

Estudo teórico dos processos redox do composto $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{dpqQX}]^{2+}$ por métodos computacionais e suas implicações no mecanismo PCET

Ana Carolina Helena Gonçalves (IC)^{1*}, Jusiane Maria da Costa (IC)¹, Fabio da Silva Miranda (PQ)¹
 acalena@gmail.com

1-Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil, 24020-150.

Palavras Chave: PCET, DFT, fotoquímica, eletroquímica, rutênio, estados excitados

Introdução

As reações de transferência de elétron e próton acopladas desempenham um papel essencial em processos de conversão de energia, incluindo a fotossíntese, reações enzimáticas e respiração. Estas reações são também a base para o entendimento de processos eletroquímicos associados às pilhas de combustível, células solares e dispositivos de conversão de energia. As reações PCET referem-se a uma transferência de elétron e um próton em um único passo, sem uma estabilidade intermediária, ou seja, reações concertadas, por meio de doadores/aceitadores de prótons e elétrons, sendo assim um processo intramolecular (ver Figura 1).

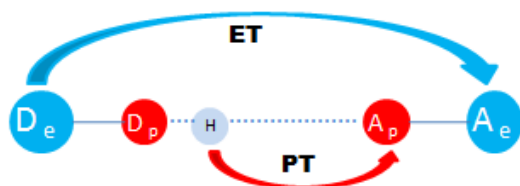


Figura 1. Esquema de uma reação PCET intramolecular.

É possível calcular as superfícies de energia livre das reações envolvidas no mecanismo PCET resultando em um entendimento mais profundo sobre suas propriedades. As superfícies de energia livre são descritas em termos das diferenças de energia de quatro estados diabáticos, e são calculadas através da seguinte equação:

$$\sum_{\mu} P_{1\mu} \sum_{\nu} S_{1\mu,2\nu}^2 \exp \left\{ \frac{-(\Delta G^{\circ}_{1\mu,2\nu} + \lambda)^2}{4\lambda K_b T} \right\}$$

Onde \sum_{μ} e \sum_{ν} indicam somatórios dos estados vibracionais para estados diabáticos, λ corresponde à reorganização de energia, $S_{1\mu,2\nu}^2$ à sobreposição vibracional das funções de onda 1μ e 2ν , $\Delta G^{\circ}_{1\mu,2\nu}$ é diferença de energia livre entre os estados vibracionais, 1μ e 2ν , e $P_{1\mu}$ diz respeito ao fator de Boltzmann para estado 1μ .

Resultados e Discussão

O composto $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{dpqQX}]^{2+}$ possui um estado excitado não emissivo (estado negro - *dark state*) na

faixa de milissegundos que é controlado pelo sítio tetraaza do ligante. Sob irradiação de luz visível na presença de doadores de hidrogênio é possível realizar reações do tipo PCET com o complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{dpqQX}]^{2+}$ ou com o ligante livre. Cálculos DFT (método B3LYP e função de base 6-31+G(d,p)) foram realizados para encontrar as posições mais favoráveis para acomodar os hidrogênios abstraídos sendo estas, os nitrogênios mais afastados da porção fenantrolínica. A reatividade do ligante e do complexo é baseada na baixa energia do LUMO do ligante, bem como na localização do estado excitado tripleto na porção tetraaza.² A densidade de spin do estado tripleto do composto está localizado no ligante, o que suporta a proposição do mecanismo de abstração de hidrogênios pelos átomos de nitrogênio. Inicialmente os estados neutro, oxidado e reduzido do composto foram estudados (ver Figura 2) e correlacionaram de maneira satisfatória com os resultados eletroquímicos.

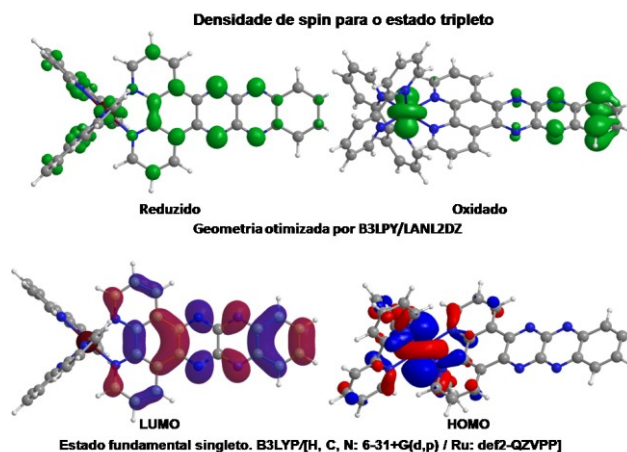


Figura 2. Comparação entre os métodos de cálculo.

Conclusões

A metodologia de cálculo se mostrou adequada para estudos iniciais para os estados neutro, oxidado e reduzido do composto $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{dpqQX}]^{2+}$ na análise do mecanismo PCET.

Agradecimentos

Ao programa de Bolsa Treinamento UFF, FAPERJ

¹Hammes-Schiffer, S. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 273.

²Miranda, F.D.S. et. al. *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 5410.