



# Estudos cinéticos teóricos do complexo de $[\text{Ru}(\text{OH})_2(\text{tpy})(\text{Himpz})]^{2+}$ e de sua espécie ativa $[\text{RuO}(\text{tpy})(\text{Himpz})]^{3+}$ para a reação de oxidação da água (WOC)

**Palavras-Chave:** Oxidação da água, Catalisadores, Fotossíntese artificial

**Autores/as:**

**Gustavo Henrique Barreto Gimenes (Instituto de Química – UNICAMP)  
Prof. Dr. André Luiz Barboza Formiga (Instituto de Química – UNICAMP)**

---

## INTRODUÇÃO:

A procura por novas fontes de energia acompanha o risco associado ao uso de combustíveis fósseis. Esse fato é perceptível desde a crise energética da década de 1970,<sup>1</sup> onde a possibilidade do esgotamento dos combustíveis usuais levou a uma maior preocupação acerca do desenvolvimento de energias renováveis e da conservação das fontes existentes. Atualmente, o debate ressurgiu, motivado pelas mudanças climáticas associadas à queima dos combustíveis fósseis e pelos riscos gerados ao meio ambiente. Esse cenário reforça a ideia de que a busca por fontes de energias limpas e sustentáveis é um dos desafios da humanidade para os próximos séculos.

Para os químicos, o desafio se encontra na transformação de moléculas com baixo potencial energético para moléculas com alto potencial energético através da luz do sol. A obtenção de hidrogênio a partir de água e de metanol a partir de dióxido de carbono e água são exemplos das possibilidades proporcionadas por esse tipo de processo.<sup>2</sup> O uso de hidrogênio combinado com oxigênio em uma célula a combustível mostra-se como uma alternativa promissora. Nesse esquema ideal, o único subproduto gerado pela reação é a água, como hidrogênio e oxigênio também podem ser obtidos através de água, o processo passa a ser considerado como sustentável e limpo.

Para uma economia de energia sustentável à base de hidrogênio, a pesquisa na reação de decomposição da água (water splitting) por métodos rápidos e baratos torna-se necessária. Nos seres fotossintetizantes essa oxidação é realizada pelo fotossistema II (PSII), um complexo proteico localizado na membrana desses organismos. Nele, a reação ocorre através da transferência de quatro elétrons para o sítio ativo do conhecido complexo de evolução de oxigênio. Sintetizando as

etapas do processo descrito, tem-se a decomposição da água em oxigênio molecular e hidrogênio como seus produtos, assim como no esquema ideal de célula a combustível proposto anteriormente.

A fotossíntese artificial tem sua reação global simplificada em duas semirreações (Figura 1).

<b>Reação global</b>	<b><math>2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{h}\nu \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2</math></b>	
<b>OER</b>	<b><math>2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-</math></b>	<b><math>E^\circ = 1.23 \text{ V}</math></b>
<b>HER</b>	<b><math>4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2</math></b>	<b><math>E^\circ = 0.00 \text{ V}</math></b>

Figura 1 - Oxygen evolution reaction (OER) e hydrogen evolution reaction (HER). Fonte: imagem gerada pelo autor.

A limitação para alcançar eficiência é a reação de oxidação da água, uma vez que é altamente endergônica e tem barreira de ativação elevada, sendo esta a razão para a necessidade de um sobrepotencial ( $\eta$ ) para sua ocorrência. Essa reação é difícil e lenta principalmente pois 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 fator de ser uma reação bimolecular com um intermediário indesejado relativamente estável ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Vários compostos foram desenvolvidos para atuar como catalisadores de oxidação da água (water oxidation catalysts, WOC) e.g. óxidos, compostos de coordenação e nanopartículas, preparados principalmente utilizando metais de transição como ferro, manganês, cobalto, cobre, rutênio e irídio.<sup>3</sup> Os catalisadores artificiais mais eficientes conhecidos até agora são compostos de metais nobres (principalmente Ru e Ir), impedindo suas aplicações em larga escala. Inspirados nas estruturas biológicas, vários estudos são baseados em catalisadores construídos a partir de metais abundantes, porém, os desafios são enormes, tanto para os sistemas homogêneos, quanto para os heterogêneos.<sup>4</sup>

## OBJETIVOS E MOTIVAÇÕES:

A proposta inicial do projeto se baseava na utilização de ferramentas teóricas para o estudo de propriedades cinéticas do complexo  $[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{tpy})(\text{Himpz})]^{2+}$  e de sua espécie ativa  $[\text{RuO}(\text{tpy})(\text{Himpz})]^{5+}$ , mas a execução dependia do desenvolvimento de uma metodologia diferente, ainda não utilizada pelo grupo, que não seria um obstáculo em condições normais, mas que até o momento não pôde ser discutida e implementada. Dessa maneira, os projetos focados nessa abordagem precisaram ser pausados e substituídos por outras atividades.

Logo, no período entre setembro e fevereiro, o esforço passou a ser voltado para uma investigação minuciosa do ligante Pyridine, 2,6-bis(di-1Himidazolmethyl) (figura 2), já trabalhado anteriormente no projeto de iniciação científica com o título “Modelagem Molecular Como Ferramenta Para o Design de Ligantes em Estudos de Fotossíntese Artificial”, que apresentou resultados adequados para a catálise da reação de oxidação da água, mas que ainda não havia explorado completamente os estados de protonação de ligante em questão.

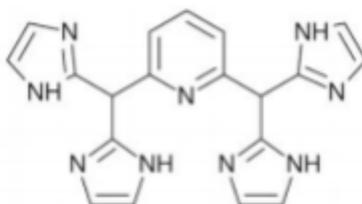


Figura 2 - Estrutura do ligante abordado. Pyridine, 2,6-bis(di-1H-imidazolmethyl)-. Fonte: imagem gerada pelo autor.

## METODOLOGIA:

Os cálculos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram realizados com o funcional PBE0<sup>5</sup> e com o conjunto de bases def2-SVP<sup>5</sup> para todos os átomos. O software empregado foi o ORCA (versão 4.2.0).<sup>5</sup> A solvatação implícita em água foi considerada pelo método CPCM<sup>5</sup>, com a implementação padrão do software. Em todos os cálculos a aproximação RIJCOSX<sup>5</sup> e suas funções de base auxiliares foram utilizadas. A escolha dos parâmetros apresentados foi baseada na obtenção de resultados confiáveis ao longo dos anos pelo nosso grupo de pesquisa. As geometrias obtidas foram confirmadas como as mínimas em energia pelo cálculo das Hessianas através da análise das frequências vibracionais. Os dados termodinâmicos obtidos (energia-livre de Gibbs) foram empregados em ciclos termodinâmicos para a estimativa dos potenciais de oxidação e dos valores de pK<sub>a</sub>.<sup>5</sup>

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Como mencionado no tópico de objetivos e motivações, as modelagens do ligante e dos complexos em diferentes estados de oxidação e protonação da água já foram realizadas previamente em outro trabalho de iniciação científica. Através da energia livre de Gibbs de todas as espécies calculadas e utilizando os ciclos termodinâmicos demonstrados na metodologia, obtiveram-se os valores de pKa das transferências de prótons e os valores dos potenciais de oxidação, permitindo então mapear as espécies existentes numa faixa de pH e de potencial aplicado, o que foi sintetizado num diagrama de Pourbaix (Figura 3).

Nesse sentido, a proposta atual visou avaliar o efeito das desprotonações dos ligantes no mapeamento de espécies. Com isso em mente, partiu-se dos complexos totalmente protonados,

nos diferentes estados de oxidação do metal, comparando então o pKa de uma desprotonação no ligante e de uma desprotonação na água para a mesma espécie, tornando possível afirmar qual transição ocorre com antecedência e conseqüentemente, no caso, preferencialmente. A lógica repetiu-se para as seguintes desprotonações. Dessa maneira foi possível a elaboração de um novo diagrama de Pourbaix (Figura 3).

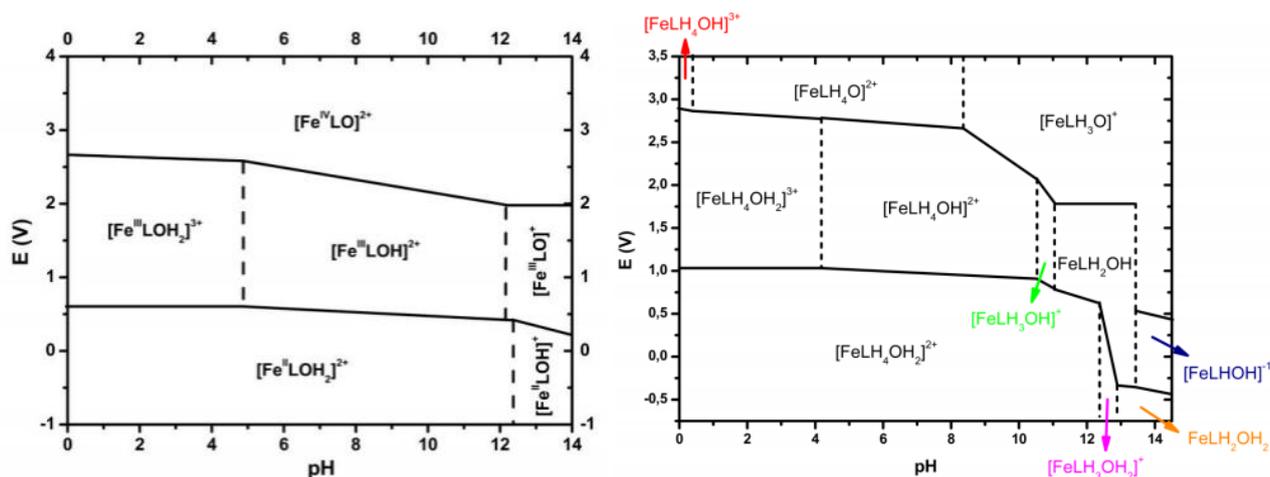


Figura 3 – Diagrama de Pourbaix do trabalho anterior (esquerda) e diagrama de Pourbaix com novos estados de protonação (direita). Fonte: imagem gerada pelo autor.

A estratégia teórica pode ser considerada adequada observando que quanto maior o estado de oxidação, menor é o pKa para as desprotonações (partindo da espécie totalmente protonada) e que os potenciais para sucessivas oxidações são sempre crescentes, como reportado em estudos experimentais similares. É válida a comparação entre os dois diagramas, porém, deve-se ressaltar que o segundo diagrama foi construído a partir de uma calibração diferente, utilizando dados experimentais e teóricos mais atualizados em comparação ao primeiro. Essa mudança leva a algumas alterações de padrão, como o aparecimento da espécie  $[\text{FeLH}_4\text{OH}]^{3+}$ , destacada em vermelho; e o desvio de algumas faixas de pH e de potencial. Alguns dos processos de oxidação retratados também são independentes de pH, como o de  $[\text{FeLH}_4\text{OH}_2]^{2+}$  para  $[\text{FeLH}_4\text{OH}_2]^{3+}$  e de  $[\text{FeLH}_2\text{OH}]$  para  $[\text{FeLH}_3\text{O}]^+$ .

Além dessas diferenças, nota-se a introdução das espécies com ligante desprotonado, que surgem substituindo as antigas nas faixas em que são adequadas. Embora os potenciais exigidos para atingir o estado de  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  em pH 7 sejam semelhantes, é importante destacar que em pH's básicos, houve uma redução drástica no valor necessário, comprovando então uma maior facilidade para alcançá-lo. Acredita-se que é essa a espécie ativa em um possível ciclo catalítico análogo aos complexos de rutênio, quando considera-se as quatro principais etapas da catálise da reação de oxidação da água: ativação oxidativa da água, formação da ligação O-O, ativação oxidativa dos

intermediários peróxido e liberação de O<sub>2</sub>.<sup>6</sup> Também é válido reparar que o estado de oxidação Fe<sup>IV</sup> só é estabilizado pelos ligantes hidroxilo (-OH) e oxo (=O), numa faixa muito maior para o segundo, além do que, esse é o único momento em que a espécie Fe=O aparece, gerando evidências de que para alcançar a espécie ativa necessita-se elevar o metal a altos estados de oxidação.

## CONCLUSÕES:

Embora os objetivos iniciais do projeto incluíam outro tipo de análise para outro sistema, as metodologias empregadas foram bem semelhantes no trabalho realizado, permitindo uma adaptação às circunstâncias e a elaboração de resultados interessantes e conclusivos. A partir da comparação entre os resultados obtidos anteriormente e agora, pode-se concluir que em um estudo teórico desse tipo é sempre necessária uma abordagem completa do problema, contemplando todos os estados possíveis dos complexos, uma vez que a omissão proposital ou não de algum estado pode ocasionar interpretações errôneas sobre o funcionamento do catalisador. É válido destacar os valores dos potenciais de oxidação para atingir as espécies de Fe<sup>IV</sup>, que em pH básico apresentaram valores muito menores do que os obtidos anteriormente. O aumento do caráter covalente da ligação metal-oxigênio também é uma tendência, que colabora para a solução do problema da labilização das espécies trabalhadas.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 – Turner, J. A. A Realizable Renewable Energy Future. *Science* 1999, 285 (5428), 687– 689. <https://doi.org/10.1126/science.285.5428.687>.
- 2 – Gray, H. B. Powering the Planet with Solar Fuel. *Nature Chem* 2009, 1 (1), 7–7. <https://doi.org/10.1038/nchem.141>.
- 3 – Blakemore, J. D.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. Molecular Catalysts for Water Oxidation. *Chem. Rev.* 2015, 115 (23), 12974–13005. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00122>.
- 4 – Roger, I.; Shipman, M. A.; Symes, M. D. Earth-Abundant Catalysts for Electrochemical and Photoelectrochemical Water Splitting. *Nature Reviews Chemistry* 2017, 1 (1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41570-016-0003>.
- 5 – ORCA Input Library. <https://sites.google.com/site/orcainputlibrary/home>.
- 6 – Shaffer, D. W.; Xie, Y.; Concepcion, J. J. O–O Bond Formation in RutheniumCatalyzed Water Oxidation: Single-Site Nucleophilic Attack vs. O–O Radical Coupling. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46 (20), 6170–6193. <https://doi.org/10.1039/C7CS00542C>.