



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

## Estrutura eletrônica de catalisadores de Ru(II) para a oxidação da água

Prof. Dr. André Luiz Barboza Formiga

Flávio Leite Ribeiro de Almeida

### Resumo Iniciação Científica

A estrutura eletrônica dos complexos de rutênio que promovem a oxidação da água está fortemente vinculada à eficiência catalítica. Foi estudado o ligante contendo imidazol e pirimidina (impm) com imidazol em isomeria cis a água através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com vistas a estabelecer o mecanismo de reação mais provável e também a entender os fatores que mais interferem nas suas performances eletrocatalíticas. Além disso, foram realizados cálculos *broken symmetry*, que está focado a estrutura eletrônica da molécula, causando uma mudança de orientação no momento angular de spin e cálculos de frequências vibracionais, os quais permitem a confirmação da geometria da estrutura otimizada.

Para realizar o estudo teórico de catálise da água, o projeto foi dividido em estudar as diferentes estruturas eletrônicas do rutênio em diferentes cargas através do DFT, em máquinas de alto desempenho para o isômero cis[Ru(impm)(OH<sub>2</sub>)] com o auxílio do software ORCA <sup>[1]</sup> (versão 4.2.0) utilizando

funções PBE0 e def2-svp, em conjunto com o método CPCM permitindo utilizar a água como solvente implícito.

Os cálculos permitiram encontrar os valores de energia corrigida de Gibbs, a qual corresponde ao ponto de energia mínima devido a não apresentarem valores imaginários de frequências vibracionais. A partir dos valores de energia, mapeou-se os valores de pKa e potencial de redução correspondente. Assim, a Figura 1 apresenta os resultados das geometrias calculadas com os respectivos valores de pKa e potencial para diferentes estados de oxidação. É possível verificar os padrões de aumento de potencial e pKa com a diminuição da carga do complexo (cima para baixo) e com o aumento da multiplicidade (esquerda para direita).

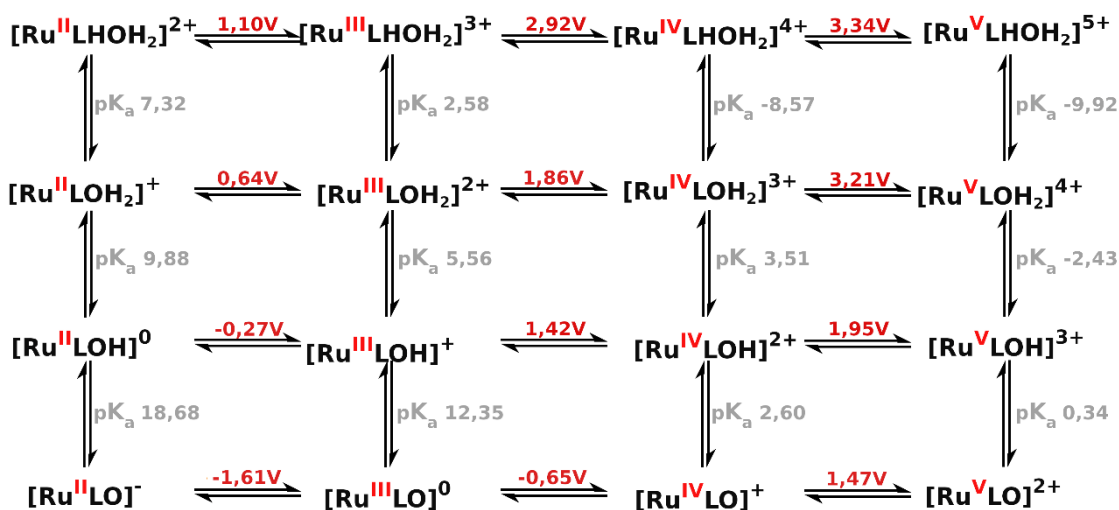


Figura 1 - Diagrama para transferência de prótons e elétrons do isômero *cis*-[Ru(impm)(tpy)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

Com base nos resultados preliminares obtidos por DFT, é possível estabelecer uma comparação utilizando os valores de carga atômica de Mulliken, podemos verificar tendências comportamentais e essas em conjunto com a densidade de spin é possível identificar onde há maior densidade de spin e sendo possível avaliar prováveis oxidações no ligante ou no metal, resultando portanto em uma melhor base de comparação teoria-experimento.

A Figura 2 está representando o diagrama de *Pourbaix*, construído a partir dos valores de potencial teóricos obtidos pelo DFT, permitindo uma visualização

qualitativa se há uma oxidação no metal ou no ligante, além de fornecer informações sobre quais espécies são cataliticamente ativas.

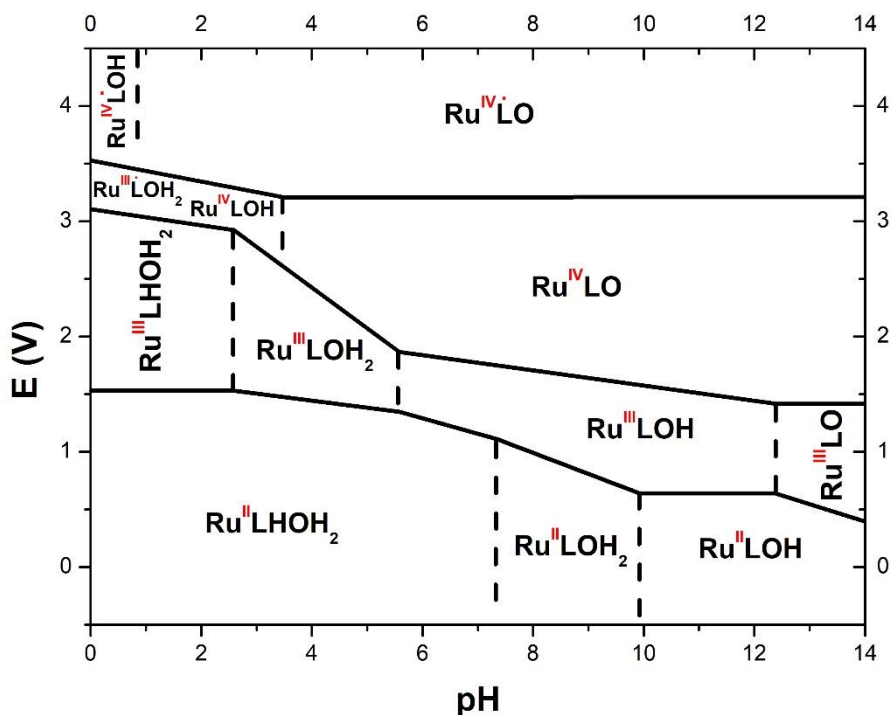


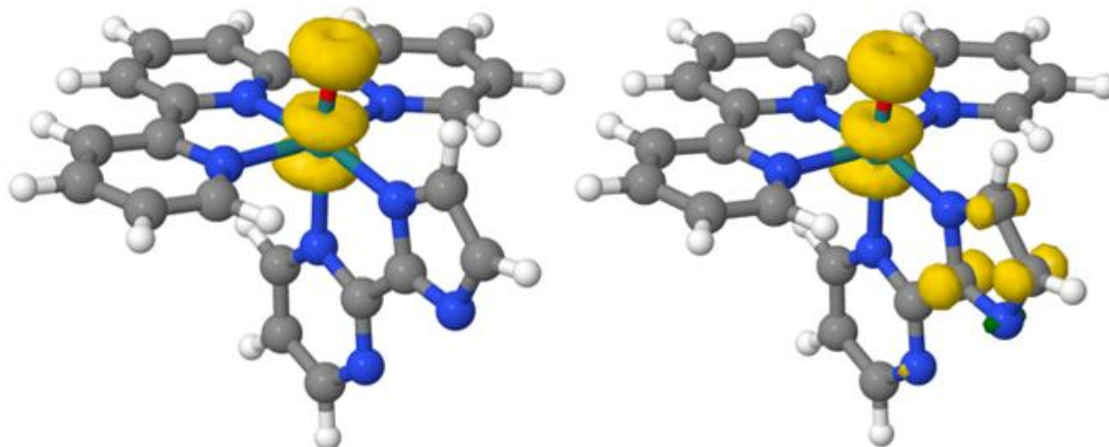
Figura 2 - Diagrama Pourbaix para o isômero  $\text{cis}[\text{Ru}(\text{Himp})(\text{tpy})\text{OH}_2]^{2+}$

A partir da Figura 2, pode-se avaliar as espécies de interesse em diferentes potenciais e valores de pH, permitindo assim comparar com o potencial de oxidação da água, auxiliando na escolha de espécies cataliticamente ativas para estudar sua distribuição de densidades de spin e as consequências na catalise da água.

As diferentes densidades de spin no metal e no ligante resultam em variações na força/comprimento da ligação Ru-O de acordo com a protonação e nível energético nos orbitais de rutênio. Com o objetivo de diminuir o potencial de oxidação do complexo é necessário ligante com propriedades fortes de doadores sigma para evitar a decomposição do catalisador. [2]

As espécies  $\text{cis}[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{imp}^*)(\text{tpy})\text{O}]^+$  e  $\text{cis}[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{imp})(\text{tpy})\text{O}]$  representadas na Figura 3 são esperadas para apresentarem atividade catalítica devido a ambas possuírem um potencial de oxidação superior ao da água ( $E = 1,23 \text{ V}$  [3]). Ainda na Figura 3 está representado a densidade de spin no metal e

no ligante, portanto, ao ocorrer a ligação com a água, a distância entre Ru-O irá diminuir de acordo com o aumento de densidade de spin.



*Figura 3 – Densidade de spin para as espécies cataliticamente ativas. A esquerda  $cis-[Ru^{VI}L'O]^+$  e a direita  $cis-[Ru^{VI}LO]^+$  calculadas para o complexo  $cis-[Ru^{VI}L(tpy)O]$ , com  $L = impm$ . Em amarelo está representado a densidade de spin positiva e em verde a densidade de spin negativa*

## Bibliografia

1. F. Neese. *Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 73–78.
2. Pierloot, K. et al. Systematic ab Initio Study of the Ligand Field Spectra of Hexacyanometalate Complexes.
3. *Physical Chemistry* (2<sup>a</sup>. ed.), R. A. Alberty & R. J. Silbey.