

## INTRODUCCION

La creciente demanda energética mundial y la disminución del suministro de combustibles fósiles convierten en uno de los portadores de energía más limpios.<sup>1</sup> Las enzimas hidrogenasas (Hasas) catalizan la generación de H<sub>2</sub> en condiciones ambientales y establecen un estándar apropiado para diseñar catalizadores basados en metales abundantes. Así, sus modelos miméticos se perfilan como una promesa para la producción de H<sub>2</sub>.<sup>2</sup> El mecanismo de acción de las [NiFe] Hasas involucra procesos redox sobre el centro de Ni mientras que el centro de Fe permanece en el estado de oxidación +II. En este contexto, uno de los enfoques de la investigación está centrado en la evaluación de catalizadores de Ni mononucleares y su implicancia en la generación de H<sub>2</sub>.<sup>3</sup> El desarrollo de modelos complejos de bajo peso molecular que imiten la función del biositio de las hidrogenasas, es un objetivo de relevancia en el marco de la problemática energética.

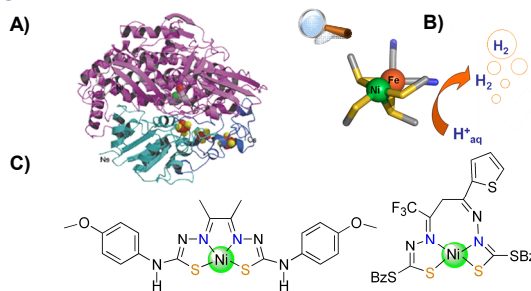
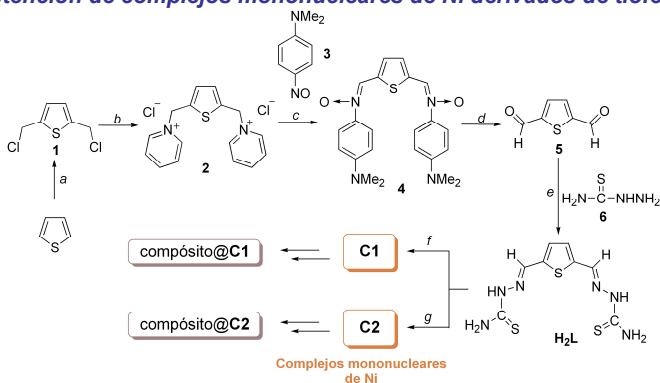


Figura 1: a) Estructura de [NiFe] Hasa de *Desulfovibrio vulgaris* Hildenborough; b) detalle de su sitio activo<sup>4</sup>; c) ejemplos de complejos mononucleares de Ni con actividad destacada en la producción de H<sub>2</sub>.<sup>5</sup>

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Obtención de complejos mononucleares de Ni derivados de tiofenos



Complejos mononucleares de Ni

**Esquema 1. Reactivos y condiciones:** a) trioxano, HCl<sub>(cc)</sub>, t.a., (65%); b) piridina, EtOH (anh.), 80°C (95%); c) 1. 3, NaOH, EtOH/H<sub>2</sub>O, 0°C; 2. H<sub>2</sub>O, 0°C→t.a. (80%); d) HCl 2N, 0°C (68%); e) 6, EtOH, 80°C (80%); f) Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1eq), MetOH (52%); g) Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.5 eq), MetOH (67%).

### Espectroscopía de absorción de C1 y C2

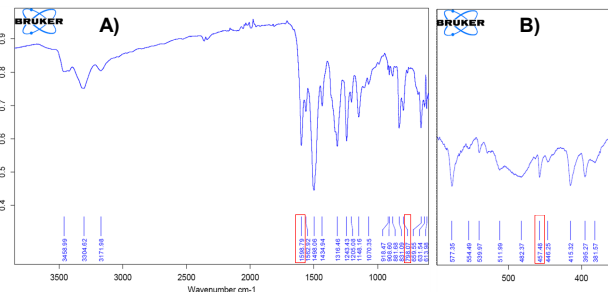


Figura 2: a) Espectro de IR de C1 (4000 a 600 cm<sup>-1</sup>) y b) C2 (600 a 300 cm<sup>-1</sup>).

- desplazamiento de bandas ~9 -11 cm<sup>-1</sup> respecto a H<sub>2</sub>L
- ν (Ni-N) = 473 cm<sup>-1</sup> (C1); 457 cm<sup>-1</sup> (C2)
- Raman (cm<sup>-1</sup>):  
C1: 1576; 1412; 1361; 1293; 1062; 1018; 672; 628; 298; 251.  
C2: 1585; 1576; 1452; 1412; 1361; 1293; 1053; 1021; 671; 628; 299; 260.
- ICP-MS: Para C1: % Ni: 17,17 (exp); 17,11 (calc. para NiC<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S<sub>3</sub> : NiL)

⇒ coordinación al centro de Ni via átomos de N y S

Los complejos C1 y C2 fueron inmovilizados sobre TiO<sub>2</sub> utilizando el procedimiento sol-gel<sup>6</sup>, resultando compuesto@C1 y compuesto@C2. Los compósitos basados en TiO<sub>2</sub> fueron luego utilizados como fotocatalizadores para la producción de H<sub>2</sub>.

### Referencias bibliográficas

- [1] Mazloomi, K., *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2012**, *16*, 3024-3033.
- [2] Brooke, E., *Biochemistry*, **2017**, *56*, 132-142.
- [3] Tard, C., *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 2245-2274.
- [4] a) Schiller, D., *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 8693; b) Garcin, E., *Structure* **1999**, *7*(5), 557.
- [5] a) Straistari, T., *Chem.Cat.Chem.* **2017**, *9*, 2262; b) Wise, C., *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14265; c) Wombwell, C., *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4483.
- [6] Wu, J., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2004**, *163*, 509-515.

### Caracterización preliminar de compuesto@1 y compuesto@C2

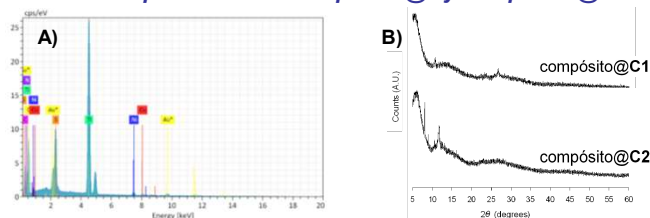
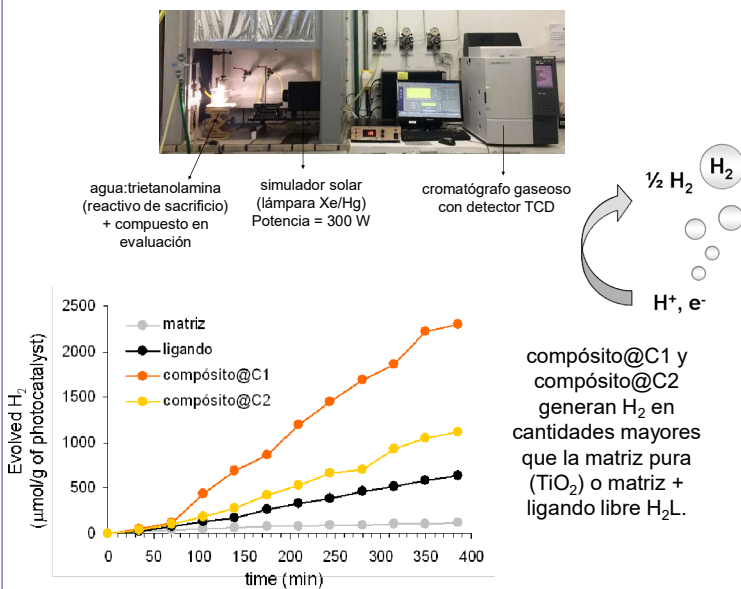


Figura 3: a) Espectro de EDS de compuesto@C2; b) difractograma PXRD de ambos compósitos.

⇒ espectros EDS exhiben picos característicos de Ni, S, N y Ti

### Evaluación como fotocatalizadores para la producción de H<sub>2</sub>



compósito@C1 y compuesto@C2 generan H<sub>2</sub> en cantidades mayores que la matriz pura (TiO<sub>2</sub>) o matriz + ligando libre H<sub>2</sub>L.

### CONCLUSIONES

A partir de derivados de tiofenos diseñados específicamente, se obtuvieron dos complejos mononucleares de Ni del tipo 'NiN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>'. El análisis preliminar de su capacidad para fotocatalizar la producción de H<sub>2</sub> indica que los compósitos basados en TiO<sub>2</sub> son estables en las condiciones experimentales empleadas y se comportan como activos fotocatalizadores, incluso después de varias horas de irradiación.

**AGRADECIMIENTOS:** Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Rosario (BIO586) por el financiamiento recibido.