



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

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

**Palavras-chaves:** catalise de rutênio; oxidação da água; fotocatalise; imidazol.

Flávio Leite Ribeiro de Almeida

Prof. Dr. André Luiz Barboza Formiga

### **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 da 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 na 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 de otimização permitiram encontrar os valores de energia corrigida de Gibbs, os quais são correspondentes aos valores totais de energia obtidos pelo método SCF (*Self-Consistent Field*) sendo estes correspondentes ao ponto de energia mínima devido a não apresentarem valores imaginários de frequências vibracionais. Analisando os valores de densidade eletrônica de Mulliken em cada complexo, podemos atribuir a densidade de spin para cada átomo verificando de fato onde está localizado a maior parte da densidade eletrônica durante cada fase de oxidação e protonação do complexo, inferindo assim de maneira qualitativa quais átomos estão interagindo de maneira mais forte, podendo assim alterar propriedades físicas (comprimento de ligação) ou até mesmo propriedades químicas (densidade eletrônica positiva ou negativa).

Desta forma, pode-se 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. Esta análise será realizada também para as espécies de energia mais alta (após a otimização), verificando-se o comportamento da densidade de spin em espécies menos prováveis de serem formadas.

A análise de Mulliken para os complexos de mais alta energia foi utilizada para obter as atribuições representadas na Tabela 1, sendo disposta a distribuição de oxidação no metal ou ligante, devendo-se atentar que devido à natureza eletrônica do complexo, o mesmo apresenta-se em mais de uma forma para emparelhar os elétrons, neste caso há duas multiplicidades distintas. Além disso, há a consideração de uma terceira espécie referente a análise *broken symmetry* nestes níveis de carga. O entendimento de tais informações são de suma importância pois o aumento do número de oxidação do metal irá influenciar o seu raio e, portanto, sua distribuição de carga gerando um aumento direto em sua acidez, desta forma pode-se mapear os valores de  $pK_a$  e potencial para cada complexo de rutênio.

Tabela 1 - Análise de oxidação metal/ligante para complexos cis de Rutênio, para espécies de mais altas energias, sendo ox = primeira oxidação no ligante e ox2 = segunda oxidação no ligante

	Ru(Himp <sub>m</sub> )(OH <sub>2</sub> )	Ru(impm)(OH <sub>2</sub> )	Ru(Himp <sub>m</sub> )(OH)	Ru(impm)(OH)	Ru(Himp <sub>m</sub> )(O)	Ru(impm)(O)
<b>+4</b> (Singleto)	Ru <sup>IV</sup> L	Ru <sup>III</sup> Lox	Ru <sup>IV</sup> L	Ru <sup>IV</sup> L	Ru <sup>IV</sup> L	Ru <sup>IV</sup> L
<b>+5</b> (Dupleto)	Ru <sup>IV</sup> Lox	Ru <sup>III</sup> Lox2	Ru <sup>IV</sup> Lox	Ru <sup>V</sup> L	Ru <sup>V</sup> L	Ru <sup>IV</sup> Lox
<b>+4</b> (Broken Symmetry)	Ru <sup>III</sup> Lox	Ru <sup>III</sup> Lox	Ru <sup>IV</sup> L	Ru <sup>III</sup> Lox	Ru <sup>III</sup> Lox	Ru <sup>IV</sup> L
<b>+5</b> (Broken Symmetry)	Ru <sup>III</sup> Lox2	Ru <sup>III</sup> Lox2	Ru <sup>IV</sup> Lox	Ru <sup>IV</sup> Lox	Ru <sup>IV</sup> Lox	Ru <sup>IV</sup> Lox

Comparando as espécies de menor energia (mais prováveis), verifica-se que há uma tendência de oxidar o ligante ao passar o nível de oxidação do metal de Ru(IV) para Ru(V). Este comportamento se mantém para as análises nas espécies *broken symmetry*, contudo ao analisar a passagem entre as multiplicidades 1 e 2 respectivamente, há uma divergência para as espécies Ru(impm)(OH) e Ru(Himp<sub>m</sub>)(O) nas quais ocorre a oxidação apenas no metal. Tais informações são essenciais para entender quais complexos são realmente formados (apresentam ponto de energia mínima) e assim por qual via irá ocorrer o mecanismo catalítico, uma vez que sabemos qual grupo do complexo está com densidade e qual está oxidando.

Em conjunto com os cálculos DFT, foram revisados os cálculos de frequência, os quais foram obtidos utilizando os mesmos métodos e rotinas mencionados anteriormente. Foi verificado a existência de frequências imaginárias (menores do que -100 cm<sup>-1</sup>) em espécies após a desprotonação do primeiro e/ou segundo hidrogênio da água. Utilizando

o software ORCA [9] (versão 4.2.0) em conjunto com o ChemCraft [4] (versão 1.8) foi possível visualizar as frequências vibracionais, através da criação de trajetórias para cada modo vibracional calculadas pelo hessiano. [5]

A Figura 1, representa a trajetória em diferentes pontos de energia nos quais é possível verificar como o modo vibracional de rotação está correlacionado com o estiramento nas ligações do imidazol. Em casos mais extremos, há oscilações de frequências muito longas o que pode resultar no rompimento de ligações, assim é possível correlacionar tais estiramentos no ligante e como isso irá afetar a ligação Ru-O e a distribuição de densidade de spin no complexo.

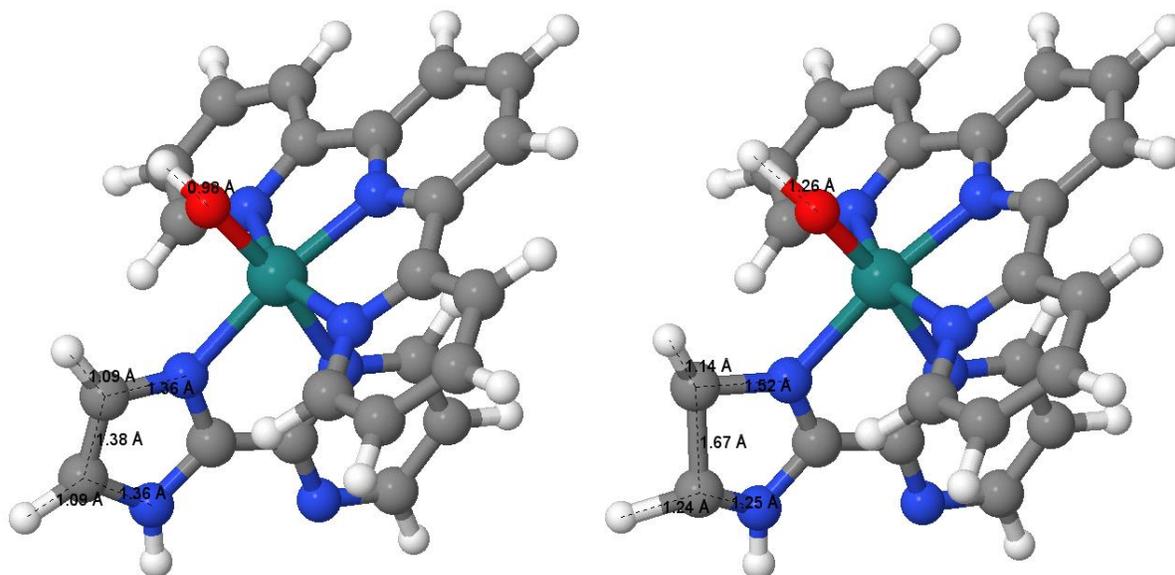


Figura 1 – Visualização comparativa nos tamanhos de ligação para trajetória na frequência vibracional do isômero cis-[Ru(Himp)(tpy)OH]<sup>3+</sup>

Os diferentes pontos de trajetórias visualizadas representam diferentes níveis energéticos, dos quais serão utilizados como diferentes pontos de partida para uma nova otimização até encontrar o ponto de mínimo, no qual não resulte em estruturas com modo vibracional imaginário. A Tabela 2, apresenta o comprimento de ligação do complexo otimizado para as ligações Ru-O e C-C do ligante imidazol, tais estiramentos permitem posteriormente analisar o ponto mínimo de energia e em quais complexos são mais afetados durante o modo vibracional 6, no qual em todos os casos que apresentaram frequência imaginária em algum modo.

Tabela 2 - Análise do delta de estiramento para ligações Ru-O e C-C em complexos cis de Rutênio, na trajetória do modo vibracional, no ligante em diferentes espécies

	Espécie	Modo vibracional	Varição Comprimento de Ligação Ru-O (Å)	Varição Comprimento de Ligação C-C (imidazol) (Å)
+2	Ru(Himp <sub>m</sub> )(OH)	6, 7, 8	Sem alteração	Quebra de ligação
+2	Ru(Himp <sub>m</sub> )(O)	6	0,38	0,32
+4	Ru(Himp <sub>m</sub> )(OH)	6	0,09	0,29
+5	Ru(im <sub>p</sub> m)(O)	6	0,11	0,01

Observando a Tabela 2, verifica-se que variação de tamanho na ligação ocorre devido ao modo vibracional 6 ser referente a uma rotação na molécula de água, como decorrência não se verifica uma diminuição no tamanho da ligação C-C no imidazol. Desta forma, é possível inferir que ao aumentar a carga do rutênio há menor variação do ponto de menor tamanho ao de maior tamanho nas ligações Ru-O e C-C do imidazol nos pontos da trajetória do modo vibracional. Portanto, há um menor comprimento de ligação máximo conforme há aumento de carga do rutênio e desprotonação no complexo.

### 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.
4. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. <<https://www.chemcraftprog.com>>, acesso em 25 de fevereiro de 2021
5. Pierloot, K. et al. *Systematic ab Initio Study of the Ligand Field Spectra of Hexacyanometalate Complexes.*