



EFEITO DA NATUREZA DO LIGANTE NA CATÁLISE DE OXIDAÇÃO DA ÁGUA POR COMPLEXOS DE COBRE(II)

Palavras-Chave: Complexos de cobre, impy, oxidação da água.

Autores:

Thaís dos Santos Alcântara, UNICAMP

Prof. Dr. André Luiz Barboza Formiga, UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Constantemente, busca-se por fontes de energia que substituam os combustíveis a base de hidrocarboneto devido ao grande dano ambiental causado pela alta quantidade de gases poluentes liberados durante a queima, sendo os causadores do aquecimento global. Nesse contexto, a fotossíntese artificial é uma solução viável para esse problema, sendo uma fonte de energia limpa que utiliza os mesmos processos realizados pela natureza. A principal reação da fotossíntese artificial é a oxidação da água que é extremamente energética, sendo necessário utilizar um catalisador para que seja viável. [1]

Esse trabalho investigou a partir de DFT (Teoria do funcional de densidade) a molécula $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{Himpy})]^{2+}$. O complexo foi estudado devido a resultados obtidos anteriormente pelo grupo de pesquisa, que evidenciaram a presença de catálise em um experimento de voltametria cíclica (VC) realizado em pH 12. Para isso, foram realizados cálculos teóricos para a determinação dos valores de pKa para desprotonação da molécula e dos potenciais necessários para oxidação. Além disso, estudou-se a possível formação de complexos dinucleares. Todas essas análises foram realizadas para obtenção de dados para melhor entendimento do provável mecanismo de oxidação da água utilizando esse catalisador.

METODOLOGIA:

A primeira estrutura foi obtida utilizando o método de mecânica molecular, através do software Avogadro. O tipo de campo de força aplicado para descrever os átomos foi o UFF (campo de força universal) [2] para o complexo $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{Himpy})]^{2+}$. A partir da estrutura encontrada, foram iniciados os cálculos DFT para otimizar a geometria com o software ORCA [3]. Para isso, foi utilizado o funcional híbrido PBE0 [4] e o conjunto de bases Def2-SVP [5][6]. O cálculo foi realizado utilizando o modelo condutor contínuo polarizável (CPCM) para simular a solvatação em meio aquoso. Com o DFT foram obtidas informações para as moléculas $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{Himpy})]^{2+}$ e $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{impy})]^+$ considerando sucessivas desprotonações do ligante H_2O e oxidação do complexo.

Também foram executados cálculos DFT utilizando o mesmo funcional híbrido, conjunto de bases e considerando solvatação em meio aquoso para obter a estrutura molecular otimizada para as formas cis e trans dos complexos $[\text{Cu}_2(\text{impy})_2(\text{OH})_2]$ e $[\text{Cu}_2(\text{Himpy})_2(\text{OH})_2]^{2+}$. Esses resultados foram utilizados em cálculos de broken symmetry utilizando o procedimento de Flipspin/FinalMs para avaliação do ferromagnetismo das moléculas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Com os resultados obtidos a partir de DFT, foram utilizados os valores da energia dos complexos considerando o ligante protonado e desprotonado, para determinar o potencial de redução utilizando a equação 1. Os valores encontrados estão disponíveis na tabela 1.

$$E = \left(-\frac{\Delta G^\circ}{F} \right) - E_{ref} \quad \text{Equação 1.}$$

	E_{red} (V)
$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{Himpy})]^{3+}$	2,61
$[\text{Cu}(\text{OH}_2)(\text{OH})(\text{Himpy})]^{3+}$	2,68
$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{impy})]^{2+}$	1,52
$[\text{Cu}(\text{OH}_2)(\text{OH})(\text{impy})]^{2+}$	2,47

Tabela 1 – Potenciais de redução dos complexos $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{Himpy})]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(\text{OH})(\text{Himpy})]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{impy})]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(\text{OH})(\text{impy})]^{2+}$.

As energias encontradas também foram empregadas para determinar os valores de pKa para os complexos representados na Figura 1 a partir da Equação 2.

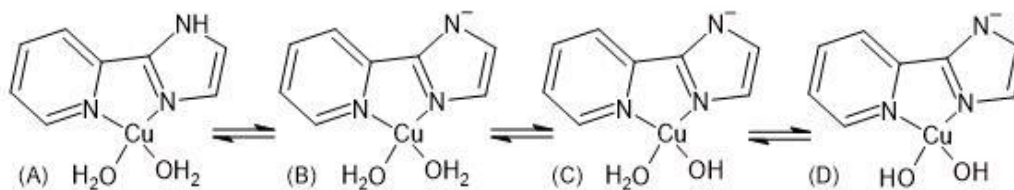


Figura 1 – Equilíbrio entre as moléculas $[Cu(OH_2)_2(Himpy)]^{2+}$ (A), $[Cu(OH_2)_2(impv)]^{2+}$ (B), $[Cu(OH_2)(OH)(impv)]^{2+}$ (C), $[Cu(OH)_2(impv)]^{2+}$ (D).

$$pKa = \frac{\Delta G^\circ}{2,303 \times R \times T} + pKa (H_2CO_2) \quad \text{Equação 2.}$$

Os pKa calculados por essa equação foram ajustados utilizando uma curva de calibração, produzida anteriormente pelo grupo de pesquisa, em que estão relacionados diversos valores de pKa obtidos experimentalmente e os valores para os mesmos compostos obtidos a partir de cálculos DFT. A curva de calibração é descrita pela equação 3.

$$y = 1,6434x - 11,585, \quad R^2 = 0,9657 \quad \text{Equação 3.}$$

Para as determinações de pKa foi considerado que a base utilizada para a desprotonação das moléculas é o HCO_2^- , com energia de -188,95 Eh. Também foi considerado seu ácido conjugado de energia -189,42 Eh. Os valores teóricos obtidos estão dispostos na Tabela 2.

	pKa
$[Cu(OH_2)_2(Himpy)]^{2+}$	5,73
$[Cu(OH_2)_2(impv)]^{2+}$	4,46
$[Cu(OH)(OH_2)(impv)]^{2+}$	-1,84

Tabela 2 – pKa teórico determinado para os complexos $[Cu(OH_2)_2(Himpy)]^{2+}$, $[Cu(OH_2)_2(impv)]^{2+}$, $[Cu(OH)(OH_2)(impv)]^{2+}$.

Devido ao pKa 5,73 encontrado para a molécula $[Cu(OH_2)_2(Himpy)]^{2+}$ e pelo experimento de voltametria cíclica ter apresentado corrente catalítica em pH 12, os valores de pKa para os outros dois complexos foram adquiridos levando em conta o ligante impv, já que essas condições favorecem a desprotonação do Himpy. Além disso, o potencial de

redução encontrado de forma teórica a partir de DFT considerando o complexo com o Himpy, foi de 2,61V e 2,68V, valor superior ao encontrado considerando o ligante desprotonado.

Os resultados para a geometria otimizada com DFT para os 4 complexos dinucleares que poderiam ser formados durante o experimento de voltametria cíclica estão disponíveis na figura 2.

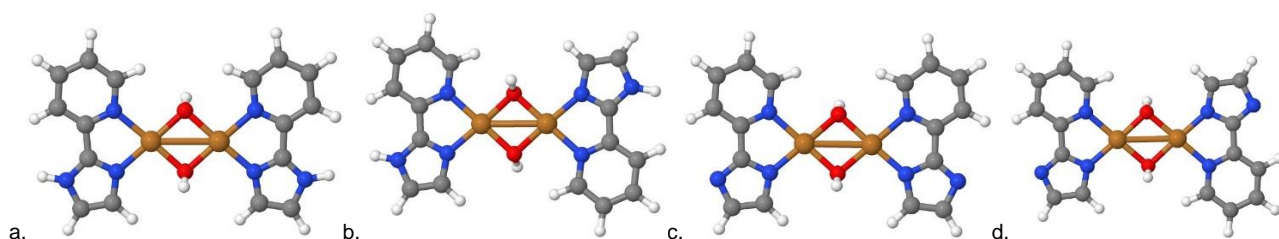


Figura 2 – Geometrias de equilíbrio obtidas a partir de DFT para os complexos (a) cis $[\text{Cu}_2(\text{Himpy})_2(\text{OH})_2]^{2+}$, (b) trans $[\text{Cu}_2(\text{Himpy})_2(\text{OH})_2]^{2+}$, (c) cis $[\text{Cu}_2(\text{impy})_2(\text{OH})_2]$ e (d) trans $[\text{Cu}_2(\text{impy})_2(\text{OH})_2]$.

Os cálculos de broken symmetry para as moléculas representadas na Figura 2 forneceram as constantes de acoplamento (J) a partir da Equação 4, utilizando a energia considerando os elétrons alinhados em direção paralela (E_{HS}) e antiparalela (E_{BS}) [7]. Esses valores e as energias obtidas para cada um dos complexos estão disponíveis na Tabela 3.

$$J = -\frac{E_{\text{HS}} - E_{\text{BS}}}{(S^2)_{\text{HS}} - (S^2)_{\text{BS}}} \quad \text{Equação 4.}$$

	$J \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$E_{\text{BS}} \text{ (Eh)}$	$E_{\text{HS}} \text{ (Eh)}$
Cis $[\text{Cu}_2(\text{Himpy})_2(\text{OH})_2]^{2+}$	61.67	-4376.2585157	-4376.2587989
Trans $[\text{Cu}_2(\text{Himpy})_2(\text{OH})_2]^{2+}$	77.03	-4376.2583817	-4376.2587397
Cis $[\text{Cu}_2(\text{impy})_2(\text{OH})_2]$	4.41	-4375.3297299	-4375.3297506
Trans $[\text{Cu}_2(\text{impy})_2(\text{OH})_2]$	32.10	-4375.3297610	-4375.3299060

Tabela 3 – Resultados obtidos para os valores de constantes de acoplamento e energias para os complexos cis e trans $[\text{Cu}_2(\text{Himpy})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ e $[\text{Cu}_2(\text{impy})_2(\text{OH})_2]$.

Como mostram os dados da Tabela 3, os complexos com os ligantes protonados apresentam menor energia. Além disso, todos os complexos que podem ser formados apresentam comportamento ferromagnético.

CONCLUSÕES:

Após o experimento de voltametria cíclica ter evidenciado um perfil catalítico em pH 12, os cálculos teóricos permitiram obter informações para um melhor entendimento sobre o tipo de mecanismo que o complexo realiza para catalisar a oxidação da água. Considerando o complexo com o ligante impy, a primeira liberação de H⁺ ocorre após a oxidação do complexo utilizando um potencial de -1,52V possuindo pKa 4,46, e a segunda liberação após oxidar novamente a molécula com um potencial de -2,47V com pKa -1,84.

O estudo da formação de possíveis complexos dinucleares possui relevância para verificar a formação de outros complexos além do que foi inicialmente sintetizado e que podem participar do mecanismo catalítico. Os resultados obtidos a partir de DFT mostram que todas as moléculas com dois centros metálicos que podem ser formadas apresentam comportamento ferromagnético.

BIBLIOGRAFIA

- [1] CONCEPCION, J. J.; HOUSE, R. L.; PAPANIKOLAS, J. M.; MEYER, T. J. Chemical approaches to artificial photosynthesis. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 109, n. 39, p. 15560-15564, 2012.
- [2] RAPPE, A. K.; CASEWIT, C. J.; COLWELL, K. S.; GODDARD, W. A.; SKIFF, W. M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. **Journal of the American chemical society**, v. 114, n. 25, p. 10024-10035, 1992.
- [3] NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 8, n. 1, p. e1327, 2018.
- [4] ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **The Journal of chemical physics**, v. 110, n. 13, p. 6158-6170, 1999.
- [5] IZSÁK, R.; NEESE, F. An overlap fitted chain of spheres exchange method. **The Journal of chemical physics**, v. 135, n. 14, p. 144105, 2011.
- [6] WEIGEND, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. **Physical chemistry chemical physics**, v. 8, n. 9, p. 1057-1065, 2006.
- [7] T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi. **Chemical Physics Letters**, 319 (2000) 223–230.