



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE TUCUMÁN

*naifq*

ASOCIACIÓN ARGENTINA DE  
INVESTIGADORES EN FÍSICOQUÍMICA  
PERSONERÍA JURÍDICA 2058

# XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA

## LIBRO DE RESÚMENES



**TUCUMÁN**  
ARGENTINA



## XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

### B39 - ESTUDIOS CINÉTICOS DE NUEVOS WOC DE POLIPIRIDINAS DE Ru (II)

Peyrot, Analia M., Fagalde, Florencia

INQUINOA (CONICET-UNT), Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, (T4000INI) San Miguel de Tucumán, Argentina.

[ampeyrot@fbqf.unt.edu.ar](mailto:ampeyrot@fbqf.unt.edu.ar)

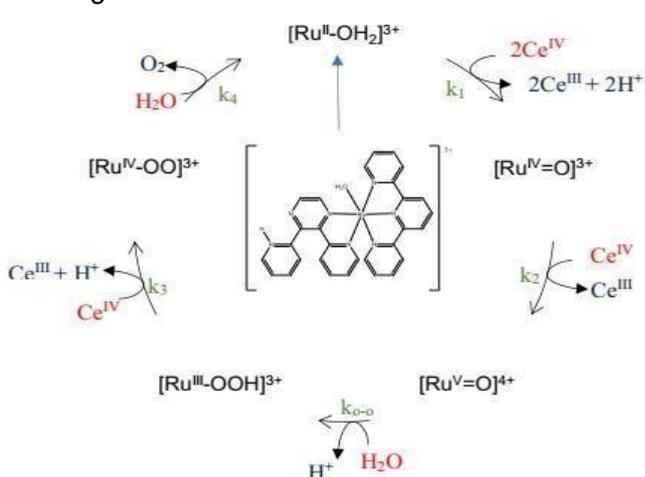
#### Introducción

La reacción de oxidación de agua es muy compleja desde el punto de vista mecanístico, debido a los múltiples procesos de transferencia electrónica acoplada a protones (PCET) y a la formación del enlace O-O. Como resultado este proceso es altamente energético y ocurre termodinámicamente a 1,23 V vs NHE a pH=1. Para minimizar este sobrepotencial y aumentar la velocidad de reacción se requieren, en consecuencia, catalizadores de oxidación de agua eficientes tales como los acuo-complejos de Ru (II).<sup>1</sup>

En este trabajo, se utilizaron dos complejos, sintetizados y caracterizados previamente por el grupo, [Ru(trpy)(dpp)(OH<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·3,5H<sub>2</sub>O (**1**) y [Ru(tptz)(dpp)(OH<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (**2**) (con trpy=2,2':6'2"-terpiridina, tptz=2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina y dpp=2,3-bis(2-piridil)pirazina). Se llevaron a cabo medidas cinéticas utilizando un equipo de stopped-flow acoplado a un espectrofotómetro UV-visible a pH=1 (HClO<sub>4</sub> 0,1 M) usando Ce (IV) como oxidante de sacrificio, con el fin de determinar los mecanismos y las velocidades de reacción involucrados en cada paso. También se determinó el turn over frequency (TOF) para el complejo (**1**).

#### Resultados

En la figura se observa el ciclo catalítico de oxidación de agua para (**1**), obteniéndose



	$k_1 [M^{-1} s^{-1}]$	$k_2 [M^{-1} s^{-1}]$	$k_{O-O} [s^{-1}]$	$k_4 [s^{-1}]$
(1)	$1,8 \times 10^3$	10,1	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$
(2)	$2,0 \times 10^3$	29,4	$1,2 \times 10^{-3}$	$9,7 \times 10^{-3}$

un ciclo similar para (**2**), también se muestran las respectivas constantes encontradas para ambos complejos. El valor de TOF para (**1**) es de  $3,1 \times 10^{-4} s^{-1}$ .

#### Conclusiones

Ambos complejos catalizan la reacción de oxidación de agua. Los valores de  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_4$  para (**1**) son un orden de magnitud mayor que para el complejo [Ru(tpy)(bpm)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, mientras que  $k_{O-O}$  es un orden de magnitud menor.<sup>1</sup> Para (**2**) los valores de  $k_1$  tiene el mismo orden de magnitud que [Ru(tptzH)(bpy)OH<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>,  $k_2$  es un orden de magnitud menor, mientras que  $k_{O-O}$  y  $k_4$  son un orden

de magnitud mayor. El valor de TOF para (**1**) presenta el mismo orden de magnitud que el reportado para [Ru(tpy)(bpm)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup><sup>2</sup> y dos órdenes de magnitud menor que para [Ru(tpy)(bpy)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.<sup>3</sup>

#### Referencias

<sup>1</sup> Meyer, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 1545-1557.

<sup>2</sup> Meyer, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 16462-16463.

<sup>3</sup> Berlinguette, C., *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2202-2205.