



Compostos de Cu(II) e 2-aryl-imidazóis como catalisadores para a oxidação da água

Priscila Campos Fantin

Introdução e objetivos

A grande demanda por fontes energéticas limpas resultou em diversos estudos que apontam combustíveis químicos como uma excelente forma de armazenamento de energia ⁽¹⁾. O hidrogênio é utilizado como combustível químico pois é capaz de armazenar a energia por um longo tempo e a liberar quando necessário, a ligação entre os átomos de hidrogênio é muito forte e por isso energética ^(2,3). Além disso uma vez que o combustível é obtido, ele pode ser armazenado como gás comprimido, líquido criogênico ou hidreto sólido. Porém, apesar dessas qualidades, a molécula de hidrogênio é dificilmente encontrada na natureza, isso gerou um desenvolvimento de diversas tecnologias para produção da molécula, algumas usando combustíveis fósseis e outras, mais novas, utilizando fontes renováveis de energia; entre elas destaca-se o *water-splitting*, que é o processo de decomposição da água pela oxidação. Por esse processo é possível se obter moléculas de H₂ e O₂ de forma limpa. Esse processo de oxidação da água ocorre naturalmente em organismos fotossintéticos e é esse processo que a fotossíntese artificial tenta mimetizar. ⁽⁴⁾

A reação de oxidação da água é a principal limitação para alcançar eficiência uma vez que é altamente endergônica e tem uma barreira de ativação elevada, sendo essa última a razão para a necessidade de um sobrepotencial (η) para que ela aconteça. Essa reação é difícil e lenta por que envolve um mecanismo de transferência eletrônica acoplada a transferência de prótons (proton-coupled electron transfer, PCET) em que 4 prótons e 4 elétrons estão envolvidos. Além disso, há o fato de ser uma reação bimolecular que apresenta um intermediário, indesejado, relativamente estável (H₂O₂) ⁽⁷⁻⁹⁾.

Tendo em vista que a etapa de oxidação da água é a chave para mimetizar os sistemas biológicos, diversos compostos foram desenvolvidos para atuar como catalisadores de oxidação da água. O primeiro catalisador homogêneo, a base de cobre, foi reportado apenas em 2012 por Barnett, Goldberg e Mayer ⁽¹¹⁾, Figura 1. Ele apresenta uma estrutura simples e uma velocidade de reação relativamente rápida (100 s⁻¹). Uma das características mais importantes desse catalisador é o pH de operação maior que 7, o que diminui o sobrepotencial para alcançar a catálise de oxidação de água. Acredita-se que uma espécie ativa com alto estado de oxidação seja responsável pela catálise, Cu(III) ou Cu(IV), porém sem nenhuma prova analítica inequívoca estabelecida ⁽¹²⁻¹⁴⁾.

Este trabalho tem como objetivo a síntese e o estudo das estruturas eletrônicas de complexos de Cobre(II) com ligantes 2-aryl-imidazóis. Avaliar a estequiometria dos complexos obtidos, assim como as propriedades eletroquímicas. Os complexos mostrados na Figura 1 foram selecionados para realizar os estudos electrocatalíticos e teóricos. O complexo (1) é descrito na literatura e os complexos (2)-(4) foram desenvolvidos como parte deste projeto ⁽¹⁵⁾.

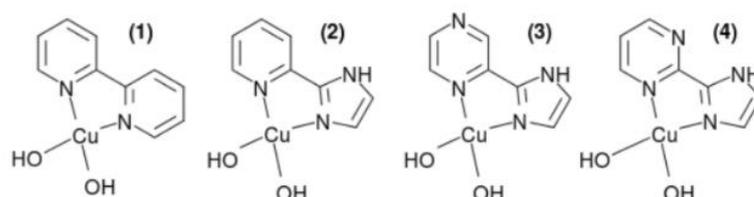


Figura 1. Complexos de Cobre. (1) Primeiro catalisador homogêneo de cobre reportado; (2) Complexo de cobre com o ligante impy; (3) Complexo de cobre com o ligante impz; (4) Complexo de cobre com o ligante impm.

Resultados e discussões

Síntese de ligantes

A Síntese de ligantes foi realizada segundo de acordo com o reportado por Voss *et al.* (2007)⁽¹⁶⁾. Apenas o ligante impy foi sintetizado para este projeto, pois os outros (impm e impz) já haviam sido sintetizados anteriormente por outros membros do grupo de pesquisa, seguindo o mesmo procedimento. O produto coletado foi analisado por espectrometria de RMN e os resultados obtidos são mostrados no espectro de RMN ¹H na Figura 2 abaixo. A análise dos espectros determina que o produto desejado foi obtido e é adequado para o uso nos outros procedimentos necessários ao andamento do projeto.

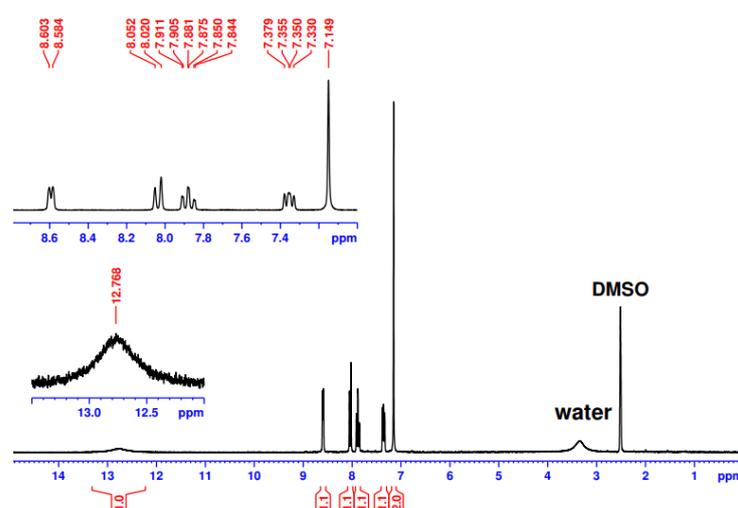


Figura 2 - Espectro de RMN do produto de síntese do ligante impy com alto nível de pureza.

Estudos de estequiometria

A estequiometria dos complexos foi analisada pelo método de Job⁽¹⁷⁾ em diferentes condições. Primeiramente foi realizada a análise para soluções de metal e ligante usando como solvente acetonitrila. Isso pois a acetonitrila não coordena com o complexo e assim obteria-se a estequiometria do complexo sem interações do meio. Num segundo momento realizou-se a análise com soluções de metal e ligante em meio aquoso. Pois é este o meio de em que se busca aplicar o complexo. Por fim, a análise foi realizada com soluções de metal e ligante em meio aquoso na presença de acetato. Para entender a coordenação do acetato aos complexos de cobre e posteriormente atestar a hipótese de ativação dos complexos de cobre pela coordenação de grupos acetato.

A interação dos complexos com o grupo acetato foi analisada mais uma vez pelo método de Job utilizando soluções contendo o complexo e contendo acetato, para, por fim, determinar a proporção estequiométrica de coordenação de acetato aos complexos.

O cobre é um metal muito lábil e por isso apresenta diferentes números de coordenação, isso foi refletido nos gráficos de Job obtidos nos experimentos. Ao invés de apresentar um único pico mostrando a estequiometria exata de reação, alguns apresentam vários pontos, sugerindo que existe mais de uma possibilidade para a estequiometria da coordenação do ligante ao metal. Além dos resultados aqui apresentados vale ressaltar que para todos os ligantes existe um pico para a proporção de 1:1.

Os resultados dos 4 procedimentos do método de Job são apresentados na tabela a seguir.

Ligante \ Meio	impm	impy	impz
Acetonitrila	2:1	1:3	1:2
Água	1:2	1:2	1:2
Solução de acetato	1:2	1:2	2:1
Complexo - acetato	2:1	2:1	2:1

Tabela 1. Proporções estequiométricas encontradas para a aplicação do método de Job para os complexos de Cu(II) estudados.

Síntese dos complexos

Com base em dados reportados por Nakahata, D. H. *et al.* (2017)⁽¹⁸⁾ e em resultados obtidos pelo método de Job a síntese dos complexos foi planejada na proporção de 1:1 para todos os ligantes, na ausência de acetato, e de acordo com o descrito anteriormente na metodologia utilizada para síntese dos complexos. Para caracterização inicial dos complexos obtidos, foram retiradas alíquotas do produto e analisadas por espectrometria de massas. Os resultados são apresentados nas Figuras 3, 4 e 6.

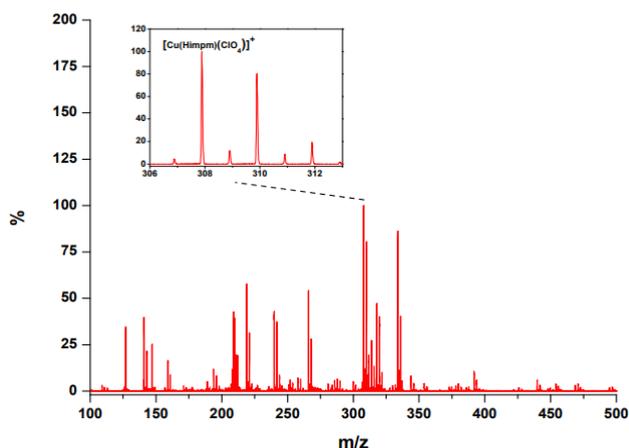


Figura 3. Espectro de massas para o produto da síntese do complexo $[Cu(impm)]^{2+}$. Observa-se que o produto obtido foi o complexo previsto, na proporção de 1:1 (metal:ligante), que é indicado pelo pico de 308m/z.

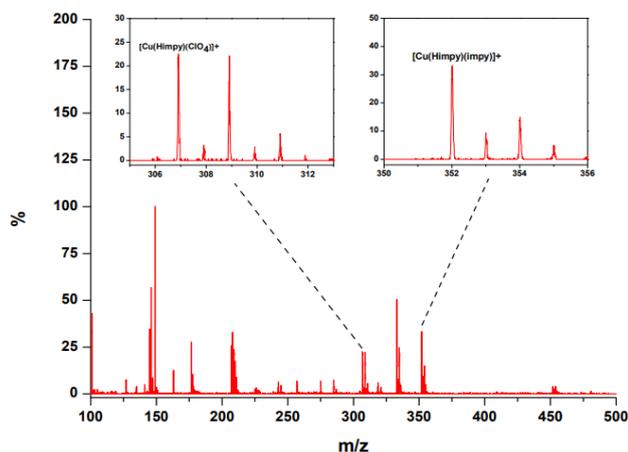


Figura 4. Espectro de massas para o produto da síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{impz})]^{2+}$. Observa-se que o produto obtido foi uma mistura do complexo desejado com a proporção metal:ligante 1:1, indicado no pico 307 m/z, e o complexo com a proporção 1:2 (metal:ligante), indicado no pico 352m/z.

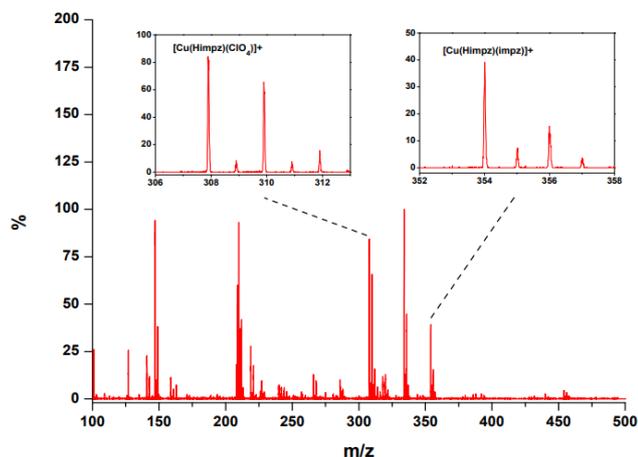


Figura 5. Espectro de massas para o produto da síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{impz})]^{2+}$. Observa-se que o produto obtido foi uma mistura do complexo desejado com a proporção metal:ligante 1:1, indicado no pico 308 m/z, e o complexo com a proporção 1:2 (metal:ligante), indicado do pico 354 m/z.

De acordo com os resultados, foi possível obter os complexos moleculares de cobre com os ligantes 2-aryl-imidazóis. Entretanto, para o impy e para o impz o produto não foi obtido puro, pois como já mostrado pelas análises de estequiometria o ligante se coordena em proporções diferentes além de 1:1. Em geral, para esses dois ligantes, dois produtos foram formados, o que possui apenas um ligante coordenado e o que possui dois ligantes coordenados.

Testes de solubilidade mostraram que o complexo de cobre com impm é solúvel em metanol e água; o complexo de cobre com impy se mostrou solúvel em água e acetonitrila e pouco solúvel em metanol; e o de cobre com impz se mostrou solúvel em meio aquoso e de metanol, e pouco solúvel em acetonitrila.

Avaliação catalítica dos complexos obtidos

Estudos eletroquímicos foram realizados com o intuito de determinar a atividade catalítica dos complexos de $[\text{Cu}(\text{impz})]^{2+}$. O estudo foi iniciado pelo complexo $[\text{Cu}(\text{impz})]^{2+}$. Para tanto, as propriedades redox do complexo foram analisadas por voltametria cíclica em regiões de pH variando entre 9 e 12 (Figura 10).

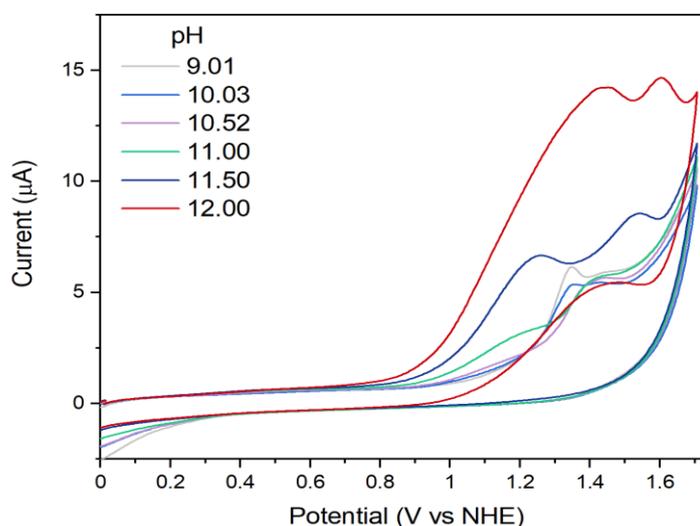


Figura 10. Gráfico de voltametria cíclica para o complexo $[\text{Cu}(\text{impz})]^{2+}$.

As curvas da VC evidenciam a existência de correntes catalíticas, para as curvas obtidas em pH ácido que iniciam por volta de 1.1V de potencial. Porém para a curva obtida em pH 12 as correntes catalíticas aparecem em potenciais mais baixos, por volta de 0.9V com intensidade de corrente de até aproximadamente 14 μ A. Também pode ser observada uma corrente irreversível para essa curva obtida em mesmo pH.

A voltametria cíclica do complexo de [Cu(impz)]²⁺ foi iniciada, porém com o pH igual a 12 ocorreu a precipitação do complexo.

Conclusões

O cobre é um metal muito lábil e pode, por isso, apresentar diversos números de coordenação e diferentes geometrias. O que é uma característica muito positiva no desenvolvimento de um catalisador para a decomposição da água. A coordenação dos ligantes impm, impy e impz foi estudada e compreendida. Para o impm encontrou-se que a estequiometria padrão de coordenação em meio aquoso é 1:1 (metal:ligante), para o impy e para o impz é 1:2 (metal:ligante). O estudo eletroquímico mostra a presença de atividade catalítica para o complexo de cobre com impy para valores de pH acima de 9. Infelizmente os estudos eletroquímicos para os outros complexos não foram finalizados. Existem evidências promissoras que apontam para a atividade catalítica dos complexos estudados e apresentados.

Referencias

1. Erickson, P., Lazarus, M. & Piggot, G. Limiting fossil fuel production as the next big step in climate policy. *Nature Clim Change* 8, 1037–1043 (2018).
2. Gray, H. B. Powering the planet with solar fuel. *Nat. Chem.* 1, 7–7 (2009).
3. Nikolaidis, P. & Poullikkas, A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 67, 597–611 (2017).
4. Brockway, P. E., Owen, A., Brand-Correa, L. I. & Hardt, L. Estimation of global final-stage energy-return-on-investment for fossil fuels with comparison to renewable energy sources. *Nat Energy* 4, 612–621 (2019).
5. 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).
6. Nelson, D. L. & Cox, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*. (W. H. Freeman & Co., 2005).
7. 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).
8. 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).
9. Blakemore, J. D., Crabtree, R. H. & Brudvig, G. W. Molecular Catalysts for Water Oxidation. *Chem. Rev.* 115, 12974–13005 (2015).
10. Roger, I., Shipman, M. A. & Symes, M. D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nat. Rev. Chem.* 1, 0003 (2017).
11. Barnett, S. M., Goldberg, K. I. & Mayer, J. M. A soluble copper–bipyridine water-oxidation electrocatalyst. *Nat. Chem.* 4, 498–502 (2012).
12. 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).
13. Concepcion, J. J. *et al.* Making Oxygen with Ruthenium Complexes. *Acc. Chem. Res.* 42, 1954–1965 (2009).
14. 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).
15. 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).
16. 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).
17. Hill, Zachary D., and Patrick MacCarthy. "Novel approach to Job's method: An undergraduate experiment." *Journal of Chemical Education* 63, no. 2 (1986): 162.
18. 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).