



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

RESUMEN

Uno de los procesos clave para el mantenimiento de la vida en el planeta es la fotosíntesis. En este proceso la luz solar es convertida, usando agua y dióxido de carbono como materias primas, en energía química y almacenada como carbohidratos. Imitar la reacción de oxidación del agua en un dispositivo artificial para poder convertir la luz solar en combustibles libres de carbono es considerado uno de los retos más importantes para solucionar el problema energético y medioambiental que sufre el planeta. Por este motivo, durante las últimas décadas los esfuerzos en la reacción de ruptura de la molécula de agua han ido en aumento. Durante las primeras etapas la comunidad científica intentó entender y reproducir adecuadamente el complejo de evolución del oxígeno (OEC, del inglés Oxygen Evolving Complex) en el fotosistema II, empleando el mismo tipo de átomos metálicos y el mismo tipo de estructura. Con el tiempo se empezaron a usar otros metales, al igual que complejos con menos de cuatro centros metálicos. Hoy en día el conocimiento del proceso es mucho mayor, siendo posible encontrar catalizadores mono-nucleares, además de un amplio

abanico de átomos como centros metálicos. En mi tesis muestro la contribución de varios métodos computacionales en el incremento del conocimiento del proceso y en el desarrollo de nuevos catalizadores para optimizar la reacción de oxidación del agua.

En el capítulo introductorio se expone una amplia perspectiva del proceso fotosintético, haciendo hincapié en el papel del OEC. También se presenta la bibliografía más relevante sobre los diferentes catalizadores existentes y los dispositivos artificiales. Luego, en el capítulo 2, se explica la base teórica de todos los métodos usados en la tesis.

Los siguientes dos capítulos contienen un estudio detallado de los caminos de reacción para dos tipos diferentes de catalizadores. En el capítulo 3 se estudia un catalizador con dos átomos de manganeso presentado tiempo atrás por Limburg *et al.* Este trabajo es llevado a cabo con algunas de las herramientas más avanzadas de dinámicas moleculares con intención de obtener un conocimiento más profundo del mecanismo de catálisis. Se muestra como una reestructuración, la cual tiene lugar antes de la formación del enlace de oxígeno, conduce a un intermedio de reacción en el cual los dos centros metálicos se encuentran unidos por solo un puente de oxígeno. Este complejo de transición parece ser capaz de catalizar la reacción de oxidación del agua. El posible mecanismo que envuelve este recién descubierto intermedio es también presentado, apuntando al segundo radical oxyl como el aceptor de protones necesario para llevar a cabo la formación

del enlace oxígeno-oxígeno. Por otro lado, en el capítulo 4, el catalizador analizado es el $[(\text{benceno})\text{Ru}(\text{O})(\text{bpy})]^{2+}$. En este, dos posibles caminos de reacción son investigados. Basándonos en los estudios computacionales se puede concluir que la ruta en la cual la molécula de agua entrante se coordina primero al centro metálico, obteniendo un intermedio heptacoordinado, no es la adecuada. En cambio, la reacción directa entre el ligando oxo y la molécula de agua involucrada en la reacción es la apropiada para este catalizador. En este capítulo también se muestra que la inclusión explícita en las simulaciones de un medio acuoso es crucial para reproducir adecuadamente el camino de reacción y sus intermedios.

En el capítulo 5, se parte de la misma familia de catalizadores que en el capítulo 4, llevando a cabo en esta ocasión un estudio termodinámico. A través de estas simulaciones se obtiene el perfil de energía libre del ciclo catalítico completo y el sobrepotencial para cada uno de los diferentes catalizadores analizados. Este sobrepotencial puede ser útil como parámetro para medir el rendimiento del catalizador. A través de este estudio se puede concluir que el $[(\text{cymene})\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{bpy})]^{2+}$ representa la mejor opción entre los catalizadores analizados, seguido muy de cerca por el $[(\text{cymene})\text{Mn}(\text{OH}_2)(\text{bpy})]^{3+}$. Este último puede ser considerado un candidato muy prometedor para formar parte de una “hoja artificial” debido a la gran cantidad de manganeso presente en el planeta.

Finalmente, en el capítulo 6, se muestra una pequeña perspectiva de futuro sobre las cuestiones que permanecen abiertas, así como los posibles métodos que pueden ser usados para profundizar en su comprensión.