



Efeito da natureza do ligante na catálise de oxidação da água por complexos de cobre(II)

Thaís dos Santos Alcântara*, Marcus Lima Souza, Prof. André Luiz Barboza Formiga.

Resumo

Para o estudo das atividades catalíticas de complexos de cobre, foi sintetizado o complexo $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(\text{dimpy})]^{2+}$ para analisar se sua presença durante os experimentos de eletroquímica diminuiria o potencial necessário para a oxidação da água. Para realizar essa avaliação foram executados ensaios de voltametria cíclica. Também foram realizados experimentos do método da variação contínua (Job) para determinar a estequiometria do complexo e a interação do complexo com o eletrólito suporte (acetato de potássio) utilizado durante os experimentos de voltametria cíclica.

Palavras-chave:

Complexos de cobre, dimpy, oxidação da água.

Introdução

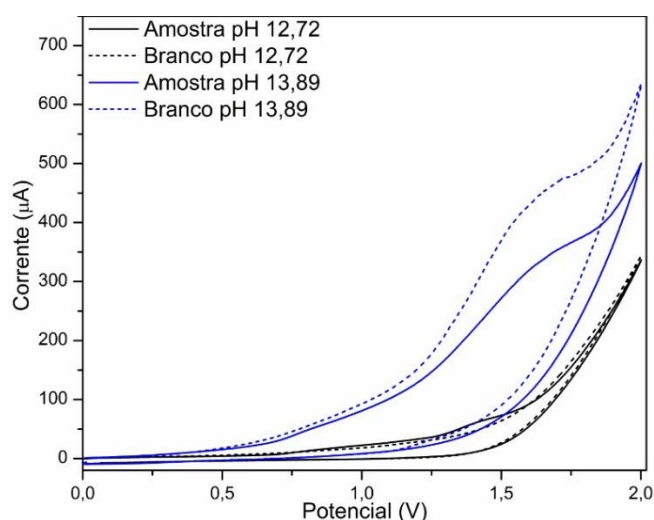
Constantemente, busca-se por fontes de energia que substituam os combustíveis a base de hidrocarboneto, devido ao grande dano ambiental causado pelas altas quantidades de gases poluente liberados na queima desses combustíveis, sendo os causadores do aquecimento global. Nesse contexto, a fotossíntese artificial é uma solução viável para esse problema, sendo uma fonte de energia limpa que utiliza os mesmos processos realizados pela natureza. A principal reação da fotossíntese artificial é a oxidação da água que é extremamente energética, sendo necessário a utilização de um catalisador para que seja viável. [1] Esse estudo investigou a catálise da oxidação da água utilizando como catalisador o complexo de cobre com o ligante tridentado 2,6-di(1H-imidazol-2-il)piridina (dimpy).

Resultados e Discussão

Após a síntese do complexo [2], foi realizado o experimento do método de job, onde foi possível comprovar que a estequiometria do complexo predominante de cobre com dimpy é 1:1.

As curvas obtidas no experimento de voltametria cíclica realizado com o complexo $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(\text{dimpy})]^{2+}$, evidenciam um perfil similar para a solução branco e na solução contendo o complexo. Dessa forma, o potencial aplicado nas duas soluções não gerou corrente catalítica apreciável. Além disso, a oxidação continuou necessitando de um potencial mínimo de aproximadamente 1,23V. Essas observações mostram que não ocorreu a catálise de oxidação da água.

Figura 1: Voltamograma do complexo $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(\text{dimpy})]^{2+}$ 150 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com KOAc 0,1M em pH 12,72 e 13,89 utilizando eletrodo de trabalho de carbono vítreo, o eletrodo de referência de Ag/AgCl e o contra eletrodo de platina.



Após a obtenção dos dados no experimento de voltametria cíclica e a observação de que não houve atividade catalítica com o complexo de cobre(II), estudou-se a ação do eletrólito suporte (acetato de potássio) utilizado durante a eletroquímica e a possibilidade de estar coordenado ao cobre. Esse estudo foi realizado utilizando o método de Job e mostrou que ocorre a coordenação durante o experimento de voltametria cíclica.

Conclusões

O complexo de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(\text{dimpy})]^{2+}$ foi obtido e os estudos realizados evidenciam a formação do complexo em uma razão estequiométrica 1:1. Os experimentos de voltametria cíclica realizados mostraram que o complexo $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(\text{dimpy})]^{2+}$ não apresenta atividade catalítica para oxidação da água. O principal motivo encontrado para a ausência de catálise

é a coordenação do complexo com o íon acetato, que foi o eletrólito suporte utilizado. Alguns dos mecanismos já descritos na literatura envolvem um ataque nucleofílico da água. Porém, esse tipo de mecanismo não ocorre devido a essa coordenação.

Agradecimentos

Agradecimentos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de S. Paulo (FAPESP) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Referências

- [1] Concepcion, Javier J., et al. *Chemical approaches to artificial photosynthesis*. Proceedings of the National Academy of Sciences 109.39 (2012): 15560-15564.
- [2] Arruda, Eduardo Guimarães Ratier, et al. *Synthesis, structural and magnetic characterization of a copper (II) complex of 2, 6-di (1H-imidazol-2-yl) pyridine and its application in copper-mediated polymerization catalysis*. Inorganica Chimica Acta 466 (2017): 456-463.