

Efeitos de Solvente nas Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Complexos de Rutênio Catalizadores de Separação de Água em Solução Aquosa

Kaline Coutinho*

Instituto de Física da USP

*email: kaline@if.usp.br

A maioria dos catalisadores moleculares com Rutênio apresentam ligantes polipiridínicos, que podem tolerar condições de oxidação severas e apresentam alta estabilidade à hidrólise. A troca de um dos ligantes de piridina por uma molécula de água leva à formação da classe de complexos Ru/aqua que podem facilmente perder elétrons e prótons para formar espécies reativas de alto estado de oxidação Ru=O. Então, esses complexos Ru/aqua têm sido amplamente utilizados como catalisadores redox na reação de separação de água, produzindo combustíveis limpos como produtos, como H₂ e O₂ [1,2]. O entendimento das propriedades eletrônicas destes complexos em diferentes estados de oxidação e em diferentes condições de protonação em solução aquosa é uma tarefa fundamental para uma melhor descrição da reação artificial de separação de água. Estudamos os cinco complexos derivados de [Ru^{II}(H₂O)(piridina)(bipiridina)₂]²⁺ em fase gasosa e em solução aquosa. Aplicamos o método multi-escala QM/MM numa abordagem sequencial para calcular várias propriedades eletrônicas, como a polarização do soluto devido ao solvente, a energia dos orbitais de valência que afeta o processo de oxidação, a energia de excitação dos elétrons de valência que descrevem o processo de colheita de luz e as energias de excitação dos elétrons do caroço que identificam o ambiente químico de cada átomo do catalisador [3]. Nossos resultados são comparados com dados experimentais de pKa, potencial redox, espectro de absorção UV-visível [4] e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) [3] e apresentaram uma boa concordância.

Apoio: Este projeto foi parcialmente financiado pelas agências de fomento brasileiras: CAPES/STINT, FAPESP, CAPES e CNPq.

Referências

[1] Moyer; Meyer; *Inorg. Chem.*, 20, 436 (1981).

[2] Concepcion; Jurss; Templeton; Meyer; *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 16462 (2008).

[3] Silva; Unger; Matias; Franco; Dama; Costa; Toledo; Rocha; Brito; Saak; Coutinho; Araki; Björnholm; Brena; Araujo; *J. Phys. Chem. Lett.* 10, 7636 (2019).

[4] Franco; Toledo; Matias; Araujo; Araki; Coutinho; *Phys. Chem. Chem. Phys.* In press (2023) <https://doi.org/10.1039/D3CP02154H>