



Título

Avaliação da performance eletrocatalítica para a oxidação da água de complexos de Ru(II) contendo ligantes 2-aril-imidazóis

Autores

Júlia A. Santana*, Luis E. S. C. Huamani, André L. B. Formiga

Abstract

Com o objetivo de investigar o mecanismo de oxidação da água catalisada por complexos de Ru(II), foram escolhidos dois complexos contendo ligantes 2-aril-imidazóis. Esses ligantes, que foram planejados para alterar as propriedades eletrônicas do íon metálico, contêm dois anéis N-heterocíclicos com propriedades eletrônicas distintas, sendo um deles um bom doador σ de densidade eletrônica e o outro um bom aceitador de natureza π . Para alcançar o objetivo, a eletrocatalise será investigada em diferentes pH para ambos complexos.

Keywords (3):

Fotossíntese artificial, oxidação da água, complexos de rutênio.

Introduction

As principais fontes de energia que suprem as demandas mundiais atualmente são os combustíveis fósseis (gás natural, carvão e petróleo). Porém, além de não serem renováveis, os mesmos são responsáveis por mudanças climáticas (aquecimento global) e poluição, ambos associados com a queima desses combustíveis e consequente emissão de CO_2 e metano. Isso gera preocupações não só no âmbito econômico como também no ambiental, o que faz com que a busca por fontes de energia sustentáveis, renováveis e limpas seja essencial.

Uma alternativa promissora que vem sendo estudada recentemente é a produção de combustíveis solares através da fotossíntese artificial. Imitando os organismos fotossintetizantes, os seres humanos, a partir da luz solar, poderiam ser capazes produzir combustíveis limpos como hidrogênio a partir da decomposição da água (water splitting). O uso de hidrogênio (H_2) combinado com oxigênio (O_2) em uma célula a combustível seria um esquema ideal, no qual o único subproduto dessa reação seria água. Se H_2 e O_2 são obtidos a partir da própria água (como os organismos fazem), o processo como um todo seria sustentável e limpo.

Entretanto, nesse processo, a maior limitação para alcançar uma alta eficiência é a reação de oxidação da água (Figura 1), uma vez que é altamente endergônica e tem uma barreira de ativação elevada, fazendo-se necessário o uso de catalisadores para diminuir o sobrepotencial (η) para que ela aconteça. Os catalisadores artificiais mais eficientes conhecidos até agora são compostos de metais nobres, como por exemplo o Ru. Sendo assim, utilizando-se esse metal, foram planejados complexos

contendo ligantes que possuem uma unidade de imidazol como um σ -doador forte e uma unidade pirazina ou pirimidina para controlar a retrodoação π do rutênio (Figura 2).

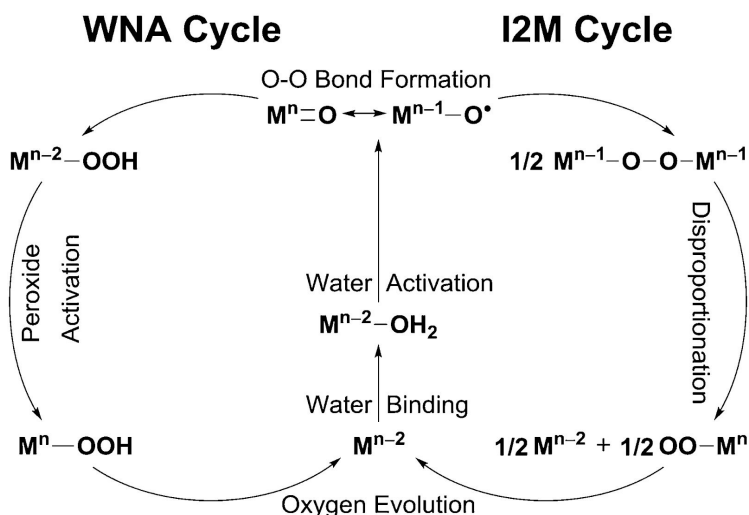


Figura 1: Visão geral dos dois caminhos de reação, ataque nucleofílico a um sítio (WNA) e acoplamento oxo-oxo (I2M) para catálise de oxidação de água.²

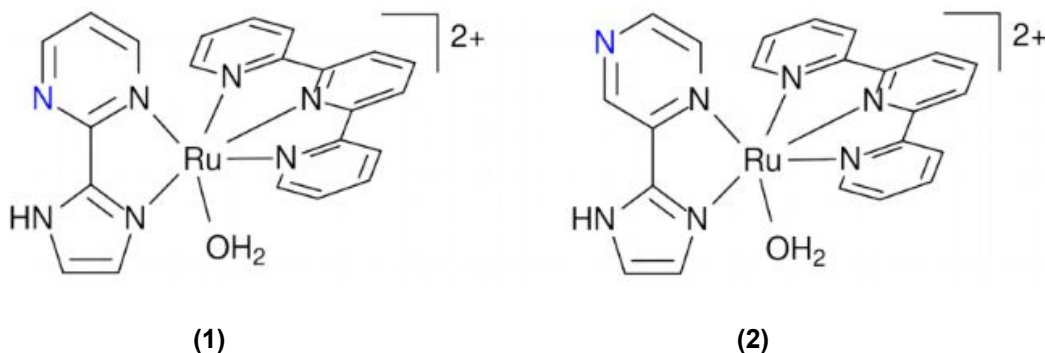


Figura 2: Complexos propostos com ligantes contendo uma unidade σ -doadora e uma unidade π -receptora eficiente. $[Ru^{II}(OH_2)(tpy)(impm)]^{2+}$ (1) e $[Ru^{II}(OH_2)(tpy)(impz)]^{2+}$ (2).

Methodology

A metodologia para o preparo dos complexos $[Ru^{II}(OH_2)(tpy)(impm)]^{2+}$ e $[Ru^{II}(OH_2)(tpy)(impz)]^{2+}$ consiste, basicamente, em preparar o precursor $Ru(tpy)Cl_3$ (através de terpiridina, $RuCl_3$ e etanol como solvente) e os ligantes impm e impz de acordo com a literatura^{3,4}. Em seguida, os complexos $[Ru^{II}(tpy)(impm)(Cl)]^{2+}$ e $[Ru^{II}(tpy)(impz)(Cl)]^{2+}$ são formados a partir da reação entre $Ru(tpy)Cl_3$, os respectivos ligantes, LiCl, EtOH e ácido ascórbico. Por fim, basta realizar a complexação da molécula de água utilizando $AgNO_3$ e H_2O , ou então, ácido trifílico. É importante ressaltar que a formação dos complexos cloreto também formam isômeros, os quais precisam ser separados por coluna cromatográfica. Um esquema resumindo a metodologia da síntese pode ser observada na figura 3.

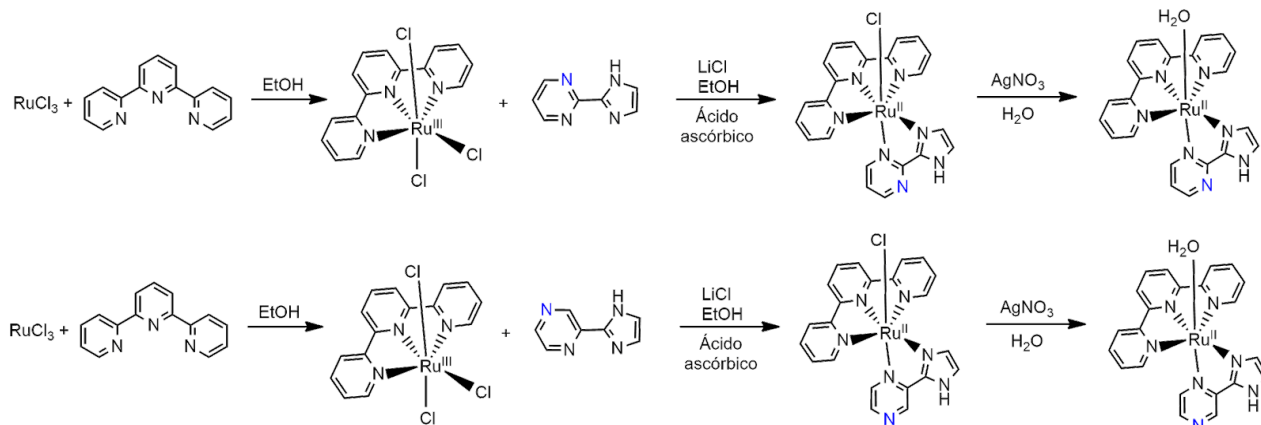


Figura 3: Resumo da metodologia padrão para síntese dos complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{OH}_2)(\text{tpy})(\text{impz})]^{2+}$ e $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{OH}_2)(\text{tpy})(\text{impz})]^{2+}$, cuja etapa de complexação com a água se dá por AgNO_3 ao invés de ácido trifílico.

Results and Discussion

Para a obter-se o complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{OH}_2)(\text{tpy})(\text{impz})]^{2+}$, primeiro realizou-se a síntese do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cl})(\text{tpy})(\text{impz})]^+$ e a separação do complexo esperado e seu isômero por meio de cromatografia em coluna. O mesmo foram pesados, obtendo-se uma massa de 60 mg e 5 mg, o que corresponde a um rendimento de 18% e 1.5%, respectivamente. O baixo rendimento se deve ao fato de a reação ter sido realizada em EtOH ao invés de DMF, o que causa uma baixa solubilidade do precursor. Uma análise de RMN foi realizada com esses isômeros para verificar sua pureza (Figura 4).

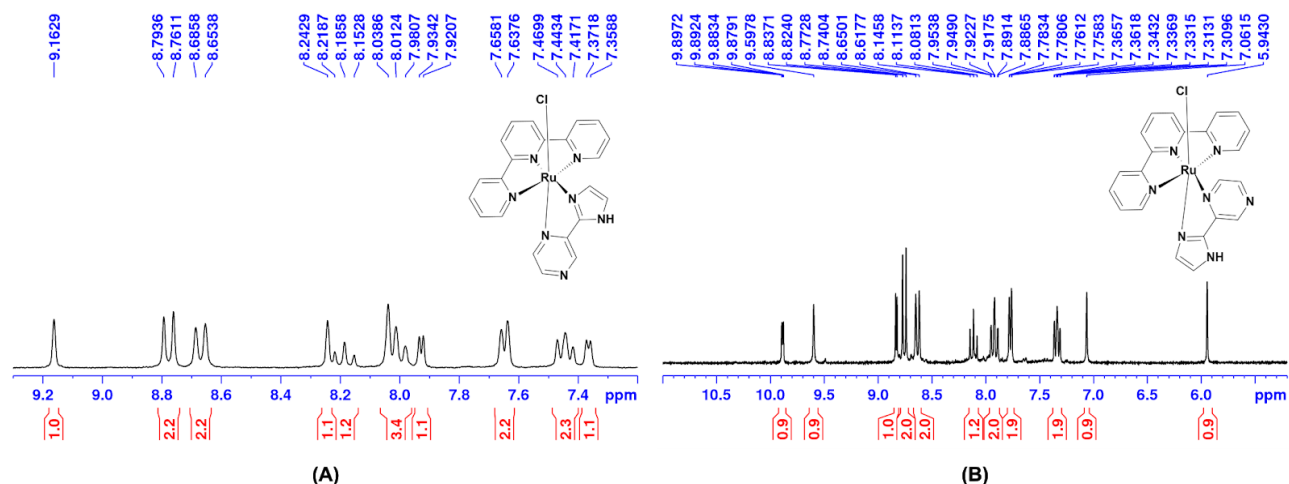


Figura 4: Espectro de RMN- ^1H do (A) complexo desejado $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cl})(\text{tpy})(\text{impz})]^+$ e (B) seu isômero, realizado em DMSO deuterado.

Verificada a pureza de ambos, o isômero foi guardado e o complexo esperado foi coordenado com água através da reação com ácido trifílico, na qual há a substituição do ligante cloreto pela molécula de água. O produto obtido foi isolado e analisado por RMN, cujo espectro pode ser observado na Figura 5.

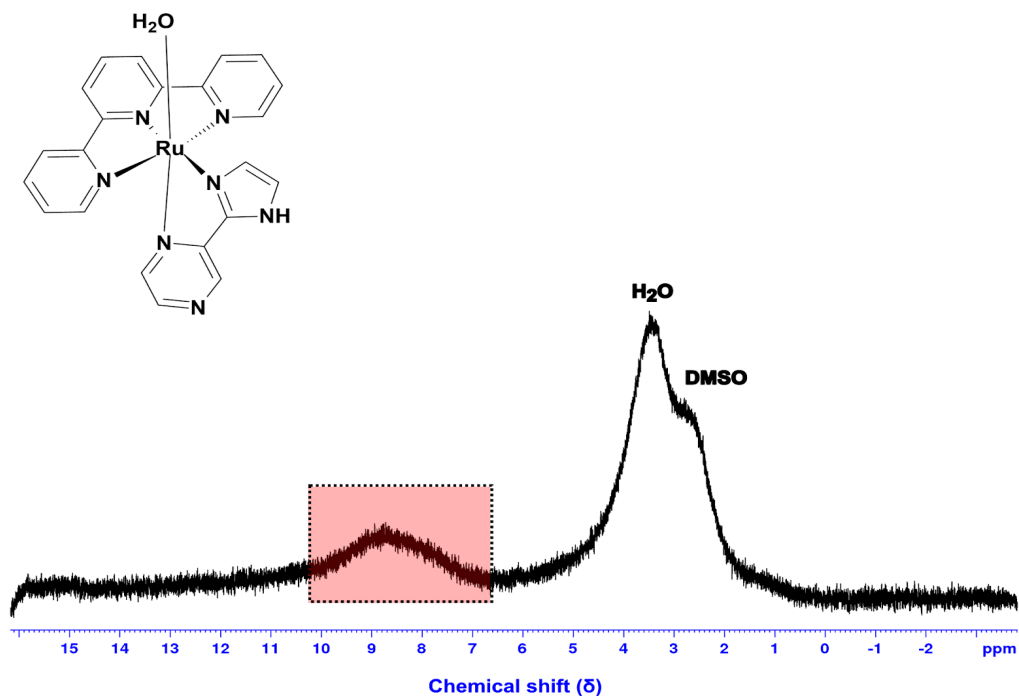


Figura 5: Espectro de RMN-¹H do [Ru^{III}(OH₂)(tpy)(impz)]³⁺ realizado em DMSO deuterado.

Como pode ser observado, o espectro mostra a presença de sinais alargados, os quais são característicos de um composto paramagnético. Isso provavelmente é decorrente do forte meio ácido ao qual o complexo foi submetido, podendo ocasionar a oxidação do Ru(II) em Ru(III). Sinais de ressonância na região 7-10 ppm são característicos de prótons em sistemas aromáticos, especialmente em complexos com ligantes N-heterocíclicos. A região em vermelho provavelmente indica a presença dos prótons dos ligantes terpiridina e impz, porém o alargamento do sinal impede a confirmação da hipótese. Em vista do resultado, o complexo foi descartado e sua síntese foi iniciada novamente.

Para a obtenção do complexo [Ru^{II}(OH₂)(tpy)(impm)]²⁺, foi realizada a produção do [Ru^{II}(Cl)(tpy)(impm)]⁺ e uma análise de RMN para detectar a possível presença de isômero (Figura 6 (A)).

A análise deste espectro (Figura 6 (A)) revelou que o [Ru^{II}(Cl)(tpy)(impm)]⁺ foi obtido tanto com o isômero quanto com outros subprodutos, os quais são evidenciados pelos asteriscos vermelhos. Portanto, foi realizada uma cromatografia em coluna para isolar o complexo requerido, sendo o eluente uma mistura de etanol/clorofórmio 1:8 para retirar as impurezas e metanol/clorofórmio 1:3 para separar os isômeros. O isômero não desejado foi separado, obtendo-se uma massa de 10 mg, cujo rendimento foi de 1,5%. Uma análise de RMN foi realizada para o mesmo (Figura 6 (B)), confirmando sua pureza. Entretanto, mesmo após a separação, o complexo desejado ainda apresentava traços do isômero, necessitando de uma nova separação cromatográfica.

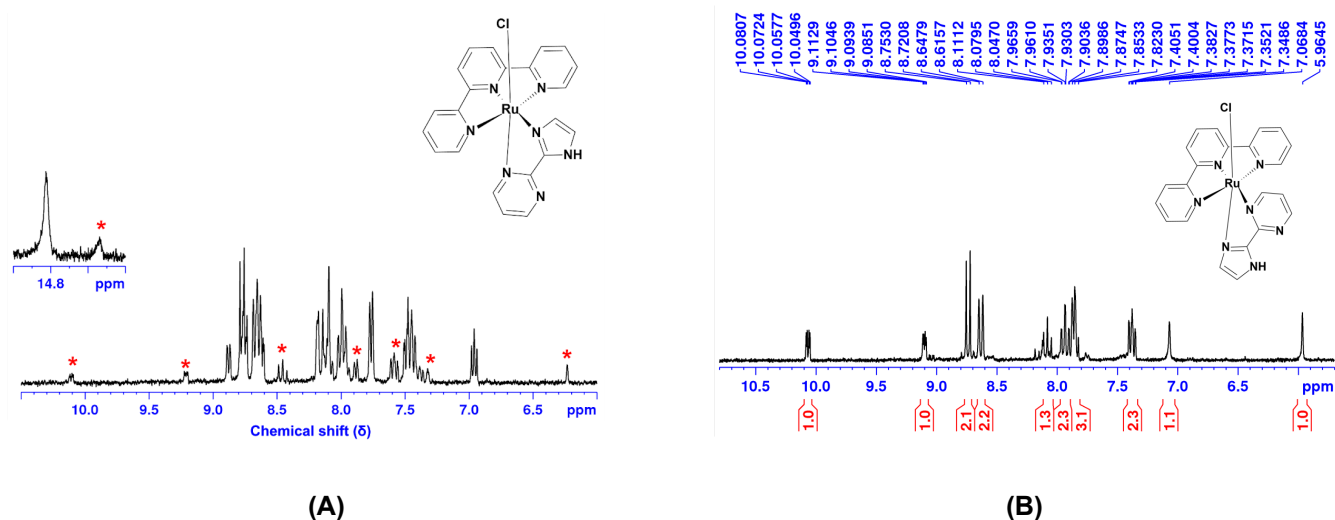


Figura 6: (A) Espectro de RMN- ^1H do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cl})(\text{tpy})(\text{imp})]^+$, no qual os asteriscos vermelhos indicam a presença de isômero e de impurezas. (B) Espectro de RMN- ^1H do isômero do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cl})(\text{tpy})(\text{imp})]^+$ realizado em DMSO deuterado.

Conclusions

O complexo $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{tpy})(\text{impz})]^+$ foi obtido de maneira satisfatória, sendo sua estrutura confirmada por espectroscopia de RMN- ^1H . Seu análogo, o complexo $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{tpy})(\text{impm})]^+$, foi parcialmente obtido, e o isolamento do seu isômero confirmado por análise de RMN- ^1H . Com relação aos complexos aquo, a análise do espectro RMN- ^1H do produto obtido da síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{tpy})(\text{impz})]^{2+}$ sugere o uso de um agente redutor para poder elucidar e posteriormente confirmar a obtenção do mesmo. Após obtenção satisfatória de ambos complexos aquo, será iniciado o estudo catalítico.

Acknowledgements



References

1. Gray, H. B. Powering the planet with solar fuel. *Nat. Chem.* **1**, 7–7 (2009).
2. 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).
3. 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 (2007).
4. Nakahata, D. H. et al. Synthesis, characterization and preliminary antimicrobial assays of copper(II) complexes with 2-(imidazole-2-yl)heteroaryl ligands. *Inorganica Chim. Acta* **458**, 224–232 (2017).
5. 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).
6. Cheung, K.-C. et al. Ruthenium Terpyridine Complexes Containing a Pyrrole-Tagged 2,2'-Dipyridylamine Ligand—Synthesis, Crystal Structure, and Electrochemistry. (2012). doi:10.1021/ic202459g
7. Blakemore, J. D., Crabtree, R. H. & Brudvig, G. W. Molecular Catalysts for Water Oxidation. *Chem. Rev.* **115**, 12974–13005 (2015).