



# Título

## Compostos de Ni (II) como potenciais catalisadores para oxidação da água

### Autores

Naiara Adolpho de Lima<sup>1</sup>, Gabriel Aguiar de Souza<sup>1</sup> e André L.B. Formiga<sup>1</sup>

### Resumo

O projeto buscou estudar a estrutura eletrônica dos complexos de Ni (II), os quais são obtidos a partir da junção com ligantes N-heterocíclicos, que se forem adequados, são capazes de controlar a estabilidade e reatividade do complexo metálico em questão, este fez-se como o propósito inicial do planejamento dos ligantes para que pudessem ser investigadas as diferentes composições e possível existência de catálise.

Com o aumento da demanda energética, a busca por fontes alternativas tornou-se um grande desafio, pois, devido ao aumento do aquecimento global o desenvolvimento de combustíveis limpos transfigurou-se no principal aliado para diminuição de poluentes e emissões de carbono na atmosfera, tendendo a amenizar o efeito estufa.

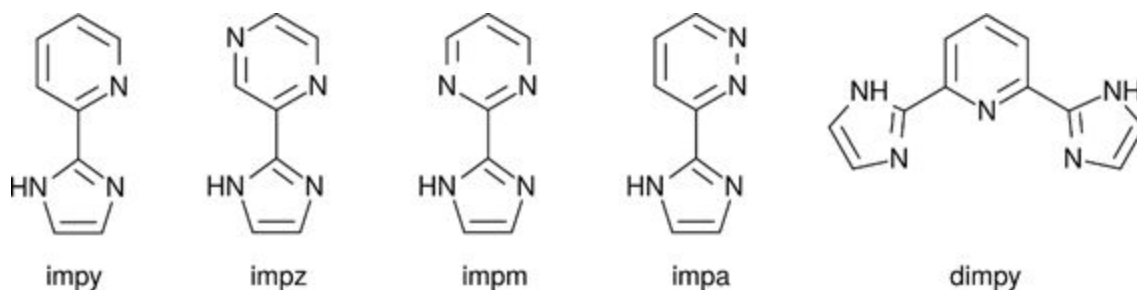
Buscando uma solução para o armazenamento dessa energia como combustível solar, encaixa-se o projeto que está sendo desenvolvido, em ligações químicas, a partir da fotossíntese artificial. Desta forma, foram realizadas atividades para investigar as propriedades do complexo de Ni(II) com diferentes ligantes.

### Palavras-chave (3):

Planejamento de ligantes; níquel; método de job;

### Introdução

Estudou-se a possibilidade de empregar uma série de compostos de Ni(II) contendo ligantes N-heterocíclicos para que fossem investigadas a existência de catálise.



*Figura 1: Ligantes a serem estudados para a obtenção de catalisadores de Ni (II).*

De forma inicial, realizou-se o método de Job, em que determinou-se, espectrofotometricamente, a estequiometria dos compostos de Ni(II) e seus respectivos ligantes apresentados na Figura 1, que consiste em análises ópticas baseadas nas medidas quantitativas da absorção da luz pelas soluções onde a solução da substância absorvente é proporcional à quantidade de luz absorvida de modo que sempre é necessário medir a intensidade da luz primeiramente, sendo caracterizada como o branco.

Por fim, para entender as desprotonações dos complexos, efetuou-se um teste para avaliar se as precipitações que acontecem durante a adição de base estão correlacionadas com as possíveis desprotonações. Tal método é chamado de titulação espectrofotométrica que consiste em um gráfico de absorbância, corrigida pela mudança de volume, em função do volume do titulante. (UFJF, 2016)

## Resultados e Discussão

Para estudar a estrutura do complexo, primeiramente, empregou-se o método de Job, a partir de titulações espectrofotométricas, para que se descobrisse a estequiometria da reação para os complexos. E obteve-se os seguintes resultados:

*Tabela 1: Estequiometria dos complexos contendo Ni(II)*

<b>Ligante</b>	<b>Estequiometria (Metal:Ligante)</b>
<b>Impa</b>	(1:3)
<b>Impm</b>	(1:3)
<b>Impy</b>	(1:3)
<b>Impz</b>	(1:3)
<b>Dimpy</b>	(1:2)

A partir disto, tendo as proporções, realizou-se uma análise para saber se as composições dos complexos contendo níquel (II) possuíam potencial para ser um bom catalisador. Tentou-se realizar, primeiramente, o método de voltametria cíclica, nessa, notou-se que a solução estava formando precipitado devido ao seu aspecto turvo. Devido às condições em que foram preparadas as soluções de análise, os complexos estavam precipitados e

impossibilitavam o procedimento, de forma que, neste trabalho investigou-se o potencial como catalisador homogêneo, além disso, como houve uma precipitação era preciso saber qual espécie de fato estava presente ao preparar a amostra, se naquele pH não haveria uma ou mais desprotonações. Para entender esse comportamento, efetuou-se um procedimento para avaliar como os complexos se comportam frente a mudança do pH e se as precipitações estão correlacionadas com possíveis desprotonações. Tal método é chamado de Titulação espectrofotométrica que consiste em um gráfico de absorbância, corrigida pela mudança de volume, em função do volume do titulante. (UFJF, 2016). Segue abaixo os valores de pH obtidos:

*Tabela 2: Valores de pH obtidos referente aos pontos isosbéticos nos complexos.*

<b>Complexo</b>	<b>pH1</b>	<b>pH2</b>	<b>pH3</b>
<b>[Ni(H<sub>2</sub>impa)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup></b>	6,65	9,94	10,50
<b>[Ni(H<sub>2</sub>impm)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup></b>	6,96	9,32	11,20
<b>[Ni(H<sub>2</sub>impy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup></b>	7,80	9,30	13,00
<b>[Ni(H<sub>2</sub>impz)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup></b>	8,70	9,90	10,40
<b>[Ni(H<sub>2</sub>dimpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup></b>	6,43	10,04	10,90

Tendo os valores de pH e absorbância, gerou-se um gráfico para melhor entendimento do comportamento das espécies, aplicando para todos os ligantes e, observou-se que a curva de todos são parecidas, variando apenas a intensidade e deslocamento.

Com a análise dos gráficos de absorbância vs pH foi possível inferir que em pH muito alcalino ocorre a decomposição dos complexos, o que inviabilizaria os estudos. E, análises experimentais quando associadas a bons métodos teóricos mostram-se como uma boa forma de abordagem para problemas, já que ambas informações podem vir a confirmar resultados ou questioná-los.

## Agradecimentos

Naheed Bibi;

Técnicos do laboratório;

Integrantes do grupo de Fotossíntese Artificial;

CNPq;

Instituto de Química da Unicamp.

## Referências

- CHETINA, Olga. How to Grow Single Crystals for X-ray Analysis by Solution Crystallisation. Disponível em <<https://community.dur.ac.uk/crystallography.group/imagesgroup/GrowCrystals.pdf>>. Acesso em: 22/02/2020.
- CONCEPTION, Javier J. et al. Chemical approaches to artificial photosynthesis. University of North Carolina. PNAS, v 109, nº 39, p. 15560–15564, 2012.
- CONCEPTION, Javier J. et al. One Site is Enough. Catalytic Water Oxidation by [Ru(tpy)(bpm)(OH<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> and [Ru(tpy)(bpz)(OH<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>. University of North Carolina. JACS COMMUNICATIONS, v 130, p. 16462 – 16463, 2008.
- FORMIGA, André Luiz Barbosa. 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. University of Campinas. p. 456 – 463, 2017.
- MATOS, Renato Camargo. Determinação espectrofotométrica do pKa de um indicador. Laboratório de Análise Instrumental. Universidade Federal de Juiz de Fora.
- MULLER, Peter. Practical suggestions for better crystal structures. Taylor & Francis Group, v 15, 2009.
- PROVIDELLO, Bruno Alarcon Fernandes. et al. O pKa DE INDICADORES ÁCIDO-BASE E OS EFEITOS DE SISTEMAS COLOIDAIIS. Universidade Estadual do Maringá, v 29, nº 3, p. 600-606, 2006.
- SILVA, R.M.F. et al. Abordagem sobre os diferentes processos de secagem empregados na obtenção de extratos secos de plantas medicinais. Brasil. v 14, p. 103 – 109, 2012.
- UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, USP. Lei de Beer, 2004. Disponível em: <http://plato.if.usp.br/1-2004/fap0181d/Lei%20de%20Beer.htm>. Acesso em: 04/02/2020.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, UFJF. Fundamentos da Espectrofotometria, 2016. Disponível em: <http://www.ufjf.br/quimica/files/2016/08/Espectrometria-UV-vis.pdf>. Acesso em 15/01/2020.