

## 26. Energía

### **Obtención, caracterización y estudios de actividad de catalizadores de Mn con potencial aplicación en fotosíntesis artificial**

Richezzi, Micaela; Signorella, Sandra

richezzi@iquir-conicet.gov.ar; signorella@iquir-conicet.gov.ar

Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas

Universidad Nacional de Rosario

#### **Resumen**

Se sintetizaron dos complejos de diMn (C1 y C2) que fueron caracterizados espectroscópicamente. Se los adsorbió sobre nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y se obtuvieron isotermas de adsorción que se ajustaron con la ecuación de Freundlich. Se encontró que la adsorción sobre TiO<sub>2</sub>, modificó la estructura o el estado de oxidación de los complejos. En solución, C2@TiO<sub>2</sub> mostró capacidad para generar especies Mn-O-Mn en alto estado de oxidación y mayor estabilidad que C1@TiO<sub>2</sub>. Al evaluar la capacidad de C2@TiO<sub>2</sub>, en contacto con Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> y [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>, para catalizar la descomposición fotoinducida de agua a pH 7,8, se observó desprendimiento de oxígeno durante la iluminación, poniendo de manifiesto que la especie generada en la superficie del TiO<sub>2</sub> posee el poder oxidante suficiente para catalizar la oxidación de agua por cuatro electrones en las condiciones ensayadas.

**Palabras clave:** catalizadores, biomiméticos, fotosíntesis

#### **Introducción**

Uno de los principales desafíos del siglo XXI es la conversión económica de energía solar en combustibles químicos, lo que podría lograrse mimetizando el proceso fotosintético que tiene lugar en las plantas. La ecuación 1 corresponde a la reacción de producción de oxígeno por medio de la oxidación del agua, en la fotosíntesis oxigénica natural.



La energía solar se aprovecha a través de una cascada de transferencias electrónicas fotoinducidas utilizando agua como reductor de la quinona que se encuentra en el extremo aceptor, proceso que ocurre en el fotosistema II (PS II) de los tilacoides. En este proceso, el dador último de electrones es el agua, que es oxidada por el OEC (oxygen evolving center), ubicado en el extremo oxidante. La reacción de oxidación de agua es tanto termodinámica como cinéticamente demandante,

resultando en cinéticas lentas sin el uso de un catalizador. Un catalizador efectivo es el que estabiliza los intermediarios que se requieren para lograr la completa oxidación del agua, disminuyendo la barrera cinética y, en consecuencia, una producción de oxígeno más rápida.

Mientras que las plantas utilizan los protones y electrones para la producción de NADPH, que aportará su poder reductor para la fase de asimilación de carbono, en la fotosíntesis artificial se busca generar un combustible: el objetivo es almacenar la energía solar en la forma de  $H_2$ , que se caracteriza por dar una combustión limpia en las celdas de combustible. Un sistema artificial para producir  $H_2$  por fotodescomposición de agua, puede concebirse ensamblando un fotosensibilizador que absorba luz, un catalizador para la oxidación del agua (un mimético del PSII) y un catalizador que emplee los equivalentes de reducción para convertir los protones en  $H_2$ , conectados a través de la superficie de materiales semiconductores.

Diversos complejos de Mn con distinta nuclearidad y estados de oxidación han mostrado capacidad para oxidar agua en fase homogénea en presencia de oxidantes químicos que transfieren O y por foto-oxidación (Joya, Joya, Ocakoglu y van de Krol, 2013; Kärkäs, Johnston, Verho y Åkermark, 2013). Sin embargo, aún no se han podido preparar catalizadores a base de Mn para la fotodescomposición del agua que presenten un desempeño similar al del

OEC. Diversos autores (Fukuzumi y Hong, 2014; Yamazaki, Igarashi, Nagata y Yagi, 2012; Gao, Crabtree y Brudvig, 2012; Wiechen, Berends y Kurz, 2012) han encontrado que la actividad catalítica puede mejorar si se ancla el catalizador a una superficie sólida, tal como el  $TiO_2$ , ya que disminuyen las reacciones de disociación, descomposición o desproporción del catalizador.

## Objetivos

- Obtener dos complejos de diMn con alta proporción de átomos de oxígeno en la esfera de coordinación primaria del metal, con los ligandos dinucleantes pentadentados  $H_3L^1$  y  $H_3L^2$  que se observan en la Figura 1.
- Inmovilizar los complejos obtenidos sobre  $TiO_2$ .
- Evaluar la capacidad de los complejos inmovilizado para catalizar la descomposición fotoinducida de agua en presencia de un fotosensibilizador y un aceptor final de electrones.

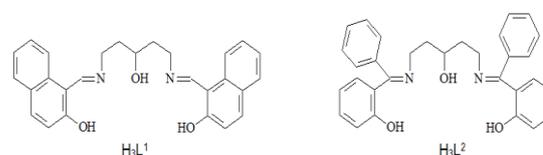


Figura 1 Estructura de los ligandos

## Materiales y Métodos

Todos los reactivos empleados fueron de calidad pro-análisis y se usaron sin posteriores purificaciones.

#### *Síntesis de los complejos C1 y C2*

La síntesis de los complejos se realizó por adición de una solución de acetato de Mn(II) en metanol, a los ligandos previamente disueltos. Se calentó y agitó hasta desaparición total del ligando en suspensión. Luego, se agregó bromuro de sodio y, una vez finalizada la reacción, se aisló el sólido obtenido por filtración.

#### *Adsorción sobre TiO<sub>2</sub>*

El protocolo utilizado para la adsorción consistió en mezclar TiO<sub>2</sub> con diferentes soluciones de los complejos (concentraciones en el rango  $2 \times 10^{-4}$  –  $2 \times 10^{-5}$  M) en sus respectivos solventes de trabajo. La mezcla se agitó por 4 hs y luego se la dejó decantar 1 hora. La filtración se realizó utilizando papeles de filtro Whatman Grade 41 y presión reducida.

#### *Técnicas de caracterización y análisis*

Los espectros electrónicos se registraron con un espectrofotómetro JASCO V550, a temperatura ambiente en el rango de 200 a 900 nm.

Los espectros en la región del IR se registraron con un equipo de infrarrojo FT-IR Perkin Elmer Spectrum One. Las muestras se analizaron en fase sólida, preparándose las pastillas con bromuro de potasio y muestra seca. Se obtuvieron los espectros de los ligandos de partida y de

los complejos, en la región comprendida entre los 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H fueron registrados con un equipo de RMN Bruker AC 300 a temperatura de la sonda (25°C). Los espectros paramagnéticos se registraron usando la secuencia super WEFT, con tiempo de adquisición de 67,1 ms para C1 y 57,6 ms para C2. Se utilizaron como solventes dimetilsulfóxido deuterado, D<sub>6</sub>-DMSO (para C1), y cloroformo deuterado, DCCl<sub>3</sub> (para C2). Las soluciones se prepararon con una concentración de 15 mM.

El análisis cuantitativo de Mn en los sobrenadantes de las experiencias de adsorción de los complejos sobre TiO<sub>2</sub> se realizó por absorción atómica, usando un espectrofotómetro de absorción atómica METROLAB 250 AA. Para ello se llevaron a sequedad alícuotas de los sobrenadantes y luego se disgregó el sólido obtenido con 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado calentando a 100°C. Las muestras se diluyeron con agua destilada hasta una concentración de aproximadamente 1 – 3 ppm, agregando 20  $\mu\text{L}$  de HNO<sub>3</sub> antes de llevar a volumen final.

La determinación del contenido de manganeso de los complejos se realizó por disociación del metal y oxidación a permanganato. La solución de permanganato se midió en el espectrofotómetro UV-vis y, habiendo realizado previamente una curva de calibración de permanganato ( $\lambda = 525$  nm),

se determinó el porcentaje de Mn en los complejos.

### *Evaluación de la actividad de C2@TiO<sub>2</sub> para descomponer agua*

La actividad para descomponer agua se evaluó utilizando un oxímetro, con un electrodo de tipo Clark, en una celda a 25°C. Se efectuó una calibración con el solvente de trabajo saturado con aire, donde 100% de O<sub>2</sub> corresponde a la solubilidad de oxígeno en dicho solvente. Se testeó la actividad del material para descomponer agua por acción de la luz, poniendo en contacto C2@TiO<sub>2</sub> con Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> y [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>, en relación 1:10:100, en buffer fosfato de pH 7,8. El sistema se desoxigenó y se mantuvo en la oscuridad, sin que se observe desprendimiento de oxígeno.

La celda se iluminó con una lámpara de 200 W ubicada a una distancia de 20 cm, y se dejó pasar la luz a través de una ventana de una cobertura opaca, filtrando las longitudes de onda menores a 420 nm con un filtro azul.

Los datos de porcentaje de oxígeno vs. tiempo obtenidos se registraron utilizando el programa ADQUIS.

## **Resultados y Discusión**

### *Síntesis y caracterización de complejos*

Los complejos de Mn(III), C1 y C2, se prepararon a partir de Mn(OAc)<sub>2</sub> y los ligandos H<sub>3</sub>L<sup>1</sup> y H<sub>3</sub>L<sup>2</sup>, respectivamente, empleando protocolos diferentes a los informados previamente (Biava, Palopoli,

Shova, De Gaudio, Daier *et al.* 2006). Se usó acetato como sal de Mn porque éste cumple la doble función de facilitar la oxidación aeróbica de Mn(II) a Mn(III) y aportar la basicidad necesaria para la desprotonación de los grupos fenol y naftol para la coordinación con el metal. Ambos complejos precipitaron del medio de reacción luego del agregado de cantidad estequiométrica de NaBr.

El complejo C1 precipita como un sólido marrón, el cual, a partir del análisis elemental puede formularse como [Mn<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(μ-MeO)(μ-AcO)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Br. El complejo C2 precipita como un sólido verde oscuro, y se formula como [Mn<sub>2</sub>L<sup>2</sup>(μ-MeO)(μ-AcO)(MeOH)<sub>2</sub>]Br·4H<sub>2</sub>O. Las estructuras de los cationes complejos son las que se muestran en las Figuras 2 y 3.

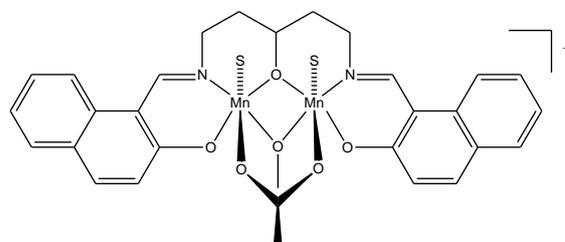


Figura 2 Estructura de C1. S=solvente

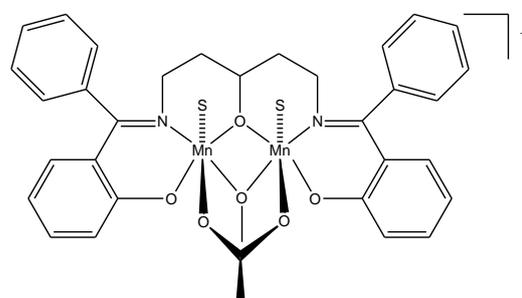


Figura 3 Estructura de C2. S=solvente

Los espectros de IR de los complejos C1 y C2 muestran bandas intensas a 1616

y 1599  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, características de la vibración de estiramiento de los grupos imino. También, se observan bandas de absorción intensas a 1416/1541  $\text{cm}^{-1}$  para C1 y 1424/1537  $\text{cm}^{-1}$  para C2, correspondientes a los modos vibracionales simétrico y antisimétrico del grupo carboxilato. El  $\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})_{\text{OAc}} = 125 - 113 \text{ cm}^{-1}$  confirma que en ambos complejos el acetato participa como ligando puente (Nakamoto, 1997). Además, se observan bandas anchas a 3382/3300  $\text{cm}^{-1}$  para C1 y a 3362/3329  $\text{cm}^{-1}$  para C2, correspondientes al estiramiento O-H de moléculas de solvente (MeOH o agua) coordinadas. Adicionalmente C2 presenta una banda a 3640  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a moléculas de agua no coordinadas.

Los estudios en solución se realizaron en los solventes seleccionados a partir de pruebas de solubilidad. Se buscó que el solvente, además de disolver los complejos y sus ligandos, se pudiera eliminar con facilidad y separar del  $\text{TiO}_2$  luego de la adsorción. Se seleccionó THF como solvente para C1 y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para C2.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de estos complejos presentan señales fuera de la zona diamagnética (0 – 10 ppm) en el rango de +60 a -40 ppm debido al efecto paramagnético de los centros metálicos. El desplazamiento de estas señales refleja el acoplamiento antiferromagnético débil entre los iones de Mn(III) en las especies dinucleares estudiadas.

### *Isotermas de adsorción*

Los complejos se inmovilizaron sobre  $\text{TiO}_2$  siguiendo el protocolo descrito en la parte experimental. Los sólidos obtenidos se separaron y los sobrenadantes se analizaron por espectrofotometría UV-visible y absorción atómica para caracterizar y cuantificar la adsorción.

La capacidad del  $\text{TiO}_2$  nanoparticulado para adsorber los complejos C1 y C2 se evaluó poniendo en contacto una masa constante de  $\text{TiO}_2$  con soluciones de concentración creciente de los complejos, durante 4 horas (tiempos de contacto más prolongados no mejoraron las cantidades de complejo adsorbido), a temperatura ambiente. Para cada concentración inicial de complejo ( $C_i$ ) se determinó la concentración del compuesto remanente en solución en el equilibrio ( $C_e$ , mg/L) y se calculó la cantidad de compuesto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio ( $q_e = (C_i - C_e)V/w$ , mg/g;  $V$  = volumen de la solución;  $w$  = masa de  $\text{TiO}_2$ ). Los valores de  $C_e$  se obtuvieron a partir de la concentración de Mn en solución, medida por absorción atómica.

Las gráficas de  $q_e$  vs.  $C_e$  (Figura 4 y 5) muestran que la adsorción de C1 y C2 sobre  $\text{TiO}_2$  puede clasificarse como isoterma de tipo I correspondiente a una adsorción en monocapa (Giles, MacEwan, Nakhwa y Smith, 1960). Los datos experimentales se ajustaron usando los modelos de Langmuir (Ecuación 2) y Freundlich (Ecuación 3) (LeVan y

Vermeulen, 1981), las dos ecuaciones más populares para describir procesos de adsorción en monocapa. Mientras que el modelo de Langmuir considera que todos los sitios de adsorción son equivalentes, la ecuación de Freundlich, si bien es empírica, puede deducirse suponiendo que la superficie contiene diferentes tipos de sitios de adsorción.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

En la ecuación de Langmuir,  $q_m$  es la cantidad máxima de compuesto adsorbido sobre la superficie de adsorbente para formar una monocapa y  $K_L$  es la constante de adsorción. En la ecuación de Freundlich,  $K_F$  es una medida de la capacidad de adsorción mientras que  $1/n$  se relaciona con la intensidad de la adsorción: cuanto mayor el valor de  $1/n$ , más favorable es la adsorción. Los ajustes de los valores experimentales con estas dos ecuaciones se muestran en las Figuras 4 y 5, y los parámetros de adsorción obtenidos se detallan en la Tabla 1.

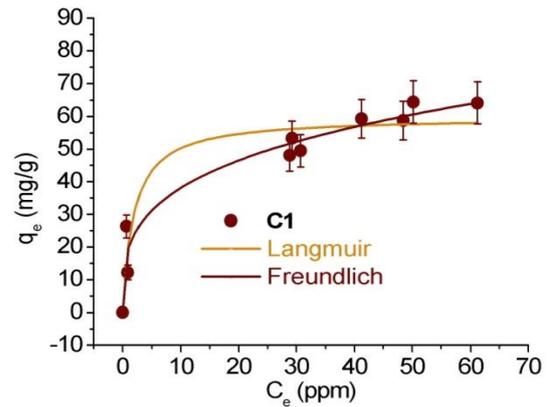


Figura 4 Isotherma de adsorción para C1 sobre TiO<sub>2</sub>

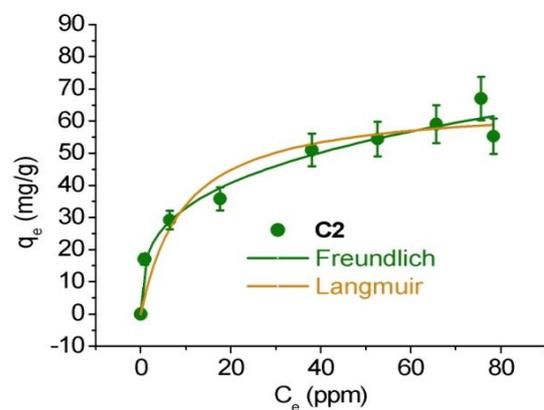


Figura 5 Isotherma de adsorción para C2 sobre TiO<sub>2</sub>

	Parámetros de Langmuir			Parámetros de Freundlich		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
<b>C1</b>	60 (3)	0,5 (4)	0,92	20 (3)	0,29 (4)	0,96
<b>C2</b>	66 (6)	0,1 (4)	0,93	16 (2)	0,30 (3)	0,98

Tabla 1 Parámetros de adsorción de C1 y C2 (entre paréntesis se indica el error en la última cifra significativa)

Para ambos complejos, los datos experimentales se ajustaron mejor con la ecuación de Freundlich, lo que estaría indicando cierta heterogeneidad de los sitios de adsorción en la superficie o bien que estos compuestos tienen más de un

modo de unión al sólido. En el rango de concentraciones empleadas, no se observó adsorción en capas múltiples como se esperaba, especialmente para C1 dada la planaridad del ligando. Ambos complejos se adsorben con igual intensidad, por lo que al parecer el ligando tiene poca incidencia en el proceso de adsorción.

#### *Evaluación del efecto ácido-base dado por el TiO<sub>2</sub>*

Una vez finalizada la adsorción de C1, en el sobrenadante se observó un cambio de coloración, del marrón característico del complejo a amarillo. El sobrenadante se analizó por espectrofotometría UV-vis y su espectro se superpuso al del ligando en THF (Figura 6). A partir de estos espectros se pudo inferir que el TiO<sub>2</sub> induce la disociación parcial del complejo, quedando ligando libre en solución. La medición se hizo a partir de soluciones de igual concentración de C1 y H<sub>3</sub>L<sup>1</sup>, por lo que se pudo estimar que la concentración de ligando libre es 1/3 de la concentración inicial de complejo.

En el caso de C2, también se observó un cambio de coloración del sobrenadante luego de la adsorción, pasando de verde a violeta. Al comparar el espectro UV-vis del sobrenadante con uno del C2 en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de la misma concentración, se puede observar la aparición de una banda de absorción a ≈ 550 nm y el aumento en intensidad y corrimiento hipsocrómico de la banda de transferencia de carga

(Figura 7), rasgos característicos de especies de Mn en alto estado de oxidación (> 3+).

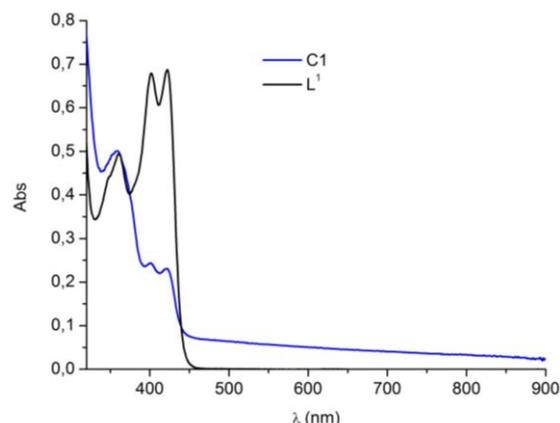


Figura 6 Espectros electrónicos de H<sub>3</sub>L<sup>1</sup> (negro) y el sobrenadante de la adsorción de C1 sobre TiO<sub>2</sub> (azul)

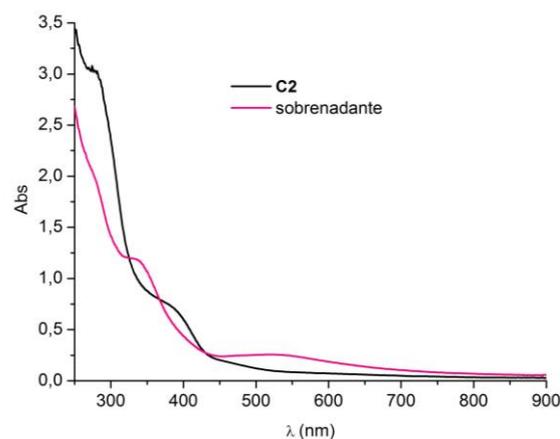


Figura 7 Espectros electrónicos de C2 (negro) y el sobrenadante de la adsorción de C2 sobre TiO<sub>2</sub> (rosa)

Al comparar los espectros de RMN <sup>1</sup>H de C2 antes y después de estar en contacto con el TiO<sub>2</sub>, se puede observar el corrimiento de las señales hacia la zona diamagnética y la desaparición de la señal correspondiente al puente acetato. Se sabe que el aumento en el estado de oxidación del Mn trae aparejado un mayor

acoplamiento antiferromagnético entre los centros metálicos (O'Connor, 1982). Por lo cual parece atinado suponer que la oxidación del centro dimetálico cause el corrimiento de los picos hacia la zona diamagnética, lo cual es consistente con las observaciones espectrofotométricas.

Se evaluó el efecto de la variación de la acidez del medio sobre los complejos en los solventes de trabajo para determinar si los sitios ácidos o básicos sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$  son responsables de las variaciones espectrales observadas luego del contacto con C1 y C2. Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  tienen una superficie anfófila, siendo la concentración de sitios ácido/base por unidad de masa del material = 0,12 mmol/g.

Se adquirieron espectros electrónicos de una solución  $4 \times 10^{-5}$  M de C1 +  $\text{HClO}_4$  en relaciones molares que variaron desde 1:1 a 10:1 ( $\text{HClO}_4$ :C1). Al aumentar la concentración de ácido, se observó una disminución en la intensidad de la coloración de la solución y la aparición de una nueva banda a 390 nm para la máxima concentración de  $\text{HClO}_4$  usada. No se pudieron hacer ensayos a mayor concentración de ácido ya que el  $\text{HClO}_4$  tiene un porcentaje de agua que, en grandes cantidades, insolubiliza el complejo. Por comparación con los espectros del complejo de partida y del ligando, pudo observarse que no se produjo disociación, sino transformación en una especie que ha perdido los ligandos

puente (acetato, metanolato y alcoholato), evidenciado por la pérdida de la banda a 500 nm característica de especies de  $\text{dMn}$  con puentes oxigenados, con una banda LMCT a mayor energía y de mayor intensidad atribuible a una especie reducida (Albela, Chottard y Girerd, 2001). Se registraron los espectros electrónicos de una solución  $4 \times 10^{-5}$  M de C2 en  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$  a la que se le agregó PPTS en relaciones molares que variaron desde 1:1 a 100:1 (PPTS:C2). Se usó PPTS por su solubilidad en el solvente de trabajo. En estas condiciones más suaves (el pKa del PPTS es 5,21), existe una transformación gradual del complejo de partida en una especie en la que C2 pierde los ligandos puente por protonación. No obstante, el efecto es mucho menos marcado que lo observado para C1 con  $\text{HClO}_4$ . La acidez generada por 100 equivalentes de PPTS es similar a la de 1 equivalente de  $\text{HClO}_4$ , sin embargo, aun comparando con el primero de los espectros de C1 en medio  $\text{HClO}_4$ , la protonación de ligandos puente por el PPTS es mucho menor.

Cuando se agregó base a soluciones de los complejos, los cambios observados fueron menos significativos. Se adquirieron los espectros de absorción correspondientes a una solución de C1 de concentración  $4 \times 10^{-5}$  M a la que se le realizaron agregados sucesivos de lutidina, en relaciones molares que variaron entre 10:1 y 100:1 (lutidina:C1). La lutidina es una base moderada (pKa 6,6) que se usó para poder trabajar en fase homogénea. No se

observaron cambios significativos, la variación en la intensidad de la absorbancia a 385 y 500 nm fue de 10% para la máxima concentración de base.

Se registraron espectros electrónicos luego del agregado de lutidina a una solución de C2  $4 \times 10^{-5}$  M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , en relaciones molares que variaron entre 1:1 y 100:1 (lutidina:C2). En este caso, los espectros mostraron cambios más significativos que para C1, con incrementos de absorbancia en dos regiones espectrales: 320 – 380 nm y

500 – 650 nm, que podrían deberse a la formación de especies de Mn en mayor estado de oxidación (Hureau, Blondin, Charlot, Philouze, Nierlich *et al.*, 2005).

Correlacionando estos estudios en fase homogénea con los espectros realizados a las soluciones de los complejos luego del tratamiento con  $\text{TiO}_2$  puede decirse que la desestabilización parcial de C1 es catalizada por los sitios ácidos del sólido, mientras que C2 interactúa preferentemente con los sitios básicos convirtiéndose en una especie en la que el metal posee mayor estado de oxidación que el complejo de partida.

#### *Evaluación de la actividad de C2@TiO<sub>2</sub> para descomponer agua*

De los dos complejos adsorbidos sobre  $\text{TiO}_2$ , se eligió C2@ $\text{TiO}_2$  por su mayor estabilidad y la mayor capacidad para generar especies Mn-O-Mn en alto estado de oxidación, necesarias para lograr

descomponer  $\text{H}_2\text{O}$ . Se testeó la actividad del material para descomponer agua por acción de la luz, poniendo en contacto C2@ $\text{TiO}_2$  con  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  y  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , en relación 1:10:100, en buffer fosfato de pH 7,8. El sistema se desoxigenó y se mantuvo en la oscuridad, sin que se observe desprendimiento de oxígeno. La idea es que al iluminar el sistema, se desarrollen las reacciones indicadas en la Figura 8.

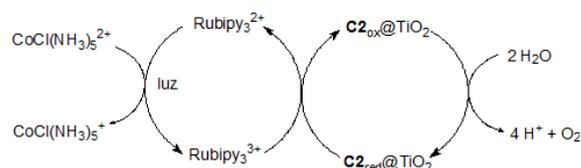


Figura 8 Mecanismo de descomposición catalítica de agua inducido por luz

De acuerdo a este esquema, las reacciones debieran iniciarse a partir de la fotoexcitación de  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  a  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  que rápidamente se oxida a  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$  transfiriendo un electrón al complejo de Co(III) que actúa como aceptor de electrones (reactivo de sacrificio) (Najafpour, Renger, Hołyńska, Moghaddam, Aro *et al.*, 2016). El  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$  así generado tiene un potencial de reducción de 1,23V vs ENH, el cual resulta adecuado para oxidar C2@ $\text{TiO}_2$ , teniendo en cuenta que el complejo C2 en solución se oxida a potenciales < 1V. Una vez que C2@ $\text{TiO}_2$  acumula el poder oxidante suficiente, podría oxidar al agua y

retornar a la forma reducida para reiniciar el ciclo.

La Figura 9 muestra los resultados obtenidos al irradiar la mezcla de C2@TiO<sub>2</sub> + Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> + [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub> a pH 7,8, de manera intermitente, durante 15 minutos, empleando un filtro para eliminar radiación de  $\lambda < 420$  nm.

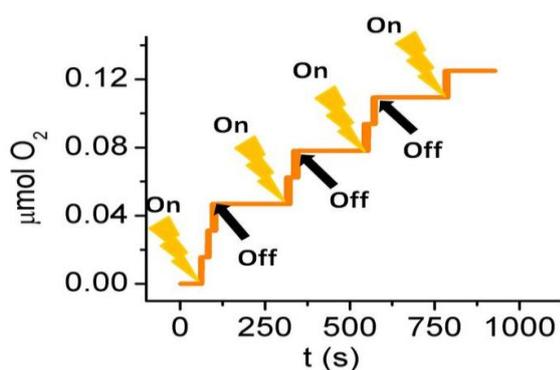


Figura 9 Monitoreo de la evolución fotocatalítica de O<sub>2</sub>, con ciclos on/off de 2'3', 1'2,5', 1'3' y 2'.

Condiciones: C2@TiO<sub>2</sub> = 10 mg,  
[Rubipy<sub>3</sub><sup>2+</sup>] = 1 mM, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub> = 10 mM,  
pH 7,8, T = 25°C

Como puede observarse, el sistema se comporta fotocatalíticamente desprendiendo oxígeno mientras recibe radiación visible. Cuando deja de recibir luz, el sistema permanece estable sin generar oxígeno. La velocidad de producción de O<sub>2</sub> luego de cada iluminación fue de 20 nmol/min, lo cual está dentro del rango informado para otros modelos funcionales del fotosistema II (Cady, Crabtree y Brudvig, 2008). En ausencia de cualquiera de los tres componentes de la mezcla, no se observó producción fotocatalítica de oxígeno.

Se trata de un primer ensayo, por lo que las condiciones de reacción no están optimizadas. Diferentes proporciones de los tres componentes, co-dopaje del Rubipy<sub>3</sub><sup>2+</sup> en el TiO<sub>2</sub>, reemplazo del complejo de Co(III) por otro oxidante de sacrificio, entre otras, son variantes a probar para optimizar la respuesta del catalizador.

### Conclusiones

A partir de los ligandos H<sub>3</sub>L<sup>1</sup> y H<sub>3</sub>L<sup>2</sup> se sintetizaron los complejos dinucleares [Mn<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(μ-MeO)(μ-AcO)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Br (C1) y [Mn<sub>2</sub>L<sup>2</sup>(μ-MeO)(μ-AcO)(MeOH)<sub>2</sub>]Br·4H<sub>2</sub>O (C2), cuyas estructuras se confirmaron por caracterización espectroscópica (IR, RMN y UV-visible).

Los complejos sintetizados se adsorbieron sobre TiO<sub>2</sub>, observándose en ambos casos que los sitios ácidos o básicos del material inducen modificaciones en la estructura o estado de oxidación del metal. Se realizaron isothermas de adsorción que permitieron caracterizar el proceso como una adsorción en monocapa y se ajustaron con la ecuación de Freundlich.

La evaluación de la actividad de C2@TiO<sub>2</sub> para descomponer agua permitió observar desprendimiento de oxígeno dependiente de la iluminación del sistema, empleando Ru(bipy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> como fotosensibilizador y [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub> como oxidante de sacrificio, a pH 7,8.

### Bibliografía

- Albela, B.; Chottard, G. y Girerd, J.-J. (2001) Biomimetic approach to the oxygen evolving center: resonance Raman investigation of a manganese  $\mu$ -oxo dimer in three oxidation states. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* 2001, 6, 430-434.
- Biava, H.; Palopoli, C.; Shova, S.; De Gaudio, M.; Daier, V.; González-Sierra, M.; Tuchagues, J.-P. y Signorella, S. (2006) New dimanganese (III) complexes of pentadentate ( $N_2O_3$ ) Schiff base ligands with the  $[Mn_2(\mu-OAc)(\mu-OR)_2]^{3+}$  core: Synthesis, characterization and mechanistic studies of  $H_2O_2$  disproportionation. *Journal of inorganic biochemistry* 2006, 100, 1660-1671.
- Cady, C. W.; Crabtree, R. H. y Brudvig, G. W. (2008) Functional models for the oxygen-evolving complex of photosystem II. *Coordination chemistry reviews* 2008, 252, 444-455.
- Fukuzumi, S. y Hong, D. (2014) Homogeneous versus heterogeneous catalysts in water oxidation. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2014, 2014, 645-659.
- Gao, Y.; Crabtree, R. H. y Brudvig, G. W. (2012) Water oxidation catalyzed by the tetranuclear Mn complex  $[Mn^{IV}_4O_5(terpy)_4(H_2O)_2](ClO_4)_6$ . *Inorganic chemistry* 2012, 51, 4043-4050.
- Giles, C.; MacEwan, T.; Nakhwa, S. y Smith, D. (1960) 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1960, 3973-3993.
- Hureau, C.; Blondin, G.; Charlot, M.-F.; Philouze, C.; Nierlich, M.; Césario, M. y Anxolabéhère-Mallart, E. (2005) Synthesis, structure, and characterization of new mononuclear Mn (II) complexes. Electrochemical conversion into new oxo-bridged  $Mn_2$  (III, IV) complexes. Role of chloride ions. *Inorganic chemistry* 2005, 44, 3669-3683.
- Joya, K. S.; Joya, Y. F.; Ocakoglu, K. y van de Krol, R. (2013) Water-splitting catalysis and solar fuel devices: Artificial leaves on the move. *Angewandte Chemie International Edition* 2013, 52, 10426-10437.
- Kärkäs, M. D.; Johnston, E. V.; Verho, O. y Åkermark, B. r. (2013) Artificial photosynthesis: from nanosecond electron transfer to catalytic water oxidation. *Accounts of chemical research* 2013, 47, 100-111.
- LeVan, M. D. y Vermeulen, T. (1981) Binary Langmuir and Freundlich isotherms for ideal adsorbed solutions. *The Journal of Physical Chemistry* 1981, 85, 3247-3250.
- Najafpour, M. M.; Renger, G.; Hołyńska, M.; Moghaddam, A. N.; Aro, E.-M.; Carpentier, R.; Nishihara, H.; Eaton-Rye, J. J. y Shen, J.-R.; Allakhverdiev, S. I. (2016) Manganese compounds as water-oxidizing catalysts: from the natural water-oxidizing complex to nanosized manganese oxide structures. *Chemical reviews* 2016, 116, 2886-2936.

-Nakamoto, K.: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 5th ed.; Wiley-Interscience: New York, 1997; Vol. Part B; pp 60.

-O'Connor, C. J. (1982) *Prog. Inorg. Chem.* 1982, 29, 203-283.

-Wiechen, M.; Berends, H.-M. y Kurz, P. (2012) Water oxidation catalysed by manganese compounds: from complexes to 'biomimetic rocks'. *Dalton Transactions* 2012, 41, 21-31.

-Yamazaki, H.; Igarashi, S.; Nagata, T. y Yagi, M. (2012) Substituent Effects on Core Structures and Heterogeneous Catalytic Activities of MnIII ( $\mu$ -O) 2MnIV Dimers with 2, 2': 6', 2''-Terpyridine Derivative Ligands for Water Oxidation. *Inorganic chemistry* 2012, 51, 1530-1539.

### Financiamiento

CONICET PIP 112-201501-00337

Fundación Nuevo Banco de Santa Fe