

Estudo de mecanismo de abstração de hidrogênio fotoinduzida catalisada pelo complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dpqQX}]^{2+}$ via cálculos DFT.

Alan Gomes Pinto Sobrinho (PG), Fabio da Silva Miranda (PQ)* miranda@vm.uff.br

Laboratório de Fotoquímica Molecular, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 24020-141.

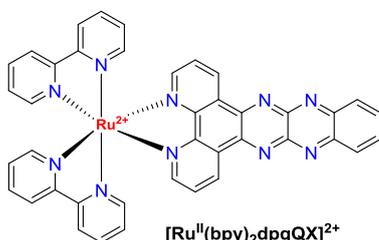
Palavras Chave: PCET, rutênio, polipiridil, DFT, PBE0, estado de transição.

Abstract

Mechanism study of the photoinduced hydrogen abstraction catalyzed by the complex $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dpqQX}]^{2+}$ via DFT calculations. It was proposed a PCET mechanism for the photoinduced hydrogen abstraction catalyzed by the compound $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dpqQX}]^{2+}$ using DFT methods at the RI-PBE/def2-TZVP/COSMO level.

Introdução

As reações de transferência de elétron e próton acoplados desempenham papel fundamental num grande número de processos de conversão de energia, incluindo a fotossíntese, reações enzimáticas e a respiração. Estas reações são também a base de processos eletroquímicos, como células de combustível (*Full cell*). 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. Nesse contexto, o grupo de pesquisa do Laboratório de Fotoquímica Molecular vem desenvolvendo ligantes heterocíclicos nitrogenados com caráter acceptor de elétrons.^{1,2} Um dos ligantes de destaque é chamado de dpqQX e possui uma unidade tetraaza que é um sítio apropriado para abstração de hidrogênio fotoinduzida.³ Para aumentar a capacidade de abstração esse ligante foi complexado com a unidade $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ que forneceu o composto $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{dpqQX}]^{2+}$.



Resultados preliminares mostraram a capacidade foto-oxidante deste composto frente à álcoois, fenóis e grupos CH de cicloalcanos e cicloalcenos, como no caso do ciclohexeno. A fim de entender o processo de abstração de hidrogênio fotoinduzido foram calculados os estados de transição através do método RI-PBE/def2-TZVP/COSMO.

Resultados e Discussão

Um dos modelos empregados é baseado na abstração de 1 átomo de hidrogênio do etanol, proveniente do grupamento CH_3 . Para simular o complexo fotoativado o cálculo foi realizado com estado tripleto, em referência a formação do estado $^3\text{MLCT}$. A geometria do estado de transição (Figura 1) mostra que a coordenação de reação composta pelo nitrogênio do grupo tetraaza e a ligação C–H do grupo CH_3 do etanol possui ângulo muito próximo de 180° , o que fortalece a hipótese do mecanismo PCET.

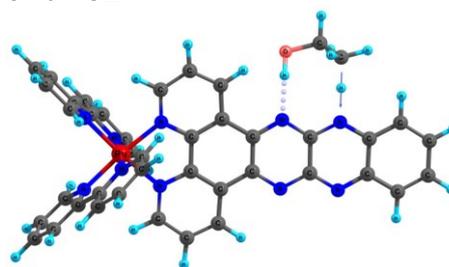


Figura 1. Geometria do estado de transição com indicação da coordenada de reação.

A análise da superfície dos orbitais de fronteira (Figura 2) do estado de transição evidencia que a porção tetraaza do ligante dpqQX está recebendo o elétron (HOMO), enquanto que o LUMO mostra a densidade eletrônica sobre a coordenada da reação, que se situa entre o nitrogênio mais afastado da porção fenantrolínica e o grupo CH_3 do etanol. Esses resultados indicam que o elétron e o próton migram para sítios diferentes o que suporta o mecanismo PCET.

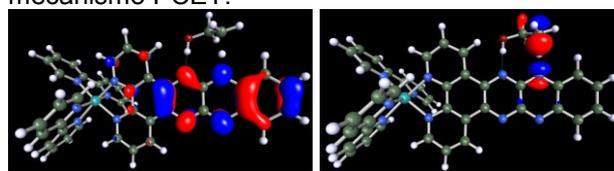


Figura 2. (Direita) HOMO, (Esquerda) LUMO.

Conclusões

O método RI-PBE/def2-TZVP/COSMO forneceu evidências sólidas para caracterizar o a abstração de hidrogênio fotoinduzida promovida pelo complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{dpqQX}]^{2+}$ como PCET.

Agradecimentos

FAPERJ, CNPq, PROAES-UFF, PROPPI-UFF

¹Miranda, F. D. S.; et. al.; *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5410.

²Miranda, F. S. et. al. *Journal of Molecular Structure*, **2014**, *1063*, 320

³Dados em elaboração para publicação.