



**Congreso Argentino de Fisicoquímica y
Química Inorgánica - La Plata 2021**



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA



aiFQ

ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISICOQUIMICA

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

NUEVO COMPLEJO DINUCLEAR DE POLIPIRIDINA DE Ru(II) CON CAPACIDAD PARA CATALIZAR LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE AGUA

Peyrot Analia Mercedes¹, Fagalde Florencia¹

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

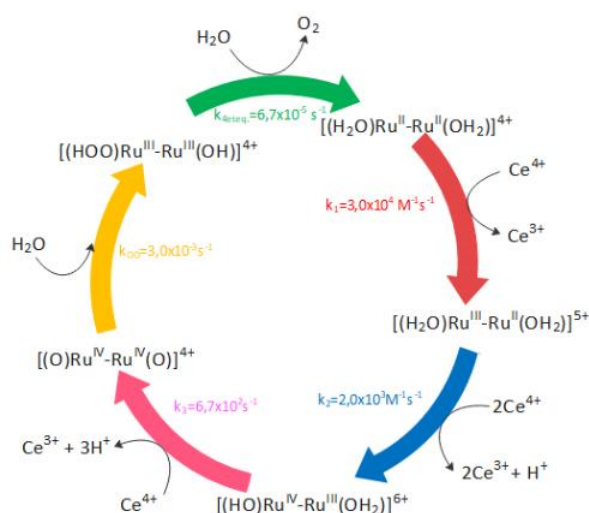
Introducción

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 sintetizó un nuevo complejo dinuclear de polipiridina de Ru(II), $[\{Ru(tpy)(OH_2)\}_2(\mu-dpp)](PF_6)_4$ (**1**) a partir del complejo $[\{Ru(tpy)Cl\}_2(\mu-dpp)](PF_6)_4$ (**2**) (con $tpy=2,2':6'2''$ -terpiridina y $dpp=2,3$ -bis(2-piridil)pirazina). A los complejos se los caracterizó fisicoquímicamente mediante técnicas espectroscópicas y electroquímicas. Para (**1**) se realizaron medidas cinéticas y de evolución de oxígeno a pH=1 (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 Conclusiones

En la figura se observa el ciclo catalítico de oxidación de agua con los valores de las constantes de velocidad encontradas para (**1**). Los valores de TOF y TON son $2,8 \times 10^{-3} s^{-1}$ y 7,1, respectivamente.



El complejo (**1**) cataliza la reacción de oxidación del agua mediante un mecanismo de ataque nucleofílico del agua. Los valores de k_1 y k_{OO} tienen un orden de magnitud mayor que las encontradas para $[Ru(tpy)(dpp)OH_2]^{2+}$ mientras que k_4 es un orden de magnitud menor. El valor de TOF para (**1**) presenta el mismo orden de magnitud que el dímero azul,¹ un orden de magnitud menor que $[\{Ru(tpy)OH_2\}_2(bpp)]^{4+}$ ² y un orden de magnitud mayor que

$[Ru(tpy)(dpp)OH_2]^{2+}$. Además, el rendimiento catalítico de (**1**) es mayor que los reportados para los complejos dinucleares antes mencionados.

Referencias Bibliográficas

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