



Avaliação da performance eletrocatalítica e do mecanismo para a oxidação da água realizada por complexos de Ru(II) contendo ligantes 2-aryl-imidazóis

Autores

Júlia A. Santana*, Luís E. S. C. Huamani, Marcelo C. Nunes, Gabriel A. Souza, André L. B. Formiga

Abstract

Com o objetivo de investigar o mecanismo de oxidação da água catalisada por complexos de Ru(II), dois complexos contendo ligantes 2-aryl-imidazóis foram pensados para esse projeto. 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.

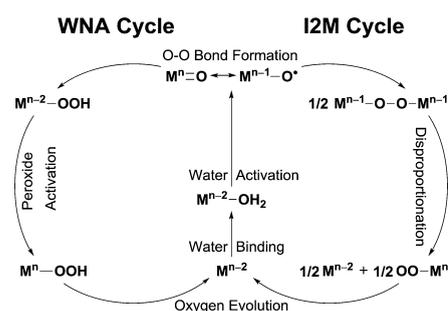
Keywords (3):

Fotossíntese artificial, oxidação da água, complexos de rutênio.

Introduction

A busca por fontes de energia sustentáveis, renováveis e limpas se faz cada vez mais essencial na sociedade, uma vez que as principais fontes de energia que suprem as demandas mundiais são os combustíveis fósseis (gás natural, carvão e petróleo), os quais são poluentes e não renováveis. Uma alternativa promissora que vem sendo estudada recentemente é a produção de combustíveis solares por meio 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 etapa da reação de oxidação da água, uma vez que esta é altamente endergônica e tem uma barreira de ativação elevada. Uma forma de facilitar a oxidação da água é através do uso de complexos que atuam como catalisadores para esta reação, de modo a diminuir o sobrepotencial (η) para que ela aconteça. Essa reação pode ocorrer por dois mecanismos, tanto pelo ataque nucleofílico da água (WNA) quanto pelo acoplamento oxo-oxo (I2M), dependendo do complexo, conforme ilustrado na Figura 1. 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).



Entretanto, apesar da obtenção dos mesmos, não foi possível iniciar as análises eletroquímicas em vista da pandemia do COVID-19. Assim, para dar continuidade ao projeto, estudos computacionais foram feitos visando-se, através de cálculos teóricos, a obtenção do pKa e potencial dos complexos precursores $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpz})\text{Cl}]^+$ e $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpm})\text{Cl}]^+$ para os estados de oxidação Ru(II) e Ru(III).

Methodology

Para a realização dos cálculos DFT (Teoria do Funcional da Densidade) para determinação da geometria otimizada dos complexos $([\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpz})\text{Cl}]^+)$ e $([\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpm})\text{Cl}]^+)$, primeiramente a estrutura de ambos os complexos foi desenhada e pré-otimizada no programa Avogadro utilizando-se o campo de força UFF. Nesse mesmo programa, foi gerado o input para a submissão do cálculo no cluster do grupo. Os cálculos de otimização foram realizados num nível de teoria DFT com funcional PBE0 e um conjunto de bases def2-SVP e def2/J como base auxiliar. Foram utilizados os métodos de correção RIJCOSX para os efeitos de correlação e CPCM para simular a presença de solvente, no caso a água.

Tendo-se as estruturas dos complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpz})\text{Cl}]^+$ e $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpm})\text{Cl}]^+$ calculadas, foram realizados cálculos para as espécies desprotonadas e oxidadas desses complexos com o intuito de estimar o pKa e o potencial. A determinação teórica do pKa e do potencial foi obtida usando-se os resultados do DFT (energia-livre de Gibbs) e ciclos termodinâmicos.⁸ Os valores de pKa foram calculados com uma estratégia isodésmica segundo a literatura e de acordo com as seguintes equações:¹⁰

$$BH_{(aq)} + HCO_2^- \rightleftharpoons B_{(aq)}^- + HCO_2H \quad \Delta G_{(aq)}^*$$

$$pK_a(BH) = \frac{\Delta G_{(aq)}^*}{2,303 RT} + pK_a(HCO_2H)$$

Para o cálculo dos potenciais de oxidação dos complexos, outro ciclo termodinâmico foi utilizado, sendo -4,281 (V vs. SHE) a energia do elétron livre e corrigindo os resultados em 0,241 (V vs. SCE) para estarem na mesma escala que os valores experimentais.^{9, 10} As equações usadas para o cálculo foram as seguintes:

$$BH_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow BH_{(aq)}$$

$$\Delta G^0 = G(BH) - G(BH^+) - G(e^-)$$

$$E = \left(-\frac{\Delta G^0}{F}\right) - E^{ref}$$

Results and Discussion

Utilizando-se DFT, foram realizados cálculos mecânico-quânticos computacionais para as espécies $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpz})\text{Cl}]^+$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{impz})\text{Cl}]^0$, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{Himpz})\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{impz})\text{Cl}]^+$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpm})\text{Cl}]^+$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{impm})\text{Cl}]^0$, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{Himpm})\text{Cl}]^{2+}$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{impm})\text{Cl}]^+$. Para efeito de comparação e validação, a estrutura do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpz})\text{Cl}]^+$ obtida por difração de raios X e disponibilizada pelo doutorando Luis Enrique Santa Cruz Huamaní foi utilizada.

As distâncias e ângulos de ligação das geometrias obtidas por estes cálculos, em conjunto com as do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpz})\text{Cl}]^+$ obtido por difração de raios X de monocristal, encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Distâncias atômicas e os ângulos para as respectivas ligações do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpz})\text{Cl}]^+$ (A) obtido por difração de raio X; e dos complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpz})\text{Cl}]^+$ (B), $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{impz})\text{Cl}]^0$ (C), $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{Himpz})\text{Cl}]^{2+}$ (D), $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{impz})\text{Cl}]^+$ (E), $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpm})\text{Cl}]^+$ (F), $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{impm})\text{Cl}]^0$ (G), $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{Himpm})\text{Cl}]^{2+}$ (H) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{impm})\text{Cl}]^+$ (I) obtidos por DFT.

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)
Ligações	Ângulo (°)								

Cl-Ru-N _{imz}	93.59	93.37	93.33	92.86	93.02	93.24	93.71	93.23	93.43
Cl-Ru-N _{tpy}	89.85	88.60	88.50	93.59	92.80	88.33	88.27	93.00	92.10
Cl-Ru-N _{tpy}	90.64	89.03	88.89	87.34	87.14	89.71	89.74	87.87	87.55
Cl-Ru-N _{tpy}	90.71	90.69	91.22	93.66	93.50	91.52	91.64	94.40	94.17
N _{pz/pm} -Ru-N _{imz}	78.61	78.32	78.46	78.29	78.99	78.18	77.94	78.30	78.58
N _{pz/pm} -Ru-N _{tpy}	90.50	94.15	94.76	87.60	88.45	95.62	95.67	89.83	90.65
N _{pz/pm} -Ru-N _{tpy}	97.18	99.24	99.25	101.53	100.86	98.80	98.54	100.59	100.42
N _{pz/pm} -Ru-N _{tpy}	91.65	89.45	88.35	88.75	88.64	87.50	87.30	86.18	86.44
N _{imz} -Ru-N _{tpy}	101.54	101.93	102.42	102.12	103.02	101.51	101.83	101.90	102.75
N _{tpy} -Ru-N _{tpy}	80.17	79.97	80.12	78.66	78.20	79.97	80.05	78.78	78.24
N _{tpy} -Ru-N _{imz}	98.36	98.28	97.61	100.45	100.66	98.61	98.20	100.40	100.69
N _{tpy} -Ru-N _{tpy}	79.84	79.82	79.83	78.75	78.10	79.88	79.89	78.76	78.18
Ligações	Distância (Å)								
Ru-Cl	2.40	2.39	2.40	2.32	2.35	2.39	2.40	2.32	2.35
Ru-N _{pz/pm}	2.03	2.04	2.05	2.09	2.07	2.07	2.06	2.09	2.07
Ru-N _{imz}	2.07	2.08	2.08	2.06	2.02	2.09	2.08	2.07	2.03
Ru-N _{tpy}	2.06	2.07	2.06	2.07	2.07	2.06	2.06	2.07	2.07
Ru-N _{tpy}	1.95	1.95	1.95	1.99	2.01	1.95	1.95	1.99	2.01
Ru-N _{tpy}	2.06	2.06	2.06	2.07	2.07	2.06	2.06	2.07	2.07

Comparando-se a geometria otimizada para os complexos (B) e (F) com o complexo referencial (A), os quais possuem o mesmo estado de oxidação e número de prótons, percebe-se que os valores tanto dos ângulos de ligação quanto das distâncias atômicas são bastante próximos uns dos outros, apresentando apenas ligeiras variações, com exceção de alguns, como os 3 ângulos de ligações N_{pz/pm}-Ru-N_{tpy} destacados na tabela. Isso pode ser explicado pelo fato de que os cálculos não conseguem simular todas as forças atuando sobre a molécula, principalmente com relação às forças externas. Os cálculos simulam a molécula no meio contínuo polarizável (sem interações intermoleculares reais), enquanto que a difração de raios X analisa a estrutura da molécula no sólido, que está submetida à várias forças como as de empacotamento, eletrostática dos contra-íons e interações com outras moléculas. Ademais, é preciso levar em consideração que o complexo (F) não possui o mesmo ligante que o complexo (A). Portanto, apesar dessas divergências, que já eram esperadas, pode-se afirmar que a metodologia utilizada para os cálculos é válida.

Com relação aos complexos (B) e (F) e suas respectivas espécies oxidadas e/ou desprotonadas, observa-se que a distância da ligação Ru-Cl decresce com o aumento do estado de oxidação (aumento na acidez do metal) e cresce com a desprotonação (aumento na basicidade do ligante trans ao Cl que enfraquece a ligação Ru-Cl), como já era de se esperar. Ademais, o aumento da ligação Ru-Cl implica na diminuição de Ru-N_{imz} e Ru-N_{pz/pm}, o que corrobora para afirmar o aumento da basicidade do ligante. O restante dos valores presentes na tabela, apresentam as devidas variações por conta da oxidação do metal e/ou desprotonação do ligante.

Além da geometria otimizada obtida pelo DFT, os valores de energia do cálculo foram usados para estimar os valores de pKa e o potenciais de oxidação (Figura 5), o que é um importante passo para a determinação do mecanismo de oxidação da água pelo catalisador. Observando os valores presentes na Figura 5, percebe-se que os pKa's tanto do complexo [Ru^{II}(tpy)(Himpz)Cl]⁺ quanto do

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpz})\text{Cl}]^+$ diminuem com a oxidação como reflexo de aumento de acidez do centro metálico, como já discutido anteriormente. Esse fato contribui para a confiabilidade do cálculo, já que o mesmo ocorre em estudos experimentais para complexos similares. Já os valores de potencial, só foi possível obter para as espécies Ru(II), pois para se calcular os potenciais das espécies Ru(III) seria necessário o cálculo da geometria otimizada para as espécies Ru(IV), que ainda será realizado.

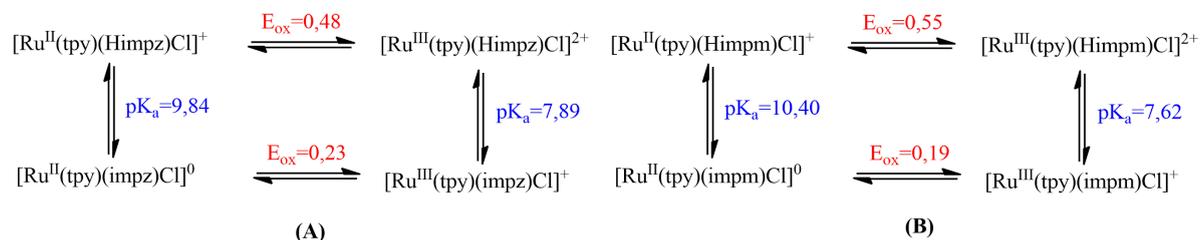


Figura 5: Diagrama ilustrando o valor teórico de pKa para transferência de próton (vertical) e o valor teórico de potencial para transferência de elétron (horizontal) para o complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpz})\text{Cl}]^+$ (A) e para o complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpz})\text{Cl}]^+$ (B).

Conclusions

A análise da geometria otimizada obtida por DFT para os complexos estudados em comparação com um complexo similar obtido por difração de raios X permite afirmar que a metodologia usada para o cálculo é adequada apesar das variações, que eram esperadas, nos valores dos parâmetros abordados. Já os valores teóricos de pKa e potencial de oxidação estimados para as espécies dos complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpz})\text{Cl}]^+$ e $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Himpz})\text{Cl}]^+$ aparentam estar coerentes considerando valores experimentais para complexos similares de outros estudos. No entanto, para uma análise mais precisa, seria necessário obter os valores experimentais para esses complexos no laboratório. Ademais, para um estudo mais completo, é essencial a realização de cálculos para espécies com estados de oxidação mais elevados.

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. 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).
5. 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
6. Blakemore, J. D., Crabtree, R. H. & Brudvig, G. W. Molecular Catalysts for Water Oxidation. *Chem. Rev.* **115**, 12974–13005 (2015).
7. Jensen, F. Introduction to computational chemistry. 2^a ed. (John Wiley & Sons Ltd, 2007).
8. Keith, J. A.; Grice, K. A.; Kubiak, C. P.; Carter, E. A. Elucidation of the Selectivity of Proton-Dependent Electrocatalytic CO₂ Reduction by Fac-Re(Bpy)(CO)₃Cl. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (42), 15823–15829.
9. Isse, A. A.; Gennaro, A. Absolute Potential of the Standard Hydrogen Electrode and the Problem of Interconversion of Potentials in Different Solvents. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (23), 7894–7899.
10. Guerra, R. B. Water oxidation catalysts based on Ru(II) and Cu(II) complexes containing pyridinic-imidazole ligands and photocatalytic hydrogen evolution reaction using RuNPs@TiO₂. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2019.