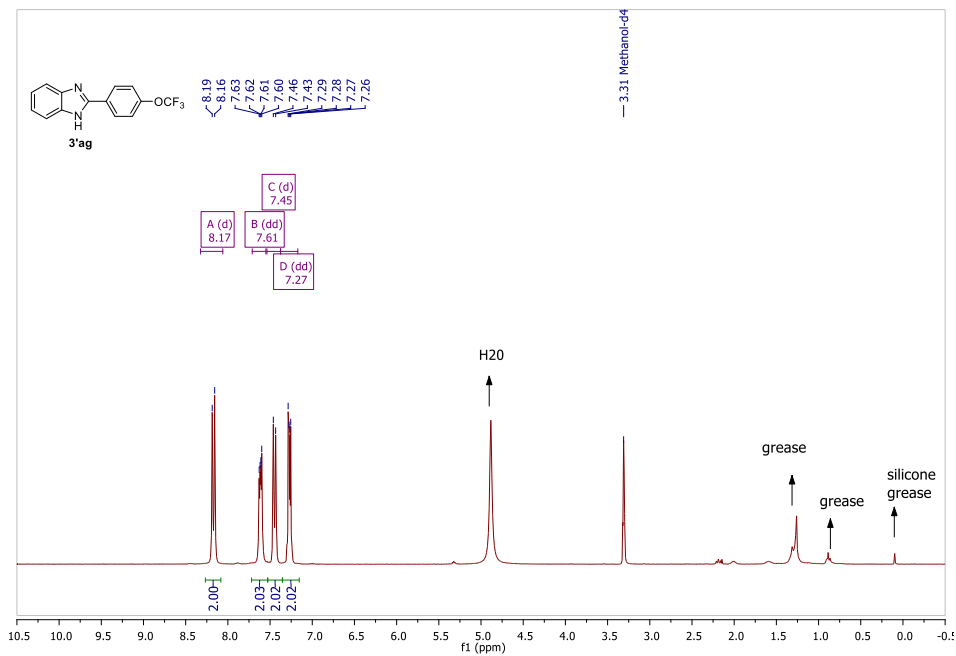
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



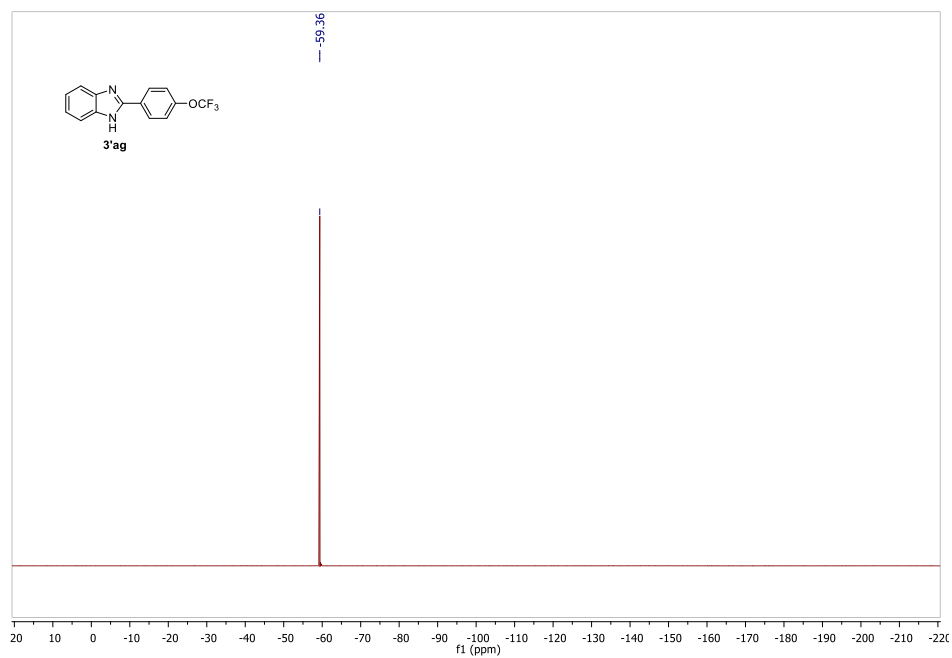


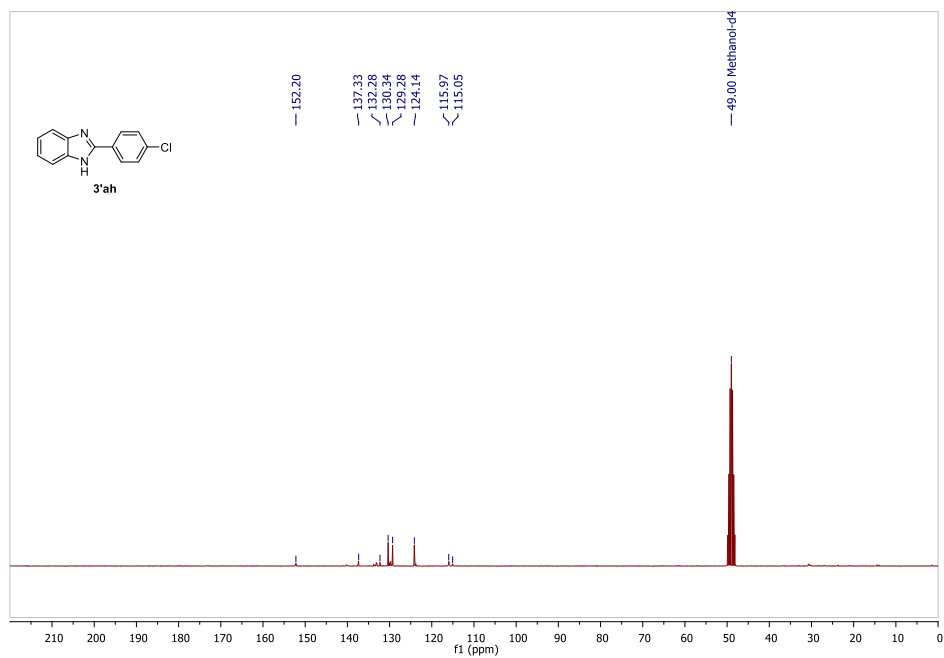
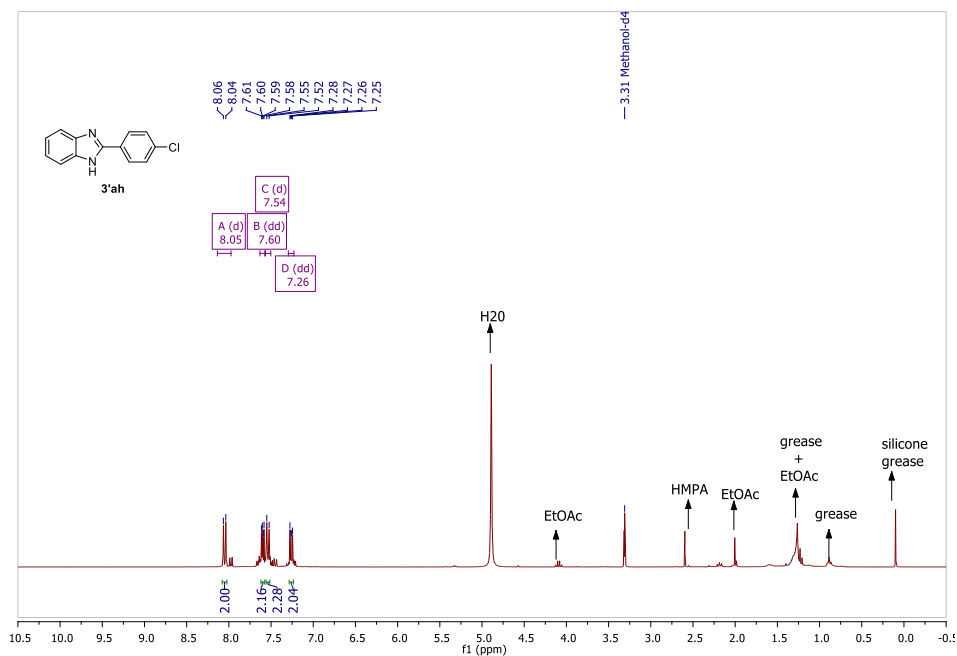
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



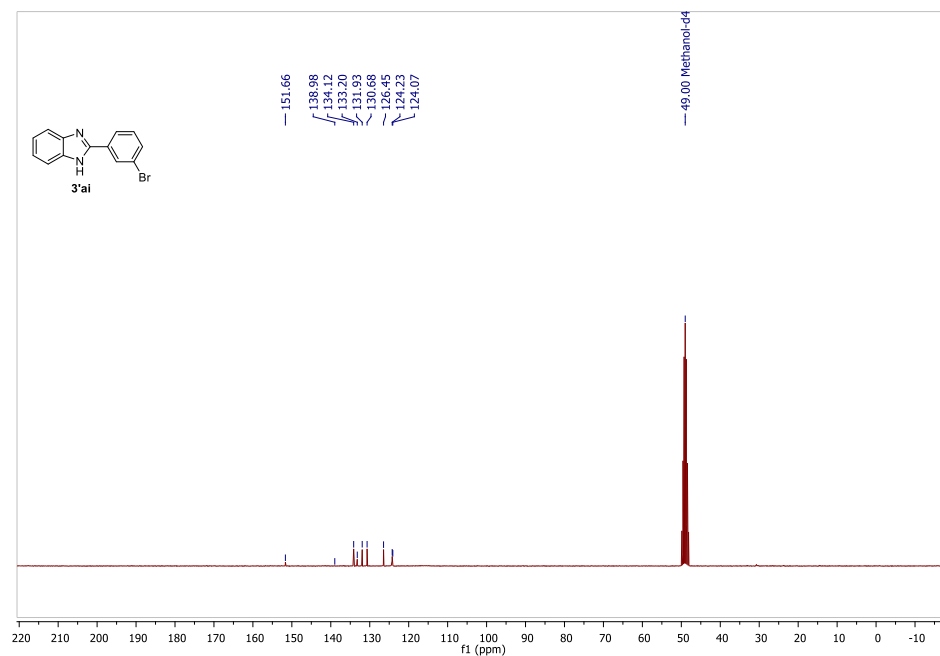
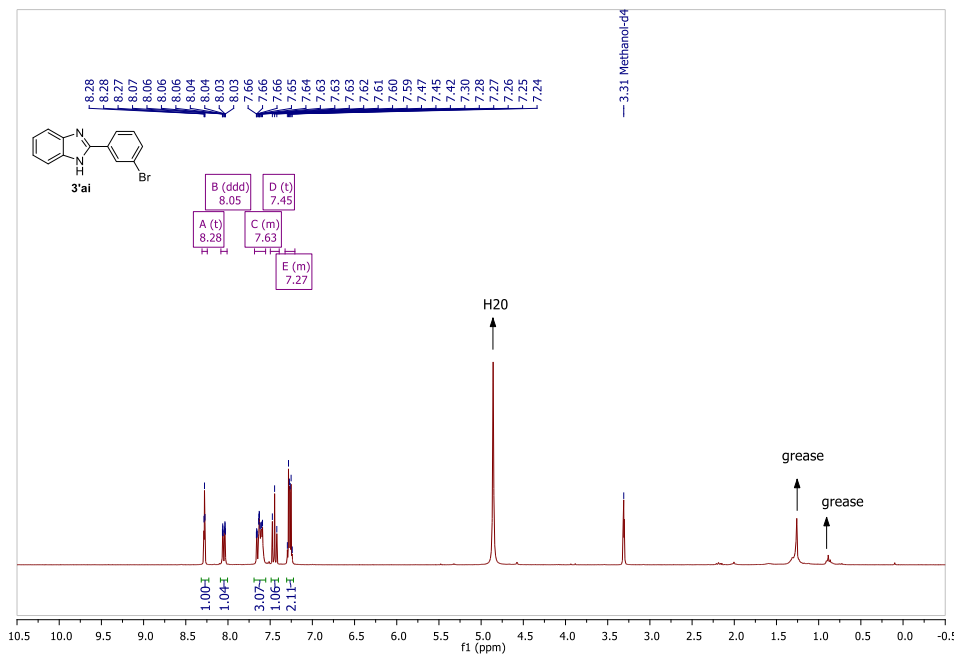


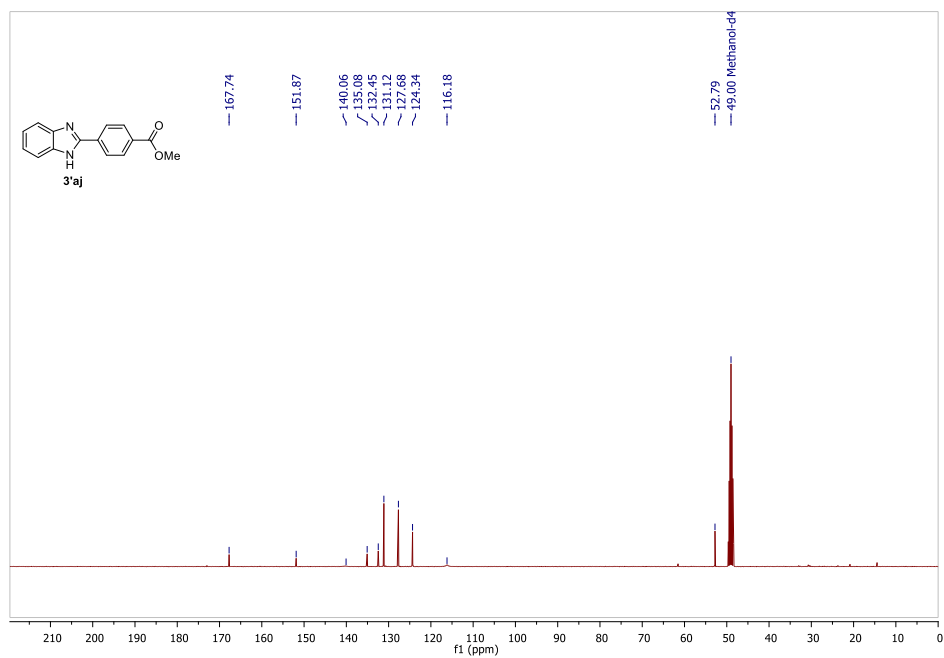
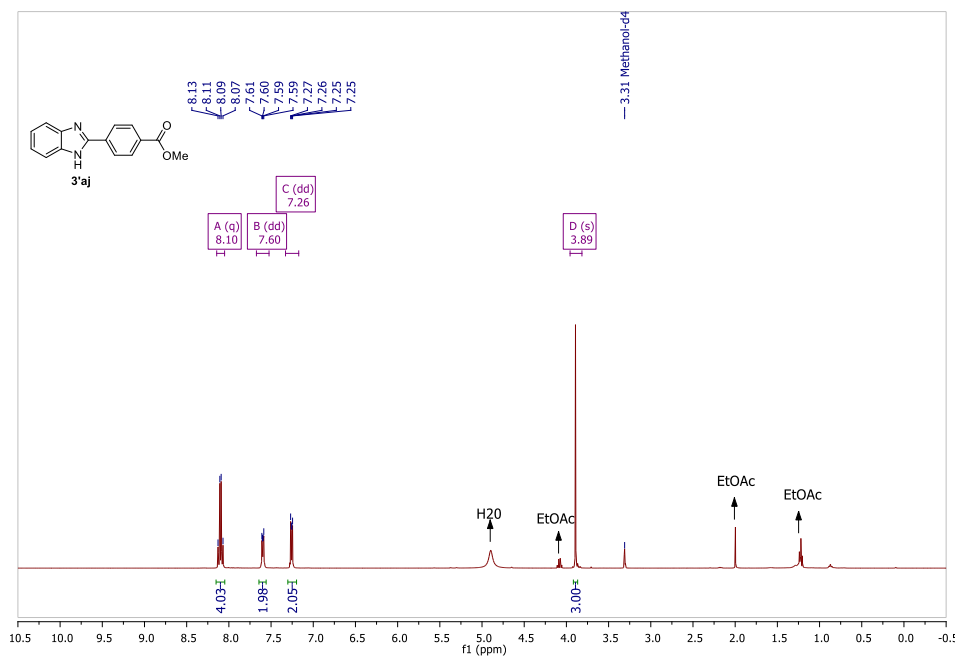
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



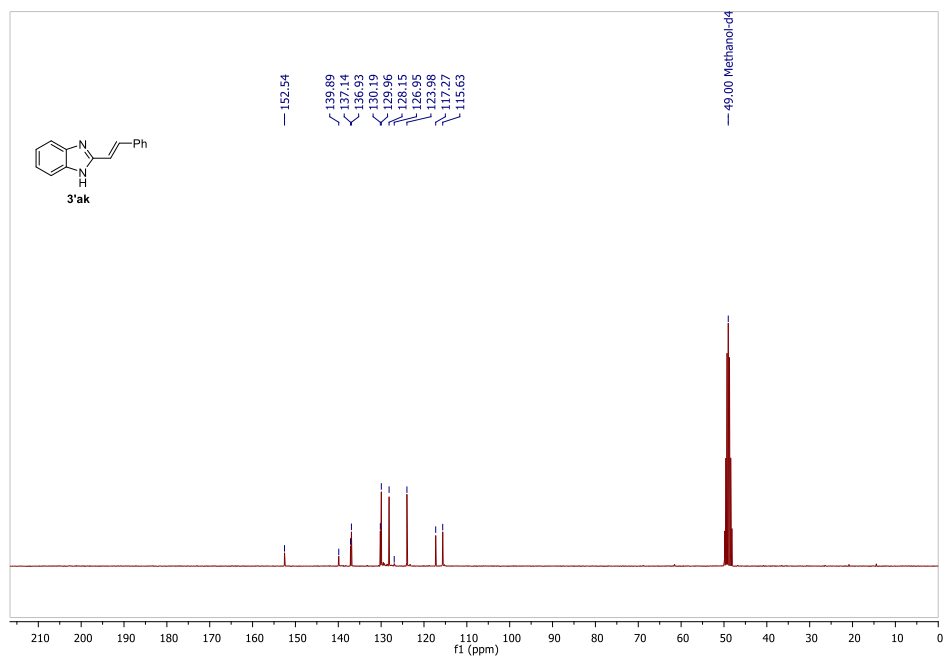
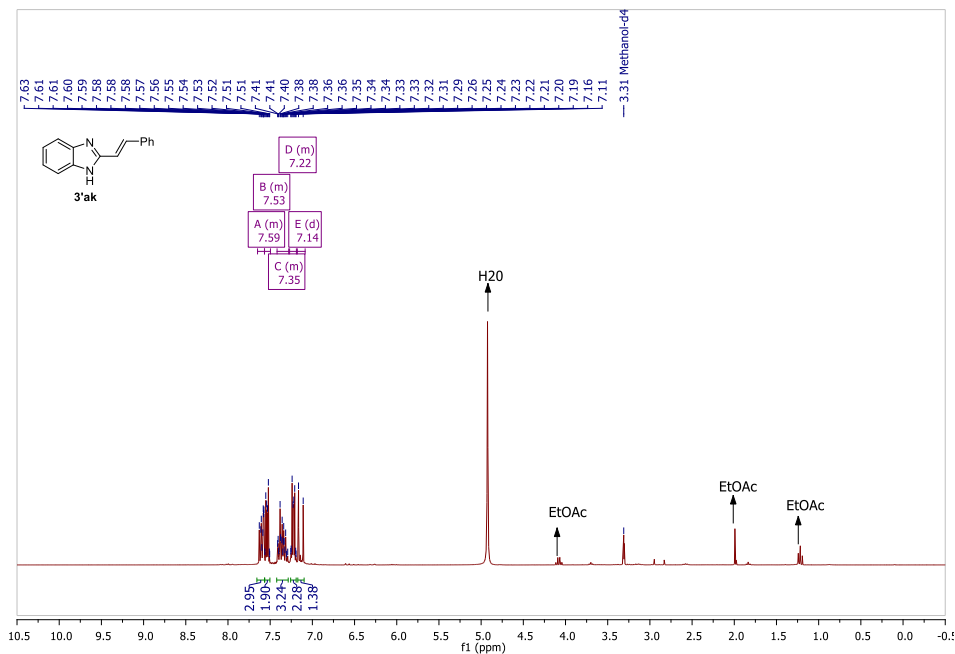


6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados

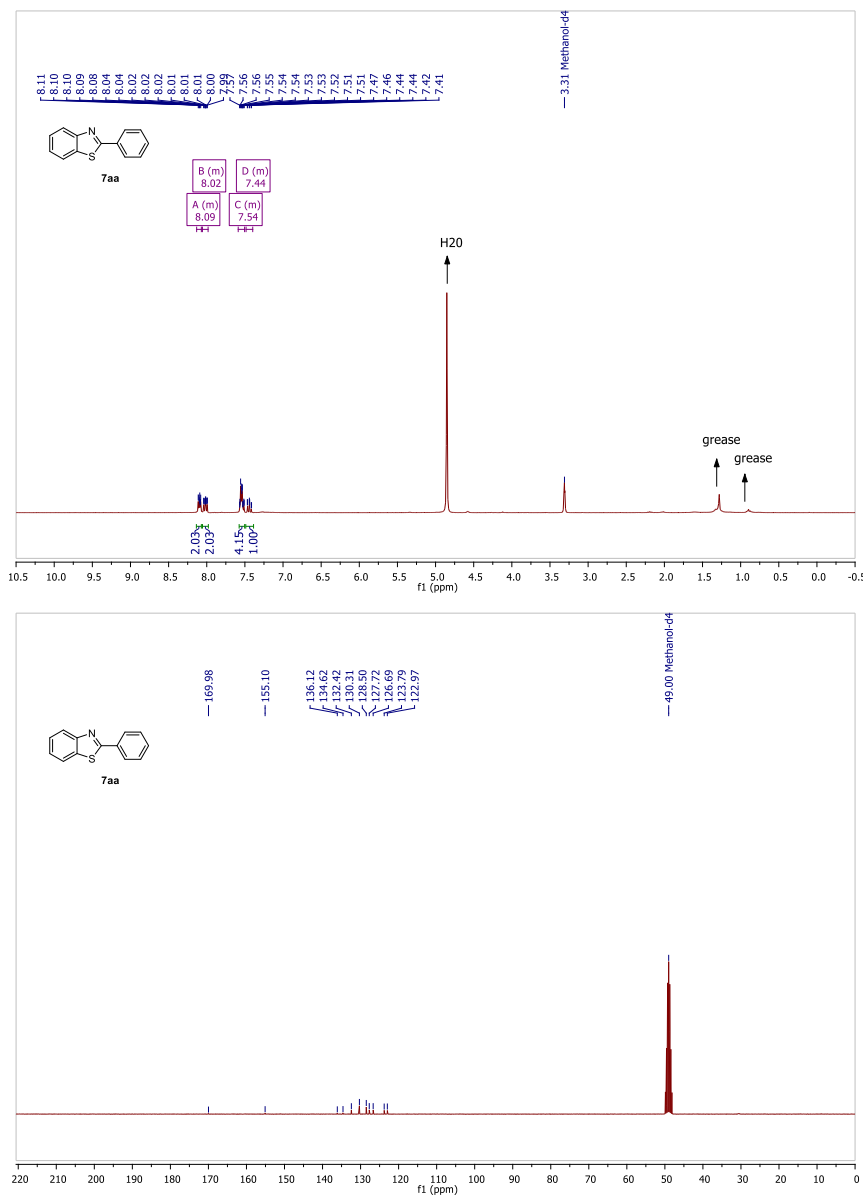




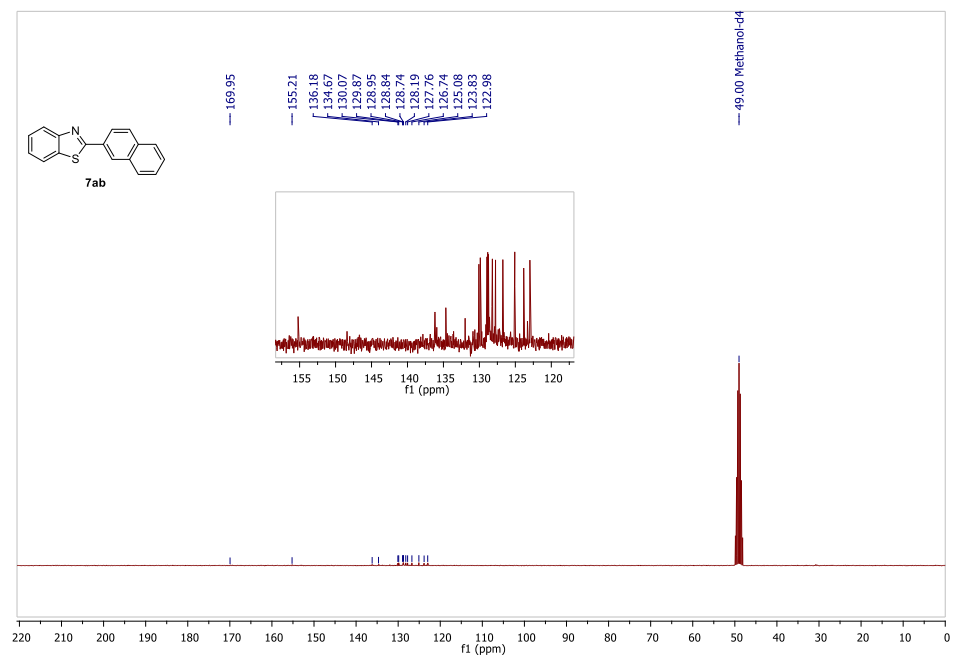
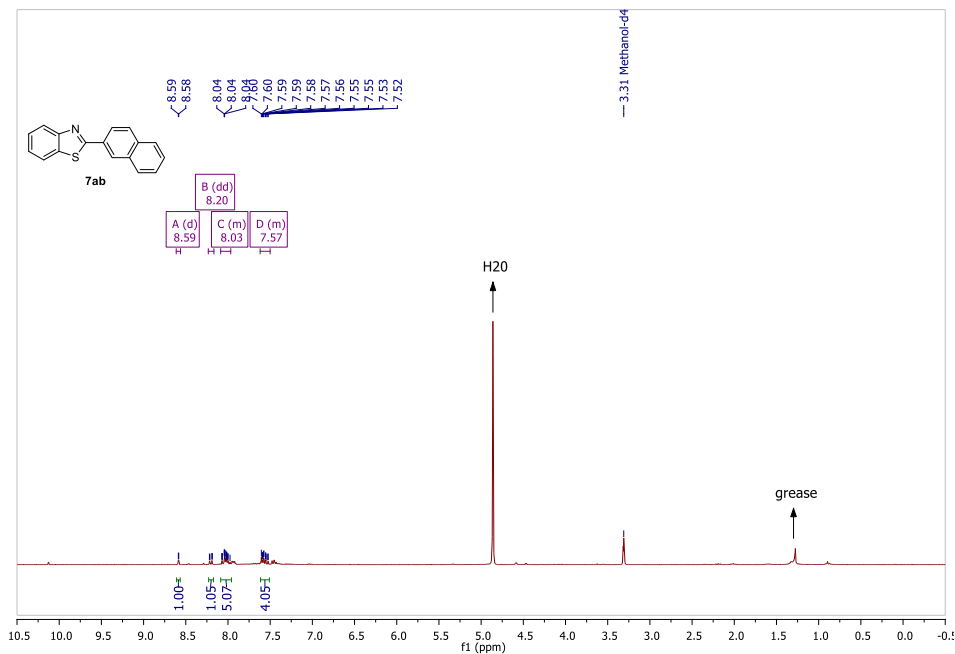
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados

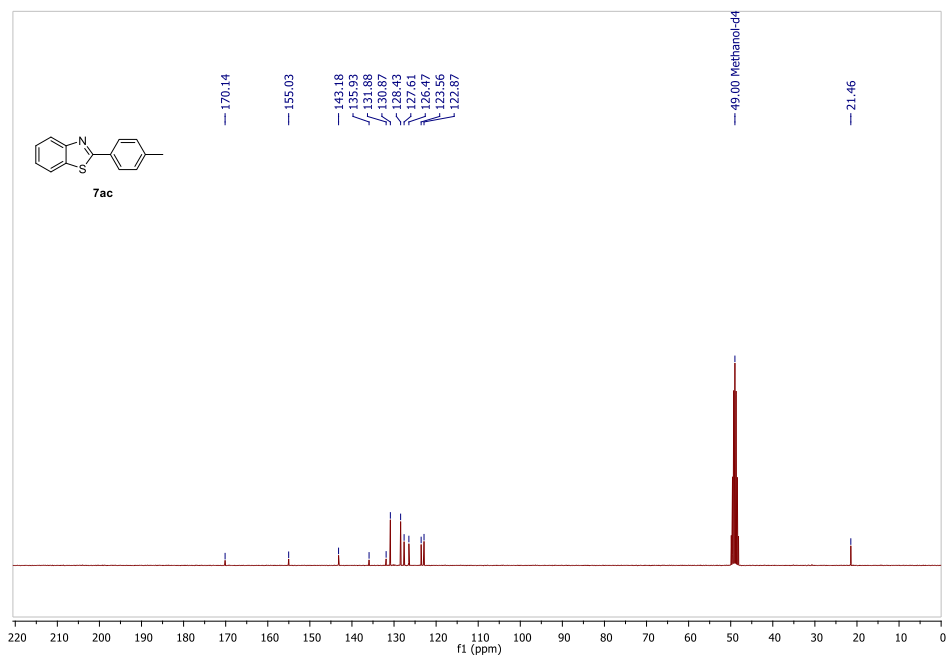
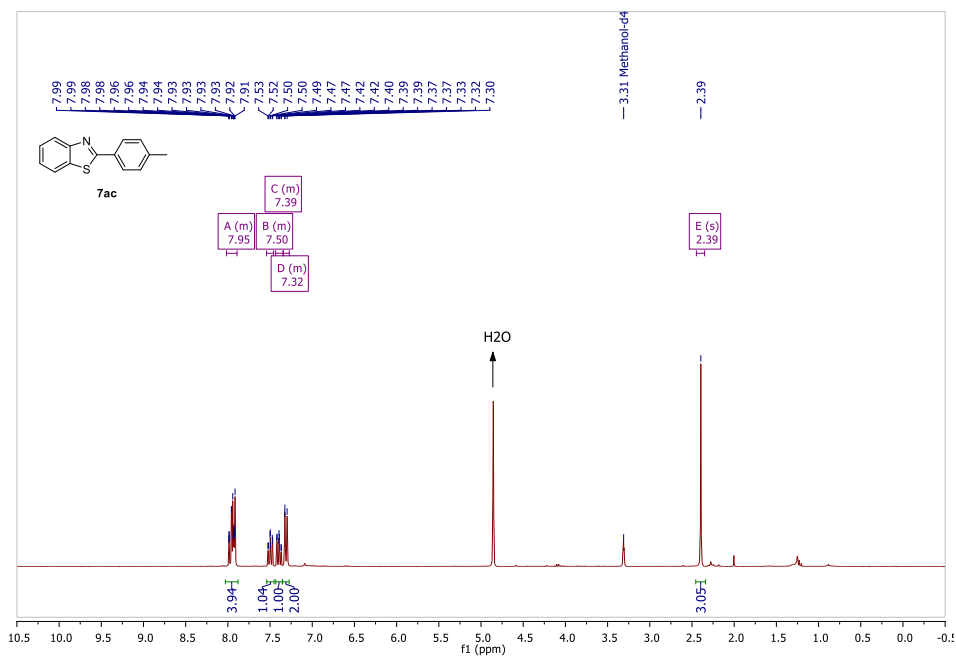


6.11.3. Benzotiazoles por acoplamiento de disulfuros de dinitrodifenilo con alcoholes en condiciones hidrogenativas con el catalizador $\{Mo_3S_4\}_n$

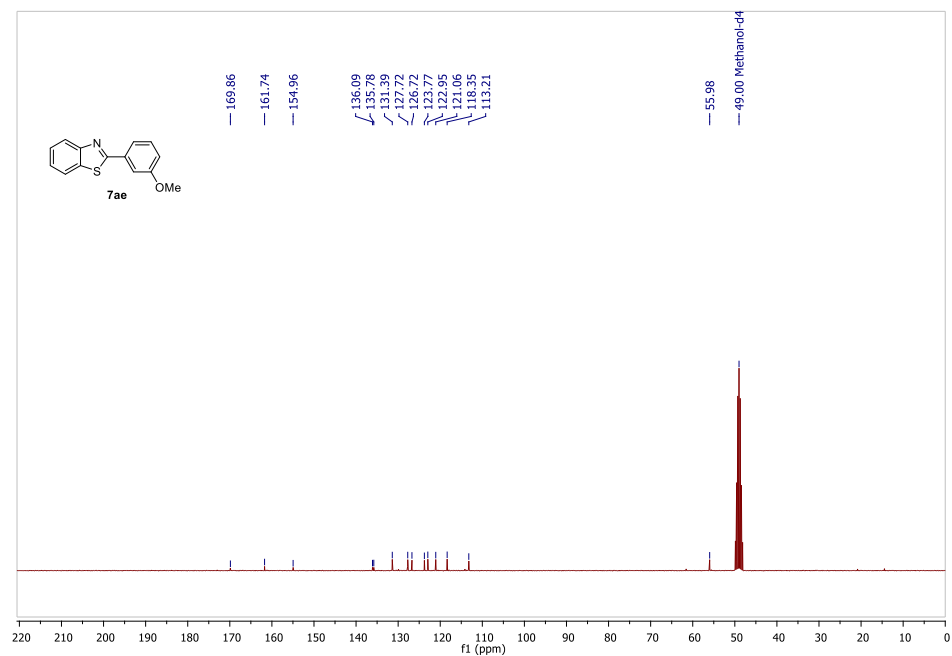
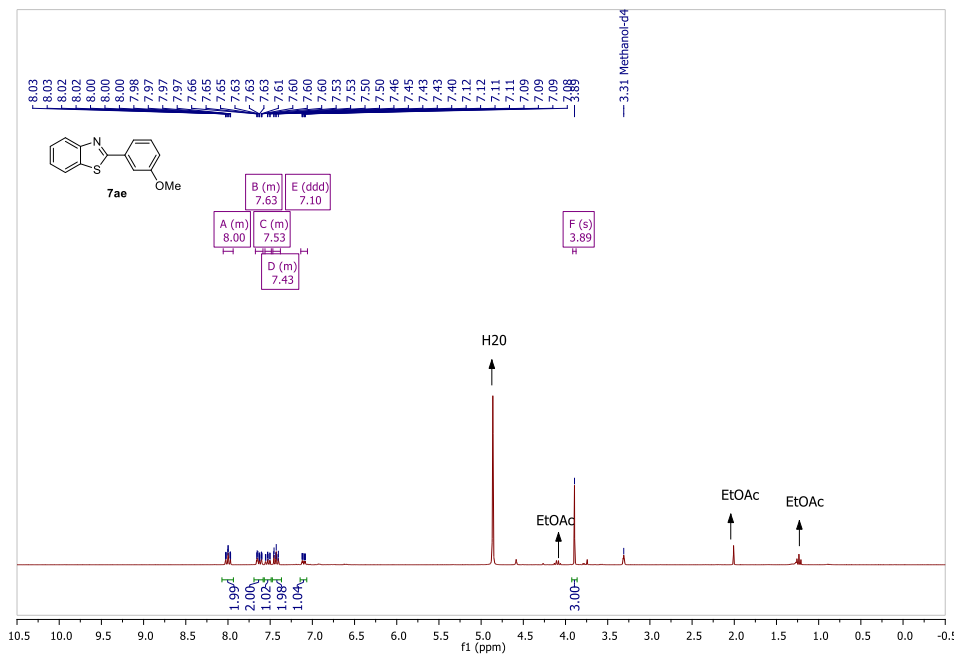


6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados

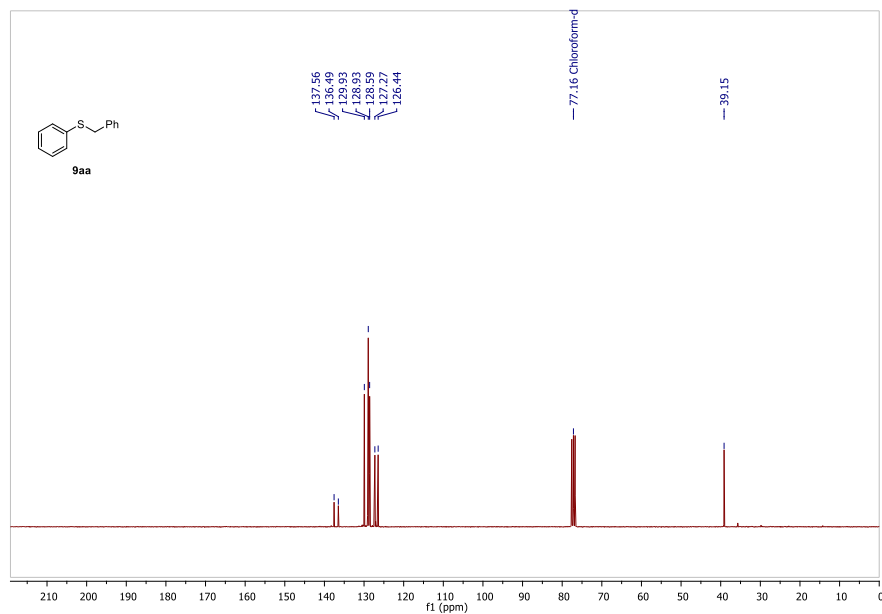
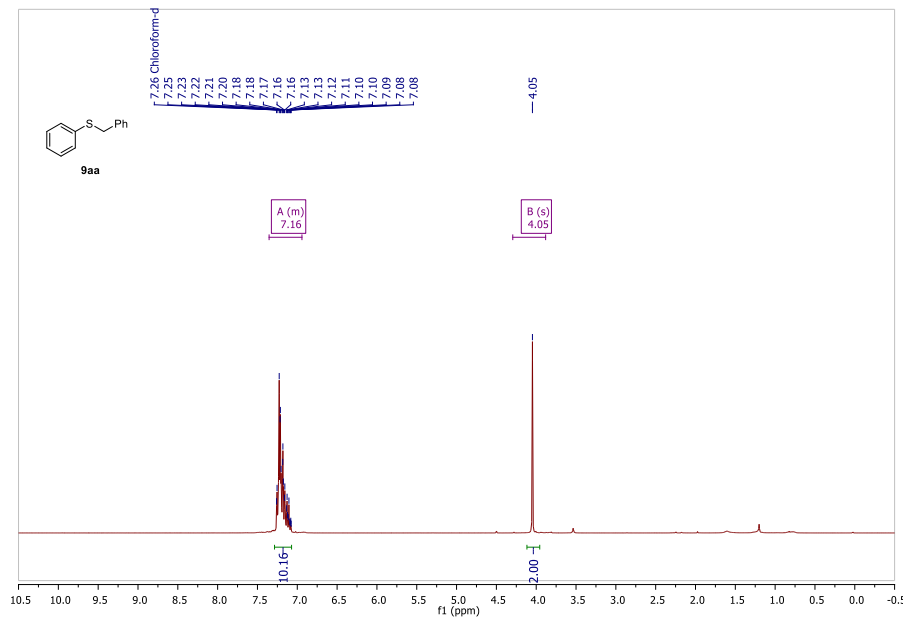


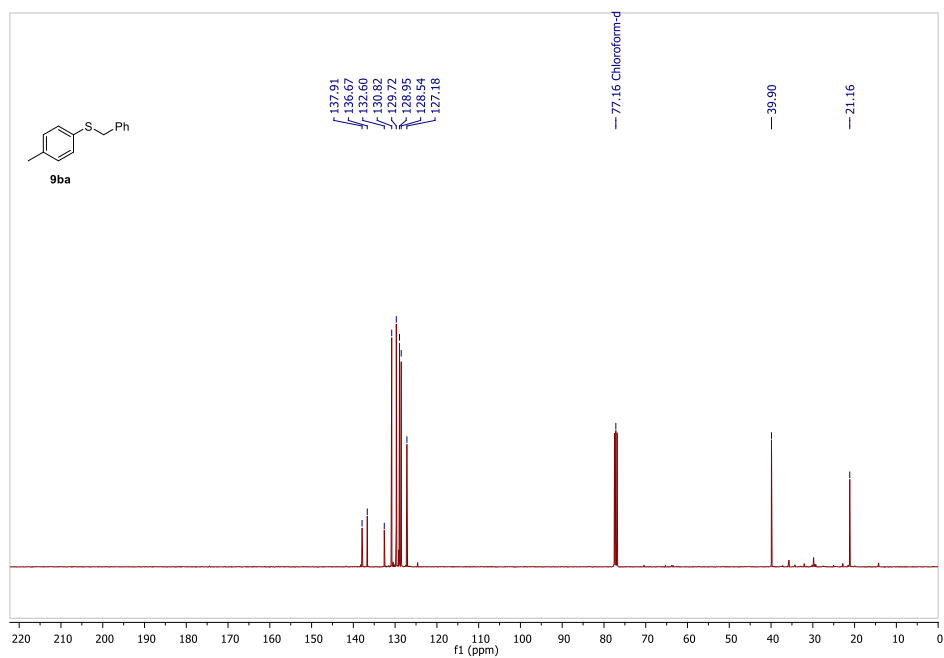
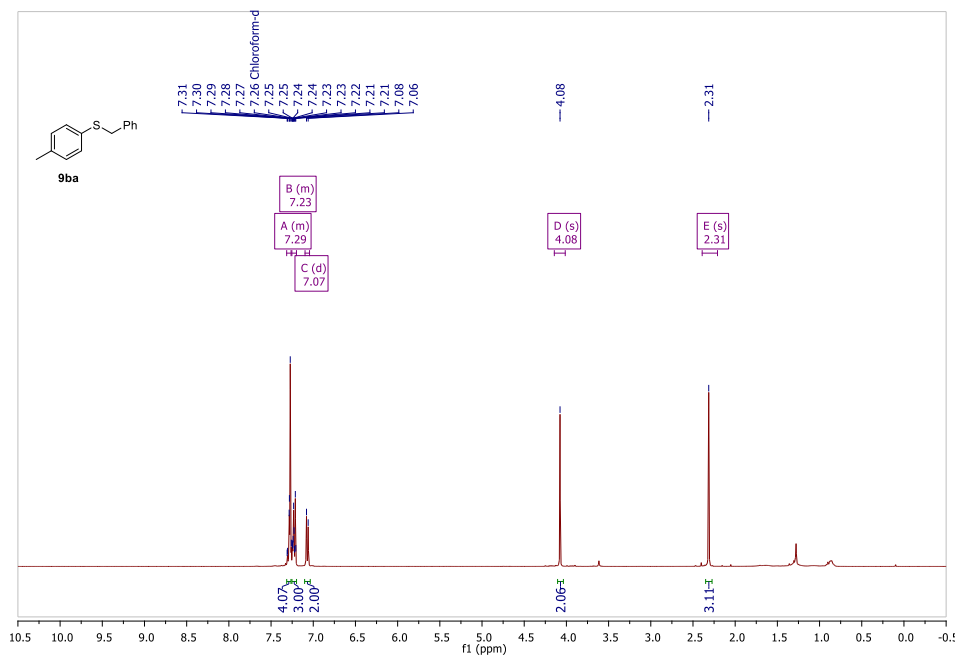


6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados

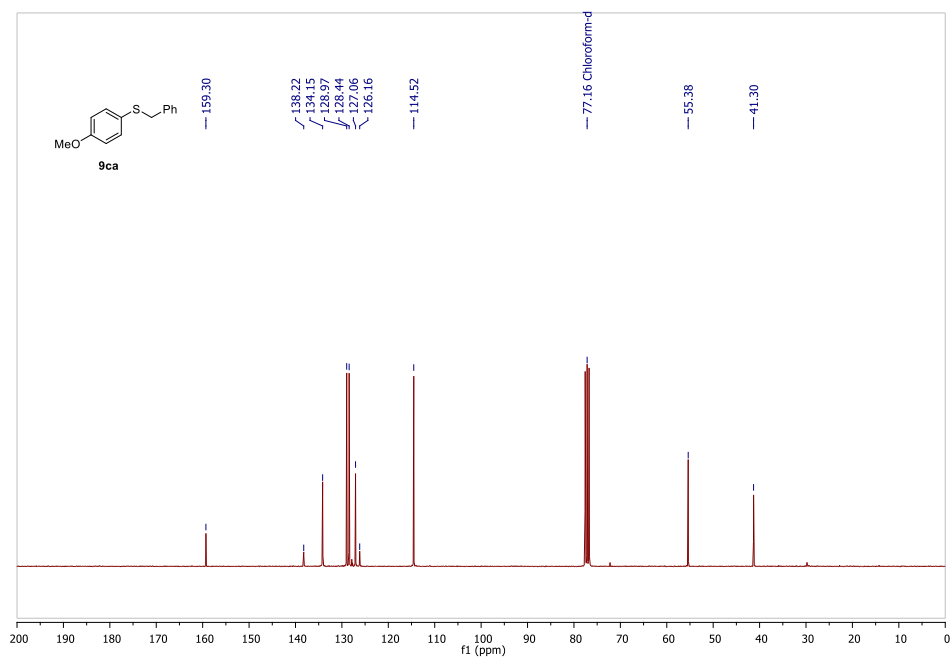
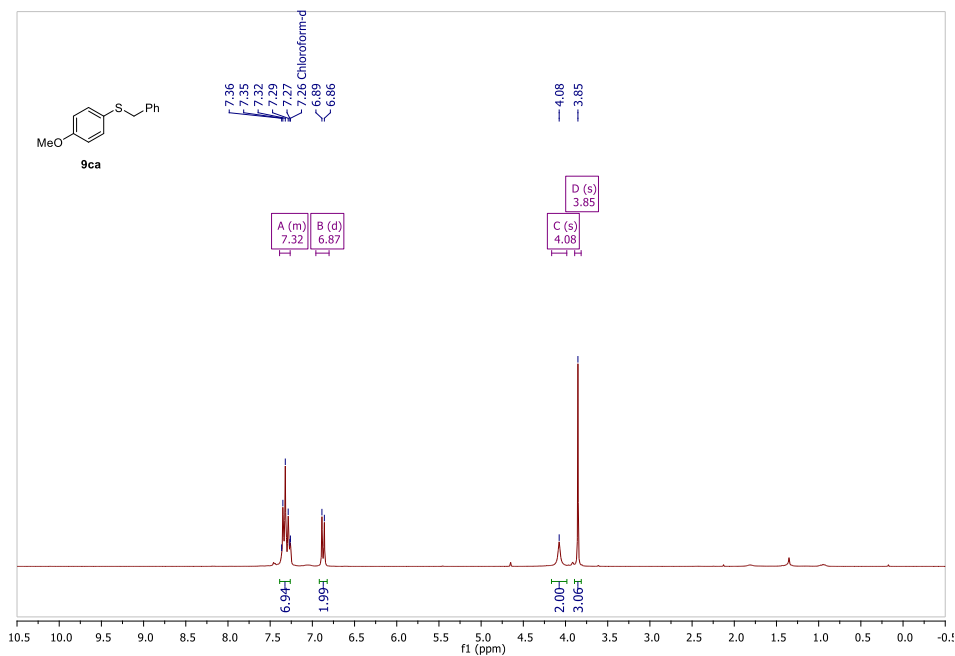


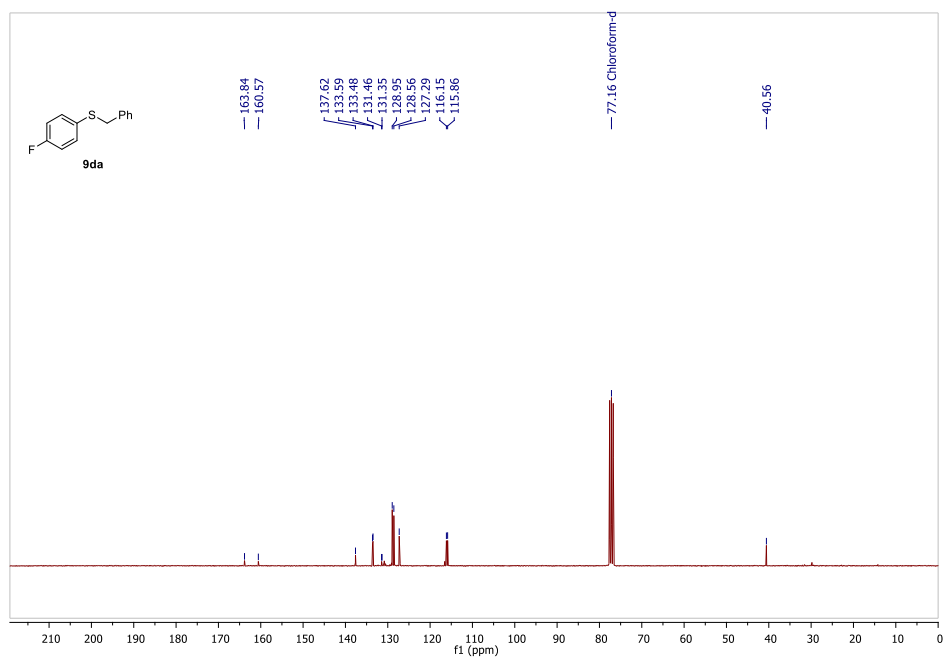
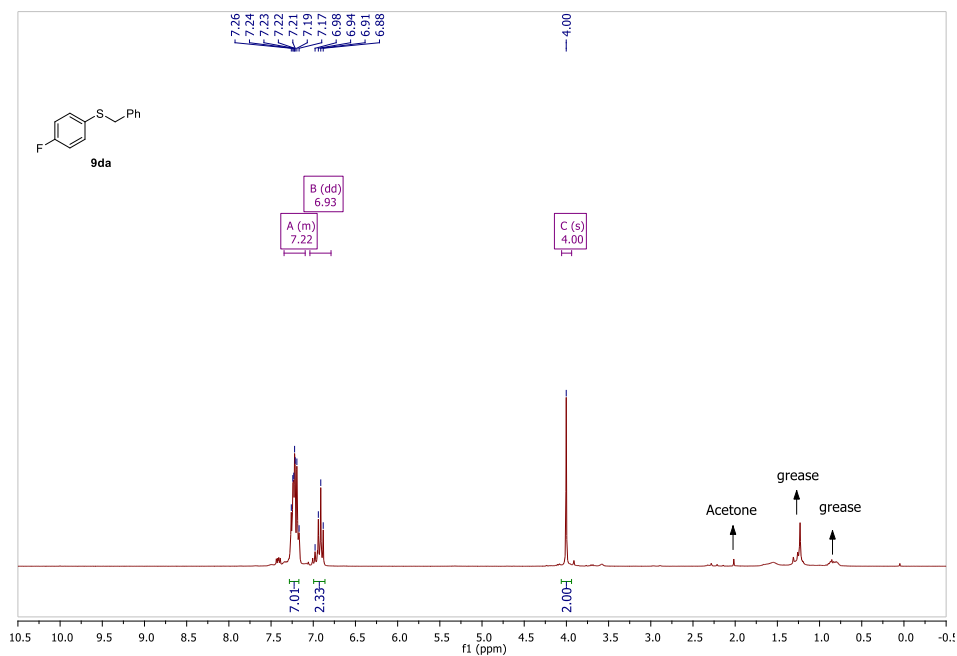
6.11.4. Tioeterificación de alcoholes por transferencia de hidrógeno con el catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$



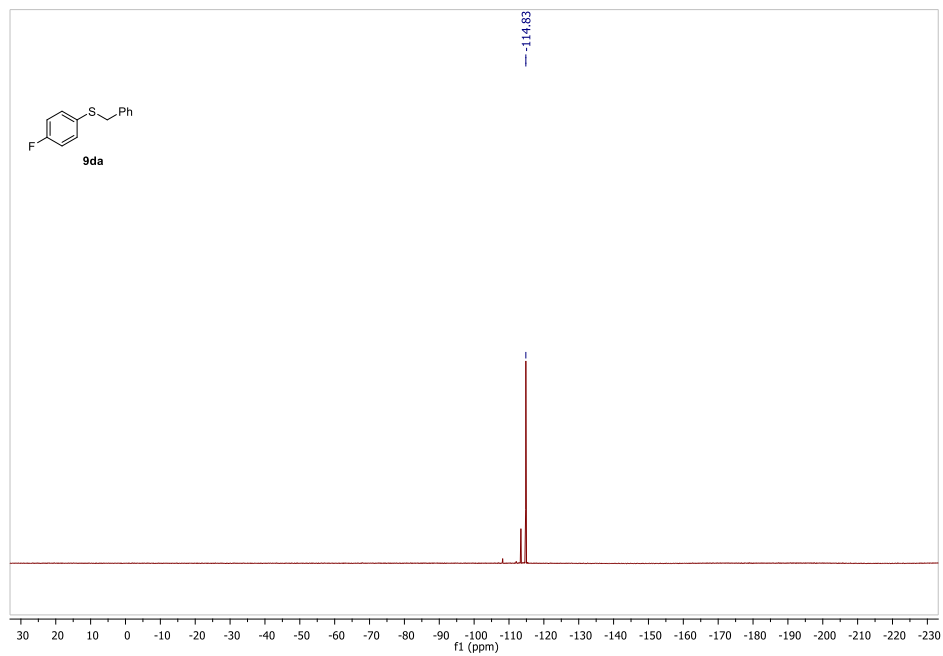


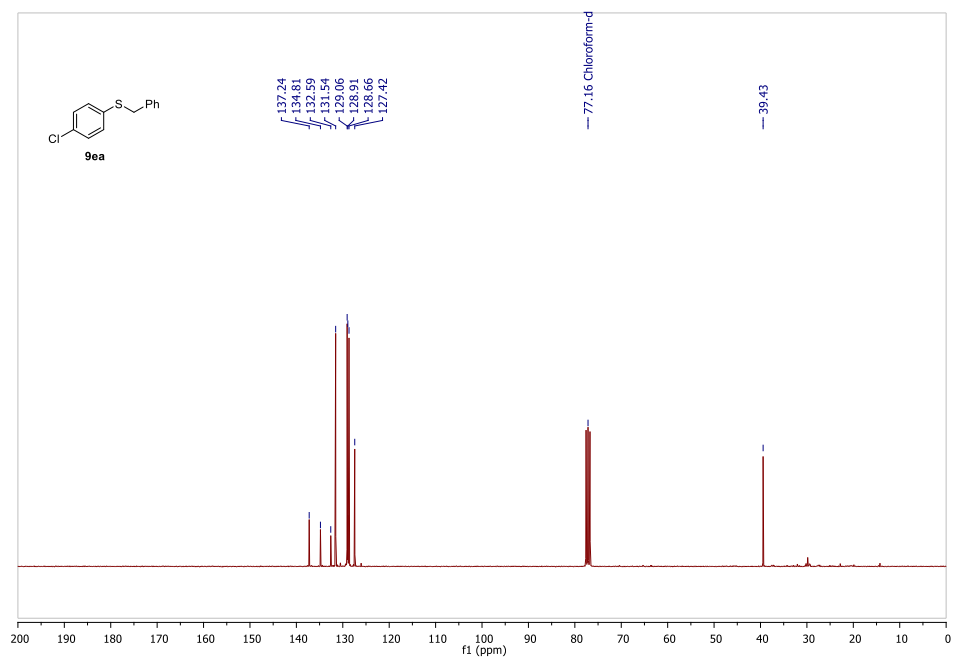
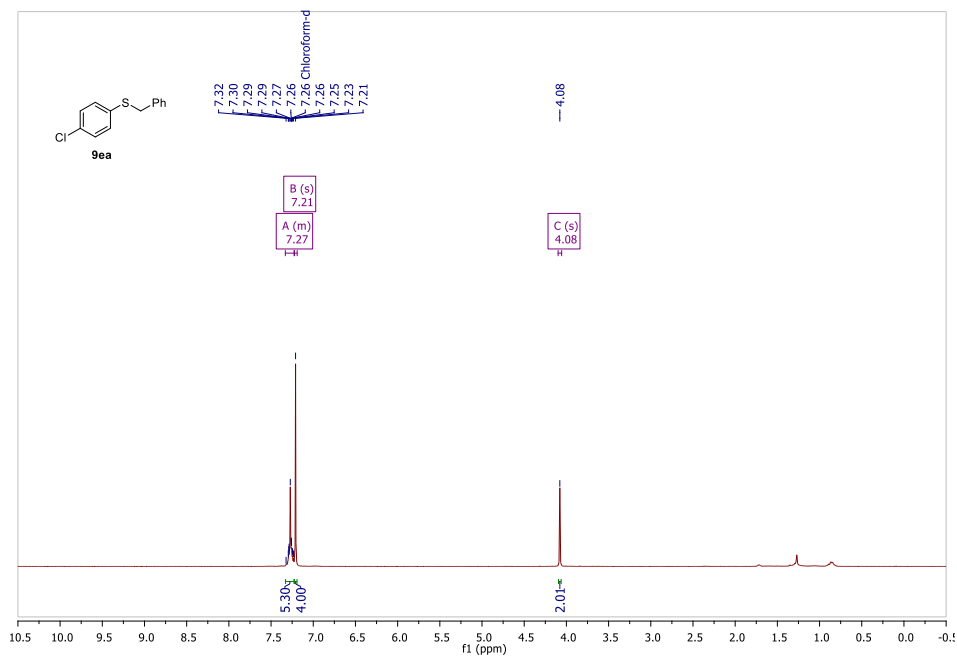
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



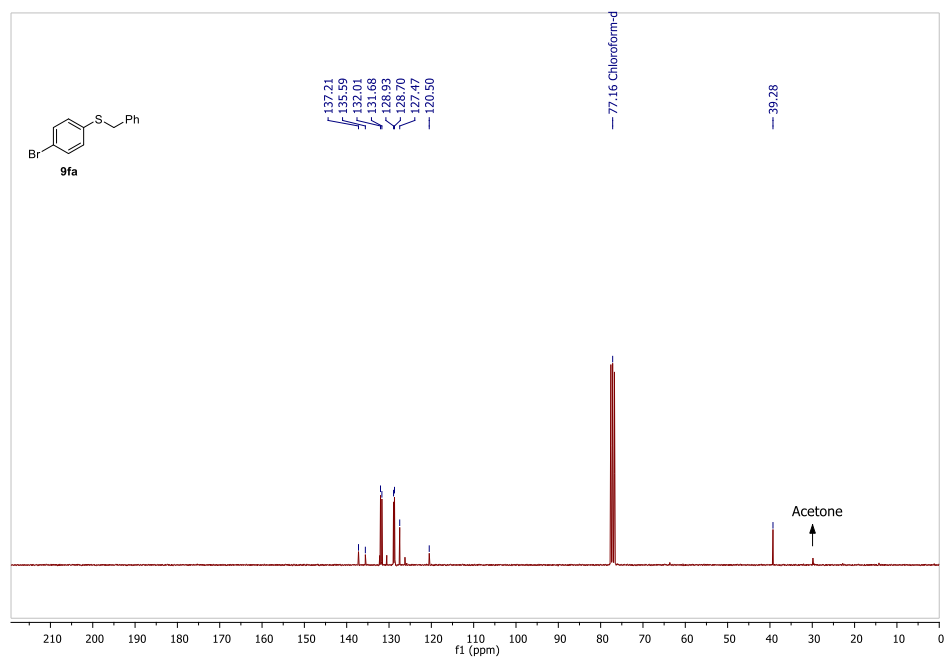
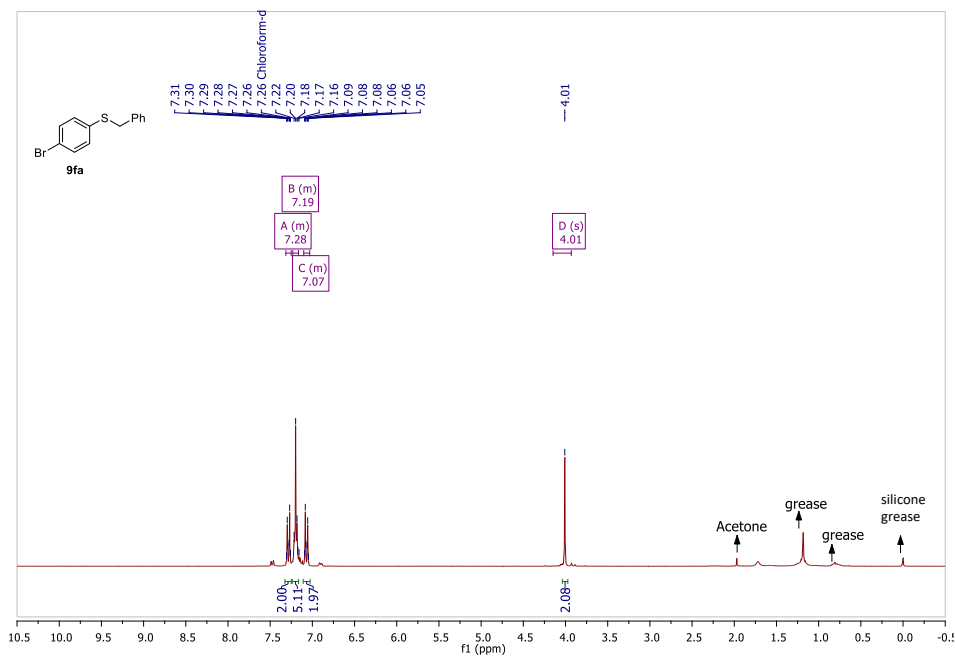


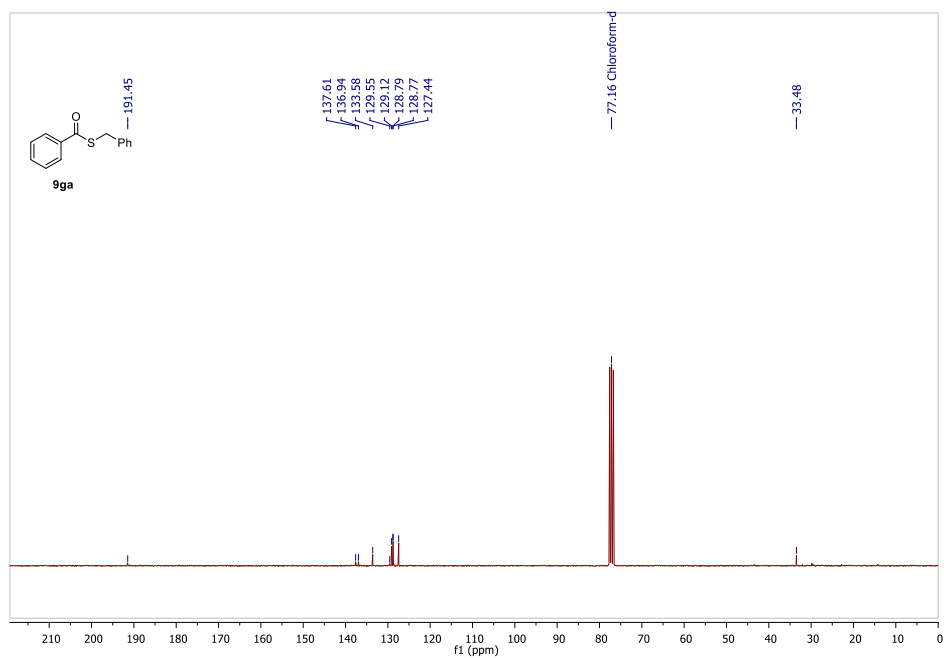
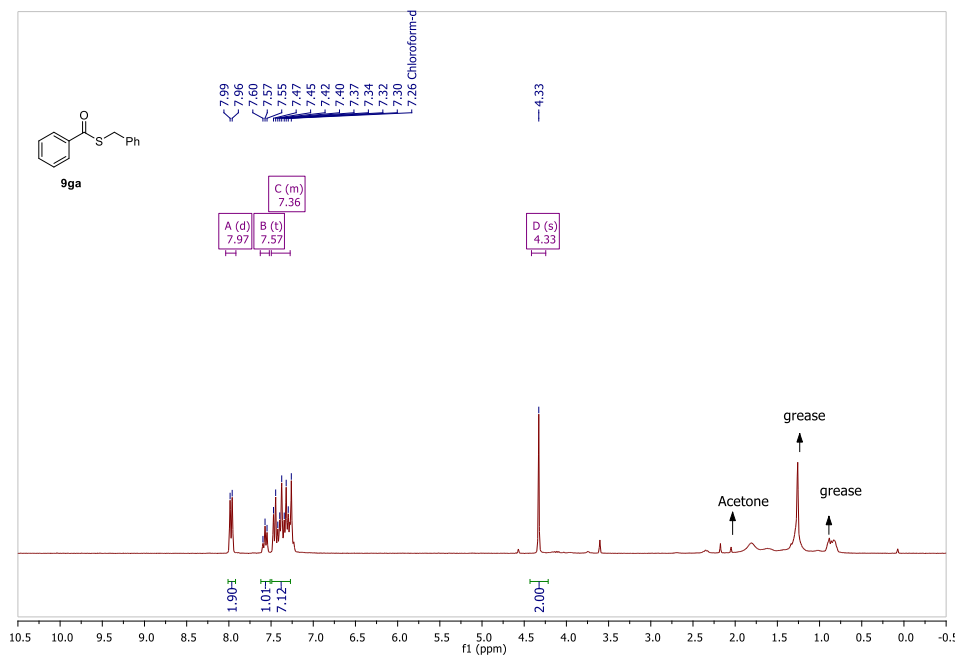
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



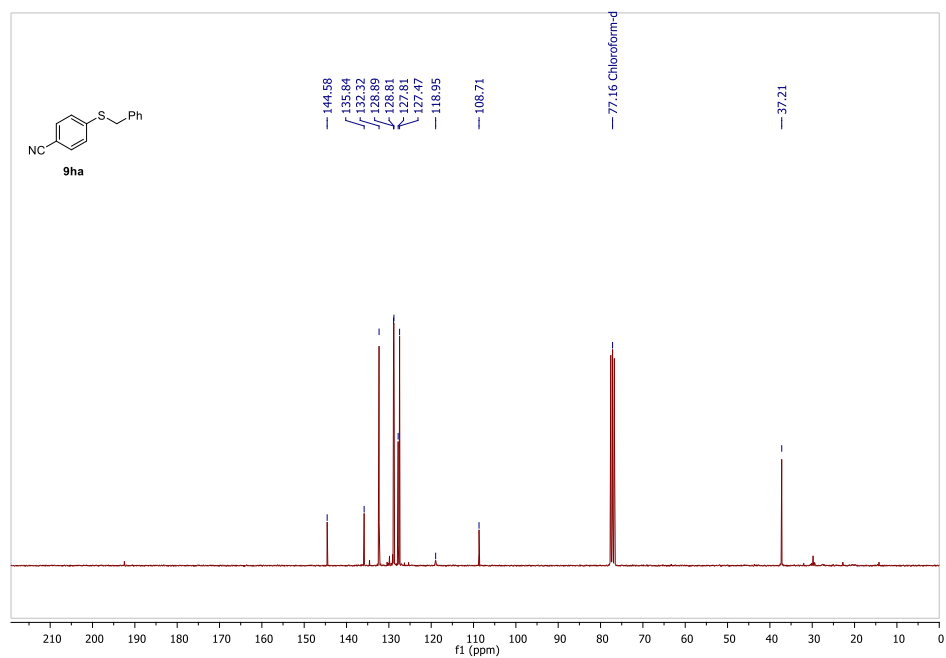
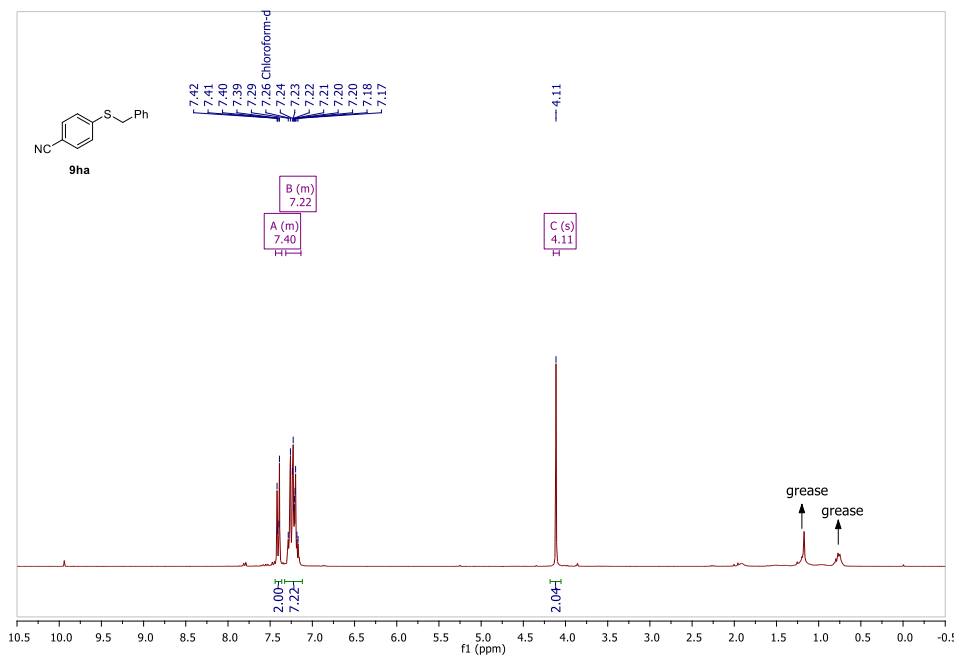


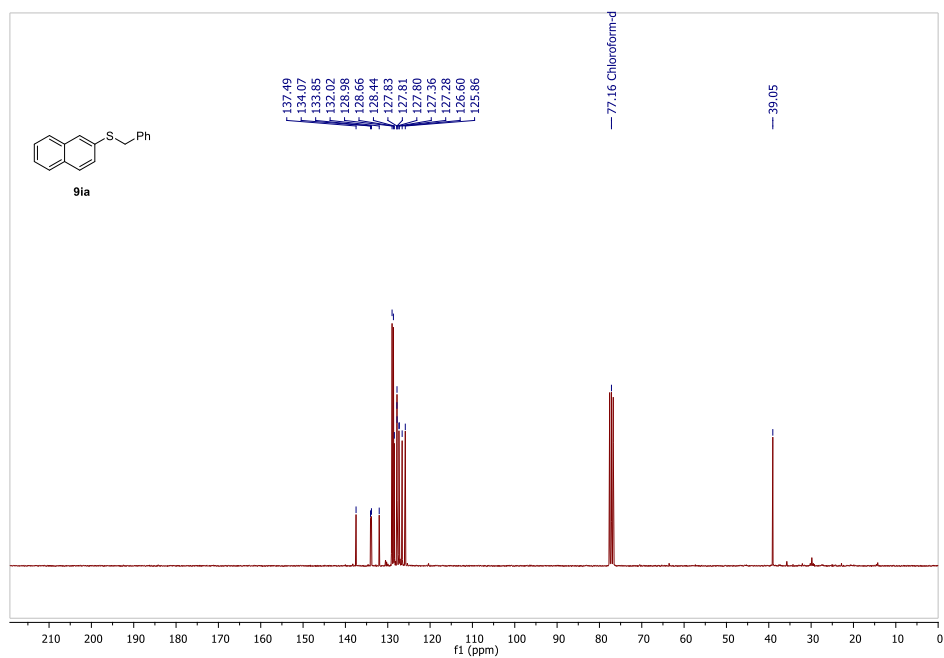
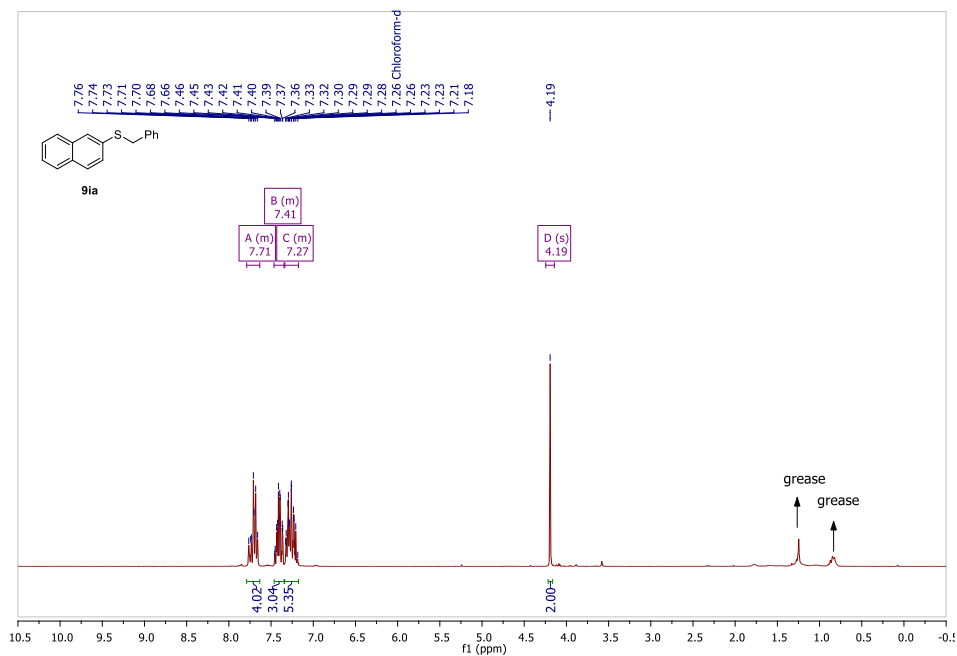
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



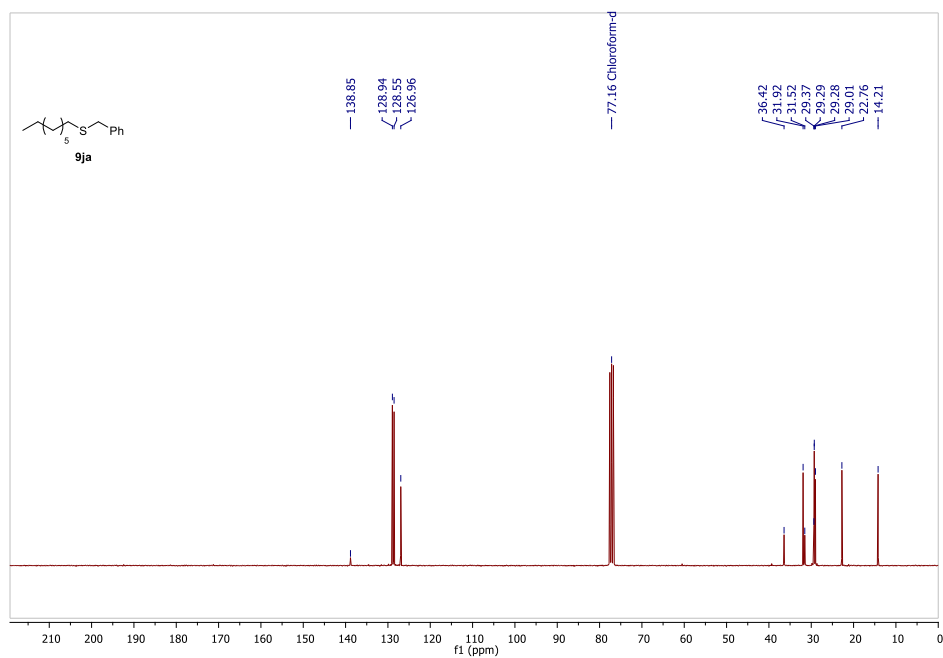
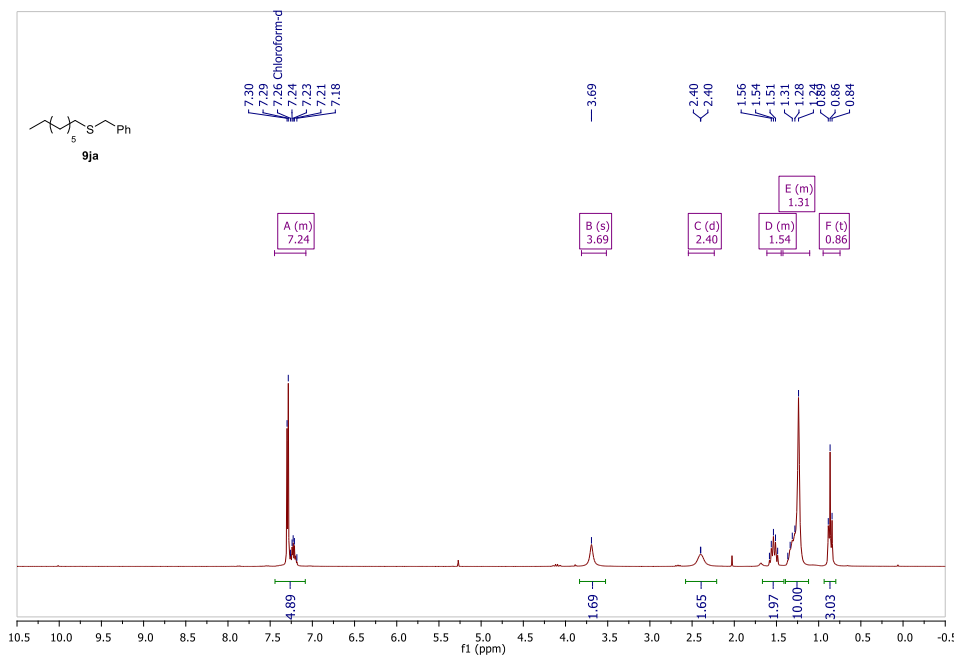


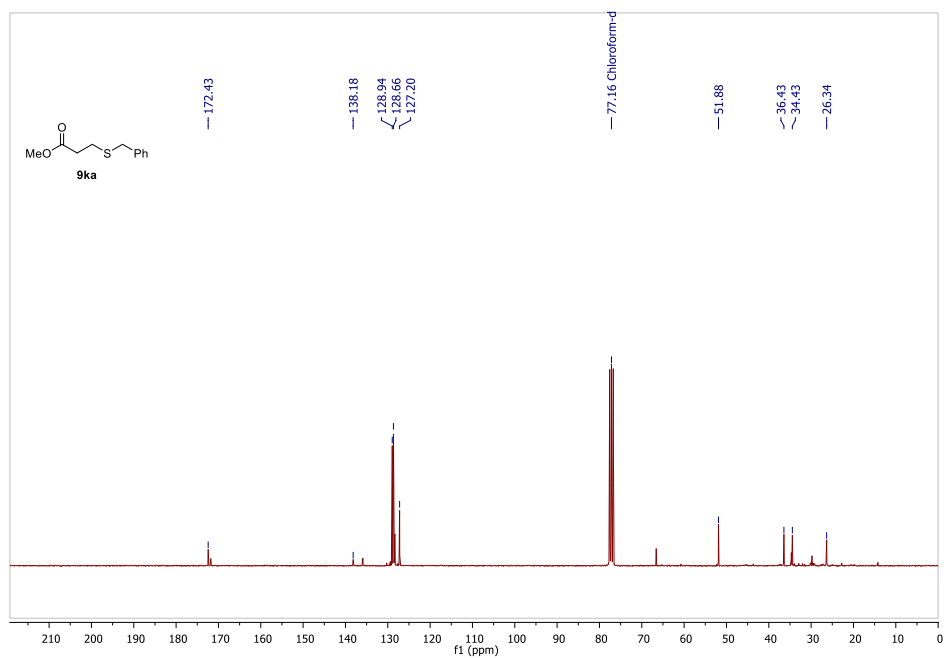
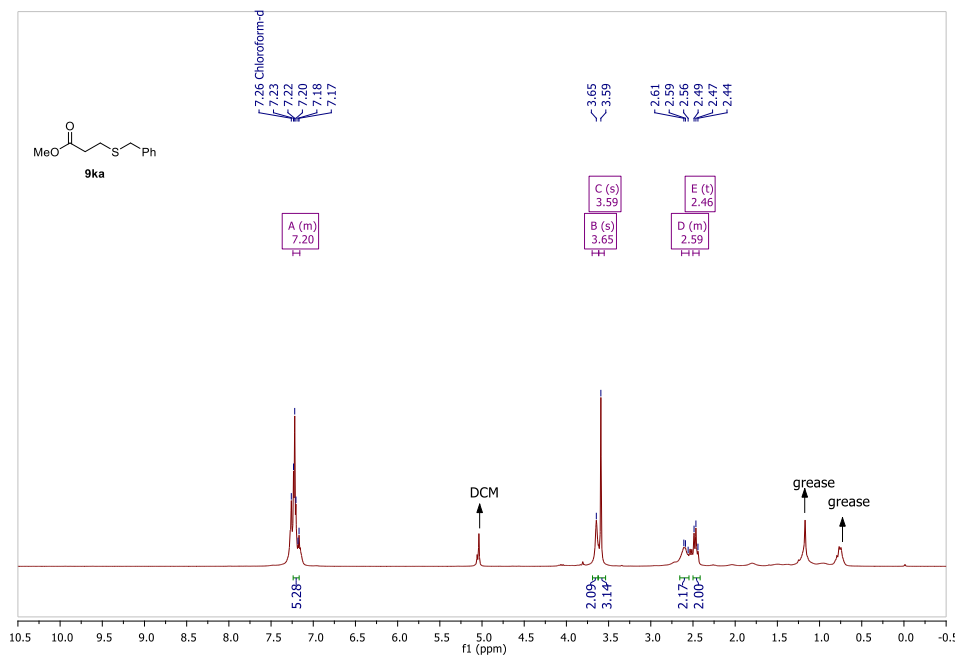
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



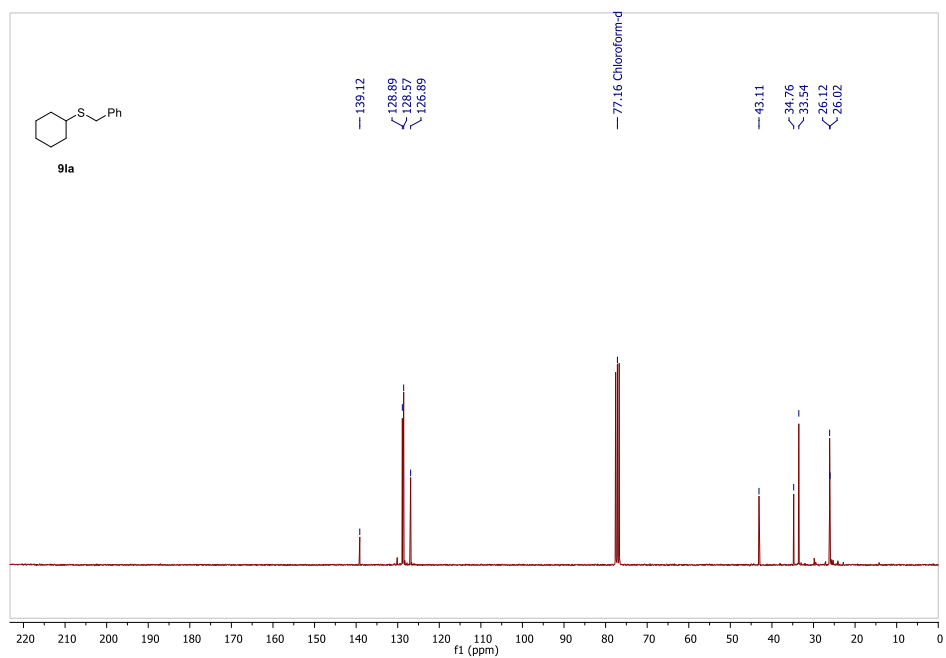
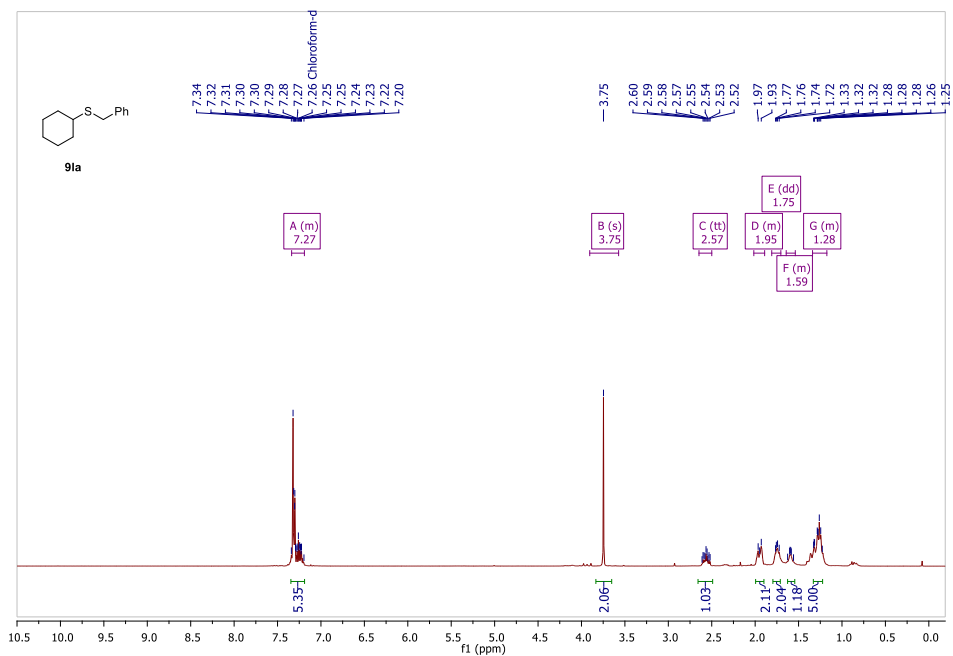


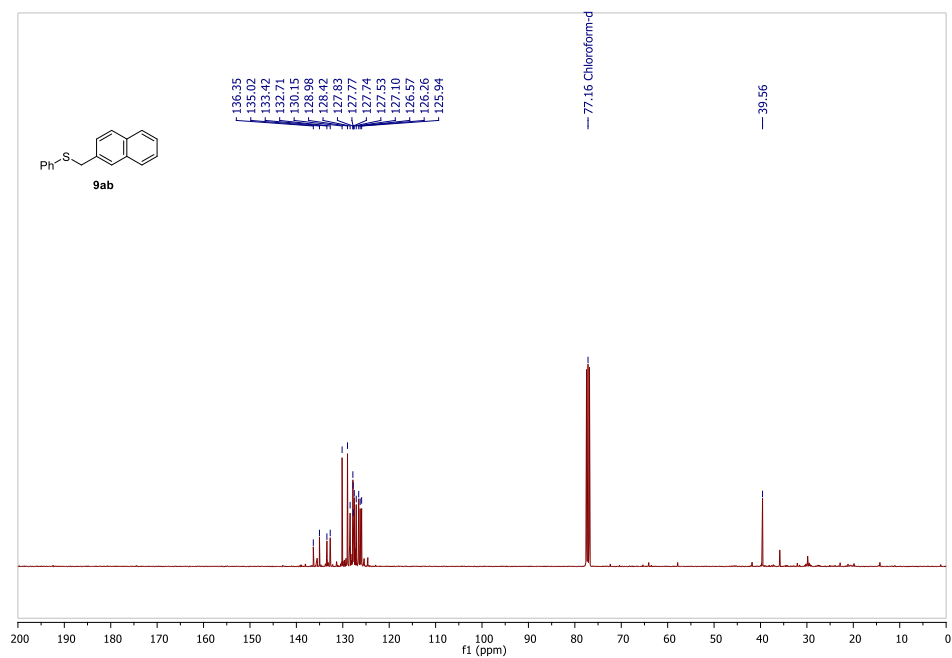
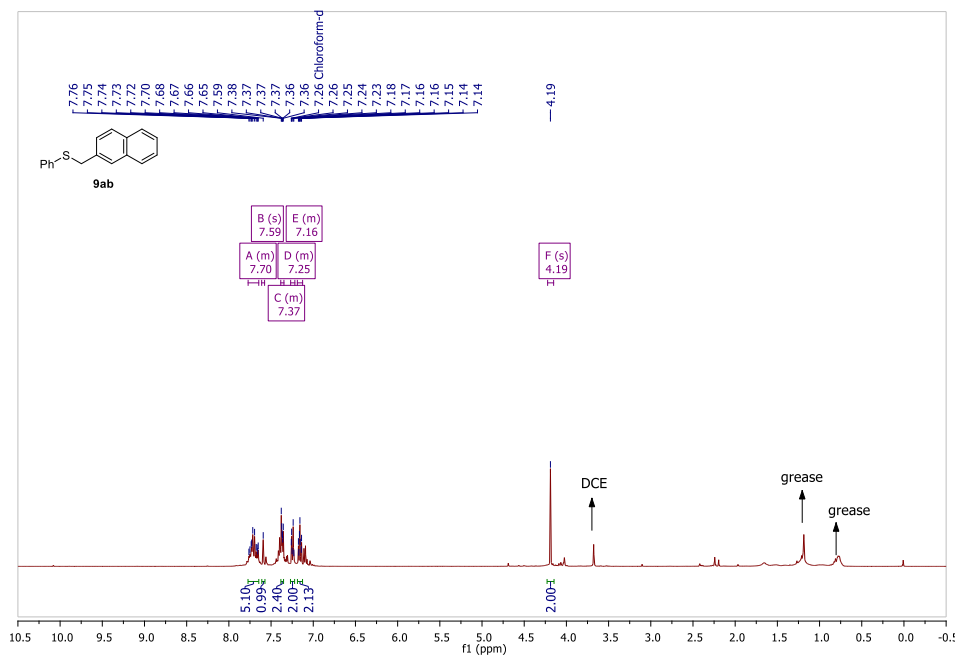
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



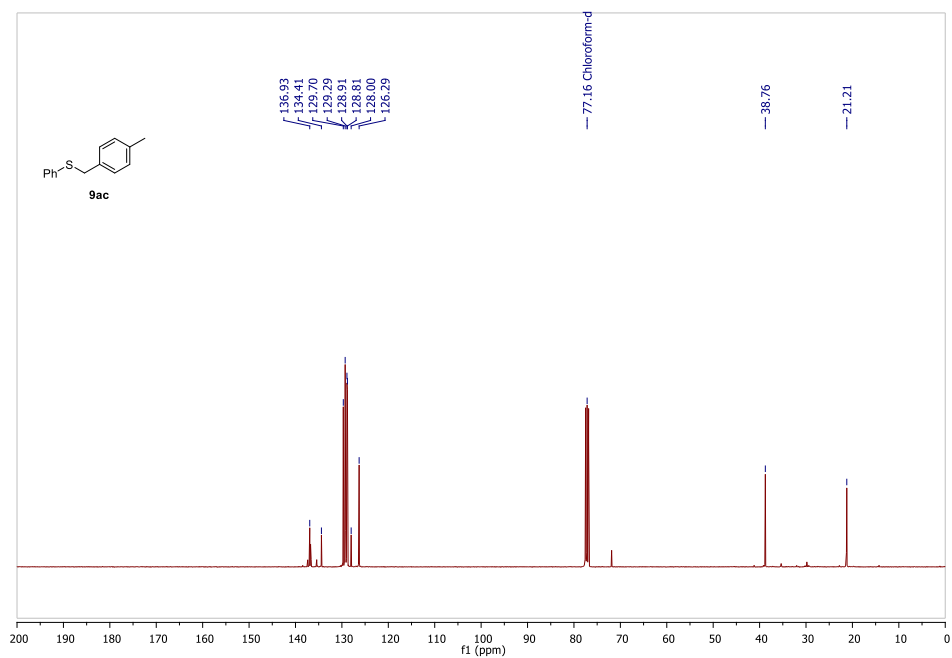
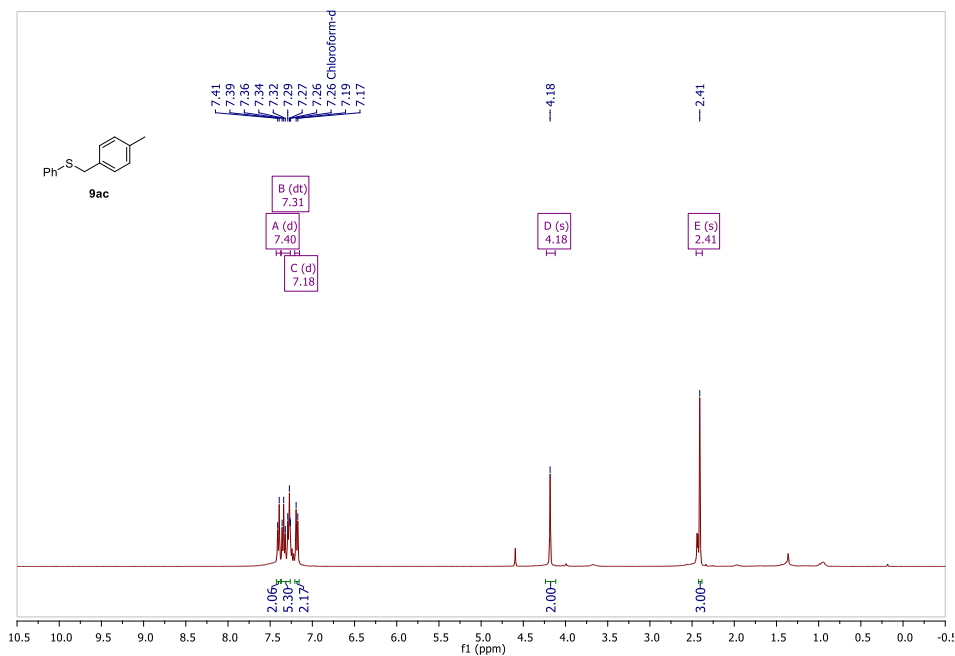


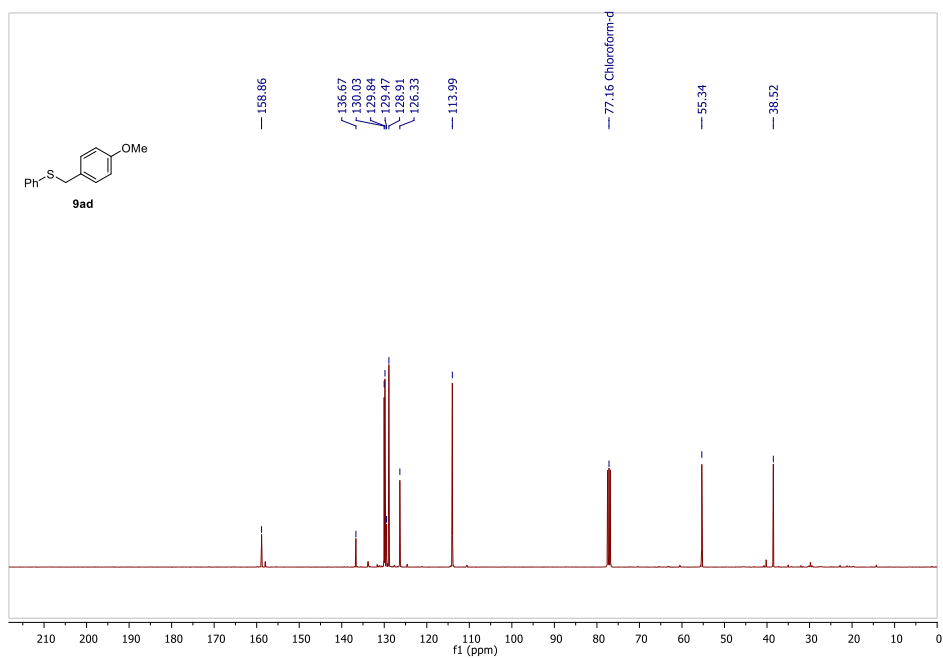
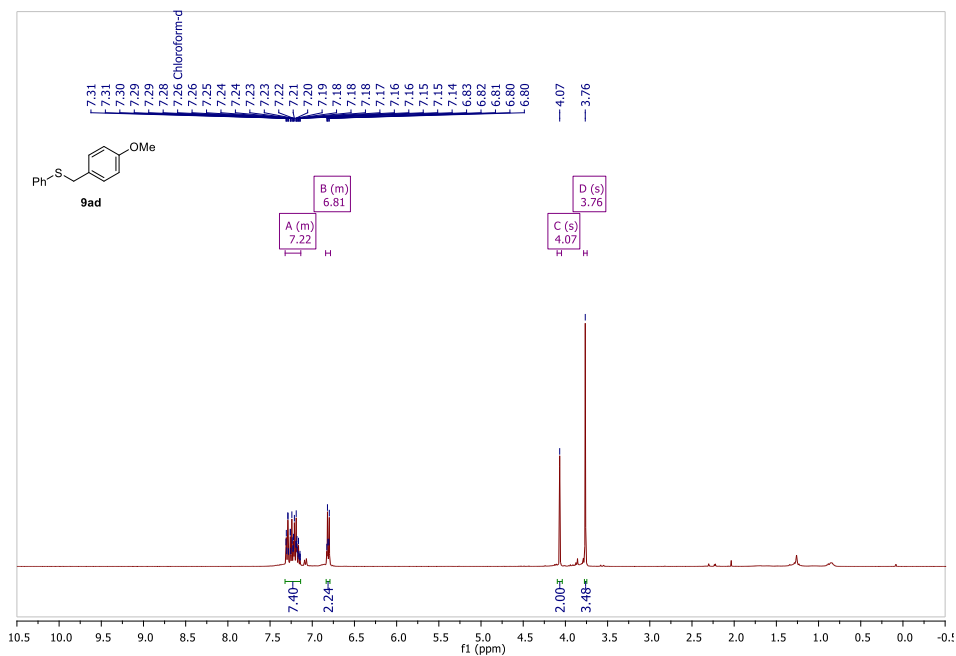
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



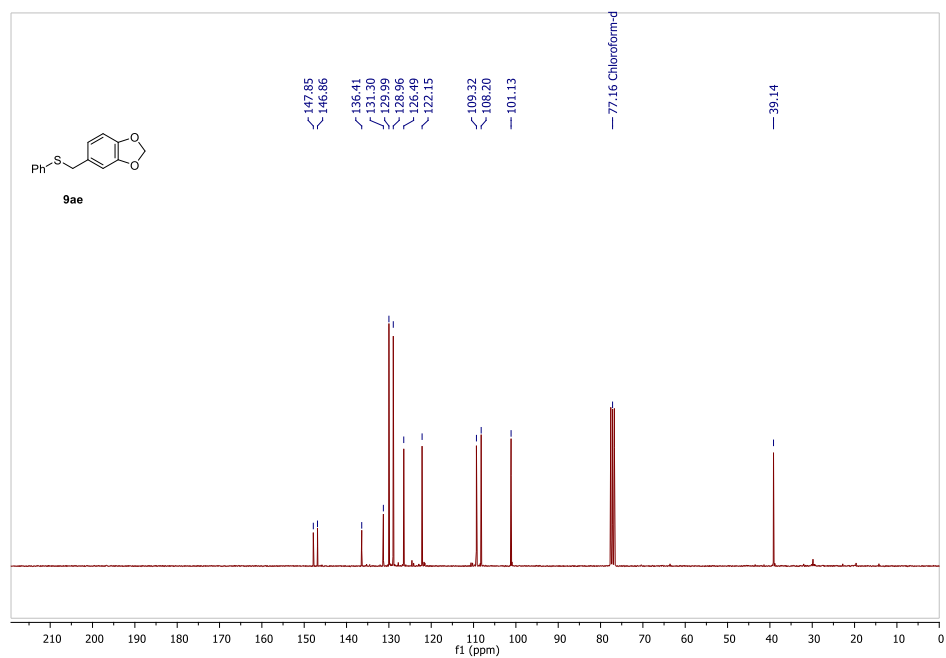
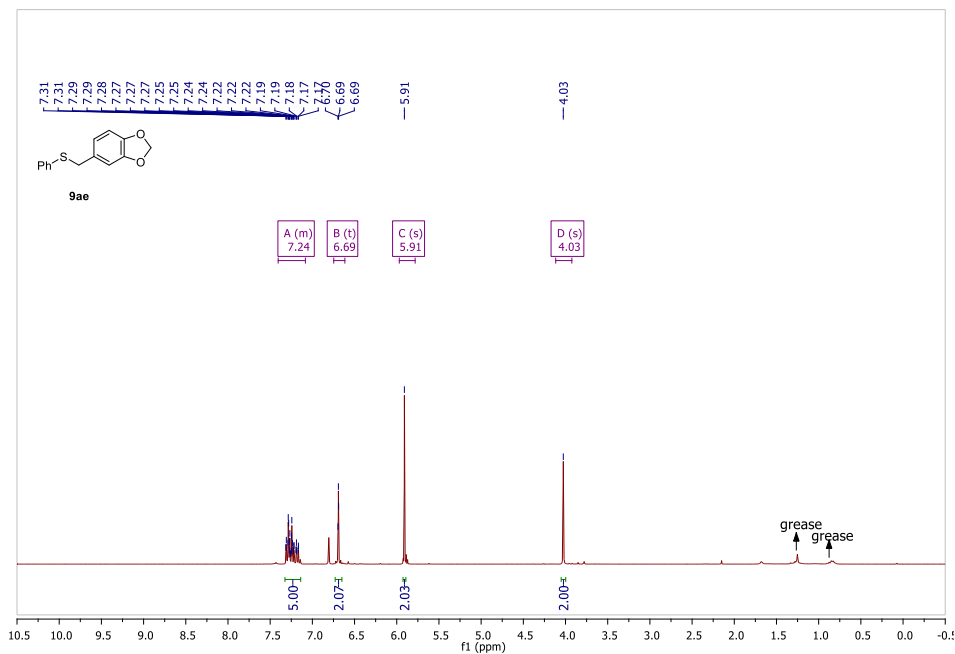


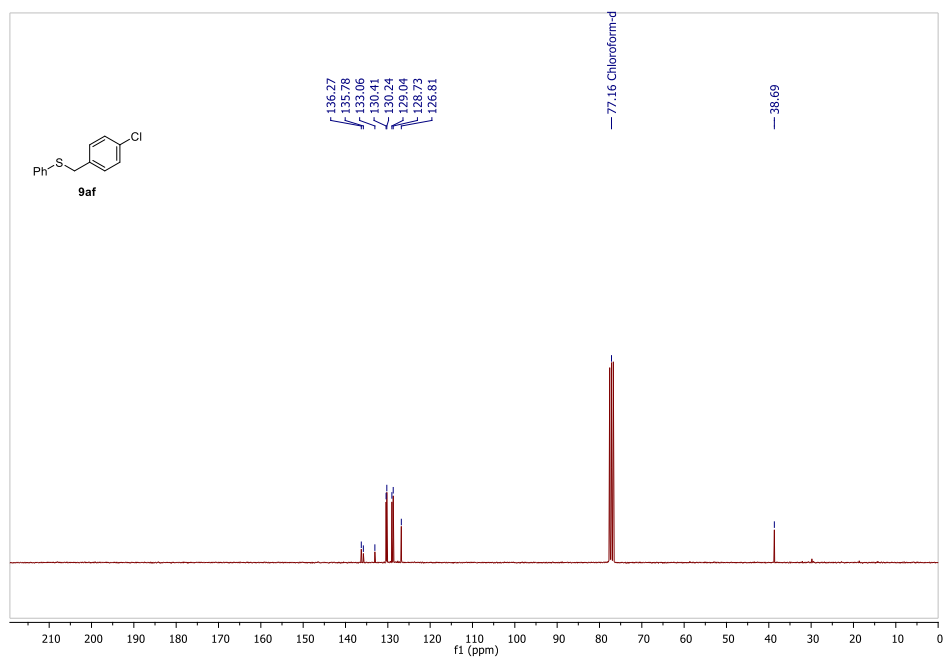
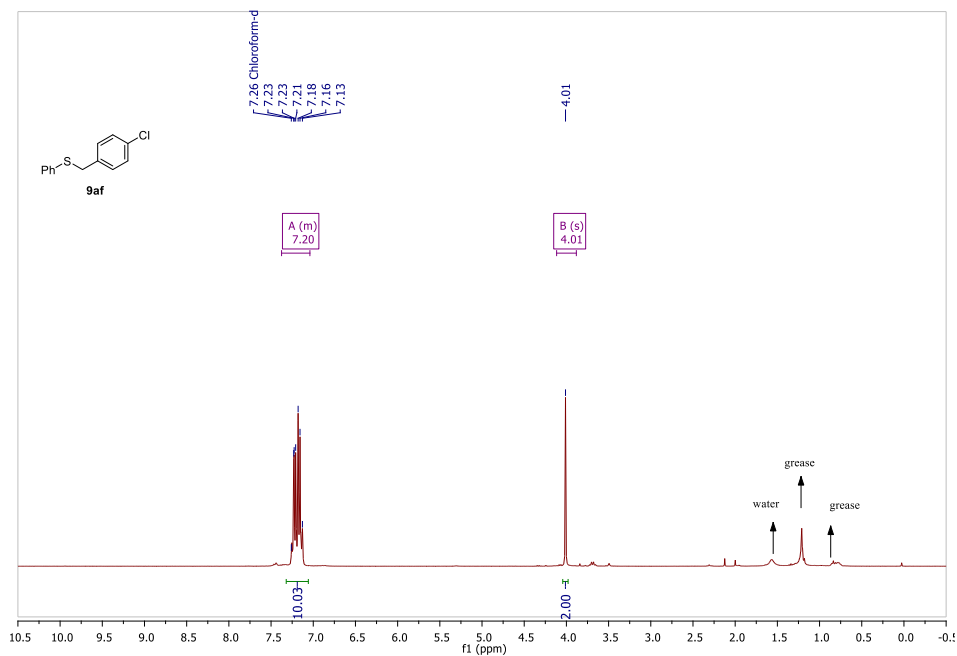
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



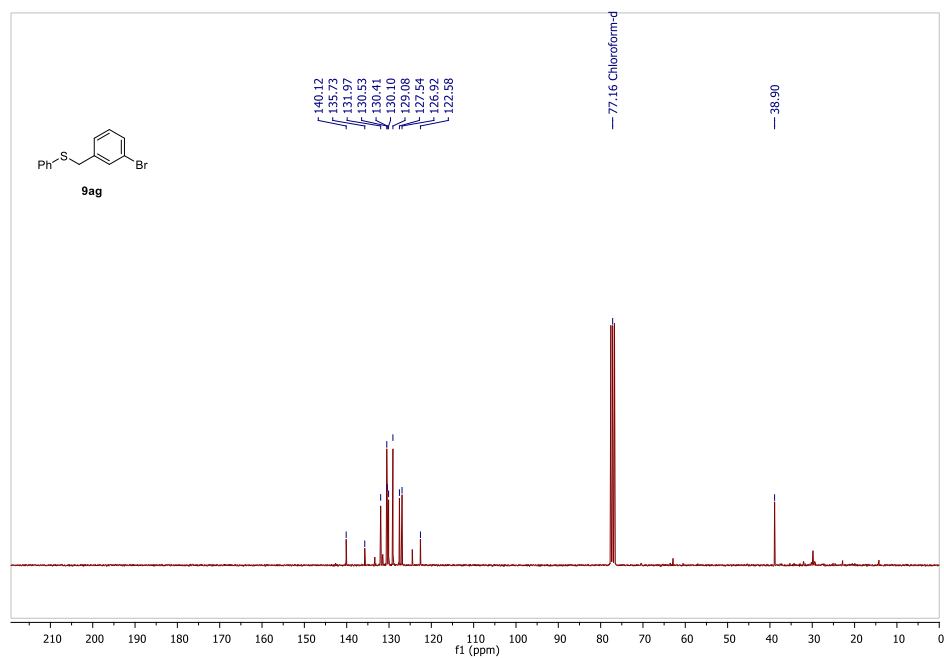
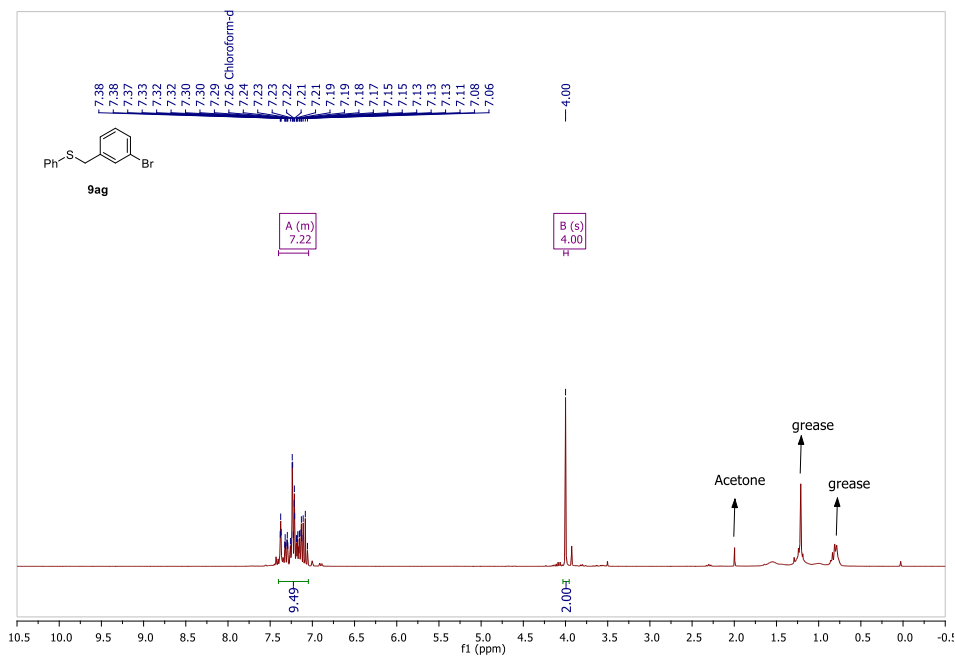


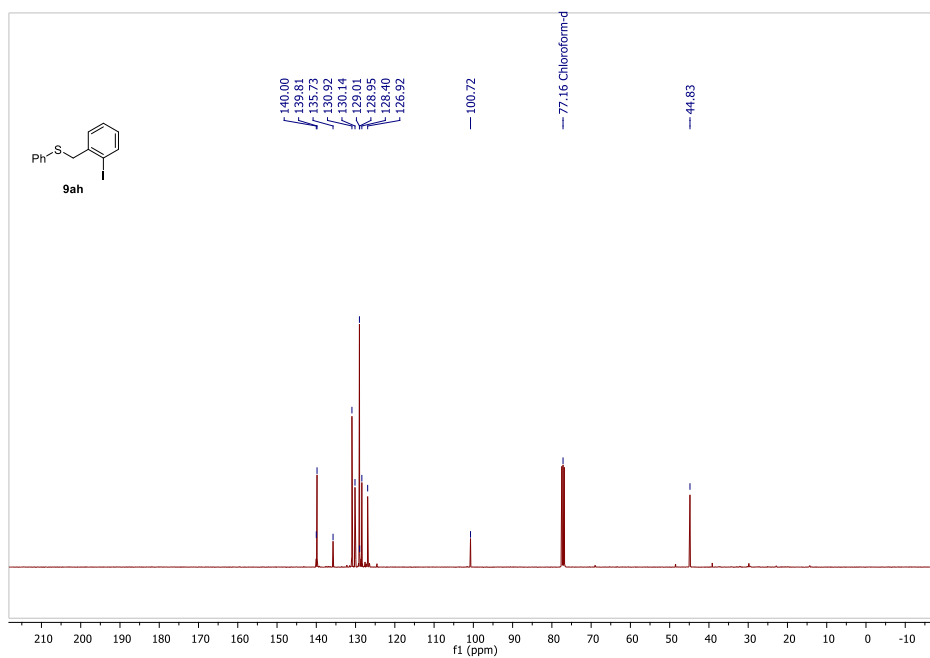
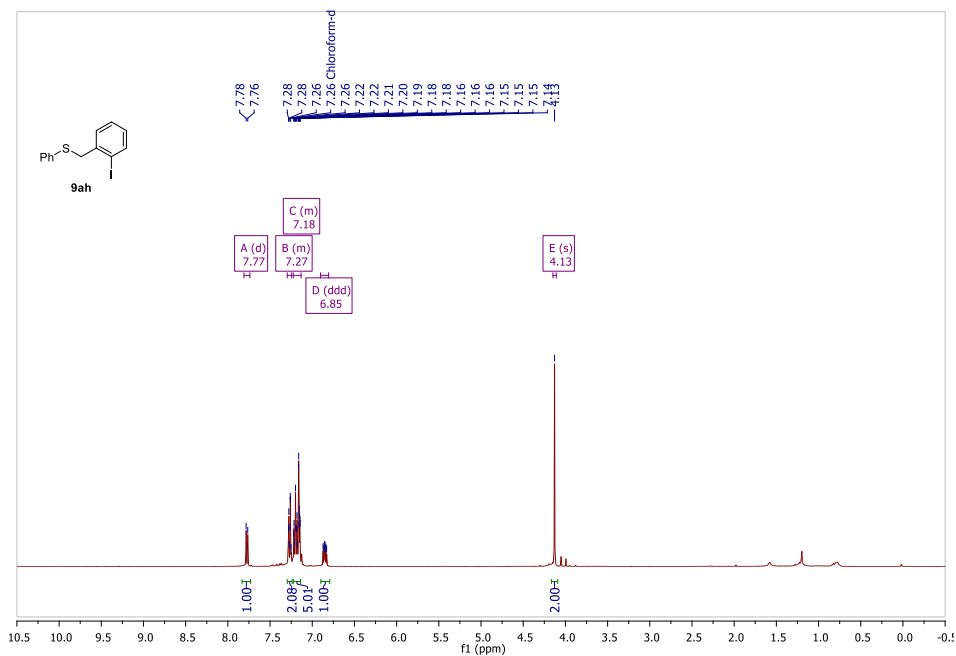
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



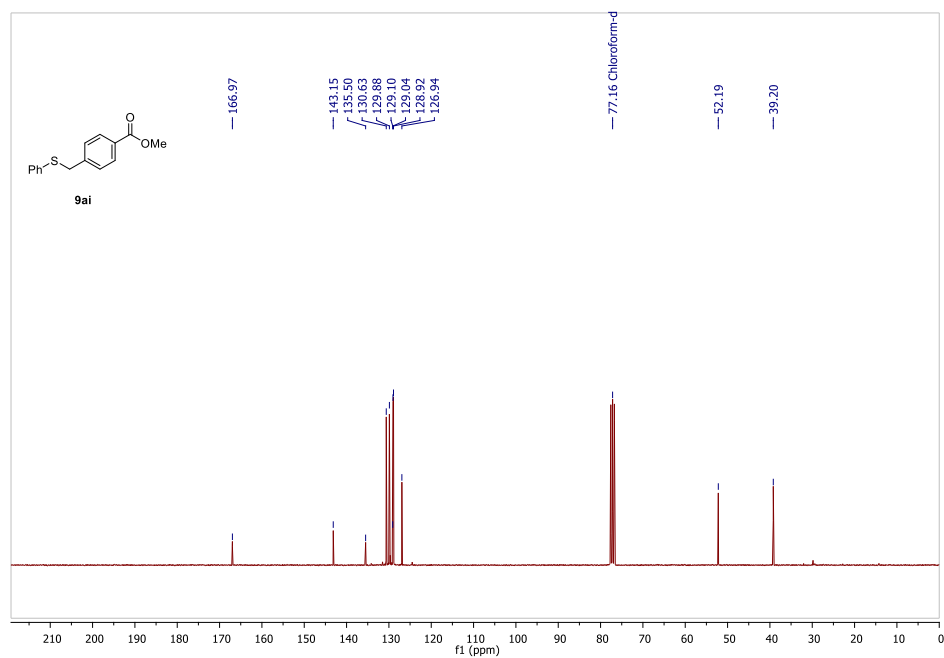
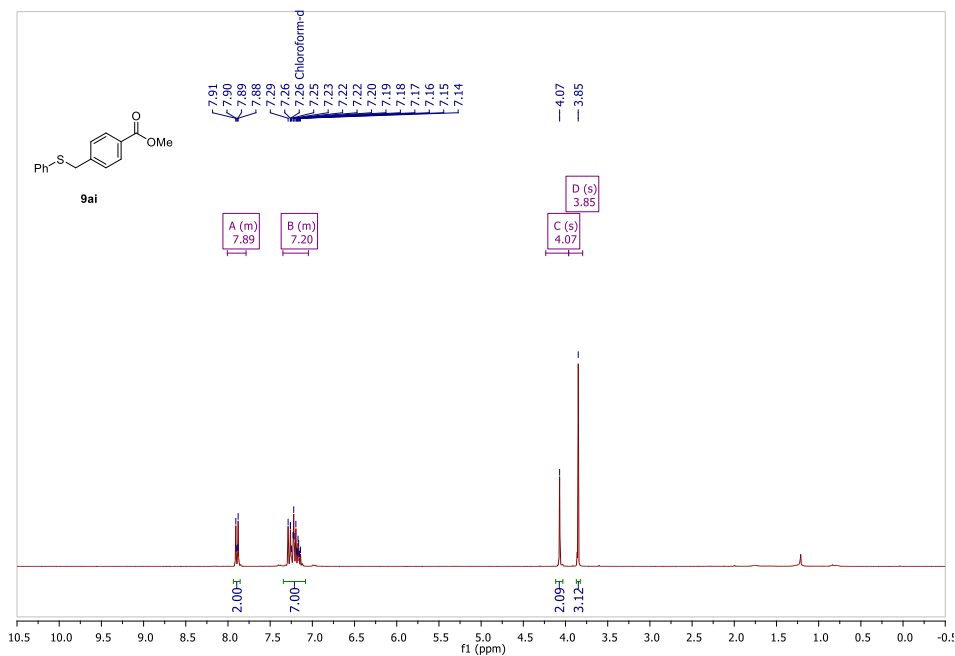


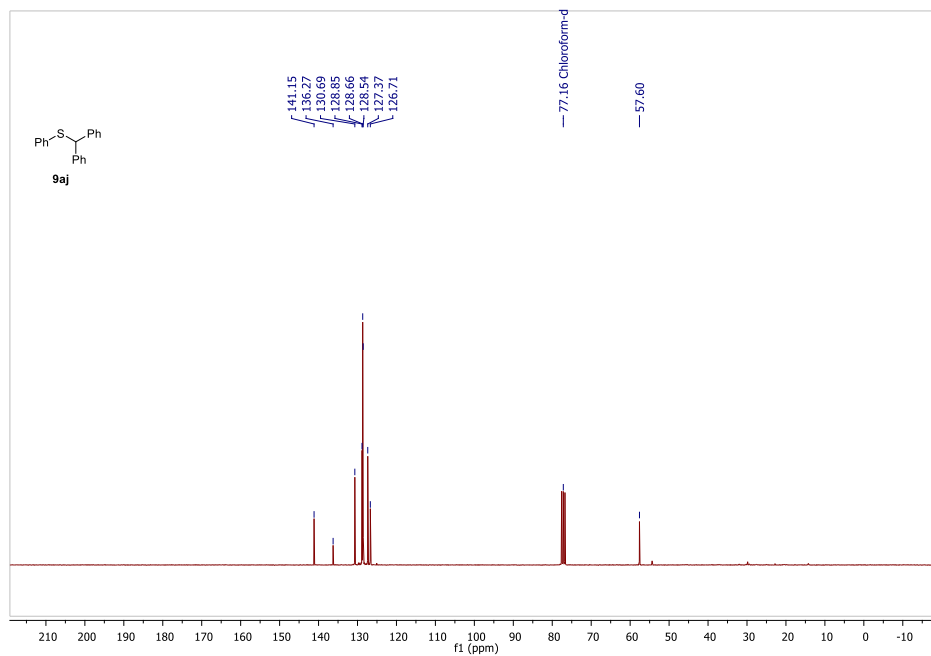
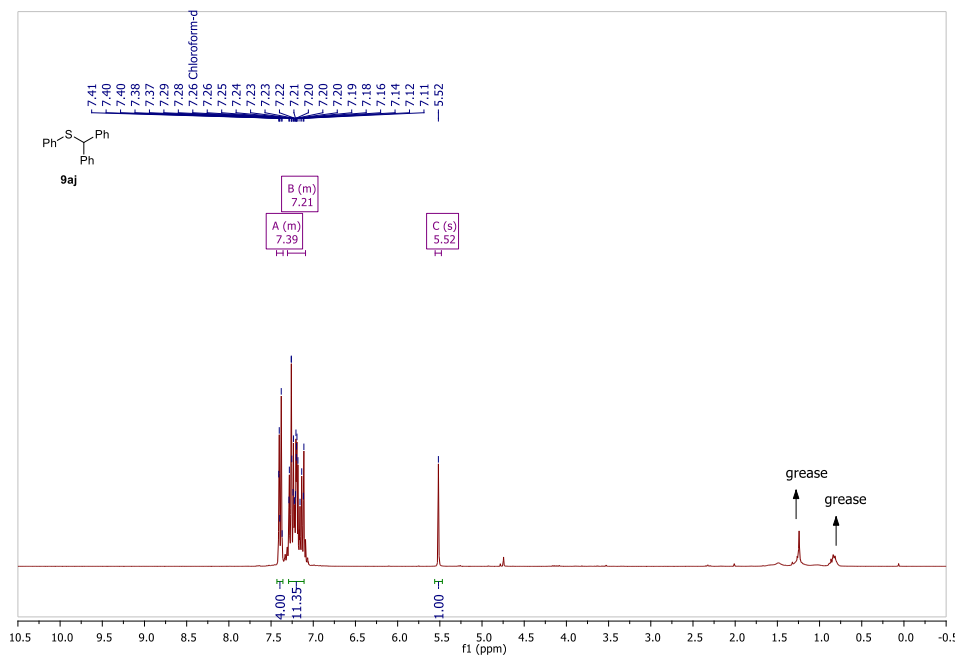
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



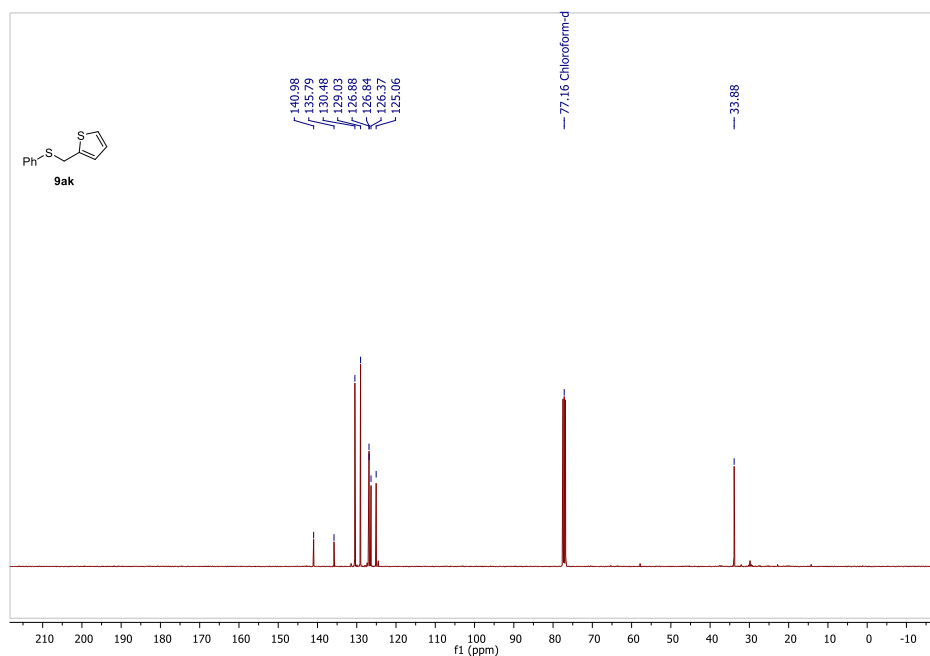
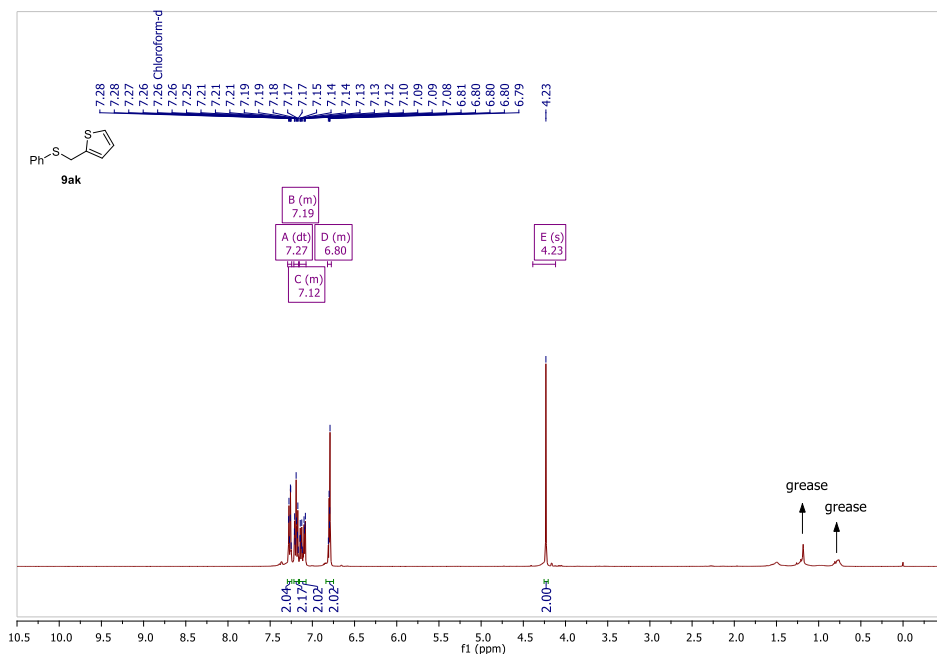


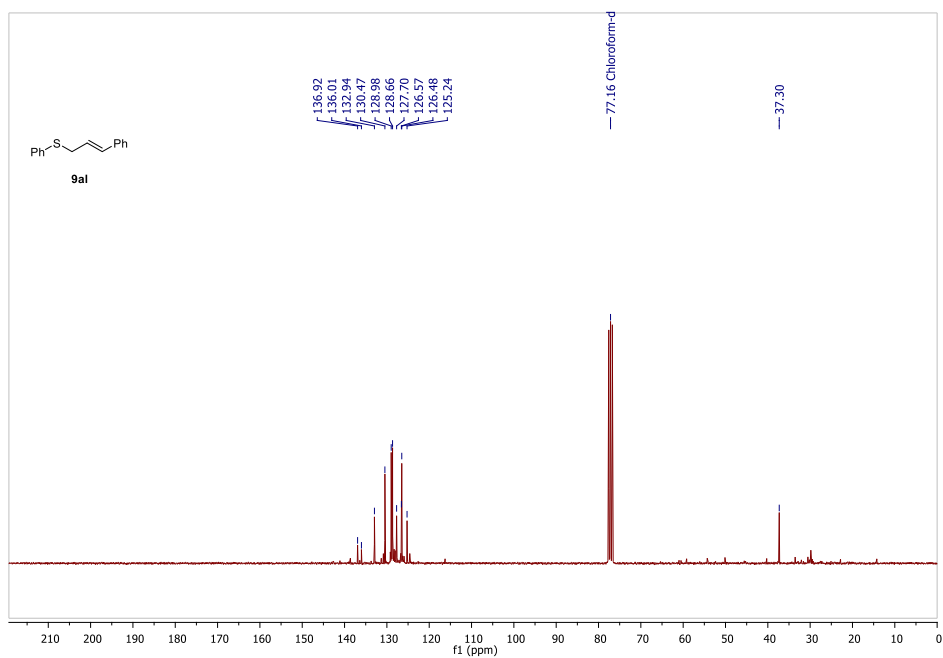
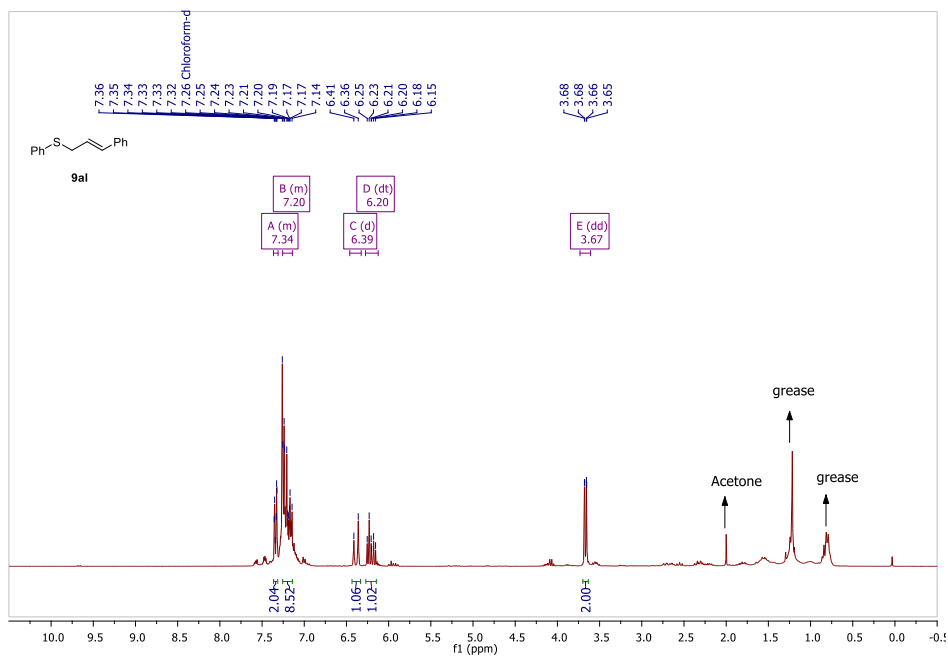
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



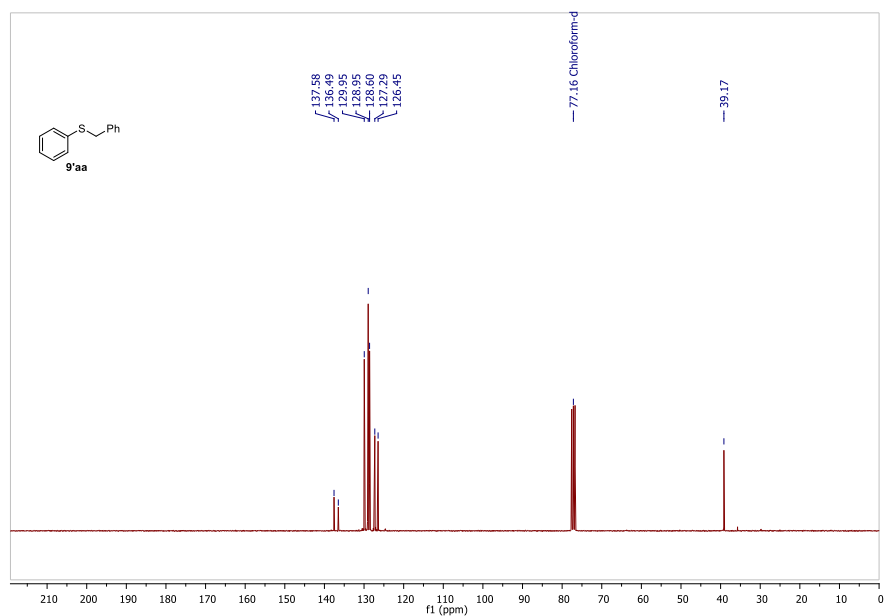
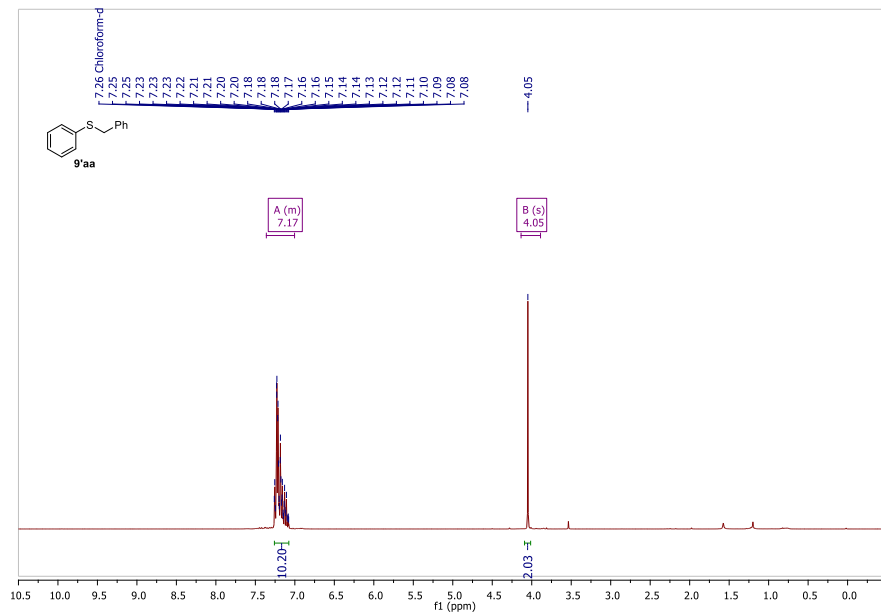


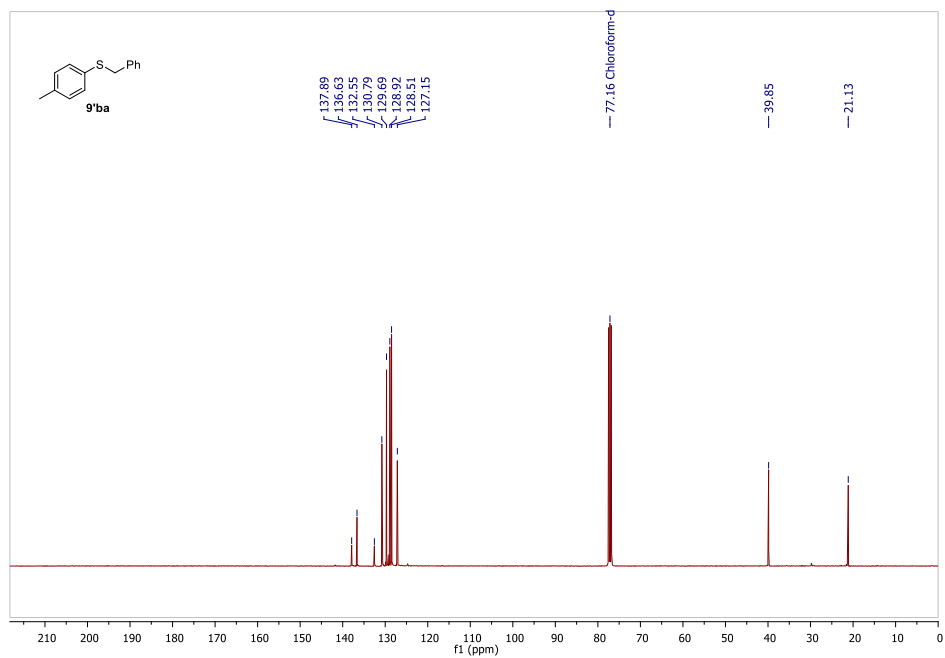
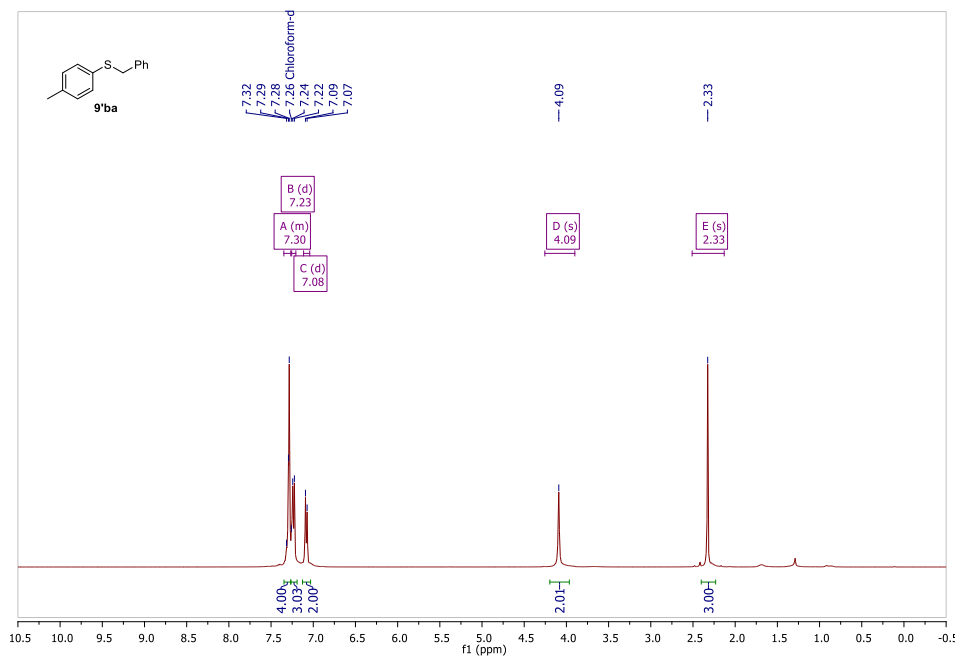
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



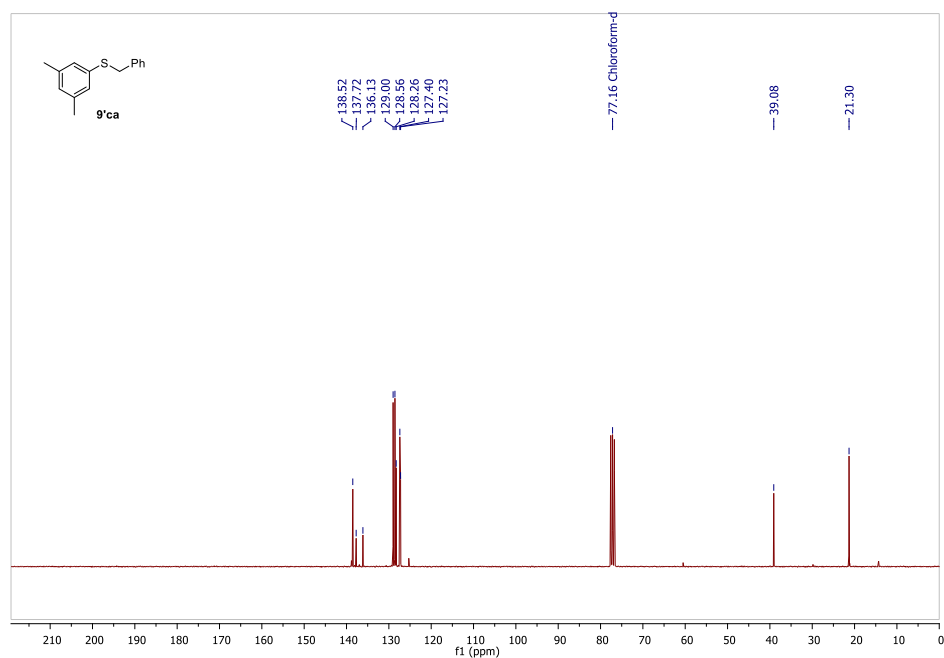
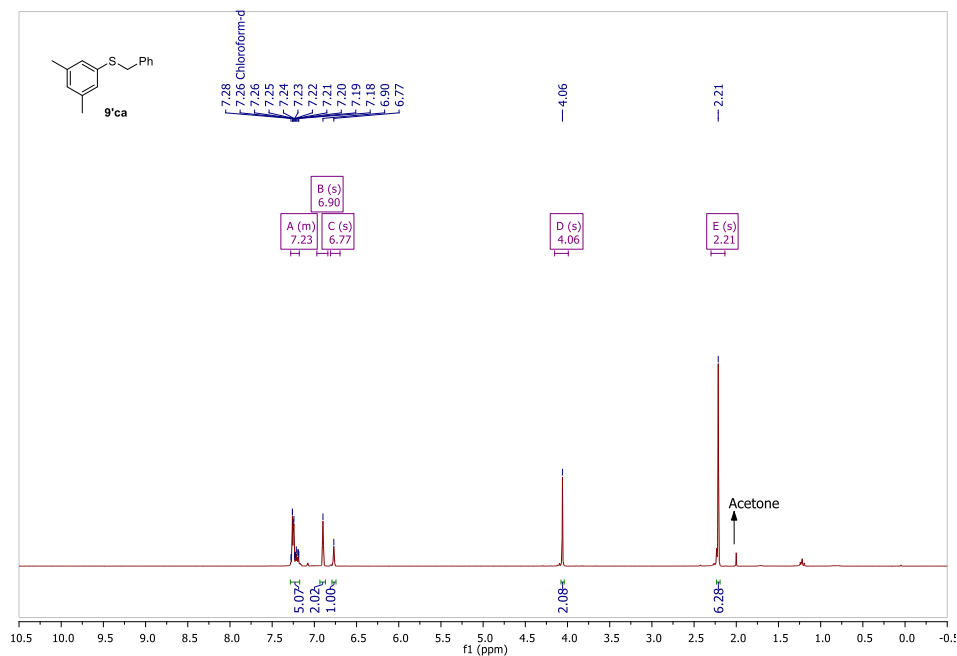


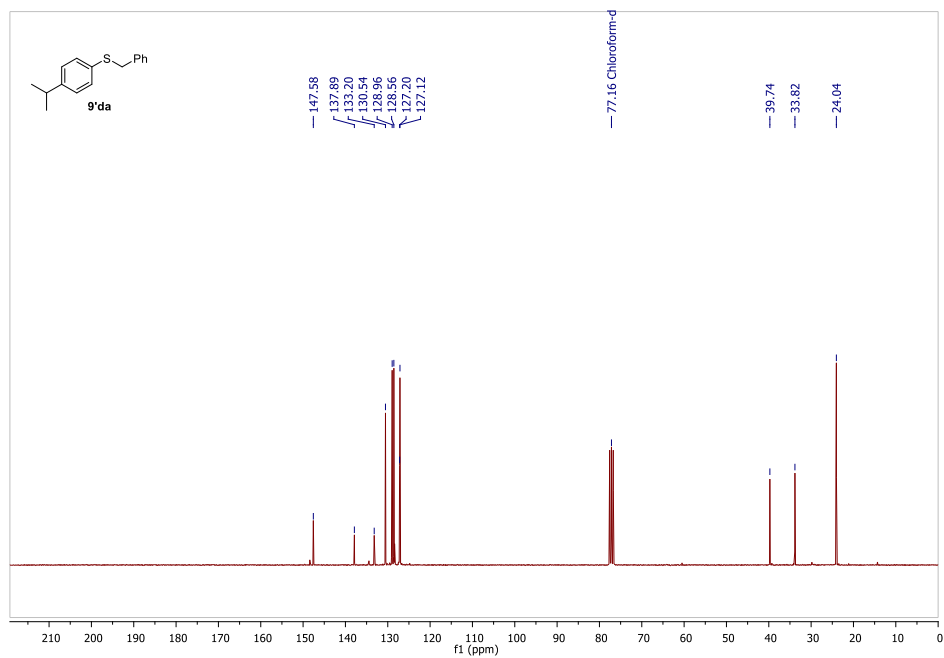
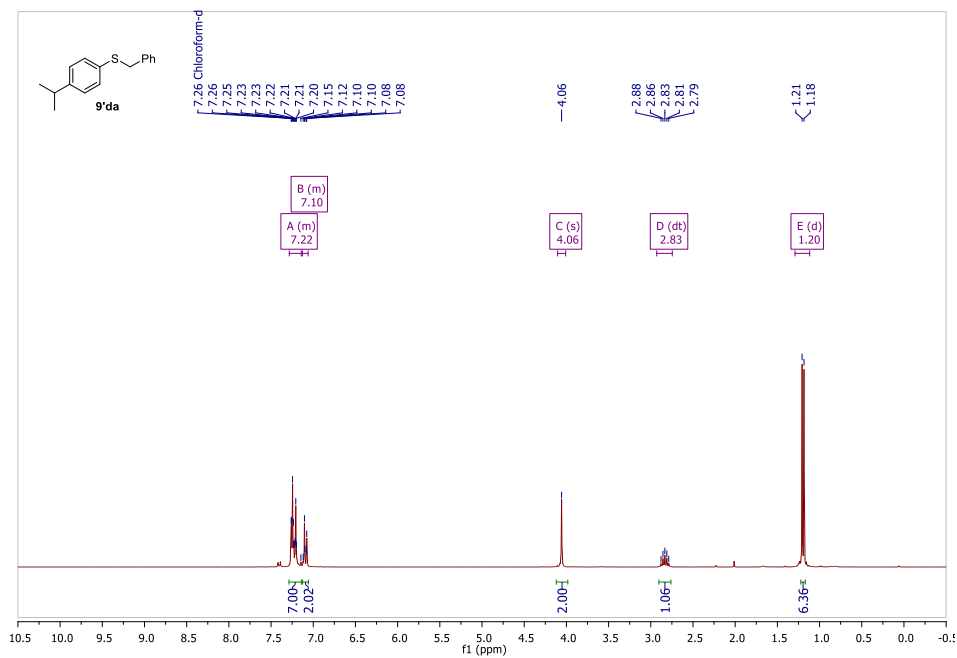
6.11.5. Tioeterificación de alcoholes por transferencia de hidrógeno con el catalizador $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$



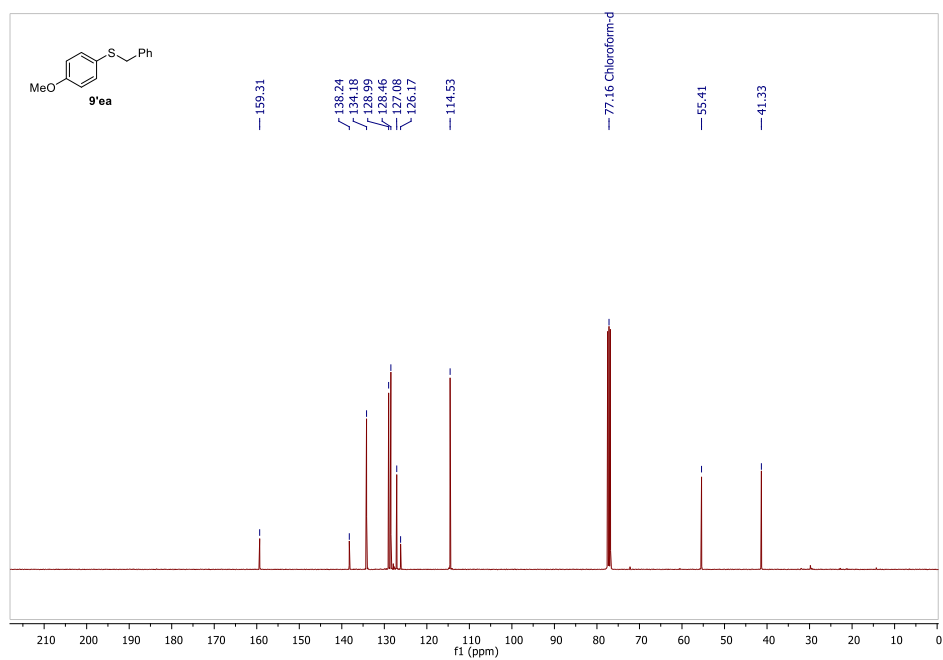
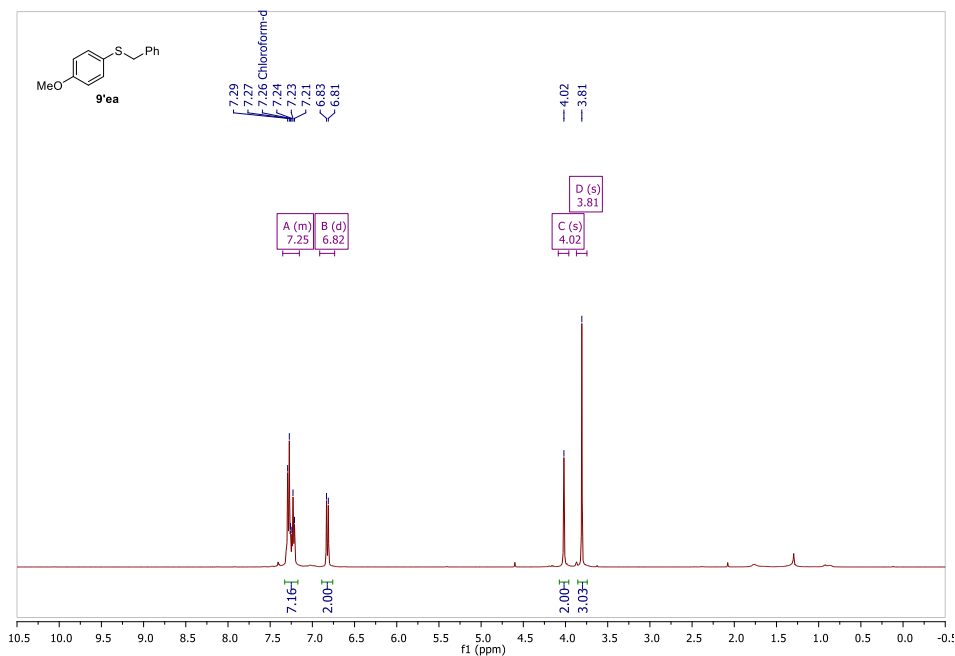


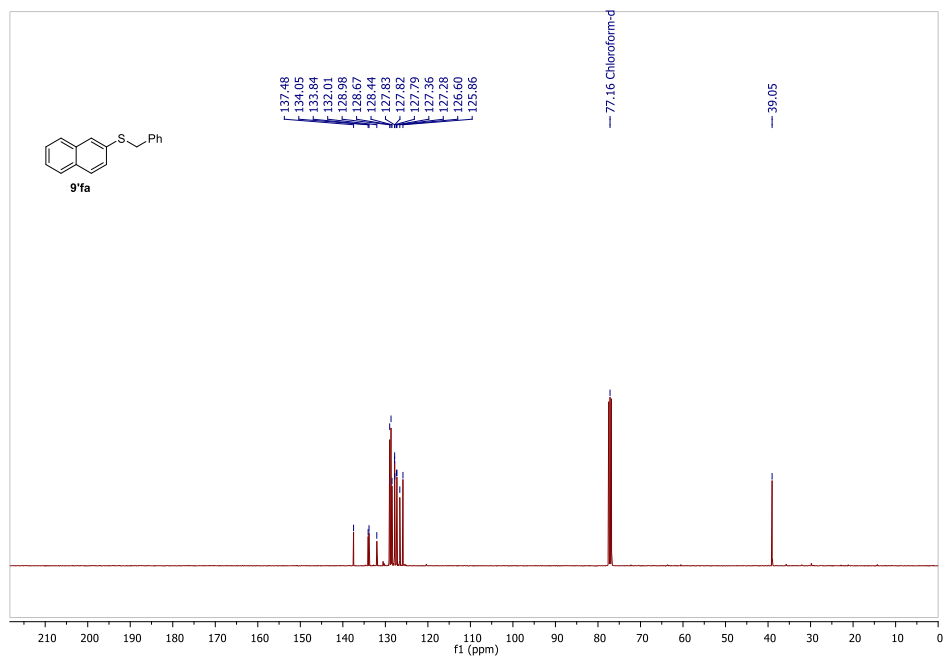
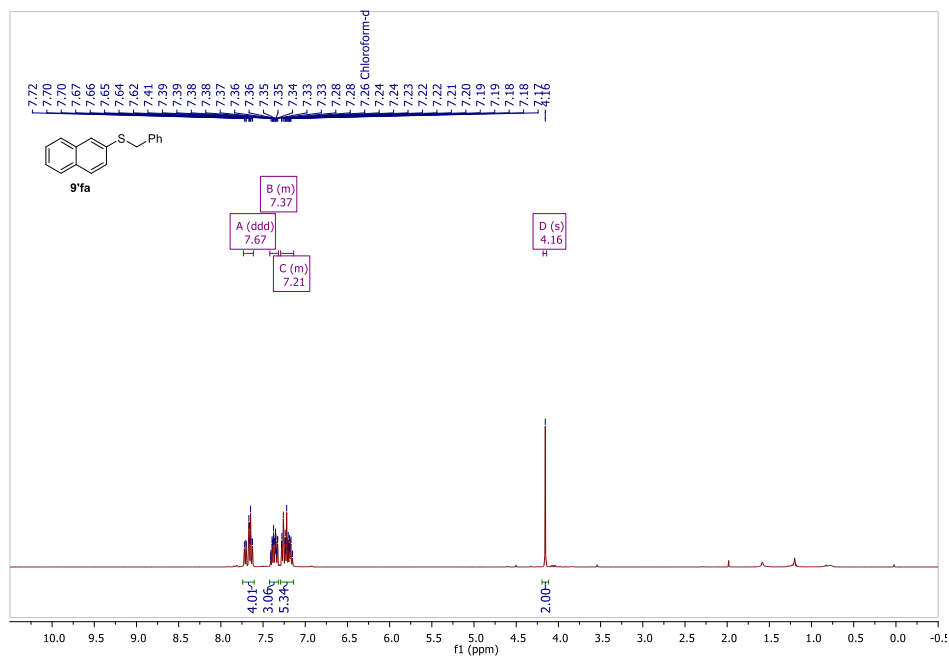
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



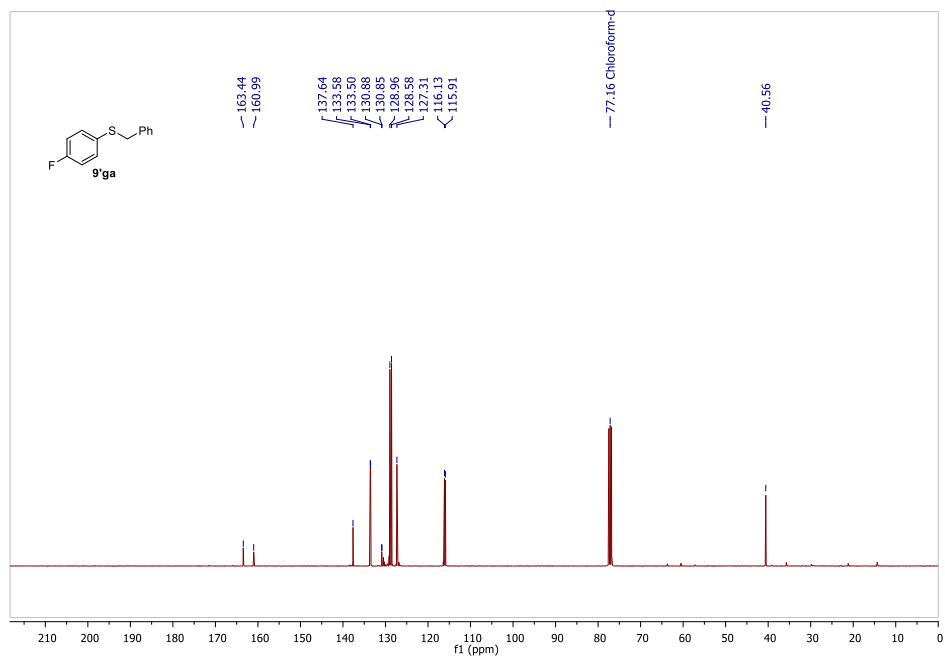
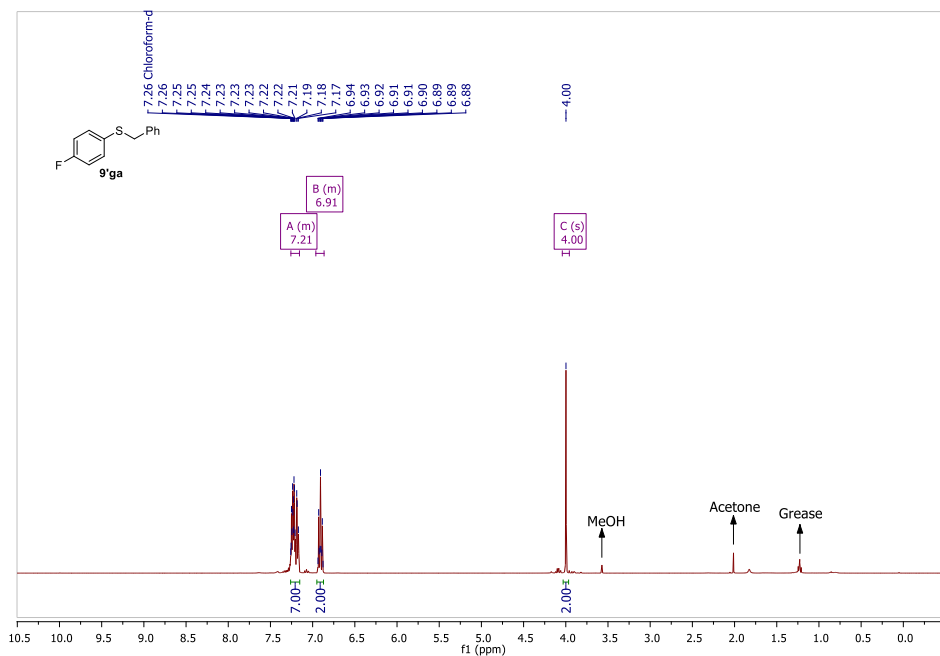


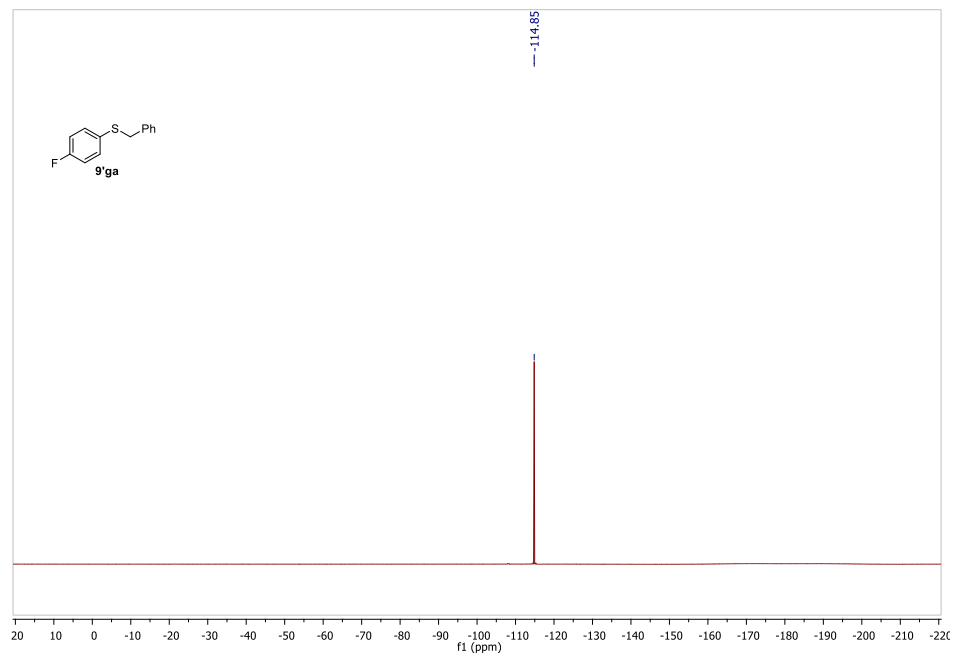
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



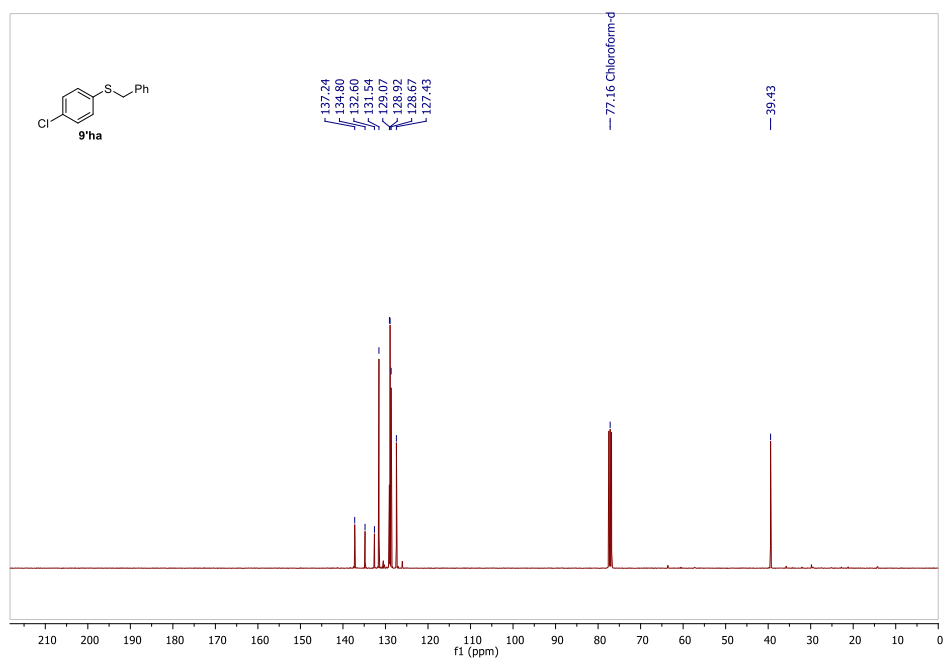
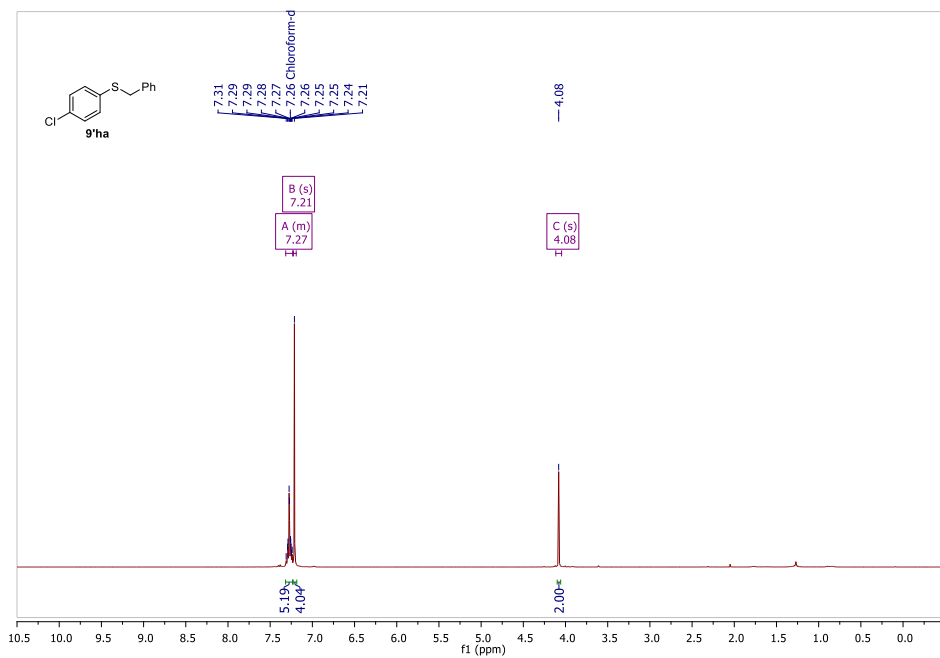


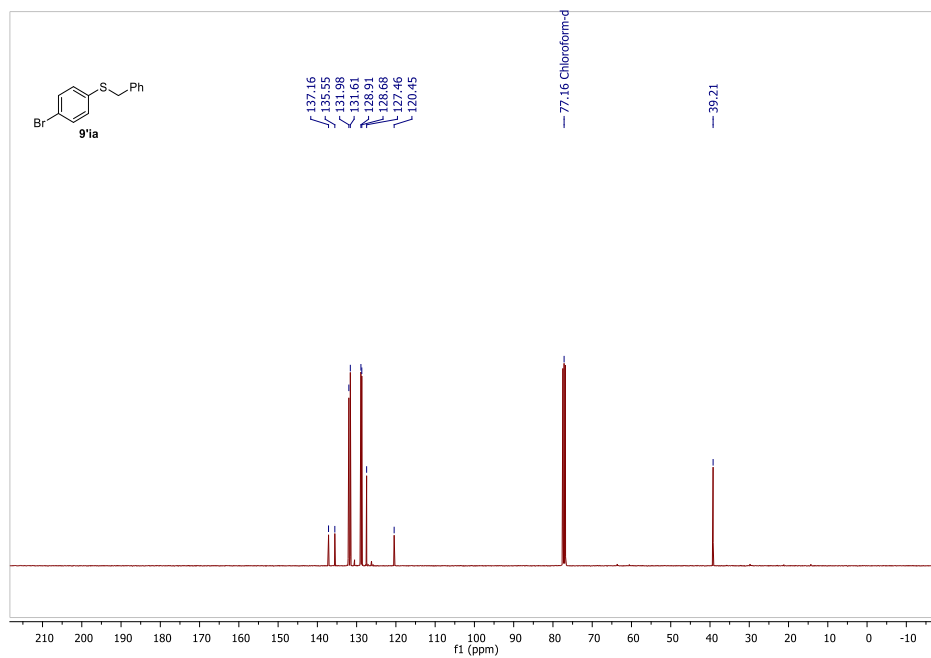
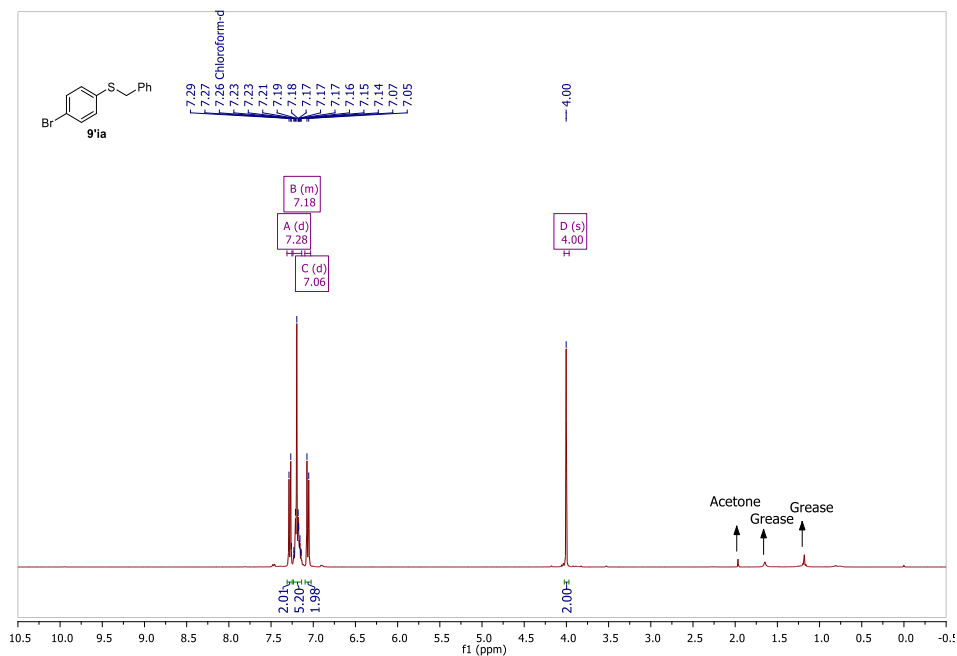
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



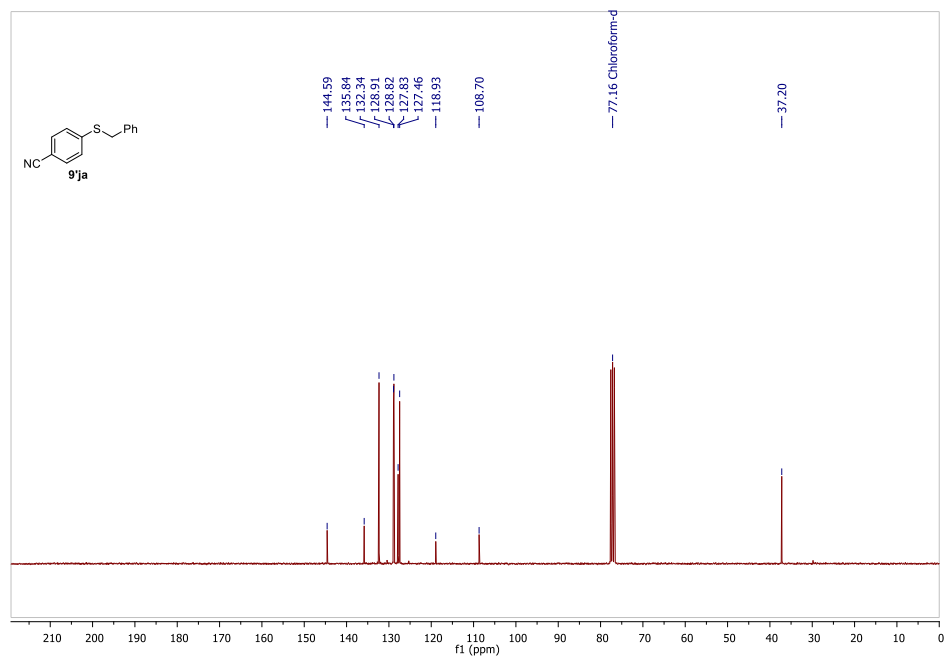
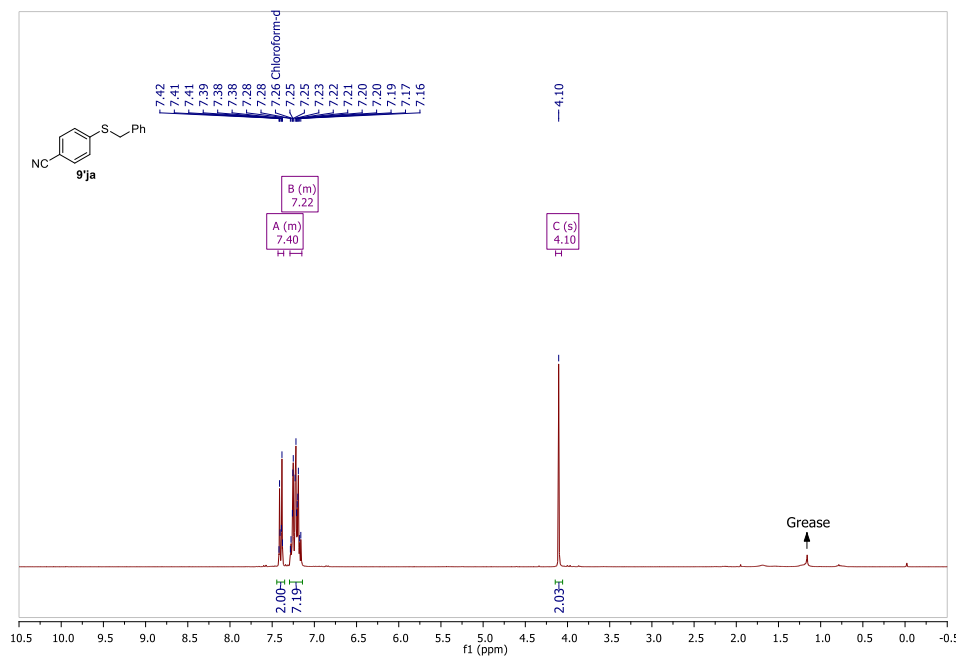


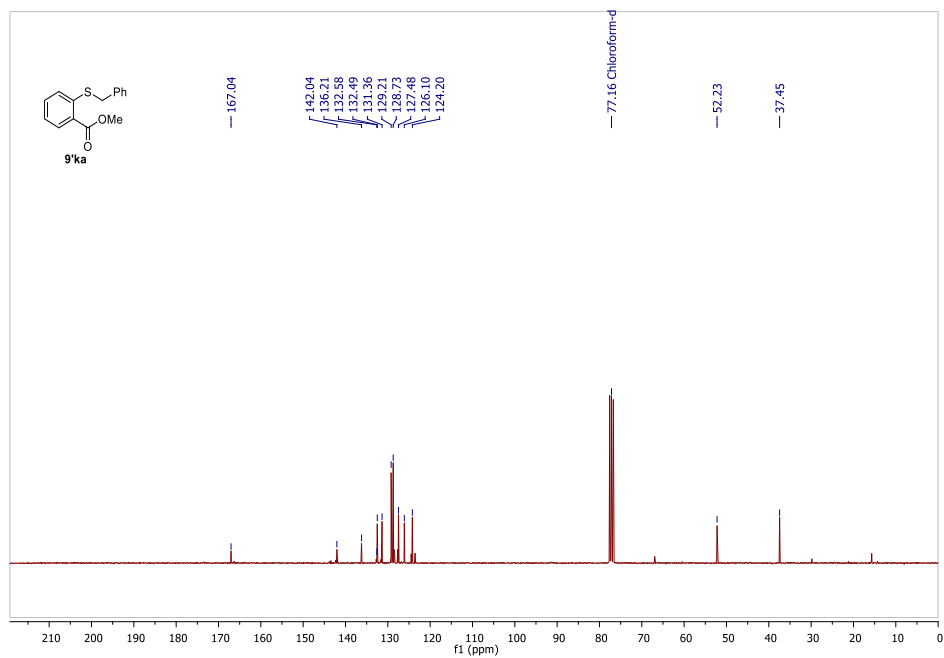
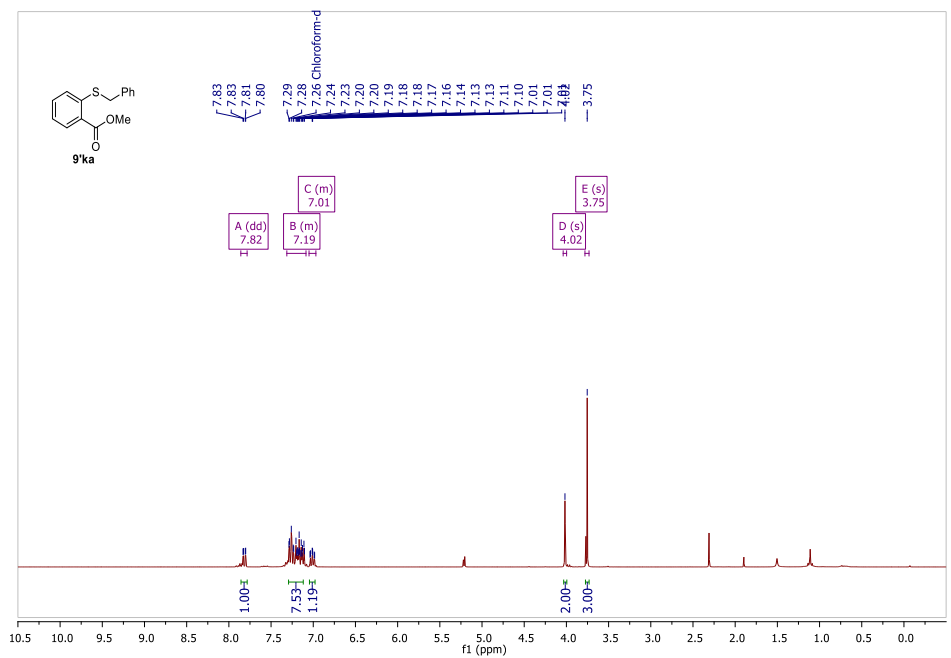
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



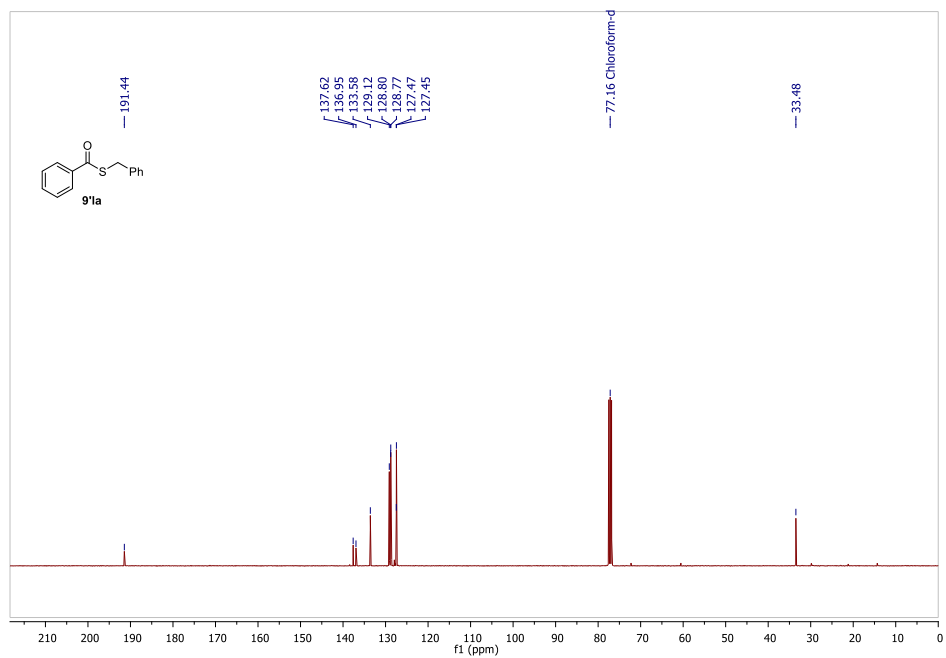
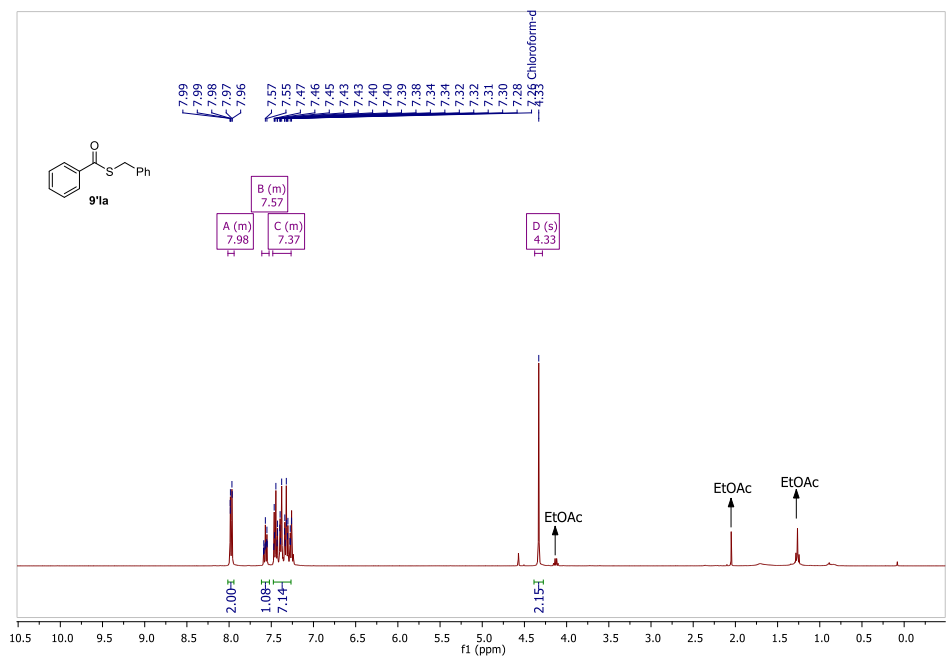


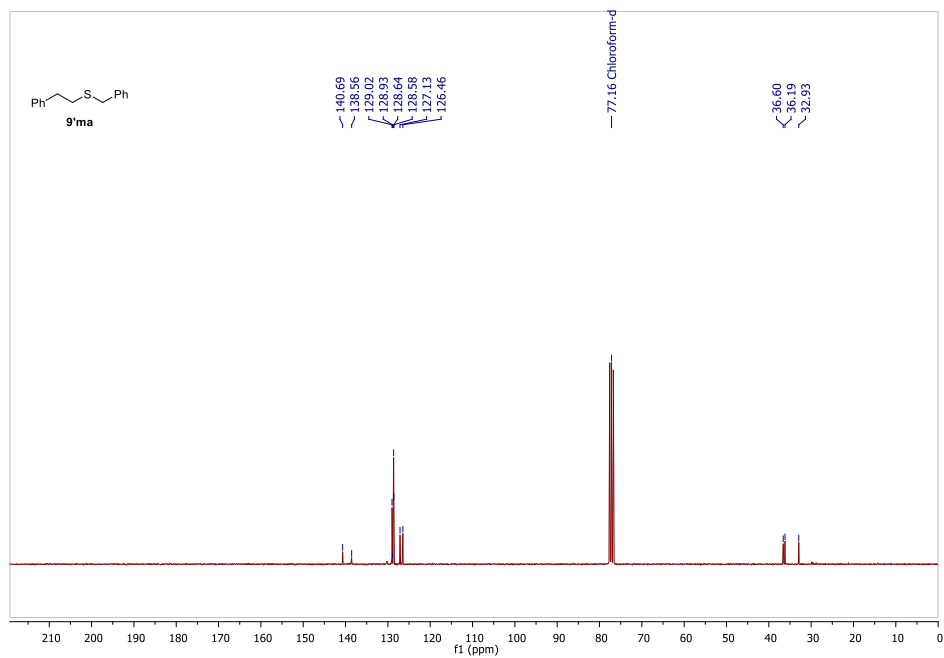
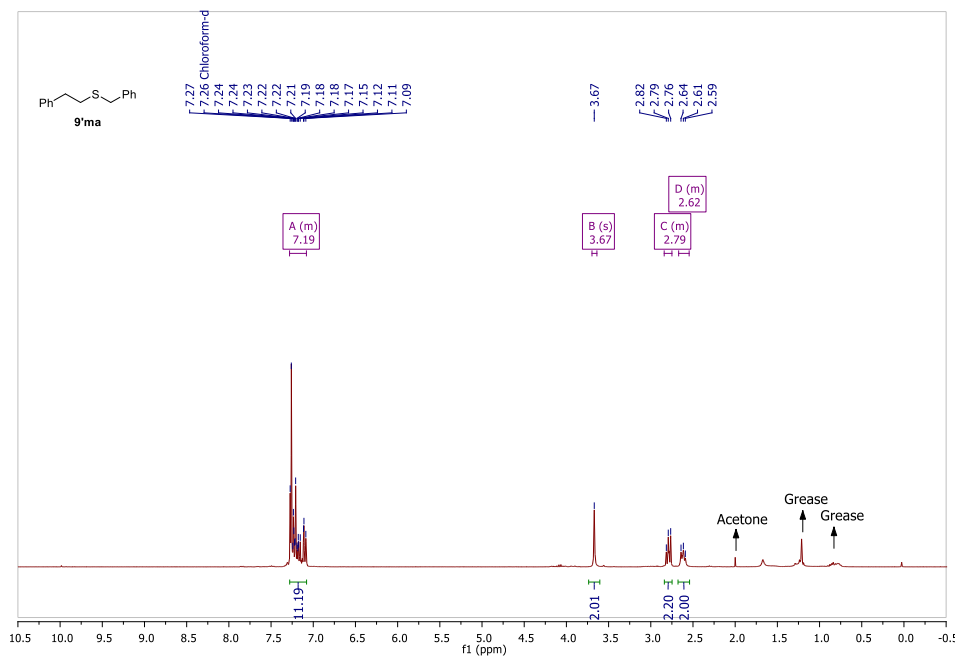
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



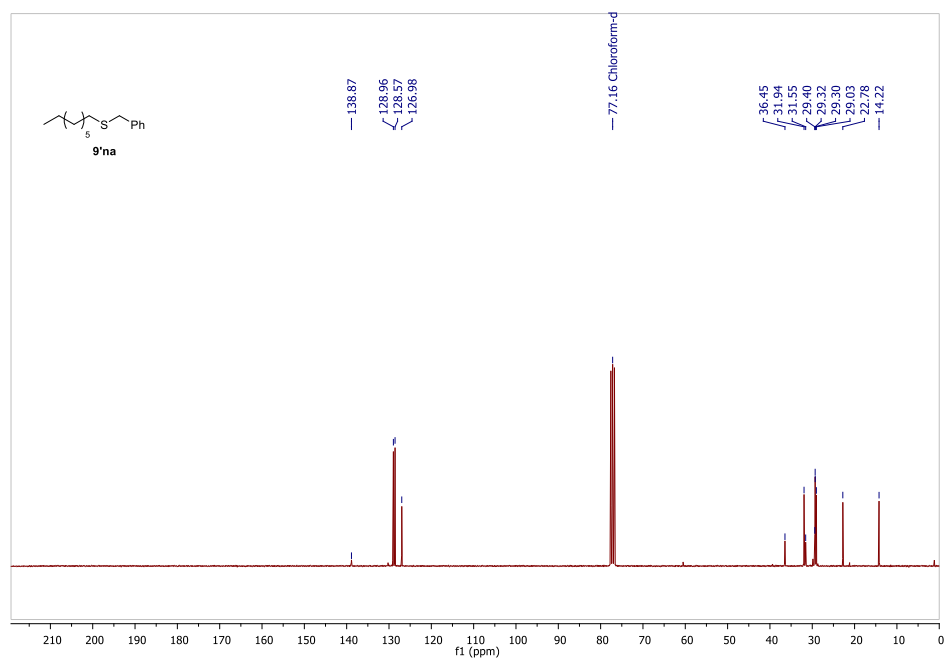
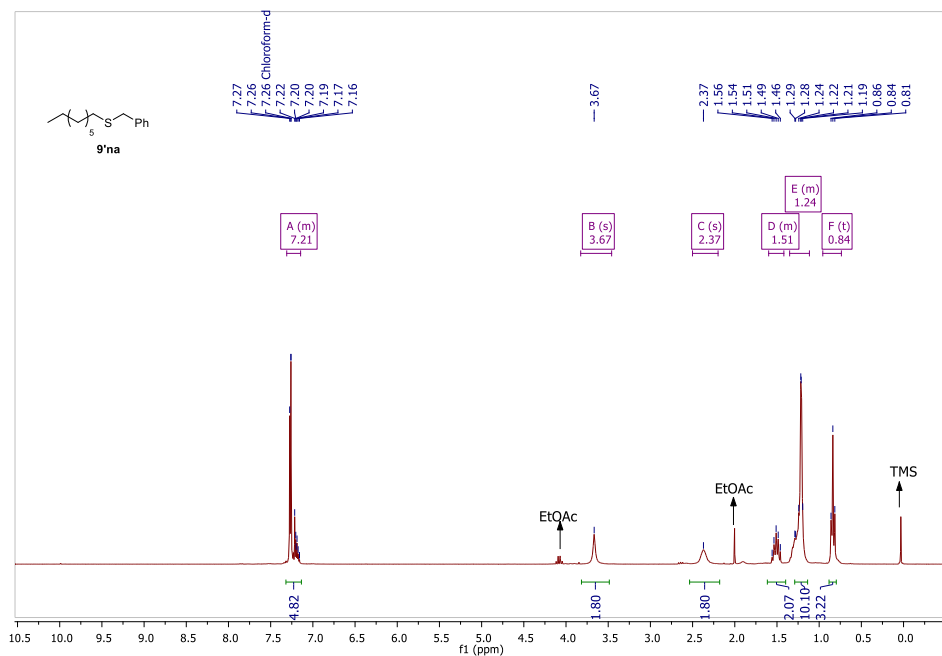


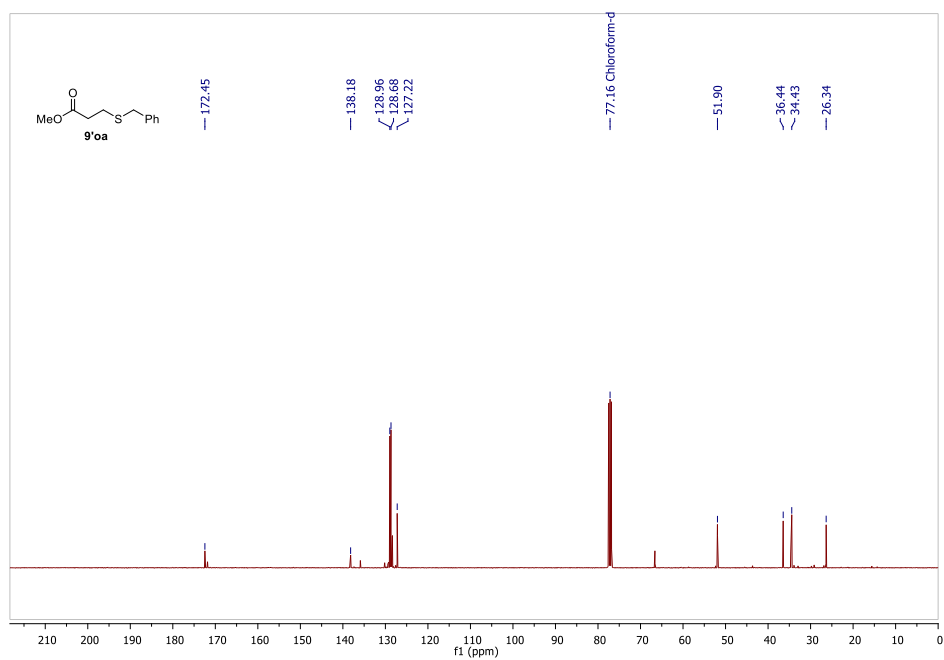
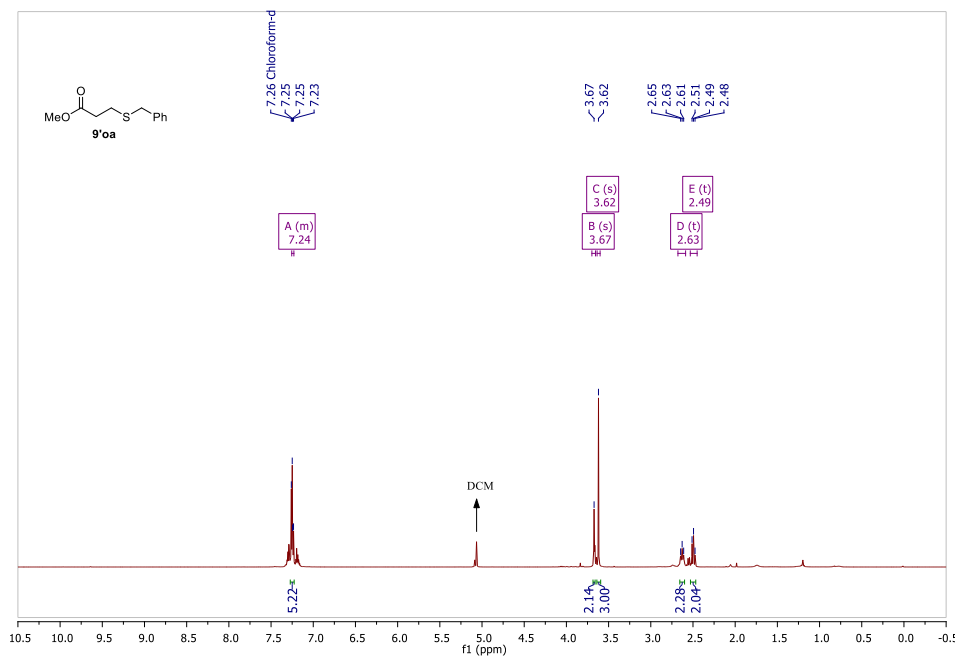
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



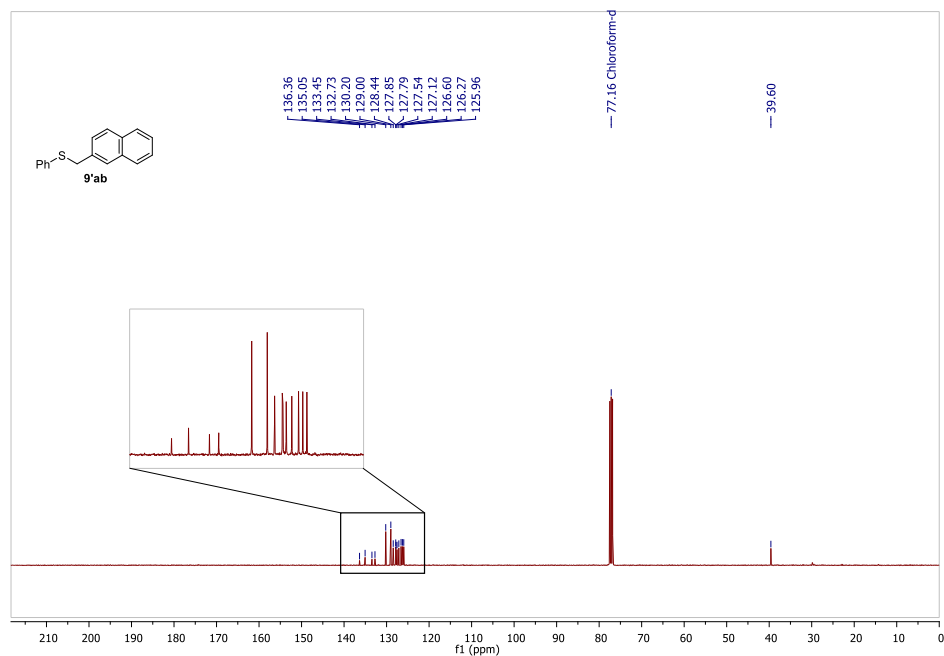
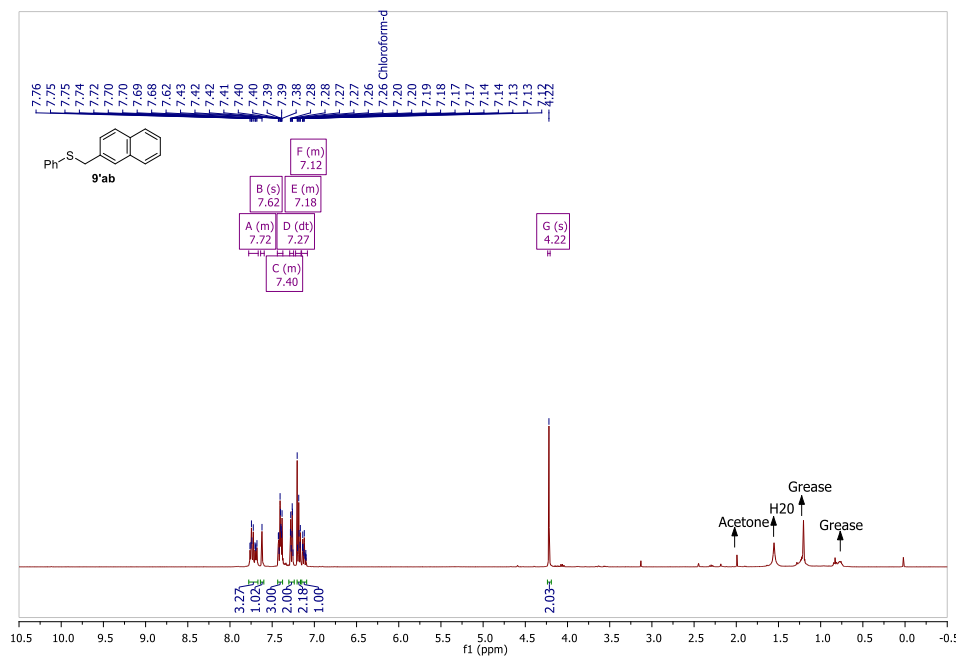


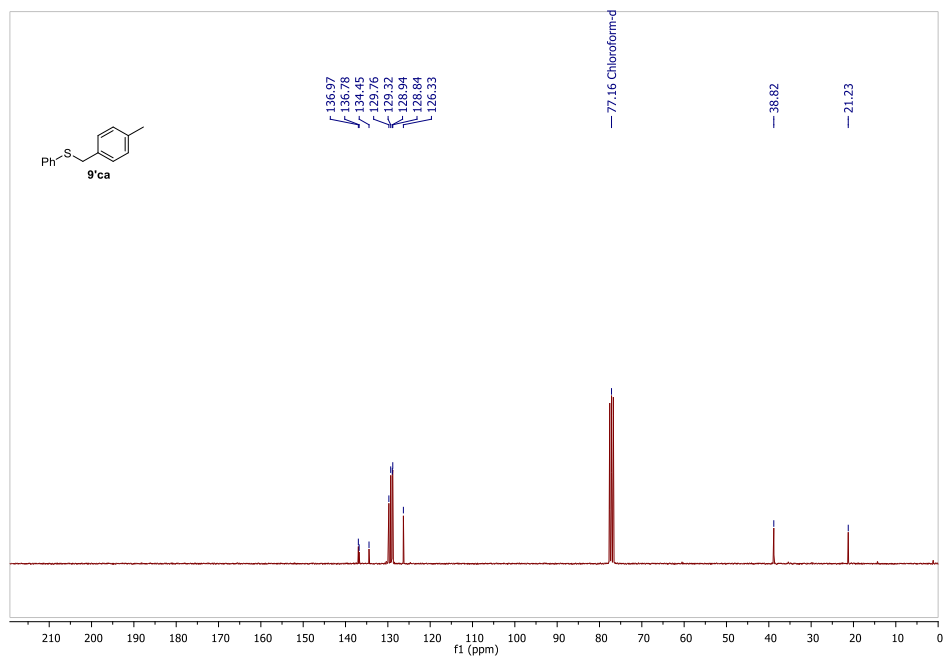
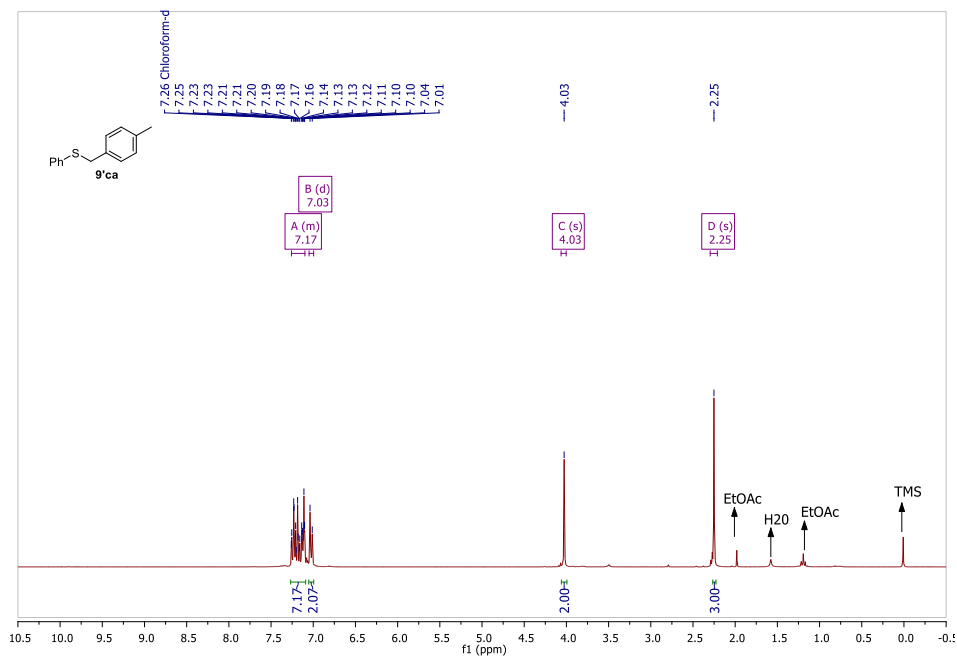
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



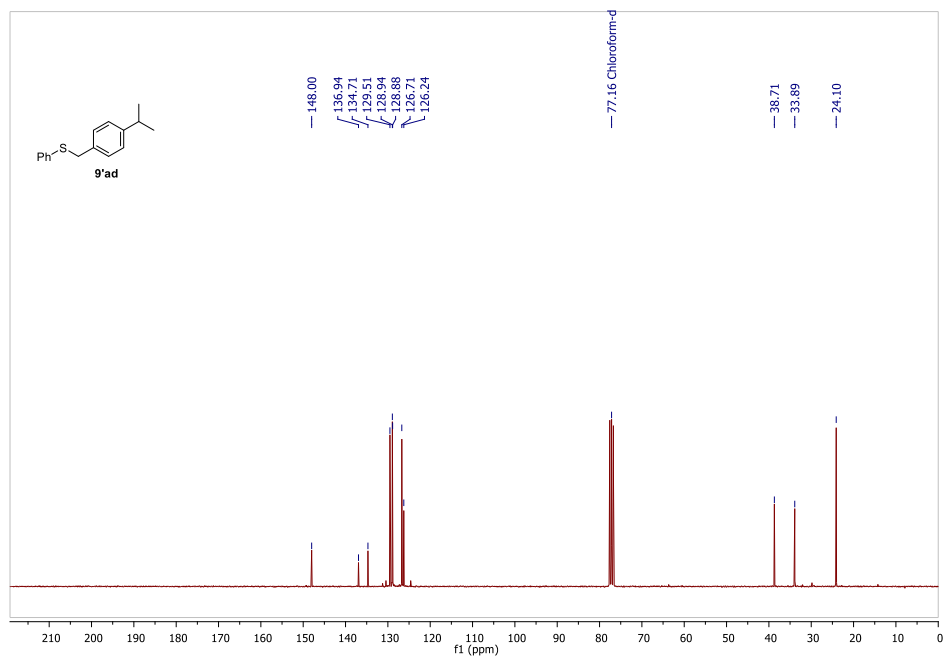
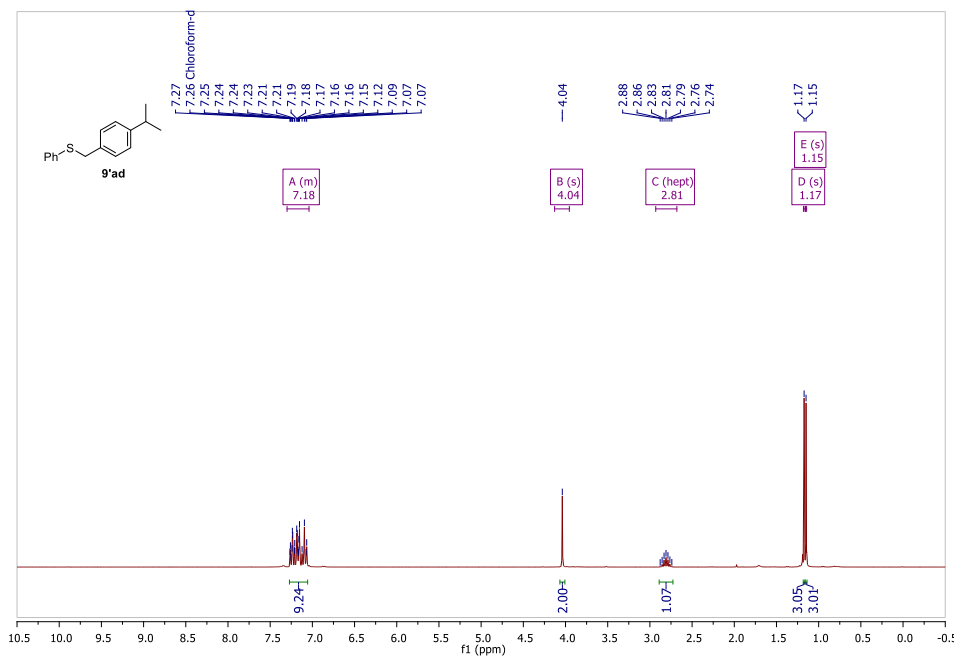


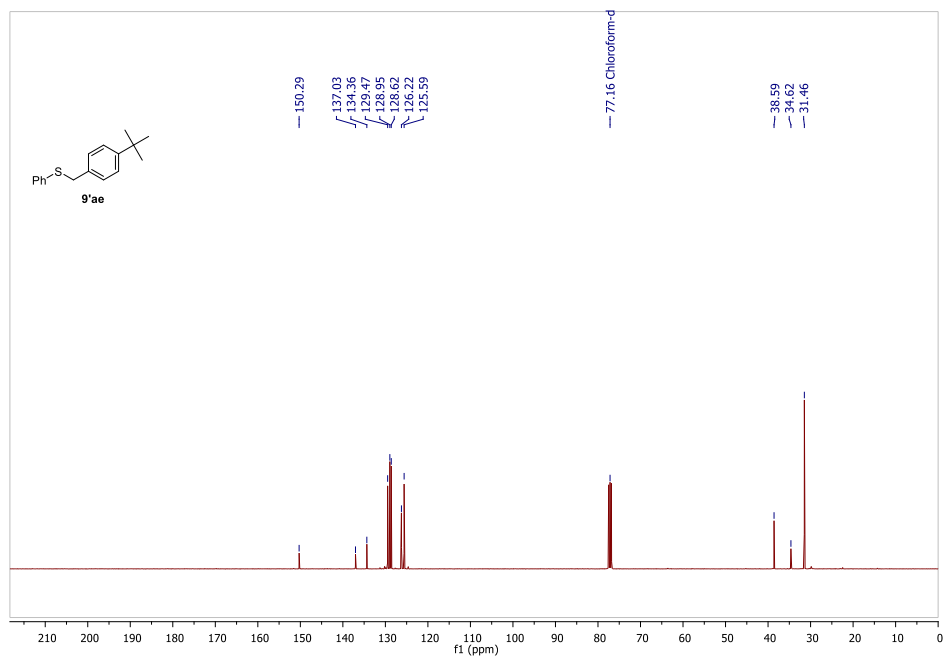
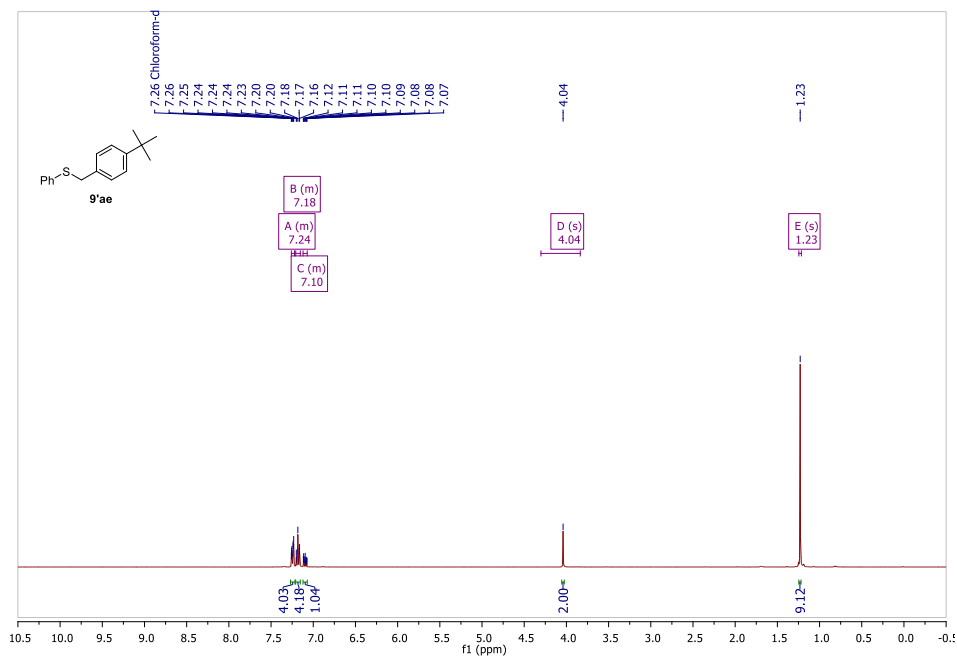
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



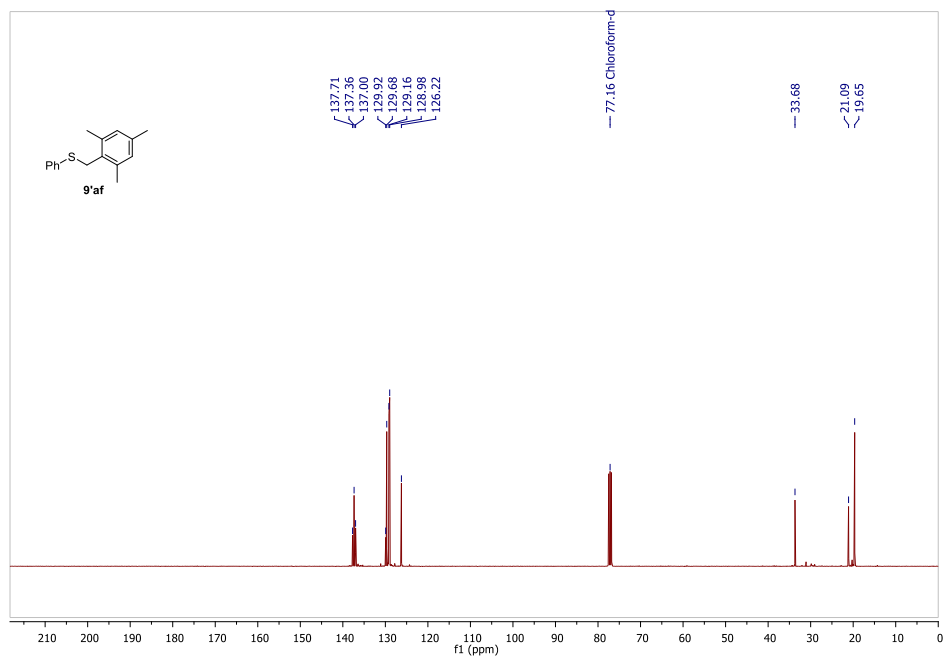
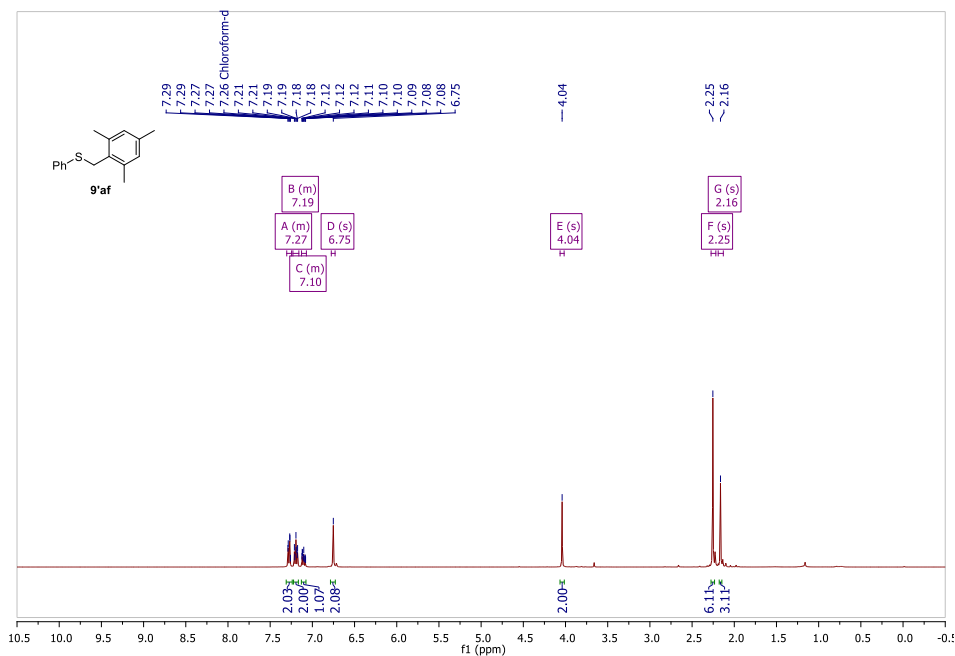


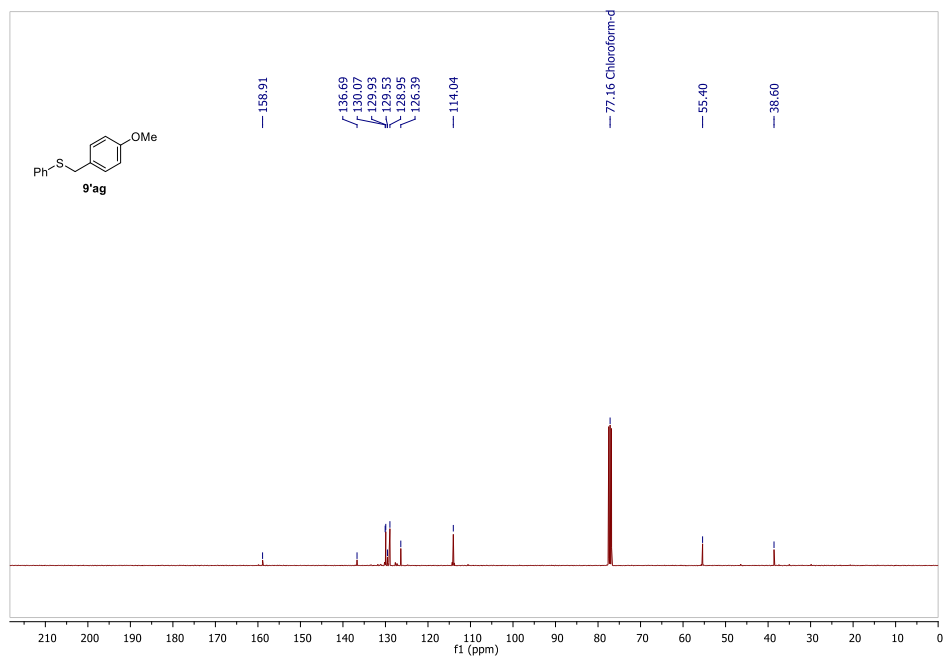
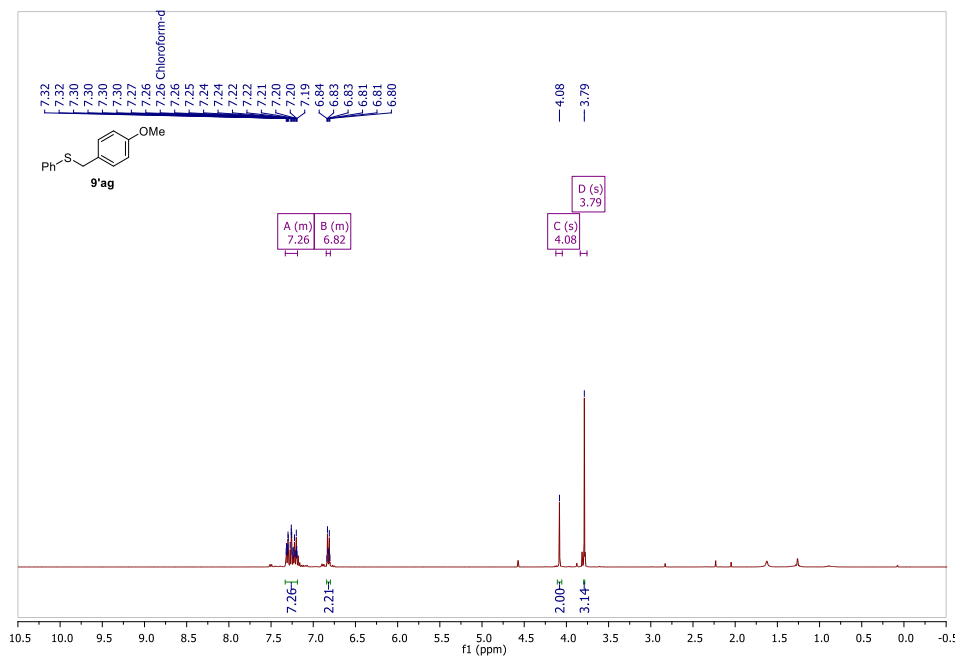
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



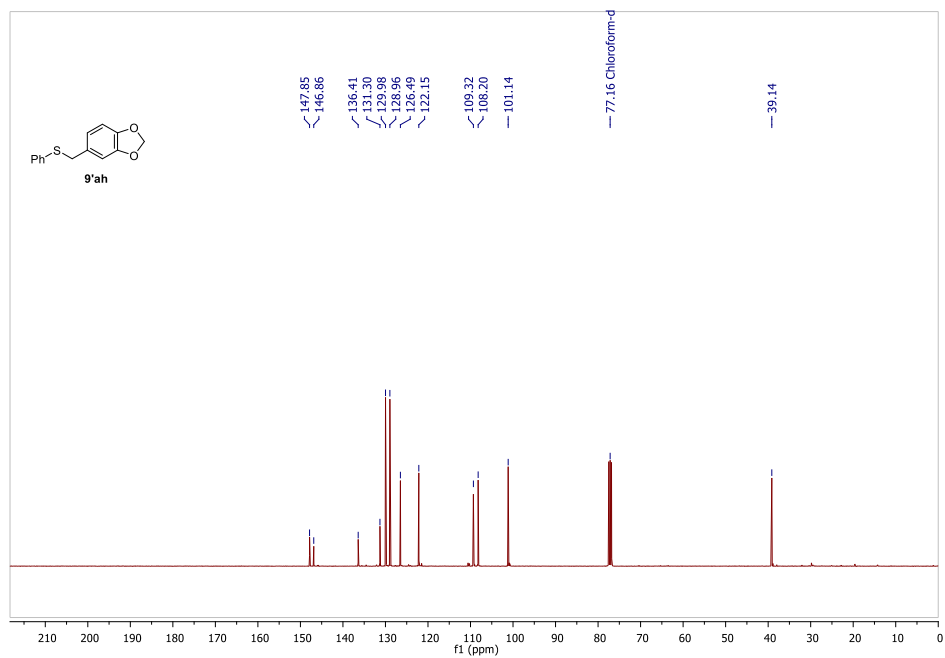
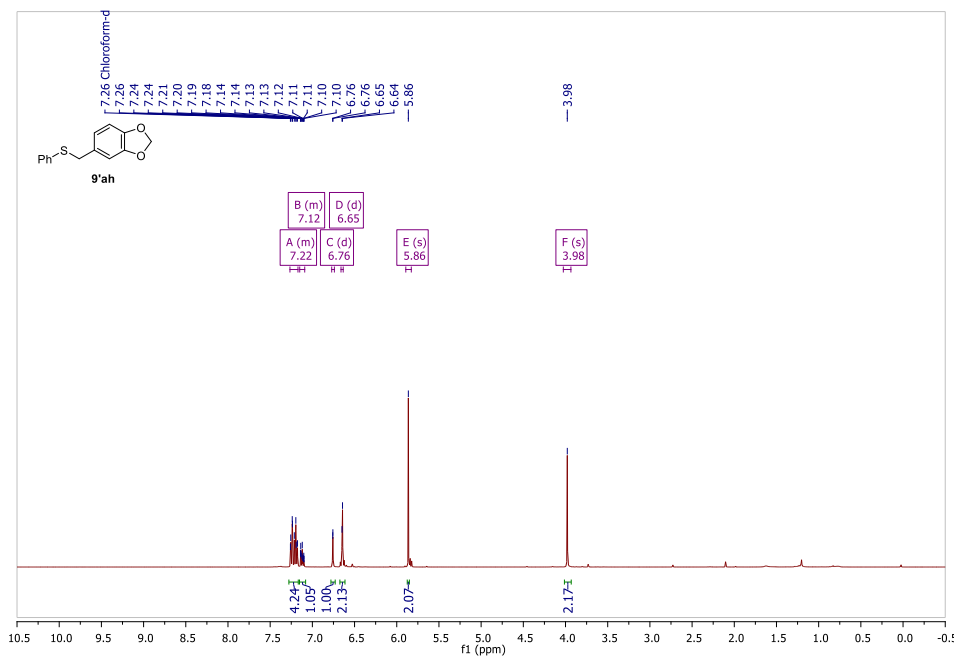


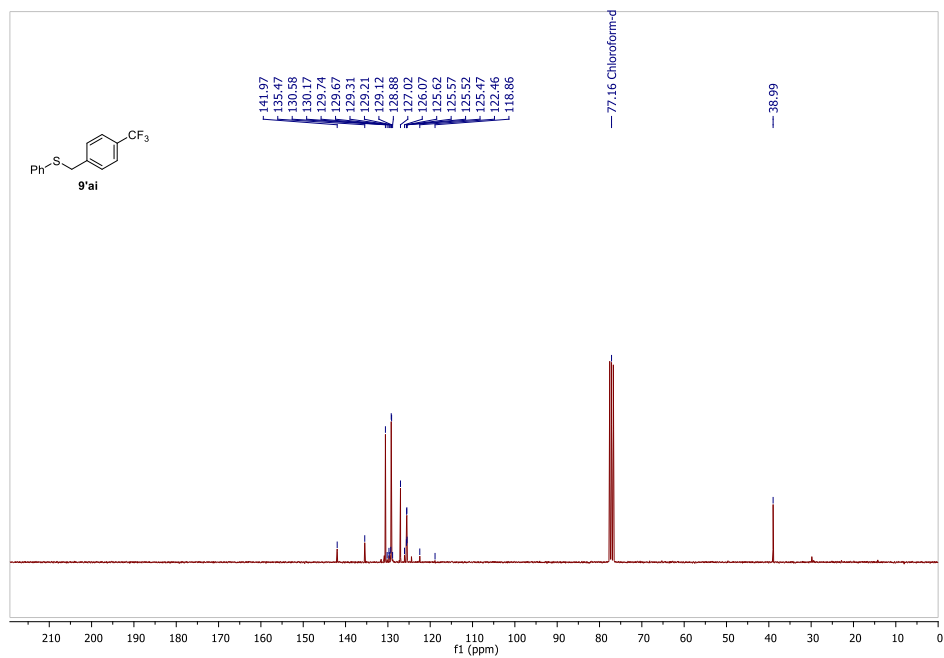
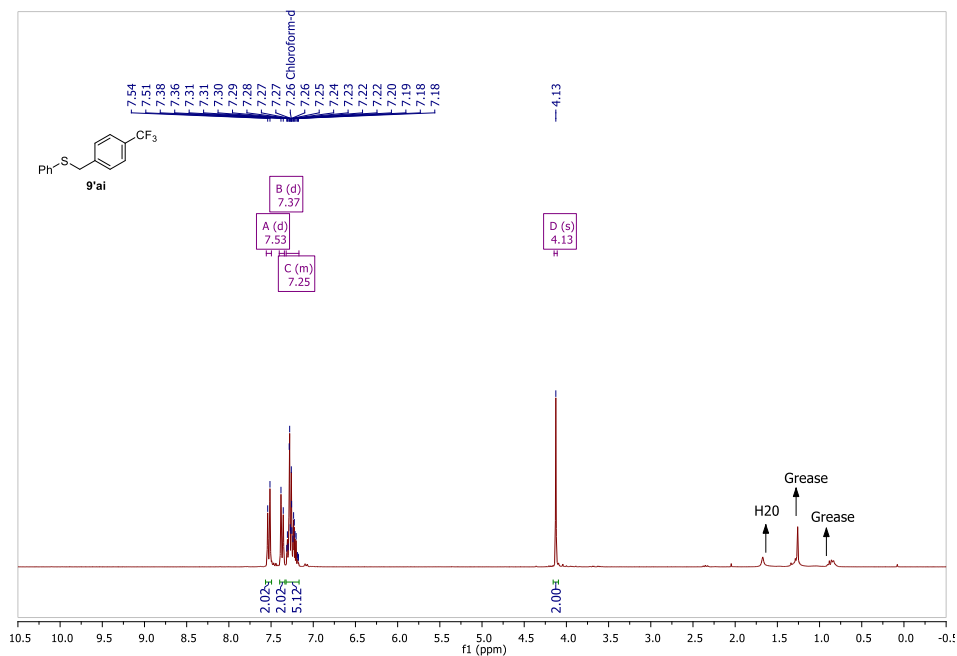
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



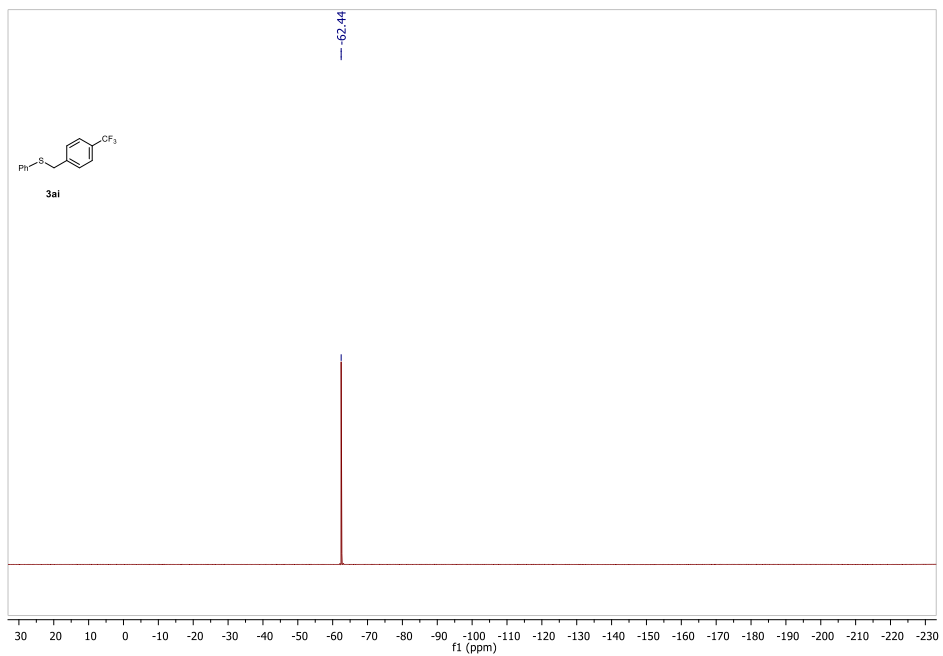


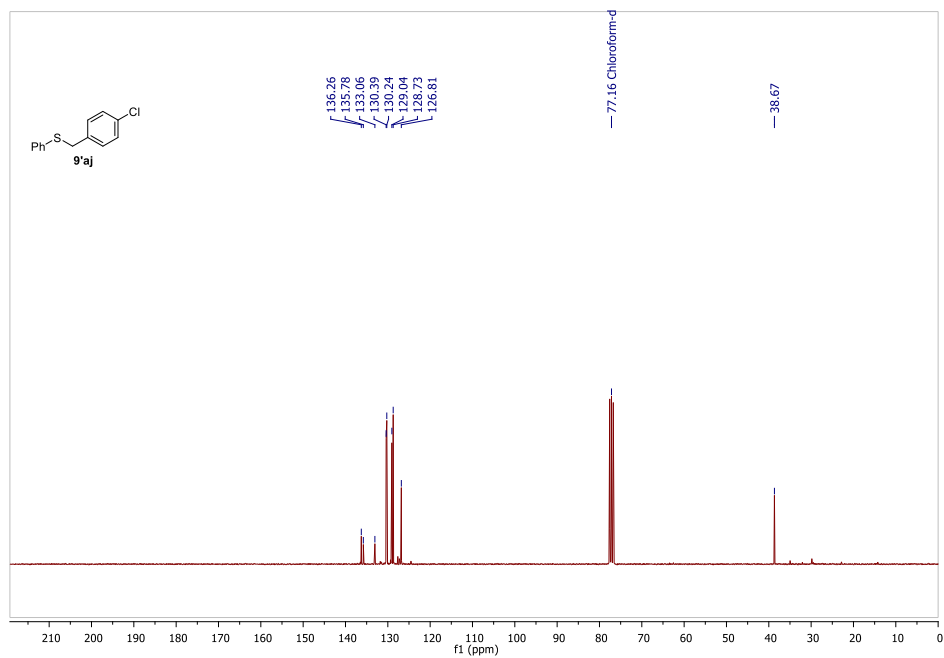
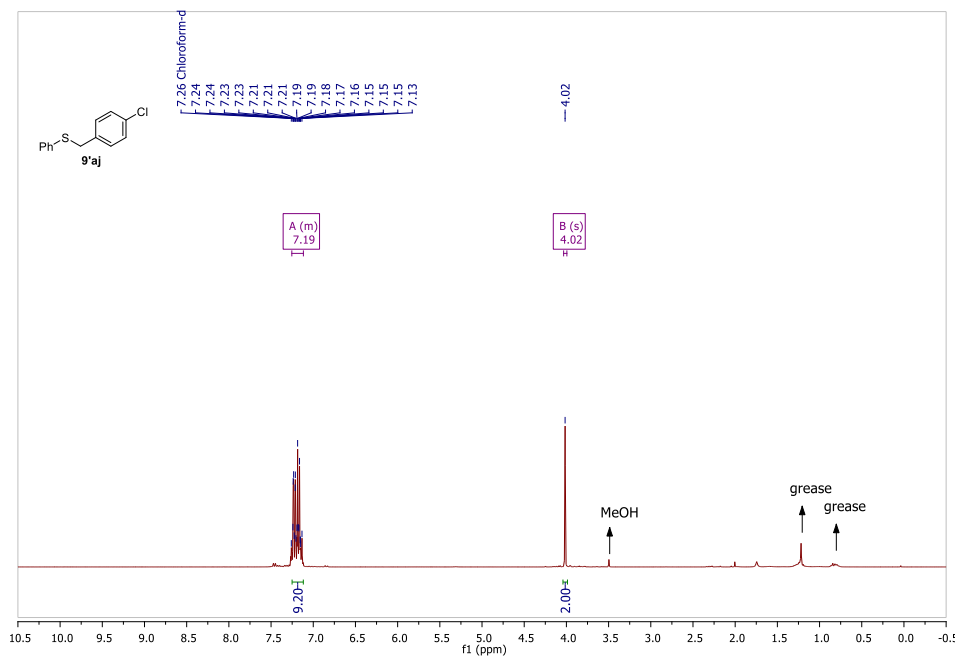
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



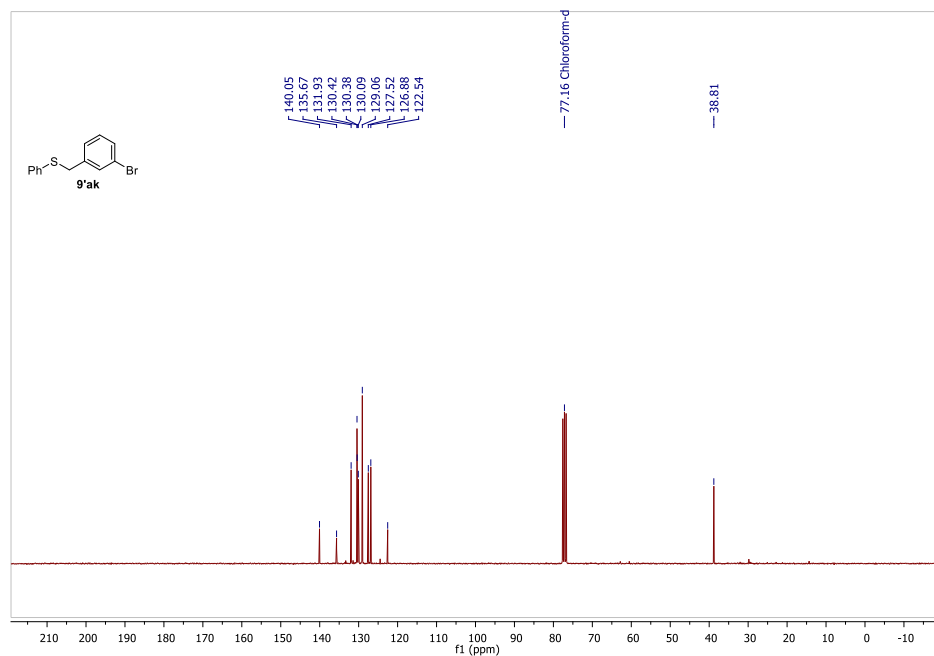
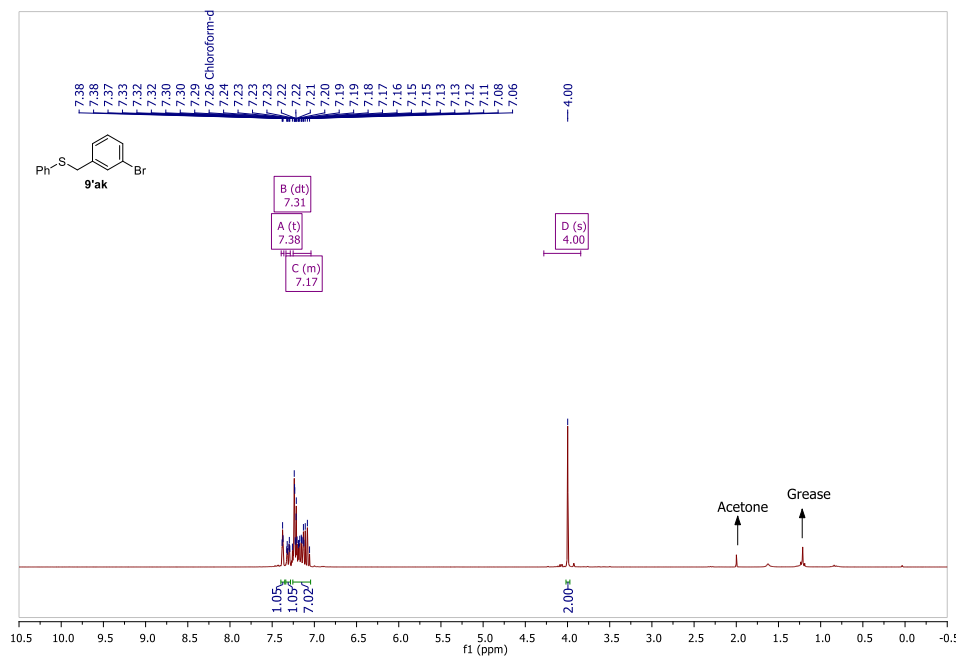


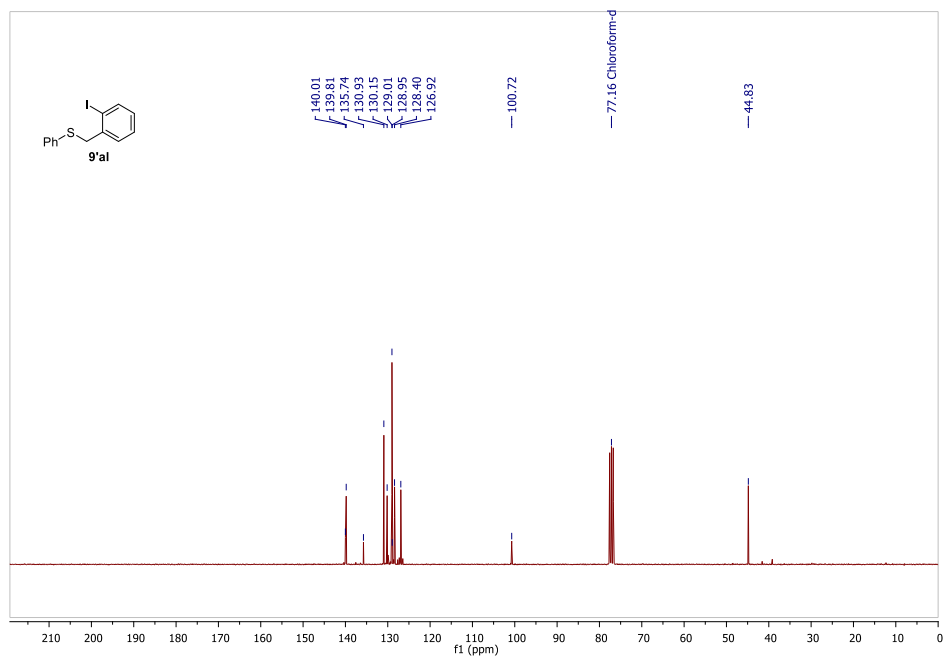
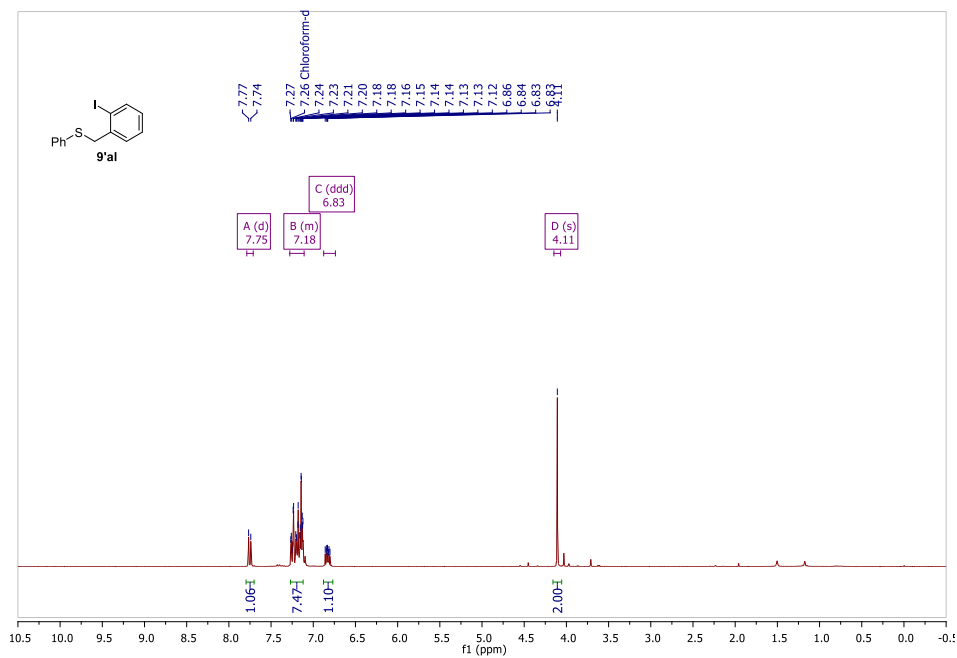
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



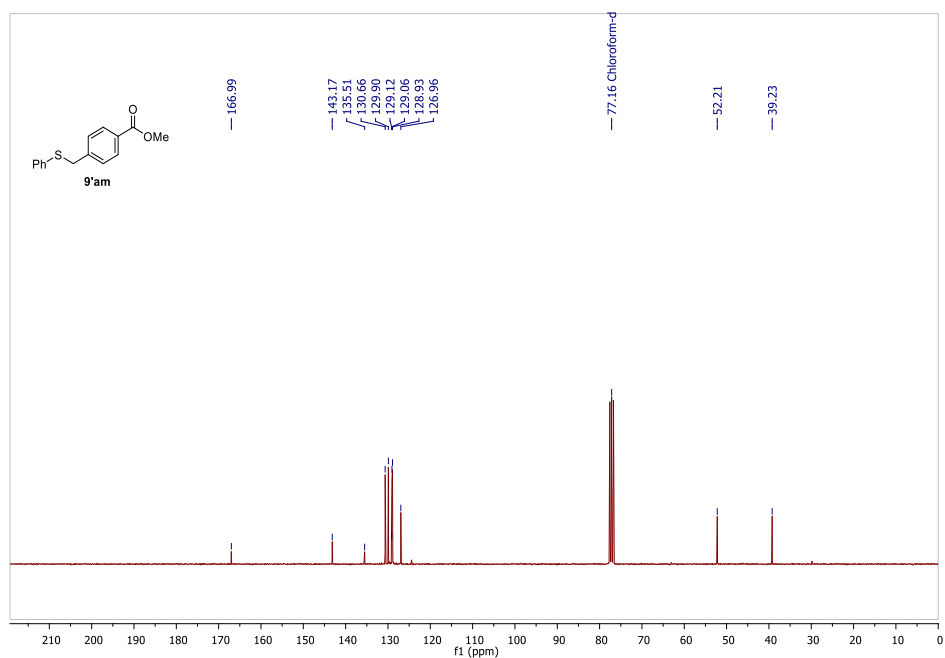
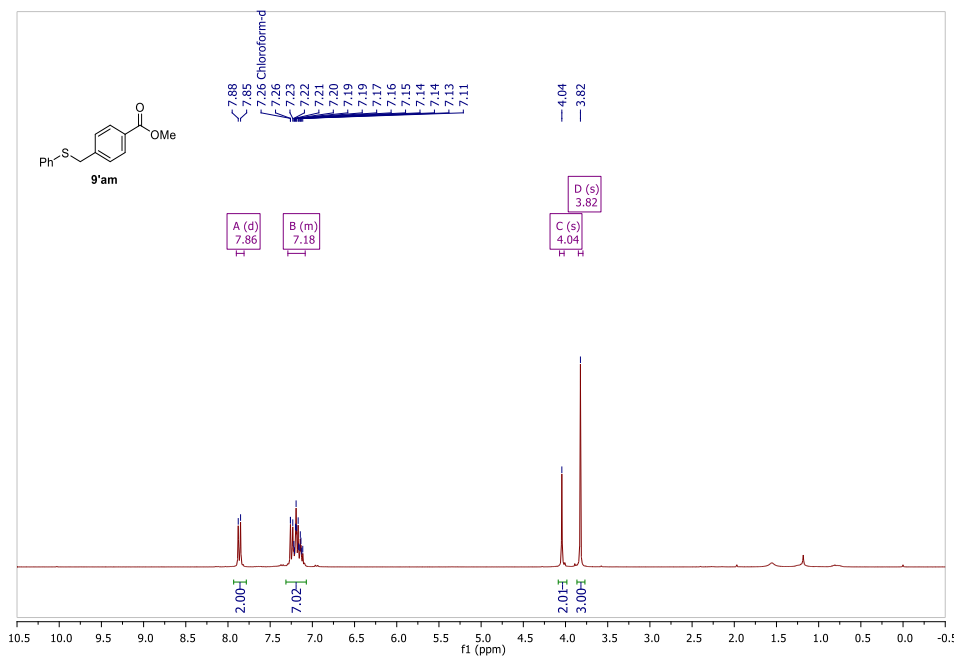


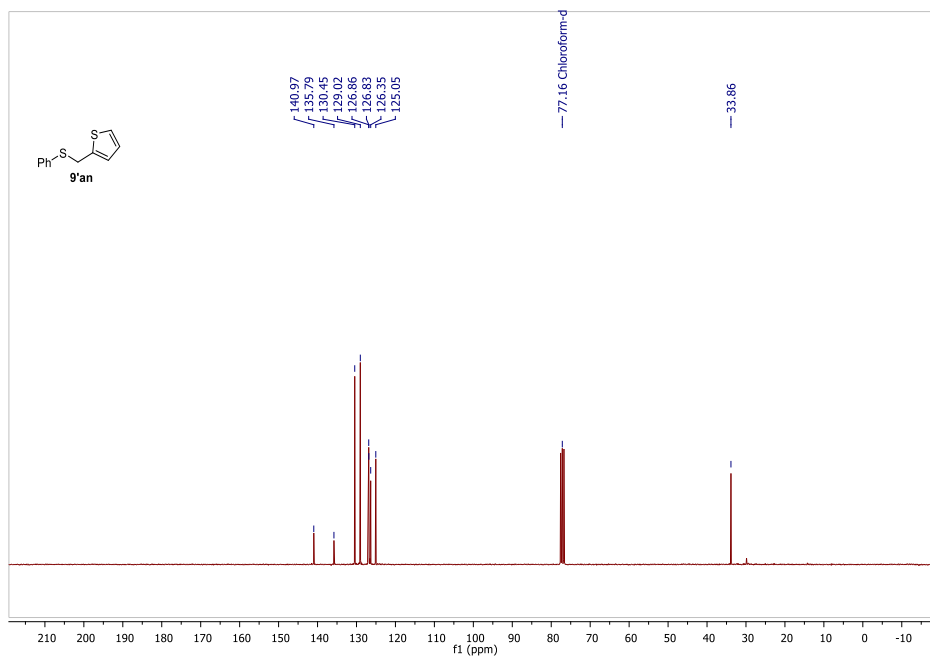
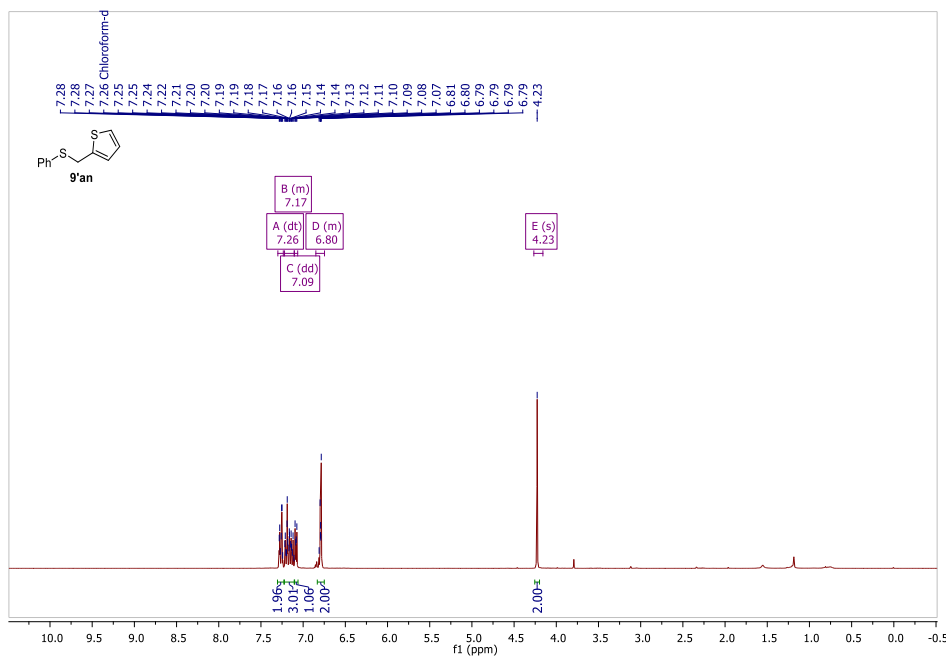
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados



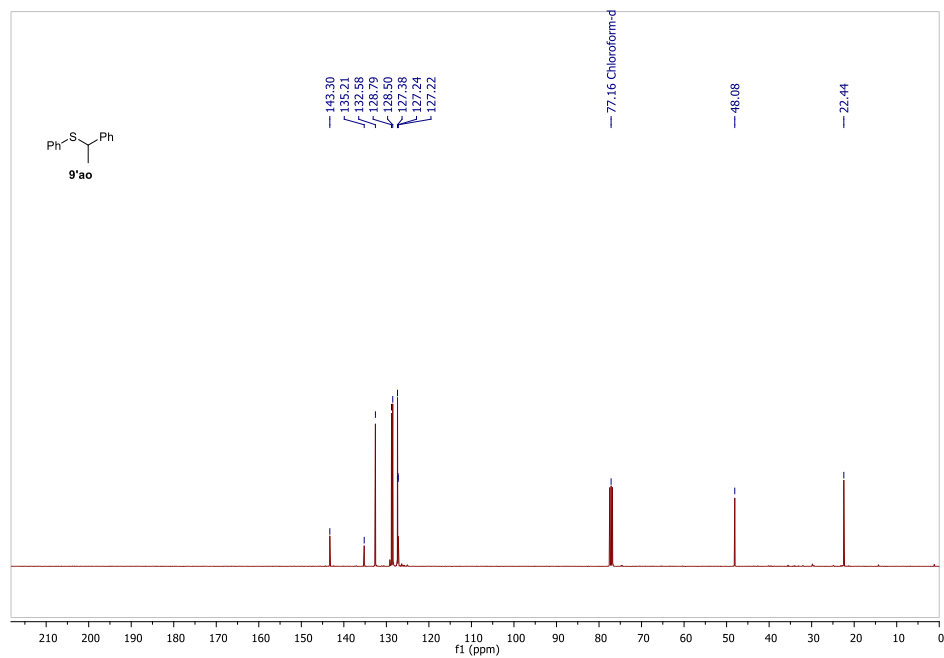
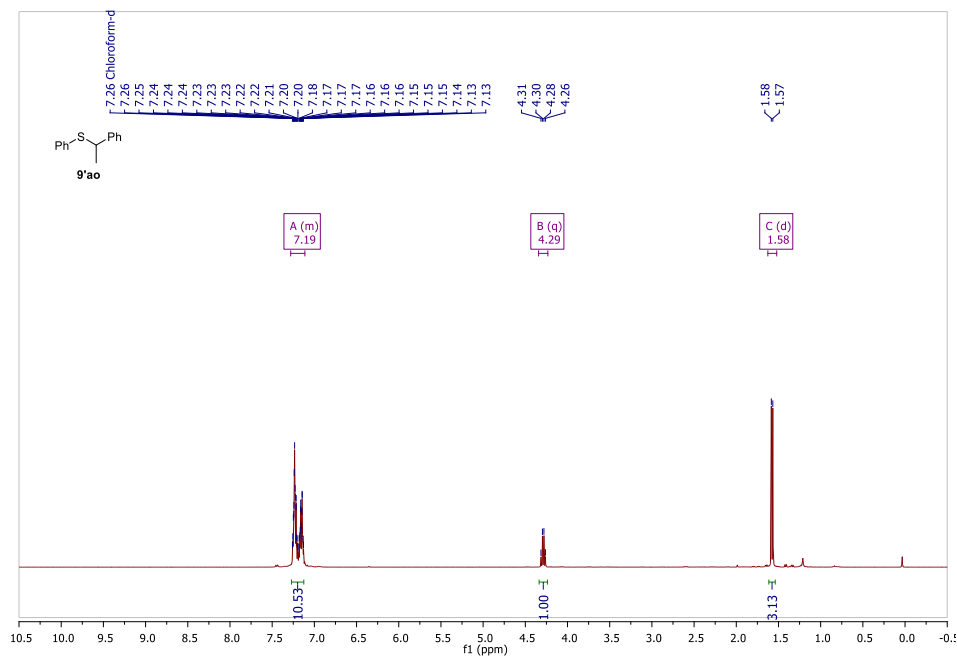


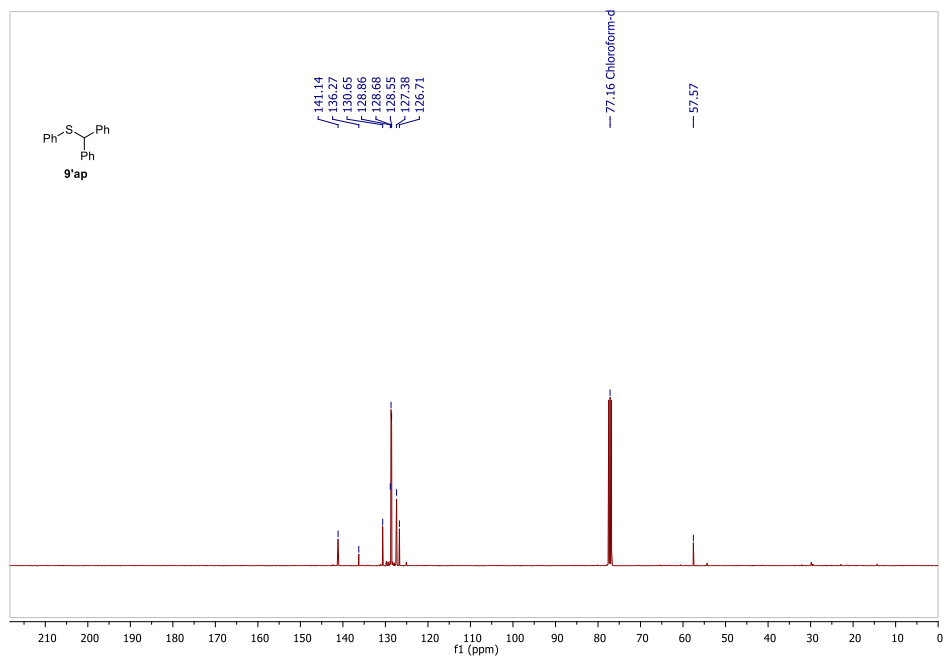
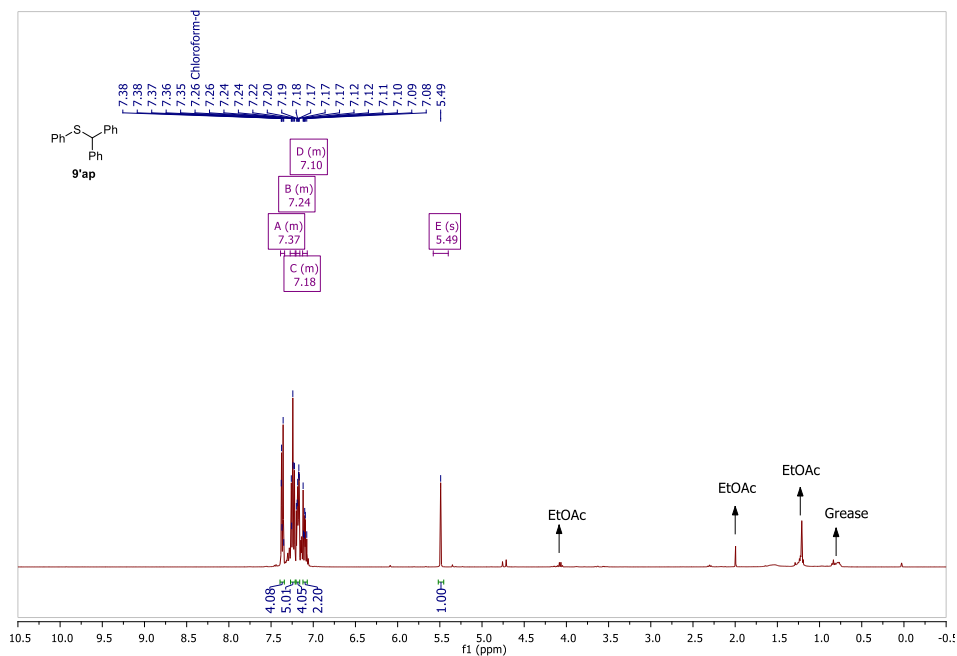
6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados





6.11. Espectros RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de los productos aislados





6.12. Bibliografia

- (1) 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.; et al. *Gaussian 09, Rev. D.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2016.*
- (2) Becke, A. D.; Becke, D., A. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652.
- (3) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37* (2), 785.
- (4) McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, Z=11–18. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72* (10), 5639–5648.
- (5) Curtiss, L. A.; McGrath, M. P.; Blaudeau, J. P.; Davis, N. E.; Binning, R. C.; Radom, L. Extension of Gaussian-2 Theory to Molecules Containing Third-row Atoms Ga–Kr. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (14), 6104–6113.
- (6) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (1), 270–283.
- (7) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for K to Au Including the Outermost Core Orbitals. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (1), 299–310.
- (8) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. Natural Population Analysis. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83* (2), 735–746.
- (9) Müller, A.; Sarkar, S.; Bhattacharyya, R. G.; Pohl, S.; Dartmann, M. Directed Synthesis of [Mo₃S₁₃]²⁻, an Isolated Cluster Containing Sulfur Atoms in Three Different States of Bonding. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17* (7), 535–535.
- (10) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Mironov, Y. V.; Kolesov, B. A.; Tkachev, S. V.; Fedorov, V. Y. Triangular Thiocomplexes of Molybdenum: Reactions with

- Halogens, Hydrohalogen Acids and Phosphines. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 167 (1), 39–45.
- (11) Rodenes, M.; Gonell, F.; Martín, S.; Corma, A.; Sorribes, I. Molecularly Engineering Defective Basal Planes in Molybdenum Sulfide for the Direct Synthesis of Benzimidazoles by Reductive Coupling of Dinitroarenes with Aldehydes. *JACS Au* **2022**, 2 (3), 612–612.
- (12) Fedin, V. P.; Mironov, Y. V.; Sokolov, M. N.; Kolesov, B. A.; Federov, V. Y.; Yufit, D. S.; Struchkov, Y. T. Synthesis, Structure, Vibrational Spectra and Chemical Properties of the Triangular Molybdenum and Tungsten Complexes $M_3(M_3-S)(M_2-SSe)_3X_6^{2-}$ ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br$). *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 174 (2), 275–282.
- (13) Saysell, D. M.; Fedin, V. P.; Lamprecht, G. J.; Sokolov, M. N.; Sykes, A. G. Preparation and Solution Properties of Chalcogenide-Rich Clusters $(Mo_3X_7(H_2O)_6)^{4+}$ ($X: S, Se$): Kinetics of PR_3^{-3} Abstraction of X from $\mu-(X_2^{-2})$ and H_2O Substitution by Cl^- and Br^- . *Inorg. Chem.* **1977**, 36, 14, 2982–2987.
- (14) Hernandez-Molina, R.; Dybtsev, D. N.; Fedin, V. P.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W.; Sykes, A. G. Preparation, Structure, and Reactivity of Heterometallic Sn-Containing Single- and Double-Cube Derivatives of $[Mo_3Se_4(H_2O)_9]^{4+}$ and $[W_3Se_4(H_2O)_9]^{4+}$. *Inorg. Chem.* **1998**, 37(12), 2995–3001.
- (15) Gushchin, A. L.; Ooi, B.-L.; Harris, P.; Vicent, C.; Sokolov, M. N. Synthesis and Characterization of Mixed Chalcogen Triangular Complexes with New $Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3^{4+}$ and $M_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3^{4+}$ ($M=Mo, W$) Cluster Cores. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (8), 3832–3839.
- (16) Hernández-Molina, R.; Sokolov, M.; Núñez, P.; Mederos, A. Synthesis and Structure of $[M_3(\mu_3-Se)(\mu-SeS)_3]^{4+}$ Core Compounds ($M=Mo, W$): A Less-Common Type of Linkage Isomerism for the S-Se Ligand. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3 (6), 1072–1077.

- (17) Li, Y.; Wang, H.; Xie, L.; Liang, Y.; Hong, G.; Dai, H. MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7296–7299.
- (18) Benck, J. D.; Chen, Z.; Kuritzky, L. Y.; Forman, A. J.; Jaramillo, T. F. Amorphous Molybdenum Sulfide Catalysts for Electrochemical Hydrogen Production: Insights into the Origin of Their Catalytic Activity. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1916–1923.

CAPÍTULO VII

Conclusiones generales

7. Conclusiones generales

Para finalizar con esta Tesis Doctoral, es fundamental resumir los hallazgos más relevantes que se han obtenido. Estas conclusiones no solo reflejan el trabajo y esfuerzo, sino que también ofrecen una perspectiva clara sobre los temas tratados. A continuación, se presentan los puntos clave que emergen de nuestra investigación, destacando su importancia y las implicaciones que pueden tener en el futuro.

- Se ha diseñado una estrategia sintética para obtener nanomateriales de sulfuro de molibdeno con una actividad catalítica mejorada como resultado de maximizar la presencia de defectos estructurales, y por lo tanto de centros activos, a lo largo de sus planos basales, los cuales se consideran catalíticamente inactivos en materiales convencionales de disulfuro de molibdeno (MoS_2). La estrategia sintética seguida se centra en la utilización de precursores clúster moleculares de unidad central Mo_3S_4 y/o Mo_3S_7 y con estructura definida, para así controlar la morfología final del nanomaterial sintetizado. Durante la preparación, llevada a cabo en medio acuoso y a temperatura ambiente, los complejos se autoensamblan para formar nanoláminas aglomeradas de forma aleatoria que conservan la disposición atómica específica de los clústeres moleculares en forma de red extendida, la cual se puede definir como $\{\text{Mo}_3\text{S}_{4-7}\}_n$ dependiendo del precursor clúster utilizado.
- La combinación de estudios catalíticos y de caracterización han demostrado que el nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ es un catalizador multifuncional que se caracteriza por presentar diferentes tipos de centros activos a lo largo de sus planos basales. Esto ha hecho posible utilizarlo como catalizador heterogéneo en la intensificación de procesos en química fina.

- La capacidad del catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ para activar hidrógeno a través de los átomos de azufre puente insaturados ($\mu\text{-S}$) se ha aprovechado para llevar a cabo la preparación de bencimidazoles por acoplamiento hidrogenativo de *o*-nitroarenos con aldehídos.
- La estructura de los planos basales del nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ está constituida por centros con carácter de ácidos y bases de Lewis, los cuales se asocian a las vacantes de coordinación de los átomos de molibdeno y a los azufres puente insaturados ($\mu\text{-S}$), respectivamente. Ambos centros intervienen en la deshidrogenación de alcoholes, mientras que la adsorción disociativa del H_2 tiene lugar solo sobre los átomos de azufre puente insaturados ($\mu\text{-S}$). El hecho de que ambos procesos impliquen sitios activos diferentes, o más bien, centros parcialmente compartidos, es clave para que el nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ pueda catalizar reacciones en *tándem* que implican la activación de hidrógeno y la deshidrogenación de alcoholes bajo las mismas condiciones de reacción (*one-pot*). A través de esta estrategia sintética se han preparado bencimidazoles y benzotiazoles por reacción de orto-nitroarenos *o*-dinitrodifenilos, respectivamente, con alcoholes en presencia de H_2 .
- La aplicación del nanomaterial $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ como catalizador en la reacción de tioterificación de alcoholes ha demostrado que es capaz de catalizar procesos de autotransferencia de hidrógeno (*borrowing hydrogen*) en los que el hidrógeno obtenido en la deshidrogenación del alcohol se utiliza para reducir el intermedio de reacción formado, y así obtener el tioéter deseado sin la necesidad de utilizar una fuente adicional de hidrógeno.
- Mediante el uso de clústeres moleculares isoestructurales de molibdeno y wolframio, se han preparado sulfuros bimetálicos ($\{(\text{MoW})_x\text{S}_y\}_n$), cuya actividad catalítica en la reacción de tioeterificación de alcoholes

depende de la cantidad de wolframio introducido. El aumento de actividad catalítica observado con respecto al catalizador $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ se asocia a la existencia de centros más ácidos (de wolframio) que favorecen la deshidrogenación del alcohol, etapa que deja de ser limitante del proceso global en presencia del catalizador $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$. Así mismo, se ha descartado la contribución catalítica de las especies de W^0 formadas por descomposición parcial del precursor molecular de W_3S_4 durante la preparación de los nanomateriales bimetálicos.

- La buena actividad y reciclabilidad de los catalizadores $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}_n$ y $\{\text{Mo}_{2.89}\text{W}_{0.11}\text{S}_4\}_n$ mostrada en las reacciones investigadas abre nuevas posibilidades para el diseño de catalizadores multifuncionales más eficientes y sostenibles.
- Se ha demostrado que cuando los nanomateriales de sulfuro de molibdeno se preparan en combinación con carbono (Vulcan Carbon XC72-R) catalizan la reacción electroquímica de evolución de hidrógeno (HER) a partir de agua en medio ácido. La capacidad de controlar el precursor elegido ha hecho viable la mejora de la actividad HER de estos nanomateriales, siendo $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}_n$ el catalizador más activo. Además, la posibilidad de variar la composición de los átomos calcógeno (azufre o selenio) de los precursores clúster moleculares ha permitido introducir modificaciones estructurales en los nanomateriales amorfos finales con precisión a escala atómica. Esto, a su vez, ha permitido concluir que el proceso de autoensamblaje mediante el cual se forma el nanomaterial se produce preferentemente a través de los calcógenos ubicados originalmente en las posiciones ecuatoriales de los complejos moleculares precursores. Además, en combinación con cálculos DFT, se ha determinado que las especies que influyen mayoritariamente en la actividad catalítica para la HER son los calcógenos puente insaturados

y en menor medida los saturados, los cuales derivan de las posiciones axiales y ecuatoriales de los precursores, respectivamente. Sin embargo, la influencia de los calcógenos derivados de la posición apical es insignificante. También se ha observado que los átomos de molibdeno insaturados podrían ser centros activos, pero la mejora de la actividad al aumentar la relación S/Mo y la variación de la actividad en los experimentos de sustitución de S/Se, sugieren que las especies derivadas del azufre son las principales responsables de la actividad catalítica de estos nanomateriales en la HER.

En resumen, esta Tesis Doctoral muestra avances significativos en el desarrollo de catalizadores basados en sulfuro de molibdeno, así como en su aplicación en la intensificación de procesos de síntesis de compuestos de elevado valor añadido para la industria de química fina, y en electrocatálisis para obtener hidrógeno a partir de agua.