UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

Propuesta TFG. Curso 2024/2025

GRADO: Grado en Química

CÓDIGO DEL TFG: 291-024-2024/2025

1. DATOS BÁSICOS DEL TFG:

Título: Desarrollo de fotocatalizadores basados en cajas metalorgánicas para conversión de energía solar

Descripción general (resumen y metodología):

El progreso hacia un futuro sostenible está principalmente limitado por nuestra capacidad para cambiar los modelos energéticos e industriales incorporando recursos renovables y reduciendo la contaminación derivada, tarea en la que la investigación química juega un papel fundamental.

La conversión de energía solar para la generación de combustibles renovables y productos de alto valor añadido es una de las alternativas al uso de recursos fósiles más prometedoras para abastecer nuestras necesidades de energía, materias primas y productos químicos. En particular, la utilización de luz como fuente de energía para la transferencia de protones y electrones a substratos insaturados, tanto orgánicos (p.ej. alquenos o alquinos) o inorgánicos (p.ej, CO2 o N2) por medio de fotocatalísis es un campo en crecimiento exponencial ya que permite la síntesis sostenible de productos industrialmente relevantes (p.ej. etileno o amoniaco) y el almacenamiento de la energía solar en combustibles verdes (p.ej. metanol).

Para dicho fin, un fotocatalizador debe de (1) absorber luz visible, (2) generar estados excitados de alta energía capaces de transferir electrones y protones a los substratos deseados y (3) regenerar su estado inicial mediante la oxidación de un donador de electrones sacrificial, idealmente agua. Las cajas metalorgánicas, compuestos moleculares formados por nodos metálicos y ligandos orgánicos puente, han demostrado propiedades prometedoras en los tres aspectos mencionados, convirtiéndolas en excelentes candidatos para desarrollar sistemas fotocatalíticos. La absorción de luz visible por parte de los ligandos orgánicos, típicamente anillos aromáticos, induce un salto electrónico hacia los nodos metálicos generando una especie excitada con separación de cargas que es altamente reactiva en procesos redox: el nodo metálico adquiere un elevado carácter reductor, capaz de transferir electrones hacia un substrato, mientras que el ligando oxidado resultante tiene un fuerte carácter oxidante, capaz de extraer un electrón regenerando así el catalizador.

Este proyecto tiene como objetivo aprovechar estas propiedades fotofísicas y redox de las cajas metalorgánicas para explorar nueva reactividad fotocatalítica de relevancia en los procesos de conversión y almacenamiento de energía solar. En específico, se estudiará los procesos de interconversión entre nitrógeno reducido (NH3) y oxidado (HNO3) debido a su gran relevancia biológica e industrial de cara a procesos de conversión de energía y remediación de contaminantes.

Metodología:

El estudiante estará inicialmente involucrado en la preparación y caracterización de cajas metalorgánicas donde aprenderá en primer lugar las técnicas típicas de síntesis y purificación aplicadas en este campo, como síntesis solvotermal y cristalización. En segundo lugar, el estudiante estudiará las propiedades estructurales y electrónicas de estos compuestos mediante su caracterización espectroscópica empleando diversas técnicas analíticas entre las que se incluyen difracción de rayos X, RMN o espectroscopía electrónica

Tras confirmar la generación de los materiales específicos, el estudiante abordará el estudio fotofísico y electroquímico de sus propiedades. Esto incluye la obtención de los espectros de absorción y emisión de los compuestos, la medición del tiempo de vida de los correspondientes estados excitados, el estudio de los procesos redox presentes, y finalmente el cálculo de las propiedades termodinámicas relevantes a reacciones redox tanto del estado fundamental como del estado excitado.

Por último, el estudiante explorará la actividad fotocatalítica de estas cajas para la conversión redox entre nitrato y amoniaco como substratos relevantes al ciclo biológico del nitrógeno y asociados a los grandes desafíos medioambientales y energéticos. Estos experimentos incluyen la optimización de condiciones de reacción considerando aspectos como: fuente de luz, disolvente, donadores sacrificiales de protones y de electrones. Además, esto permitirá al estudiante adquirir habilidades en el uso de líneas Schlenk para trabajar en atmósfera inerte, y procedimientos de purificación y análisis de los productos de reacción como cromatografía de gases y líquidos.
Por último, el estudiante participará tanto en los procesos creativos del proyecto, como la búsqueda de plataformas prometedoras, como en los de análisis de datos y discusión de resultados incluyendo reuniones de grupo, lo que dará lugar a una experiencia completa de la actividad científica en el campo de la investigación química.

Tipología: Trabajos experimentales, de toma de datos de campo o de laboratorio.

Objetivos planteados:

Objetivo general del TFG: que el estudiante obtenga una visión completa del desarrollo de un trabajo de investigación en el campo de la fotocatálsis para aplicaciones energéticas y proporcionar una formación completa en cuanto a técnicas experimentales y metodologías de análisis de datos, discusión de resultados y trabajo en un equipo multidisciplinar de investigación.
Para ello, este proyecto consta de tres objetivos científicos específicos:
1-Desarrollar y caracterizar nuevos compuestos basados en cajas metalorgánicas.
2-Estudiar las propiedades fotofísicas y electroquímicas de estos compuestos.
3-Aplicar las cajas metalorgánicas desarrolladas para la conversión redox fotocatalítica entre nitrato y amoniaco.
4-Realizar cálculos computacionales basados en DFT para estudiar el mecanismo de reacción.

Bibliografía básica:

1- Delgado, P. et al. ACS Appl. Mater. Interfaces **2022**, 14, 26501–26506
2-Shafaat, H. S.; Yang, J. Y. Uniting biological and chemical strategies for selective CO2 reduction. Nat Catal **2021**, 4 (11), 928–933
3-Nocera, D. G. Proton-Coupled Electron Transfer: The Engine of Energy Conversion and Storage. J. Am. Chem. Soc. **2022**, 144, 3, 1069–1081
4-Lanzilotta, W. N., Christiansen, J., Dean, D. R. & Seefeldt, L. C. Evidence for coupled electron and proton transfer in the [8Fe-7S] cluster of nitrogenase. Biochemistry **37**, 11376–11384 (1998).
5- Garrido-Barros, P.; Derosa, J.; Chalkley, M.; Peters, J. Tandem electrocatalytic N2 fixation via concerted proton-electron transfer. **2021,** 609, 71-76

Recomendaciones y orientaciones para el estudiante:

Será beneficioso un entendimiento previo general acerca de las reacciones fotocatalíticas así como de química de la coordinación y compuestos metal-orgánicos.

Plazas: 1

2. DATOS DEL TUTOR/A:

Nombre y apellidos: PABLO GARRIDO BARROS

Ámbito de conocimiento/Departamento: QUÍMICA INORGÁNICA

Correo electrónico: pgarridobarros@ugr.es

3. COTUTOR/A DE LA UGR (en su caso):

Nombre y apellidos:

Ámbito de conocimiento/Departamento:

Correo electrónico:

4. COTUTOR/A EXTERNO/A (en su caso):

Nombre y apellidos:

Correo electrónico:

Nombre de la empresa o institución:

Dirección postal:

Puesto del tutor en la empresa o institución:

Centro de convenio Externo:

5. DATOS DEL ESTUDIANTE:

Nombre y apellidos:

Correo electrónico: