

DESARROLLO DE MIMÉTICOS DE DIHIDROGENASAS MODULABLES POR METALES DE TRANSICIÓN PARA LA PRODUCCION DE HIDROGENO EN AUSENCIA DE AGENTES REDUCTORES MOLECULARES

Villicaña Aguilera Miguel (1), Sierra Rodríguez Miguel Ángel

1 [Licenciatura en Ingeniería Química, DCNE, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: m.villicana1103@gmail.com]

2 [Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, Universidad Complutense de Madrid] | Dirección de correo electrónico: [sierraorg@ucm.es]

Resumen

Dentro del presente trabajo se sintetizó un compuesto dihidrogenado [FeFe] de tipo ditiolato, a partir de una metodología basada en investigaciones y reportes de investigadores en el área de química organometálica, con la intención de mostrar un enfoque alternativo para la producción y generación de hidrogeno en estado gaseoso. Las etapas tales como: síntesis, separación, purificación y caracterización fueron trascendentales para llegar al resultado esperado que fue nuestro compuesto de forma tangible, el cual presenta un rendimiento muy elevado en comparación con la bibliografía reportada. La posterior aplicación a nuestro producto se encuentra en las celdas de combustible de hidrogeno.

Abstract

This work is related with organometallic chemistry in specific with synthesis to particles named dehydrogenases of tree types: ([Fe], [NiFe] y [FeFe]) usually applied to produces gas hydrogen in absence to the molecular reducing agents and subsequent proton energy release H-H bond cleavage in a fuel cell.

The novelty of this work is about to produce dehydrogenases to using for alternative to generated hydrogen, cause the actual method is very expensive, dirty, not efficient and polluting. Dehydrogenases are so easy and cheapest to produce in laboratory, and the next step is scaling to industry process.

The starting molecule is the purine, so it is affected for many reactions: in the first stage we bring on an alkylation for preparing the molecule for the next stage: coupling reaction: here we using palladium for catalyzing and generate the aromatic amine in specific. Finally introduce the shred metallic diiron-tricarbonyl into the amine. The characterization in this new compound it's very important, cause we need have the certainty about his identify, the principal analysis used was RMX.

We need have careful with all reactions, because the reagents are so toxic and health dangerous, also the temperature, equipment pressure, use to catalytic have important role to hold the maximum yield reported in the literature and my experiments approximately 43%.

Palabras Clave

Organometálica; Purina ; Reacción de acoplamiento; Celda de Combustible; Fuente de energía

INTRODUCCIÓN

Comenzaremos primero definiendo el concepto de deshidrogenasas, en el ámbito de la bioquímica, se trata de enzimas capaces de catalizar la oxidación o reducción de un sustrato por sustracción o adición de dos átomos de hidrógeno, empleando un par de coenzimas que actúan como aceptores o como donadores de electrones y protones, representando la principal fuente de energía por parte de la célula; ciclo de Krebs. [3].

El cambio climático y los factores relacionados con el derretimiento de los casquetes polares, efecto invernadero y constante aumento de la temperatura global, tienen su origen en el uso irracional de los combustibles fósiles, esto ha llevado a numerosas investigaciones y planteamientos de nuevas energías amigables con el ambiente y los seres humanos, no solo en México, sino en todo el mundo el mundo, esencialmente debemos hacer mención de la Unión Europea, donde éstas investigaciones se encuentran ampliamente abordadas.

Hasta el momento una de las propuestas que mayor investigación y fundamento científico presenta es la denominada Química del hidrogeno, la cual se sustenta en las propiedades químicas de tres tipos de hidrogenasas, ([Fe]-hidrogenasas, [NiFe]-hidrogenasas y [FeFe]-hidrogenasas)[4] para la generación de hidrogeno gaseoso, mismo que al someterse a reacciones de reducción generan una gran cantidad de energía, la cual puede aprovecharse en múltiples aplicaciones, entre las que destacan celdas de combustión.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales usados en el presente trabajo van desde matraces de tipo Erlenmeyer, vasos de precipitado, tubos de ensaye, rota vapor, columnas cromatografías hasta equipos tan sofisticados como el de RMN, usado en la etapa de caracterización del compuesto obtenido.

En la metodología llevada a cabo para lograr la síntesis de molécula de tipo hidrogenasa [Fe-Fe] se propuso comenzar a partir de una purina distintamente sustituida, misma que fue sometida a una reacción de alquilación, siguiendo las

condiciones reportadas según la literatura científica [2], usando el ioduro de etilo como correspondiente derivado, para posteriormente llegar a las respectivas moléculas precursoras (derivados arilados), mediante reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio. Los pasos anteriores permitieron obtener una serie de aminas aromáticas, a las que finalmente se les incorporó el fragmento metálico que contiene las dos unidades de hierro tricarbonilo.

Una vez concluidas las respectivas reacciones (ver imagen 3), se procedió a la segunda etapa del trabajo, que consistió en la separación del producto obtenido y presente en la mezcla tanto de los subproductos formados, como de los reactivos que no se consumieron durante la reacción. Para ello se realizaron extracciones líquido-líquido, usando Acetato de etilo como agente extractante [2].

En la tercera etapa referente a la purificación (ver imagen 3) del producto obtenido, se diseñó y montó una columna de cromatografía empacada con sílice, arena y acetato de etilo nuevamente, como medio arrastrante, en dicha fase también se recurrió al uso de “placas de cromatografía” para tener certeza de la separación de cada una de las respectivas fases.

Finalmente se llevó el producto al equipo de RMN para ser caracterizado.

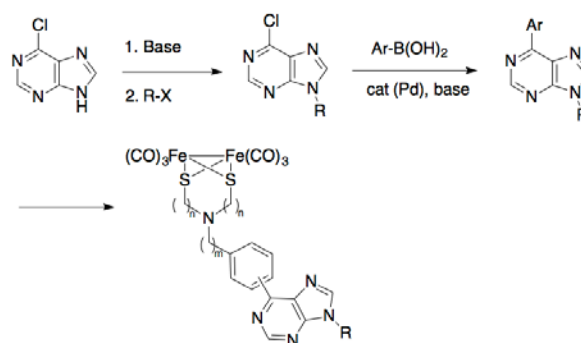


IMAGEN 1: Reacciones de síntesis llevadas a cabo para producir el compuesto de tipo dihidrogenasa [Fe-Fe]. [5].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En base a los resultados arrojados de nuestro compuesto sintetizado, se debe mencionar que cada una de las reacciones se llevo a cabo en las condiciones descritas por la bibliografía, así como las recomendaciones de mi asesor, por lo cual no se encontraron impedimentos para que en la sección de reacciones, se tuviera que repetir de nuevo alguna de ellas.

Tanto en las etapas posteriores: separación, purificación y caracterización del compuesto de tipo ditiolato, se recomienda hacer cada una de ellas con el mayor cuidado y precaución posibles, ya que son la parte medular del trabajo, dependiendo de éstas el destino del mismo.

Como recomendaciones en la etapa de separación, aunque la bibliografía no lo mencione, el uso de agua-hielo permite una mejor separación entre la fase orgánica y la acuosa, mejorando el rendimiento real obtenido incluso entre un 2-3%.

El rendimiento real obtenido de nuestra reacción se encontró en un 43%, lo cual es muy bueno si se considera que los reportes de investigaciones revelan que el máximo rendimiento se encuentra entre 46-48%.

Finalmente el espectro de RMN realizado a nuestro producto, confirmó la presencia de los distintos grupos que se esperaba tuviera, por lo cual se llevó a buen término la investigación.

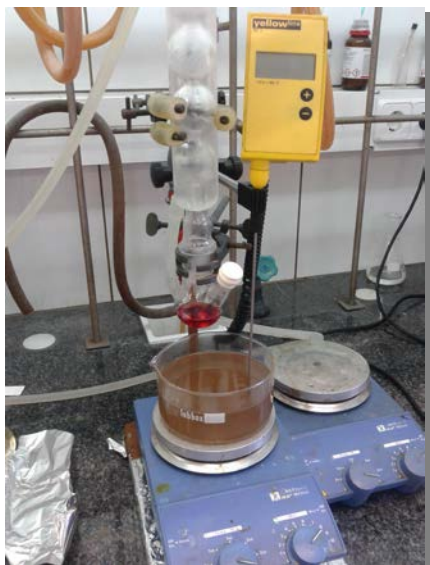


IMAGEN 2: Reacción de síntesis llevadas a cabo para producir el compuesto de tipo dihidrogenasa [Fe-Fe].



IMAGEN 3: Columna de cromatografía usada para purificar producto.

CONCLUSIONES

De la presente investigación se logró la síntesis de complejos organometálicos “ditiolatos” del tipo fenilpirimidina, con un rendimiento real de 48%, lo cual se equipara a los resultados reportados por parte del cuerpo académico de la Universidad Complutense de Madrid, así como al trabajo publicado por parte de Yulong Li y Thomas B. Rauchfuss[1]. Dichos compuestos representan una nueva alternativa en el ámbito de las energías limpias y sustentables con aplicación directa en las celdas de combustible de hidrogeno, mismas que a su vez tienen un gran potencial en los nuevos vehículos híbridos o también llamados “flex-fluel”, quienes son amigables con el ambiente, por las bajas emisiones, por todo ello la investigación realizada presenta una nueva perspectiva de la llamada “Química del hidrogeno”.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer en especial a mis padres, hermanos y amigos que me brindaron su apoyo moral, durante mi estancia fuera del país. A su vez también a mi casa de estudios: la Universidad de Guanajuato por el apoyo económico otorgado para poder cubrir mis gastos generados en la universidad Complutense de Madrid y finalmente al Dr. Miguel A. Sierra por la confianza depositada en mi persona, así como el respaldo técnico y científico durante mi estancia en su cuerpo académico.

REFERENCIAS

- [1] Yulong Li and Thomas B. Rauchfuss. Chemical reviews Synthesis of Diiron(I) Dithiolato Carbonyl Complexes. ACS publications, 5-6 [1].
- [2] Aguirre de Carcer I, DiPasquale A, Rheingold A. L, Heinekey, D. M. Active-Site Models for Iron Hydrogenases: Reduction Chemistry of Dinuclear Iron Complexes. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 8000–8002 [2].
- [3] Delgado E, Hernandez E, Mansilla N, Zamora F, Martinez-Cruz, L. A. Iron Carbonyls with Bulky Thiolate Ligands: Crystal Structures of $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2\text{ iPr}_3\text{-}2,4,6)_2]$ and $(\text{C}_6\text{H}_2\text{ iPr}_3\text{-}2,4,6)_2\text{S}_2$. *Inorg.Chim. Acta* 1999, 284, 14–19 [3].
- [4] Song, L.-C., et al. Investigations on the Active Site Models of [FeFe]-Hydrogenases: Synthesis, Structure and Properties of N-Functionalized Azadithiolatodiiron Complexes Containing Mono- and Diphosphine Ligands. *Organometallics* 2008, 27, 1409–1416 [4].
- [5] Zhan C, Wang X, Wei, Z, Evans D, Ru X, Zeng X, Liu X. Synthesis and Characterisation of Polymeric Materials Consisting of $\{\text{Fe}_2(\text{CO})_5\}$ - Unit and Their Relevance to the Diiron Sub-Unit of [FeFe]-Hydrogenase. *Dalton Trans.* 2010, 39, 11255–11262 [5].