



Universiteit
Leiden
The Netherlands

In silico study of reaction mechanisms and design principles for water oxidation catalysts

Vallés Pardo, J.L.

Citation

Vallés Pardo, J. L. (2012, December 19). *In silico study of reaction mechanisms and design principles for water oxidation catalysts*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/20311>

Version: Corrected Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/20311>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/20311> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Vallés Pardo, José Luis

Title: In *silico* study of reaction mechanisms and design principles for water oxidation catalysts

Date: 2012-12-19

RESUM

Un dels processos claus per al manteniment de la vida al planeta és la fotosíntesi. En aquest procés la llum solar és convertida, emprant aigua i diòxid de carboni com matèria prima, en energia química i emmagatzemada com carbohidrats. Imitar la reacció d'oxidació de l'aigua en un dispositiu artificial per poder convertir la llum solar en combustibles lliures de carboni és considerat un dels reptes més importants per solucionar el problema energètic i mediambiental que pateix el planeta. Per aquest motiu, durant les darreres dècades, els esforços en la reacció d'escissió de la molècula d'aigua han anat en augment. Durant les primeres etapes la comunitat científica va intentar comprendre i reproduir adientment el complex d'evolució d'oxigen (OEC, de l'anglès Oxygen Evolving Complex) al fotosistema II, emprant el mateix tipus d'àtoms metàl·lics i el mateix tipus d'estructura. Amb el temps començaren a emprar-se altres metalls, de la mateixa forma que complexes amb menys de quatre centres metàl·lics. Avui en dia el coneixement del procés és molt major, sent possible trobar catalitzadors mono-nuclears, a més d'un ampli ventall

d'àtoms com a centres metàl·lics. A la meua tesis mostre la contribució de diferents mètodes computacionals en l'augment del coneixement del procés i el desenvolupament de nous catalitzadors per optimitzar la reacció d'oxidació de l'aigua.

Al capítol introductori s'exposa una ampla perspectiva al voltant del procés fotosintètic, fent èmfasi al paper del OEC. També es presenta la bibliografia més rellevant al voltant dels diferents catalitzadors i dispositius artificials existents. Després, al capítol 2, s'explica la base teòrica de tots els mètodes emprats en la tesis.

Els següents dos capítols contenen un estudi detallat dels camins de reacció per a dos tipus diferents de catalitzadors. Al capítol 3 s'estudia un catalitzador amb dos àtoms de manganés presentat temps enrere per Limburg *et al.* Aquest treball és portat a terme amb algunes de les ferramentes més avançades de dinàmiques moleculars amb la intenció d'obtenir un coneixement més detallat del mecanisme de catàlisi. Es mostra com una reestructuració, que té lloc abans de la formació de l'enllaç d'oxigen, arribant a un intermedi de reacció en el qual els dos centres metàl·lics es troben lligats a soles per un pont d'oxigen. Aquest complex de transició pareix ser capaç de catalitzar la reacció d'oxidació de l'aigua. El possible mecanisme que involucra aquest recentment descobert intermedi és també presentat, apuntant al segon radical oxil com l'acceptor de protons necessari per portar a terme la formació de l'enllaç oxigen-oxigen. Per altre costat, al capítol 4, el catalitzador analitzat és el $[(\text{benzè})\text{Ru}(\text{O})(\text{bpy})]^{2+}$. En aquest, dos

possibles camins de reacció són investigats. Basant-nos en els estudis computacionals es pot concloure que la ruta en la qual la molècula d'aigua entrant es coordina primer al centre metàl·lic, obtenint un intermedi heptacoordinat, no és l'adient. En canvi, la reacció directa entre el lligant oxo i la molècula d'aigua involucrada en la reacció és la convenient per a aquest catalitzador. En aquest capítol també es mostra que la inclusió explícita en les simulacions d'un medi aquós és crucial per a reproduir adientment el camí de reacció i els seus intermedis.

Al capítol 5, partint de la mateixa família de catalitzadors que al capítol 4 es porta a terme en aquesta ocasió un estudi termodinàmic. Mitjançant aquestes simulacions s'obté el perfil d'energia lliure del cicle catalític complet i el sobrepotencial per a cada ú dels diferents catalitzadors analitzats. Aquest sobrepotencial pot ser emprat per a mesurar el rendiment del catalitzador. Seguint aquest estudi es pot concloure que el $[(\text{cymene})\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{bpy})]^{2+}$ representa la millor opció entre els catalitzadors analitzats, tenint molt a prop el $[(\text{cymene})\text{Mn}(\text{OH}_2)(\text{bpy})]^{3+}$. Aquest últim pot ser considerat un candidat molt prometedor per a formar part d'una "fulla artificial" degut a la gran quantitat de manganès que hi ha al planeta.

Finalment, al capítol 6, es mostra una xicoteta perspectiva de futur al voltant de les qüestions que continuen obertes, així com els possibles mètodes que podrien ser emprats per aprofundir en la seva comprensió.

