

Peyrot Analía Mercedes, Fagalde Florencia  
 INQUINOA (CONICET-UNT), Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán,  
 Ayacucho 471, (T4000INI), San Miguel de Tucumán, Argentina.  
 analia.peyrot@fbqf.unt.edu.ar

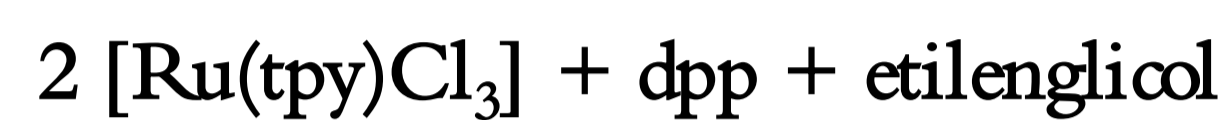
## Introducción

El primer complejo dinuclear capaz de oxidar agua a oxígeno molecular fue el “dímero azul”. Este complejo muestra una baja eficiencia en medio homogéneo en comparación con complejos dinucleares puenteados por ligandos polipiridínicos.

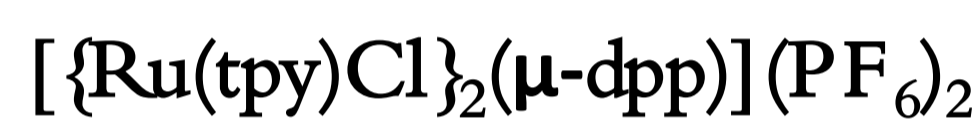
En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron fisicoquímicamente mediante técnicas espectroscópicas y electroquímicas, dos nuevos complejos dinucleares de polipiridina de Ru(II),  $[\{Ru(tpy)Cl\}_2(\mu-dpp)](PF_6)_4$  (1) y  $[\{Ru(tpy)(OH_2)\}_2(\mu-dpp)](PF_6)_4$  (2) (con tpy=2,2':6'2"-terpiridina y dpp=2,3-bis(2-piridil)pirazina). Para (2) se realizaron medidas cinéticas y de evolución de oxígeno en medio  $CF_3COOH$  0,1 M usando  $Ce(IV)$  como oxidante de sacrificio, para determinar las constantes de velocidad del ciclo catalítico y los parámetros de eficiencia catalítica turn over frequency (TOF) y turn over number (TON).

## Resultados y discusiones

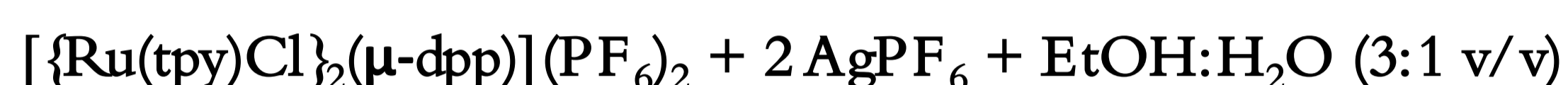
### Síntesis



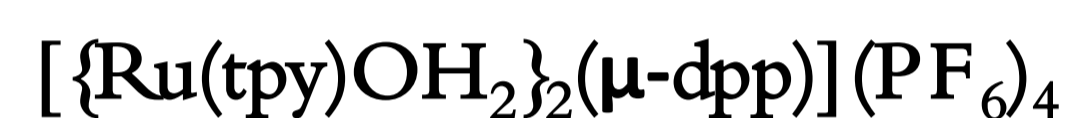
Φ reflujo por 2 hs con agitación  
 Enfriar a temperatura ambiente  
 Agregar EtOH absoluto y filtrar  
 Agregar eter etílico  
 Enfriar  
 Filtrar y lavar con eter etílico:EtOH (2:1 v/v)  
 Secar al vacío sobre  $P_4O_{10}$   
 Disolver en agua y agregar  $NH_4PF_6$   
 Enfriar, filtrar y lavar con agua fría  
 Secar al vacío sobre  $P_4O_{10}$



ESI-MS (MeOH):  $m/z = 1119$  ( $[M+(PF_6)]^+$ ),  $m/z = 487$  ( $[M]^{2+}$ )



Φ reflujo por 4 hs bajo corriente de Ar con agitación  
 Enfriar a temperatura ambiente  
 Centrifugar 10 min.  
 Filtrar por papel  
 Evaporar el EtOH  
 Agregar  $NH_4PF_6$   
 Enfriar, filtrar y lavar con agua fría.  
 Secar al vacío sobre  $P_4O_{10}$ .



### Caracterización Fisicoquímica

#### Espectroscopía UV-visible

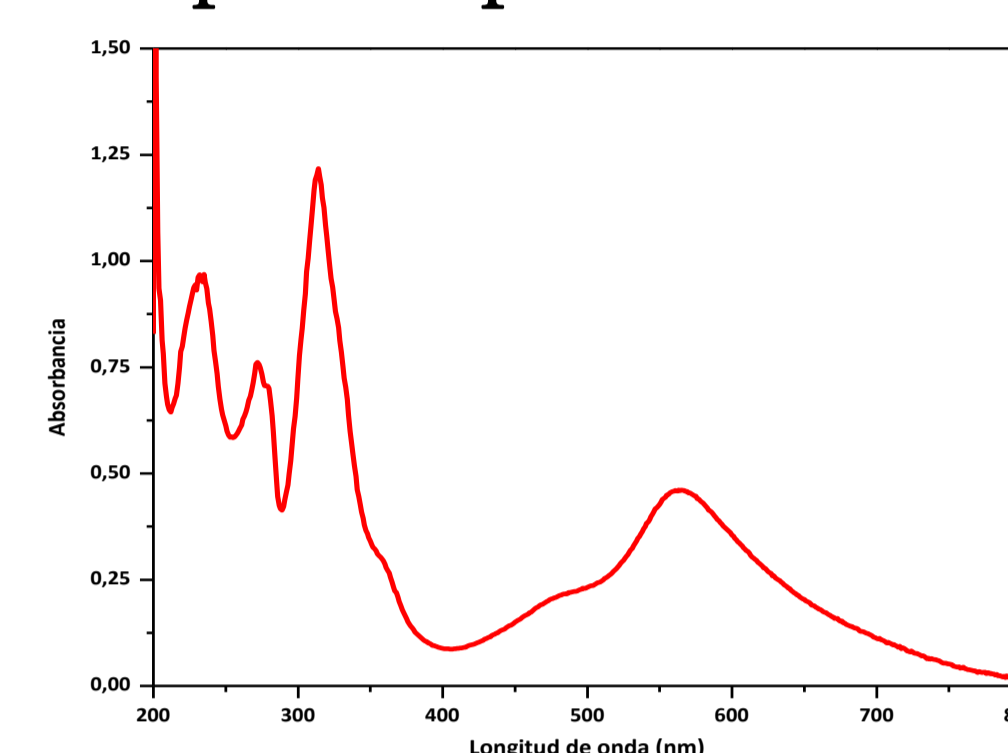


Figura 1 – Espectro UV-visible de (1) en metanol,  $C=2,5 \cdot 10^{-5}$  M.

Tabla 1 – Valores de  $\lambda_{abs}$  de las bandas de absorción y sus correspondientes asignaciones, extraídas de los espectros electrónicos en metanol de los complejos sintetizados.

COMPLEJO	TCML $d\pi_{Ru} \rightarrow \pi^*$		IL $\pi \rightarrow \pi^*$	
	$\lambda(nm) \times 10^3 [M^{-1}cm^{-1}]$	$\epsilon$	$\lambda(nm) \times 10^3 [M^{-1}cm^{-1}]$	$\epsilon$
(1)	566 (0,92)	479 (0,42)	313 (2,40), 328 (1,40), 272 (1,52), 235 (1,94)	
(2)	556 (2,16)	462 (0,86)	312 (5,47), 327 (3,43), 272 (3,72), 231 (4,53)	

\*TCML de  $Ru \rightarrow \pi^*(dpp)$ , \*\*TCML de  $Ru \rightarrow \pi^*(tpy)$ .

#### Titulación ácido-base

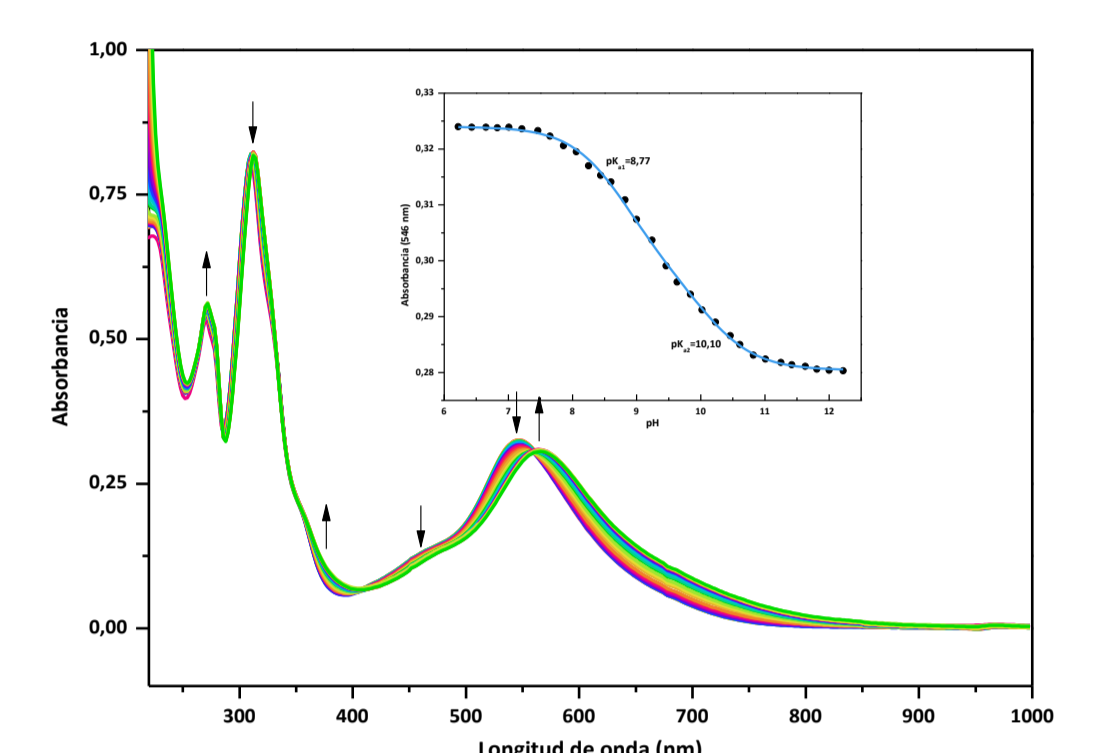


Figura 2 – Espectros UV-visible de (2)  $C=2,5 \cdot 10^{-5}$  M, en buffer fosfato en un rango de pH de 6 a 14. Inset: Absorbancia a  $\lambda=566$  nm en función del pH. Los puntos corresponden a los valores experimentales y la línea celeste al ajuste con un modelo de tres especies.

Tabla 2 – Valores de  $\lambda_{abs}$  de absorción extraídas de los espectros UV-visibles de las diferentes especies en equilibrio encontradas para el complejo (2) mediante titulación espectrofotométrica ácido-base en buffer fosfato.

COMPLEJO	TCML $d\pi_{Ru} \rightarrow \pi^*(dpp)$		IL $\pi \rightarrow \pi^*$	
	$\lambda(nm)$	$\epsilon$	$\lambda(nm)$	$\epsilon$
$[\{Ru(tpy)OH_2\}_2(\mu-dpp)]^{2+}$	548	458	310, 270 sh 277, 227	
$[\{Ru(tpy)(\mu-dpp)(OH)(OH_2)\}^{2+}]^{2+}$	556	465	311, 271 sh 278, 227	
$[\{Ru(tpy)(OH)\}_2(\mu-dpp)]^{2+}$	564	477	313, 271 sh 278, 232	

### Electroquímica

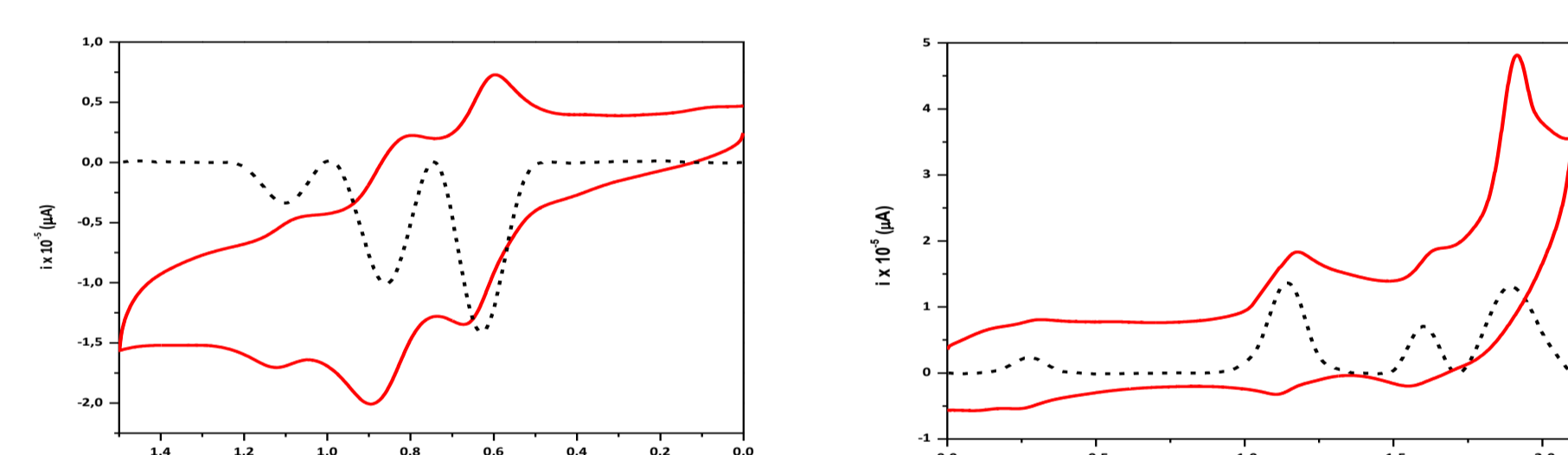


Figura 3 – Voltamperograma cíclico (CV) (línea continua) y de onda cuadrada (SW) (línea de puntos) en TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M en  $CH_2Cl_2$ ,  $v=100$  mV/s para el complejo (1)  $C=1 \cdot 10^{-3}$  M. Izquierda: Oxidación. Derecha: Reducción.

Tabla 3 – Valores de los potenciales de los procesos redox observados con sus correspondientes asignaciones en TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M en  $CH_2Cl_2$ .

COMPLEJO	$E_{1/2}$ (ΔE)	ASIGNACIONES	
		[V]	
(1)	+0,63 (0,06)	$Ru^{III}Ru^{IV}/Ru^{III}Ru^{III}$	
	+0,86 (0,09)	$Ru^{III}Ru^{IV}/Ru^{III}Ru^{III}$	
	+1,10 (0,05)	$Ru^{III}Ru^{IV}/Ru^{III}Ru^{III}$	
	-0,28 (0,03)	$dpp^+/dpp$	
	-1,14 (0,07)	$dpp^+/dpp$	
(2)	-1,59 (0,08)	$tpy^+/tpy$	
	-1,92 (irreversible)	$tpy^+/tpy$	
	+1,02 (0,08)	$Ru^{III}Ru^{IV}/Ru^{III}Ru^{III}$	
	+1,17 (0,05)	$Ru^{III}Ru^{IV}/Ru^{III}Ru^{III}$	
	+1,39 (0,09)	$Ru^{III}Ru^{IV}/Ru^{III}Ru^{III}$	

### Titulación redox y electroquímica

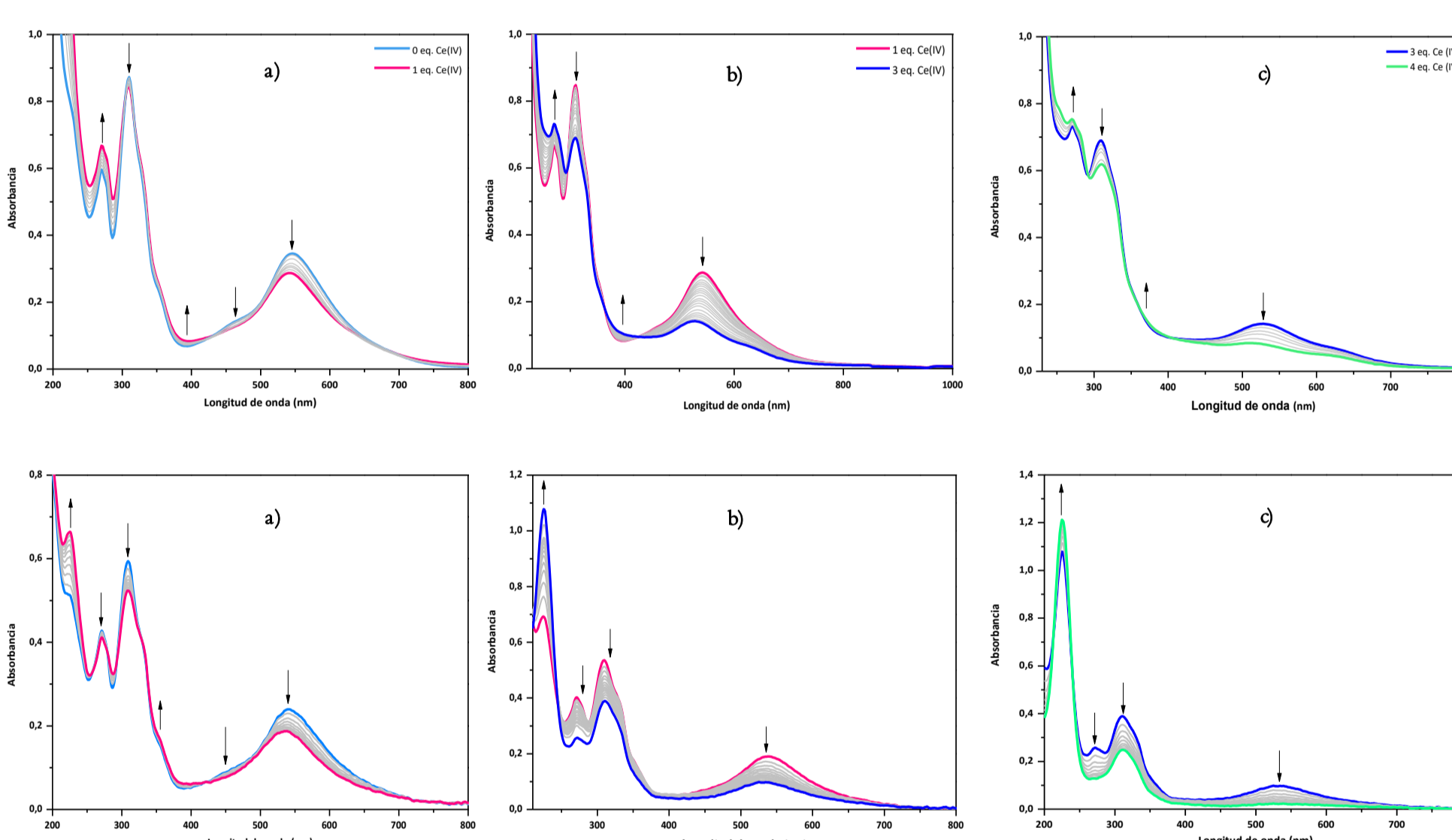


Figura 4 – Arriba: Titulación espectrofotométrica redox de (2) en  $CF_3COOH$  0,1 M  $C=2,5 \cdot 10^{-5}$  M. a) Espectros de absorción desde 0 a 1 eq. de  $Ce(IV)$ . b) Espectros de absorción desde 1 a 3 eq. de  $Ce(IV)$ . c) Espectros de absorción desde 3 a 4 eq. de  $Ce(IV)$ . Abajo: Espectros de absorción a diferentes tiempos de (2) en  $CF_3COOH$  0,1 M  $C=1,0 \cdot 10^{-4}$  M. a)  $E=0,90$  V. b)  $E=1,0$  V. c)  $E=1,3$  V.

### Diagrama de Pourbaix

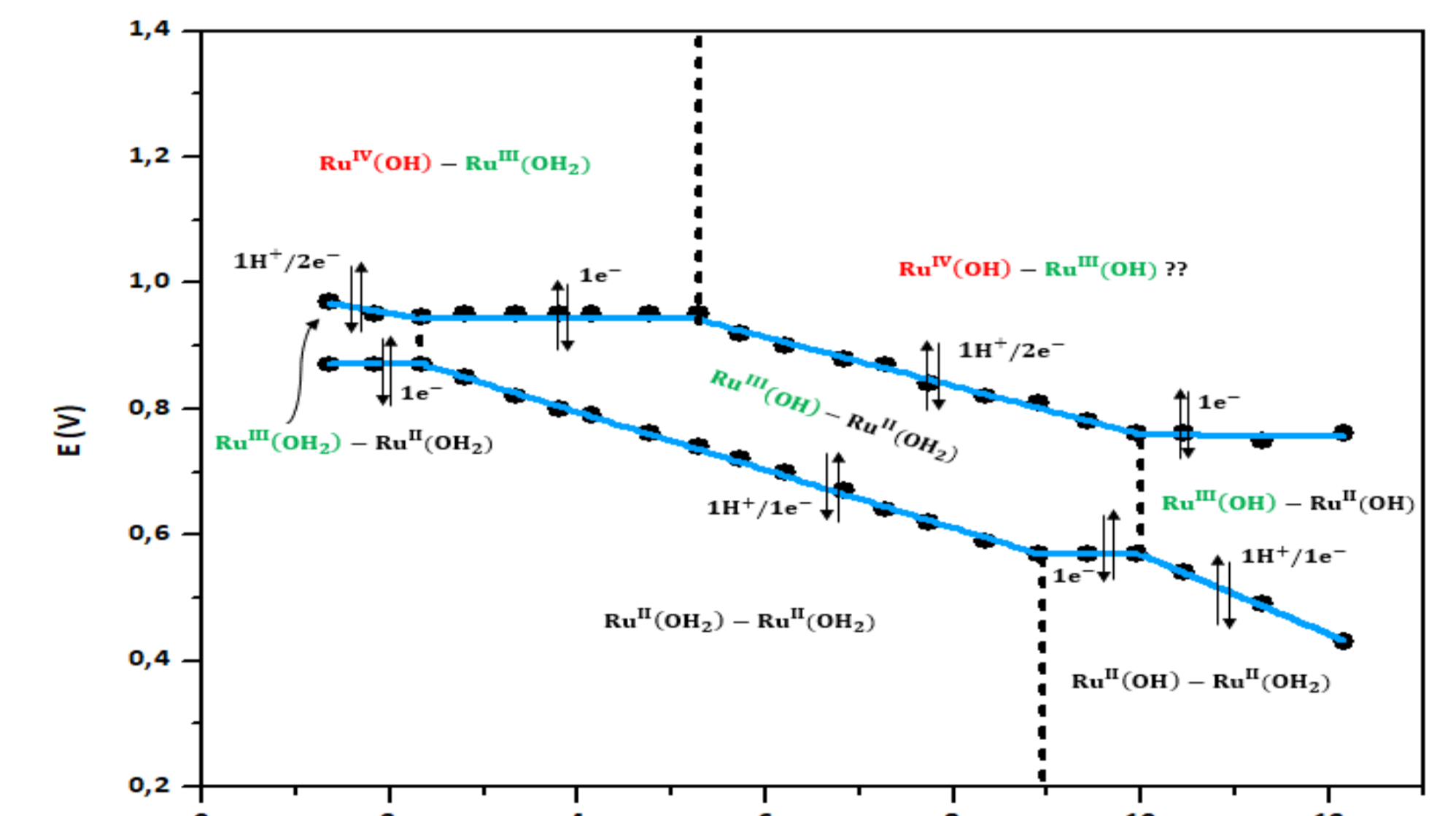


Figura 5 – Diagrama de Pourbaix del complejo (2)  $C=0,5 \cdot 10^{-3}$  M en buffer Britton-Robinson. Los círculos negros corresponden a los valores de potenciales extraídos de los voltamperogramas diferencial de pulso y las líneas celestes al ajuste por regresión lineal. Las líneas punteadas indican los valores de  $pK_a$  de las diferentes especies ácido-base.

### Medidas Cinéticas

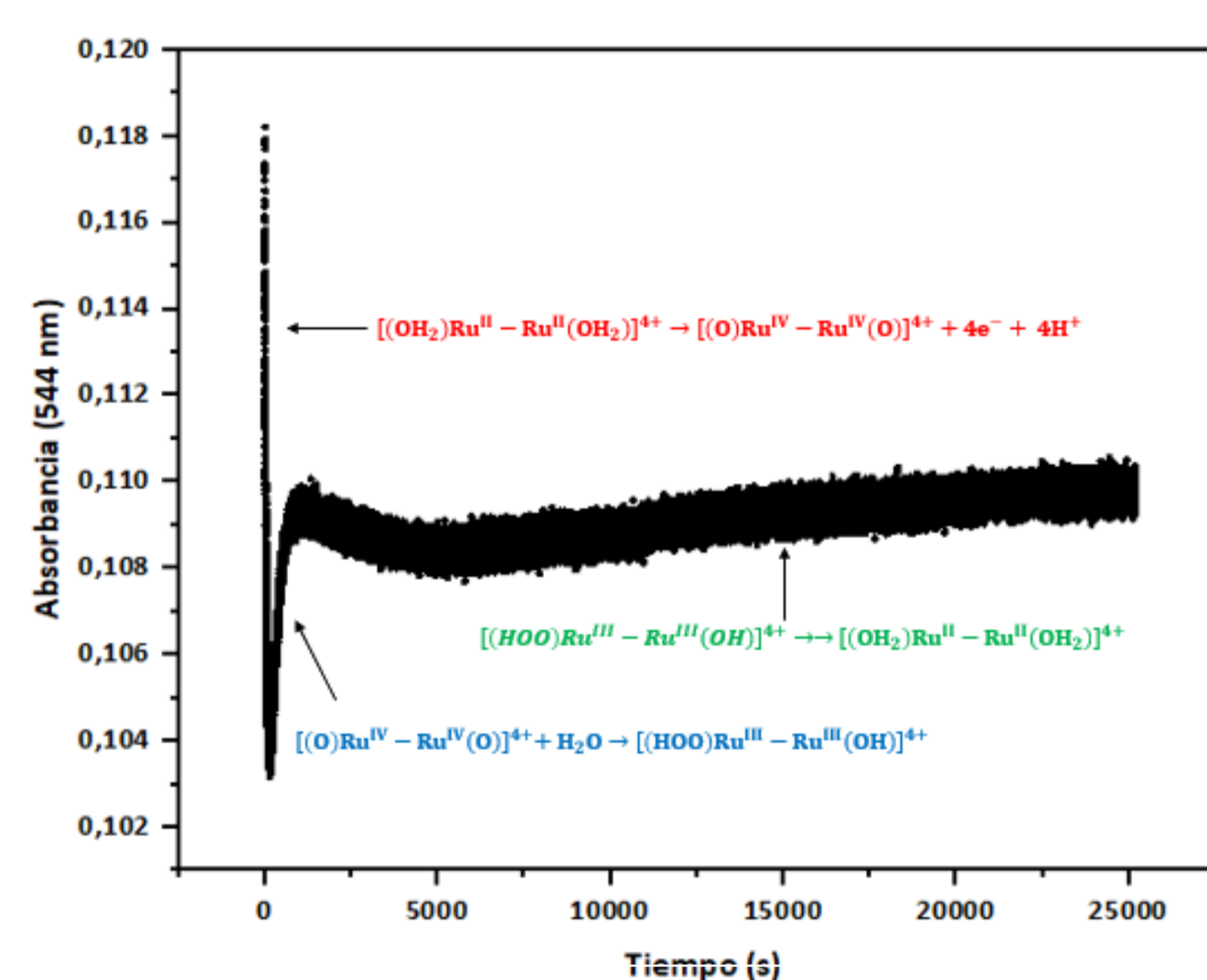


Figura 6 – Curva de absorbancia en función del tiempo a  $\lambda=544$  nm en  $CF_3COOH$  0,1 M luego del agregado de 4 equivalentes de  $Ce(IV)$  a una solución del complejo (2).

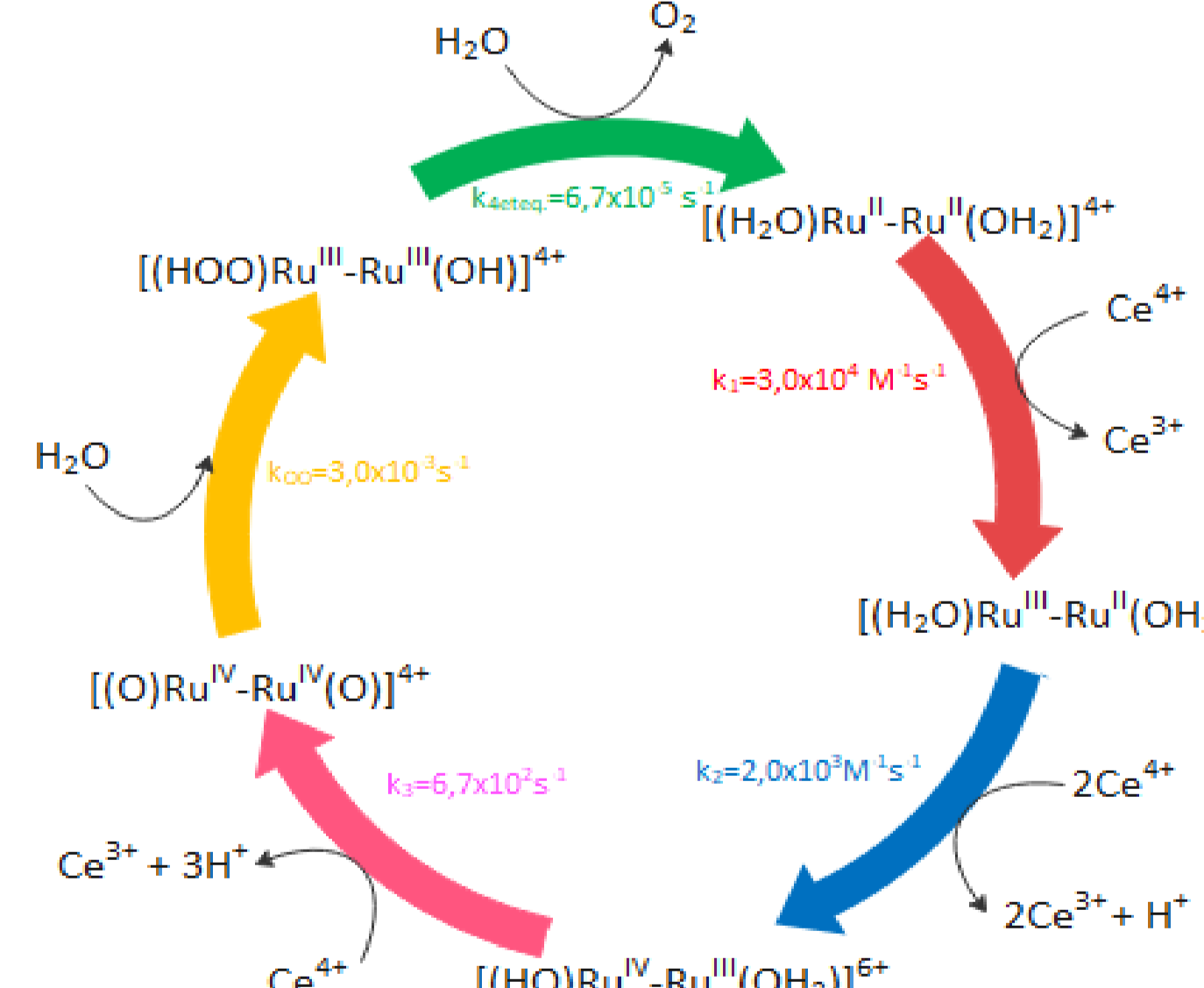


Figura 7 – Ciclo catalítico de (2) con los correspondientes valores de las constantes de velocidad.

### Eficiencia catalítica

#### Determinación de TOF y TON

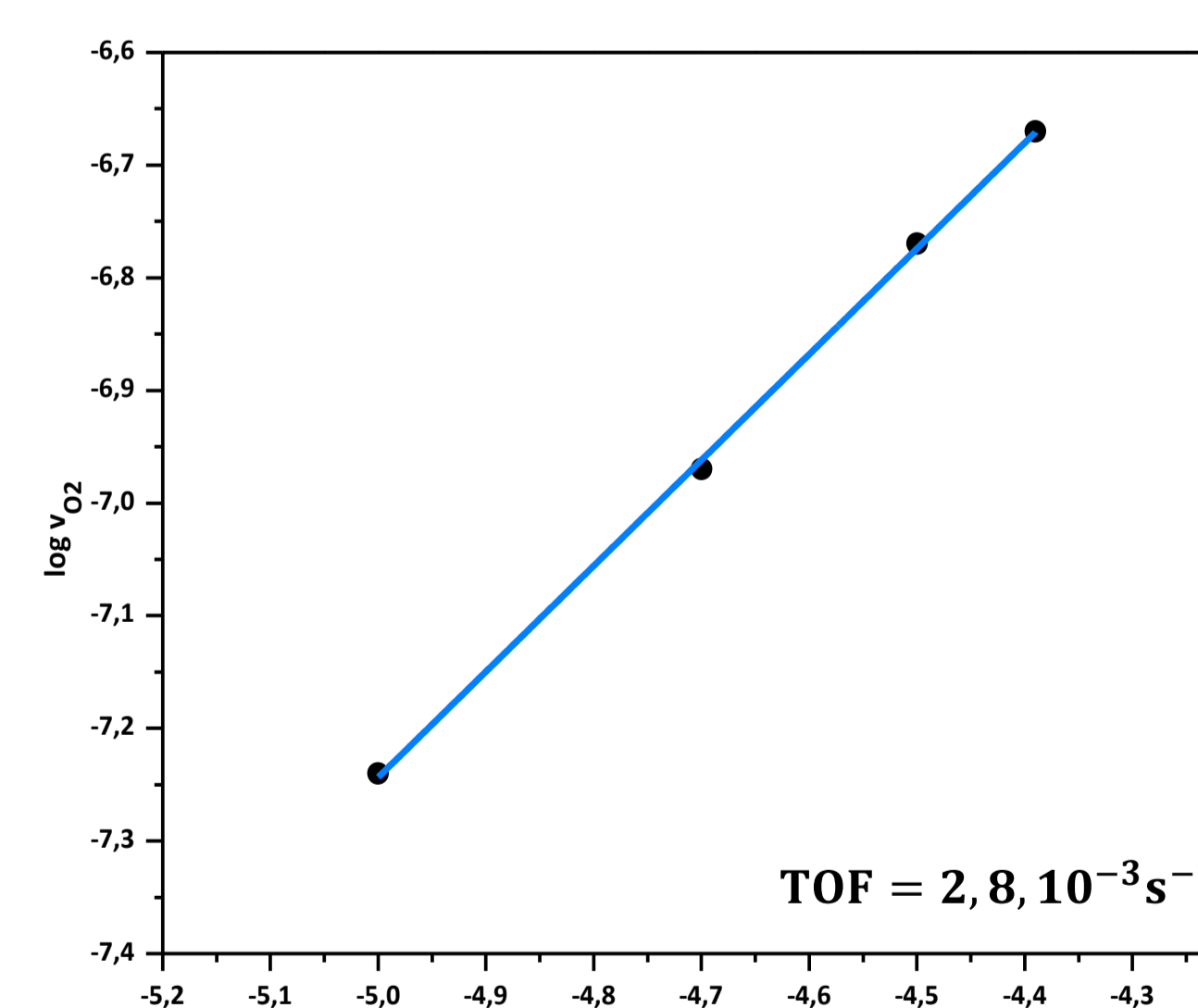


Figura 8 – Izquierda: Logaritmo de la velocidad inicial de evolución de oxígeno ( $\log v_0$ ) en función del logaritmo de la concentración inicial de complejo ( $\log [cat]_0$ ) para (2). En negro los datos experimentales y en celeste el ajuste correspondiente. Derecha: Concentración de oxígeno en función del tiempo para (2) en  $CF_3COOH$  0,1 M,  $C=3,0 \cdot 10^{-5}$  M luego del agregado de 30 equivalentes de  $Ce(IV)$ . Volumen final 6,5 mL.

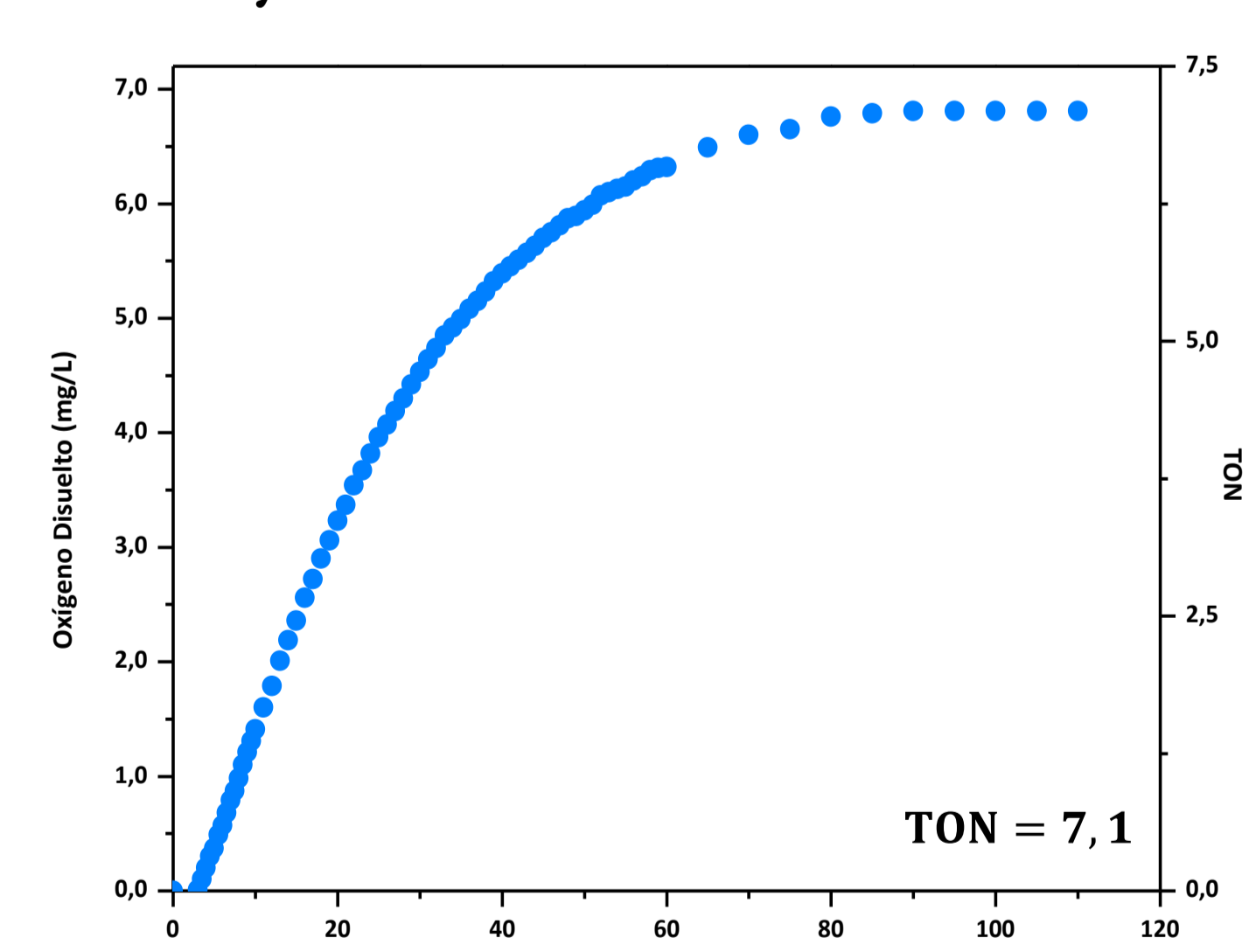


Figura 8 – Derecha: Concentración de oxígeno en función del tiempo para (2) en  $CF_3COOH$  0,1 M,  $C=3,0 \cdot 10^{-5}$  M luego del agregado de 30 equivalentes de  $Ce(IV)$ . Volumen final 6,5 mL.

## Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron fisicoquímicamente dos nuevos complejos de polipiridinas de Ru (II).
- Para el complejo (2) los valores de las constantes de velocidad disminuyen a medida que los centros metálicos se vuelven más electropositivos. Éstas son más altas que las correspondientes al complejo mononuclear  $[Ru(tpy)(dpp)OH_2]^{2+}$ . El valor de  $k_1$  es similar al del complejo  $[\{Ru(tpy)OH_2\}_2(\mu-bpp)]^{3+}$  estudiado por Sens y col. <sup>1</sup>
- La reacción de oxidación de agua tiene lugar mediante un mecanismo WNA.
- El valor de TOF para (2) presenta el mismo orden de magnitud que el dímero azul, <sup>2</sup> un orden de magnitud mayor que el correspondiente para  $[Ru(tpy)(dpp)OH_2]^{2+}$  y un orden de magnitud menor que el del complejo  $[\{Ru(tpy)OH_2\}_2(\mu-bpp)]^{3+}$ . <sup>1</sup>
- El complejo (2) muestra un rendimiento mayor al 90 % con un valor de TON próximo a 7,0 lo que indica que el mismo es eficiente y estable como catalizador de la reacción de oxidación de agua.

## Bibliografía

- Sens, C., Romero, I., Rodríguez, M., Llobet, A., Parella, T., Benet-Buchholz, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 7798-7799.
- Nagoshi, K., Yamashita, S., Yagi, M., Kaneko, M., *J. Mol. Catal. A Chem.*, 1999, 144, 71-76.

## Agradecimientos

Al CONICET y a la UNT por el apoyo financiero. F. Fagalde es Miembro de la Carrera de Investigador Científico del CONICET. A. M. Peyrot agradece al CONICET por la beca doctoral otorgada.