



NOVO LIGANTE TETRADENTADO CONTENDO IMIDAZOL E SEU COMPLEXO DE Ru (II): CATÁLISE DE OXIDAÇÃO DA ÁGUA

Prof. Dr. André Luiz Barboza Formiga

Luiz E. S. C. Huamaní

Maria G. G. Silva

Abstract

A busca por fontes de energia limpa e sustentável é um desafio para a humanidade, já que a demanda atual de energia mundial é, em sua maior parte, suprida por combustíveis fósseis, que são fontes esgotáveis e poluentes. Assim, inspirados na forma com que as plantas utilizam a luz solar e a transforma em energia por meio de diversas reações químicas, o objetivo deste projeto é imitá-las através da fotossíntese artificial, a partir de reações de oxirredução, sendo a reação de oxidação a mais importante, pois necessita de catalisadores que diminuam sua barreira energética. Desta forma, apresentamos neste trabalho parte da síntese de um ligante tetradentado contendo imidazol e seu complexo de rutênio (II), tendo como objetivo final a catálise de oxidação da água.

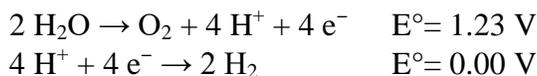
Keywords (3): fotossíntese artificial - oxirredução - ligante tetradentado - catalisadores

Introduction

A busca por fontes de energia limpa, sustentável e economicamente viáveis se tornou um desafio para a humanidade, já que a demanda de energia atual é suprida, em sua maior parte, por combustíveis fósseis, sendo que estes se renovam lentamente frente ao consumo extremamente rápido. Também, existem evidências de que os combustíveis fósseis provoca mudanças climáticas devido a emissão de gases, gerando problemas como o aquecimento global e o efeito estufa. Assim, se faz necessário a busca por fontes de energia limpa e sustentável, que supram a demanda energética mundial e que sejam economicamente viáveis¹.

É de conhecimento da humanidade que a luz solar é a fonte primária de energia no planeta, onde os organismos fotossintetizantes a utilizam para que, através de reações químicas e um maquinário bioquímico complexo, a transformem em energia. Portanto, um bom caminho é seguir o exemplo da natureza e produzir combustíveis a partir de fontes limpas e renováveis. Uma alternativa promissora é o uso de di-hidrogênio (H_2) combinado com dióxigênio (O_2) em células de combustível que tem a água como o único produto da reação. Assim, se faz necessário o entendimento de como ocorrem a complexa reação de decomposição da água (*water splitting*) em organismos fotossintetizantes a fim de mimetizar suas estratégias a fim de aumentar a eficiência destas células de combustível. A fotossíntese artificial tem sido vastamente estudada e

já possível em determinadas condições, a via eletroquímica desta reação pode ser resumida em duas semi-reações^{1,2,3,4,5}:



A reação de oxidação da água é altamente endergônica e exige um sobrepotencial para que a reação aconteça; e lenta, pois envolve um complexo mecanismo de transferência eletrônica acoplada a um mecanismo de transferência de prótons (PCET); em função disso esta reação de oxidação é a chave a ser estudada. Diversos compostos de coordenação foram sintetizados com o objetivo de catalisar esta, sendo os complexos de rutênio e o irídio têm apresentado as maiores eficiência^{6,7}.

Entre os catalisadores de rutênio, os complexos rutênio-aquo polipiridínicos tem sido bons catalisadores, pois apresentam características, como a presença de processos PCET, que os fazem alcançar altos estados de oxidação, sendo estes estabilizados por fortes interações σ -doadoras e π -receptoras envolvendo os ligantes. Os melhores catalisadores moleculares descritos na literatura são aqueles em que apresentam ligantes com grupos carboxilatos em sua estrutura, estes complexos comumente não apresentam água coordenada inicialmente. Neste caso, o ligante foi planejado, mostrando a importância do design racional do mesmo, sendo esta uma etapa crucial para estudar estes tipos de catalisadores^{8,9,10,11}.

Unindo a motivação apresentada, com a expertise do grupo em sintetizar ligantes arilimidazólicos e seus complexos de rutênio; e o melhor catalisador descrito na literatura nós propomos a síntese do ligante tetradentado, contendo dois anéis imidazol. É esperado, ao fim, que a atividade catalítica do complexo contendo este ligante seja superior ao previamente reportado na literatura, sendo este o principal objetivo do projeto^{12,13,14,15}.

Results and Discussion

O projeto teve como intuito a síntese do ligante tetradentado contendo imidazol e o estudo de seu complexo de Ru(II) na catálise de oxidação da água, porém, devido à situação atual, foi realizado a síntese parcial do ligante tetradentado contendo imidazol.

A síntese do ligante foi dividida em três etapas, sendo a primeira etapa a síntese da molécula 2,2'-bipiridina N,N'-dióxido, onde se obteve 82,5% de rendimento e, acompanhada por RMN, o espectro apresenta sinais referentes aos quatro hidrogênios em uma molécula simétrica que juntos com seus deslocamentos e integrações encontram-se condizentes com os dados disponíveis na literatura¹⁶.

Na segunda etapa da síntese, a partir da molécula anterior como precursora foi sintetizada a 6,6'-diciano-2,2'-bipiridina. Esta reação também foi acompanhada (RMN) onde se observa o desaparecimento de um dos sinais associados a substituição deste átomo por grupos cianetos. O produto também foi analisado por espectroscopia vibracional de infravermelho, onde foi possível a detecção de modos de estiramentos das nitrilas na molécula¹⁶.

Em uma terceira e última etapa, foi realizada de forma parcial a nitrila foi reagida com metóxido, com a finalidade de formar o iminoéster, sendo que a reação foi acompanhada por espectroscopia de massas (MS), onde se observa a formação de dois intermediários de reação, tendo um apenas uma nitrila reagindo e outro, as duas. Devido à baixa proporção do intermediário di-iminoéster, acreditamos que esta etapa pode exigir um tempo maior de reação do que o proposto pela literatura para reações similares, bem como o controle da temperatura, com estas alterações esperamos concluir a síntese do ligante e posteriormente obter seus rutênio-complexos e estudar sua atividade catalítica frente a reação de oxidação de água¹⁷.

Acknowledgements



References

1. Gray, H. B. Powering the planet with solar fuel. *Nat. Chem.* 1, 7–7 (2009).
2. Nelson, D. L. & Cox, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*. (W. H. Freeman & Co., 2005).
3. Umena, Y., Kawakami, K., Shen, J.-R. & Kamiya, N. Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å. *Nature* 473, 55–60 (2011).
4. Gerey, B., Gouré, E., Fortage, J., Pécaut, J. & Collomb, M.-N. Manganese-calcium/strontium heterometallic compounds and their relevance for the oxygen-evolving center of photosystem II. *Coord. Chem. Rev.* 319, 1–24 (2016).
5. Ray, K., Heims, F., Schwalbe, M. & Nam, Wonwoo. High-valent metal-oxo intermediates in energy demanding processes: from dioxygen reduction to water splitting. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 25, 159–171 (2015).
6. Blakemore, J. D., Crabtree, R. H. & Brudvig, G. W. Molecular Catalysts for Water Oxidation. *Chem. Rev.* 115, 12974–13005 (2015).
7. Roger, I., Shipman, M. A. & Symes, M. D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nat. Rev. Chem.* 1, 0003 (2017).
8. Garrido-Barros, P., Gimbert-Suriñach, C., Matheu, R., Sala, X. & Llobet, A. How to make an efficient and robust molecular catalyst for water oxidation. *Chem. Soc. Rev.* 46, 6088–6098 (2017).
9. Gersten, S. W., Samuels, G. J. & Meyer, T. J. Catalytic oxidation of water by an oxo-bridged ruthenium dimer. *J. Am. Chem. Soc.* 104, 4029–4030 (1982).
10. Concepcion, J. J. *et al.* Making Oxygen with Ruthenium Complexes. *Acc. Chem. Res.* 42, 1954–1965 (2009).

11. Shaffer, D. W., Xie, Y. & Concepcion, J. J. O–O bond formation in ruthenium-catalyzed water oxidation: single-site nucleophilic attack vs. O–O radical coupling. *Chem. Soc. Rev.* 46, 6170–6193 (2017).
12. Concepcion, J. J., Jurss, J. W., Templeton, J. L. & Meyer, T. J. One Site is Enough. Catalytic Water Oxidation by $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpm})(\text{OH}_2)]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpz})(\text{OH}_2)]^{2+}$. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 16462–16463 (2008).
13. Okamura, M. *et al.* A mononuclear ruthenium complex showing multiple proton-coupled electron transfer toward multi-electron transfer reactions. *Dalton Trans.* 41, 13081–13089 (2012).
14. Duan, L. *et al.* A molecular ruthenium catalyst with water-oxidation activity comparable to that of photosystem II. *Nat. Chem.* 4, 418–423 (2012).
15. Shaffer, D. W., Xie, Y., Szalda, D. J. & Concepcion, J. J. Lability and Basicity of Bipyridine-Carboxylate-Phosphonate Ligand Accelerate Single-Site Water Oxidation by Ruthenium-Based Molecular Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 15347–15355 (2017).
16. Sharmoukh, M. *et al.* Design and synthesis of new Ru-complexes as potential photo-sensitizers: experimental and TD-DFT insights. *RSC Adv.* 6, 69657 (2016).
17. Voss, M. E., Beer, C. M., Mitchell, S. A., Blomgren, P. A. & Zhichkin, P. E. A simple and convenient one-pot method for the preparation of heteroaryl-2-imidazoles from nitriles. *Tetrahedron* 64, 645–651 (2008).