



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Renata Pereira Paiva Macedo


Síntese de complexos de cobalto, ferro e cobre, com ligante nitrogenado e carboxilato, aplicados a oxidação da água.

Rio de Janeiro

2018

Renata Pereira Paiva Macedo

Síntese de complexos de cobalto, ferro e cobre, com ligante nitrogenado e carboxilato, aplicados a oxidação da água



Dissertação apresentada como exigência parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof^ª Dr^ª Nakédia Maysa Freitas Carvalho

Rio de Janeiro

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

M141 Macedo, Renata Pereira Paiva

Síntese de Complexos de cobalto, ferro e cobre, com ligante nitrogenado e carboxilato, aplicados a oxidação da água. / Renata Pereira Paiva Macedo. – 2018.

137 f.

Orientador: Nakédia Maysa Freitas Carvalho

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Água - Purificação - Oxidação - Teses. 2. Fotossíntese – Teses. 3. Compostos complexos – Teses. I. Carvalho, Nakédia Maysa Freitas II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 628.161

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Renata Pereira Paiva Macedo

Síntese de complexos de cobalto, ferro e cobre, com ligante nitrogenado e carboxilato, aplicados a oxidação da água

Dissertação apresentada como exigência parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em 02 de fevereiro de 2018.

Banca examinadora:

Profª Drª Nakédia Maysa Freitas Carvalho (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ

Profª Drª Juliana Fonseca de Lima
Instituto de Química – UERJ

Profª Drª Adolfo Horn Júnior
Laboratório de Ciências Químicas
Centro de Ciência e Tecnologia - UENF

Rio de Janeiro

2018

DEDICATÓRIA

Dedicada aos meus avós Dulce, Uilson, Odicéa e Geraldo.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, por permitir a realização de mais esse sonho.

À meu marido David Macedo, por toda paciência, amor, compreensão e apoio em todas as minhas decisões e principalmente nos momentos difíceis.

Aos meus pais Rita e Paulo, por todo amor e por sempre prezarem muito pela minha educação, apesar de todas as dificuldades.

À minha irmã Natália, por toda força e incentivo nos momentos de dificuldade.

À minha família, tios e primos, que sempre foram a base e estrutura fundamental da minha vida.

Aos amigos Alípio e Valéria pela força, conselhos e direcionamento durante este trajeto.

À minha orientadora Nakédia Carvalho, por toda dedicação, comprometimento com a pesquisa, apoio e aos ensinamentos tão valiosos que adquiri ao longo dessa trajetória, e que hoje me fazem uma profissional melhor.

Ao Fernando Lucas e Mariana Lucas pela amizade, ajuda e toda paciência durante toda essa saudosa trajetória.

Ao Paulo Victor Cordeiro, à Gisele Firmino por toda prontidão e ajuda com análises.

Aos meus colegas de laboratório Samira Carvalho, Natalia Freitas, Jéssica de Luca, Mariel Castro, Emmanuel Gomes, Thiago Perrotti, Raissa Franco e Gabriel Motta, que fazem dos dias de trabalho e pesquisa mais animados.

A Central Analítica Fernanda Coutinho do Instituto de Química da UERJ, coordenada pela professora Mônica Marques e sua equipe, pela prontidão e disponibilidade com as análises de Ressonância Nuclear Magnética.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo,
participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.

Marie Curie

RESUMO

MACEDO, R. P. P. *Síntese de complexos de cobalto, ferro e cobre, com ligante nitrogenado e carboxilato, aplicados a oxidação da água*. 2018. 137 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Atualmente o mundo tem caminhado em um ritmo desenfreado em relação ao uso dos recursos não renováveis, o que gera graves problemas ambientais, tal como o aquecimento global. As energias renováveis oferecem inúmeras vantagens como a redução da emissão de poluentes, baixo custo benefício, renovação dos recursos e a não destruição dos ecossistemas. A fotossíntese é um processo em que a energia luminosa é transformada em energia química, armazenada em moléculas de ATP e NADPH de bactérias verdes e púrpuras, de cianobactérias, de algas e de plantas. Uma das etapas deste processo é a oxidação da água, onde se produz oxigênio, que é liberado para o ambiente, e o hidrogênio, que se combina com o gás carbônico formando assim os carboidratos. A catálise do processo de oxidação da água se dá por um complexo chamado CEO (complexo de evolução de oxigênio) que faz parte do FSII (fotossistema II). Este complexo se estrutura com centros de íons de manganês interligados à proteínas. A função do CEO é quebrar a molécula de água, para tal a retirada de quatro elétrons é necessária para cada duas moléculas de H₂O, o que vai resultar na redução do P680 e na formação do oxigênio molecular. Como maneira de produção de energia limpa e renovável, tem-se aumentado os estudos em volta da elaboração de um sistema fotossintético artificial, que possa produzir energia elétrica ou química a partir de energia solar. Uma das abordagens para a produção da chamada folha artificial, é o desenvolvimento de catalisadores para promover a oxidação da água. No presente trabalho foi realizada a síntese e caracterização de complexos de cobalto, ferro e cobre, que são miméticos aos centros de manganês existentes no sistema natural, e que se apresentaram como potenciais catalisadores da reação de oxidação da água. Os resultados da oxidação química da água mostram que o complexo de cobre apresenta melhores resultados de atividade catalítica quando testado com o oxidante CAN, produzindo maiores quantidades de oxigênio molecular. A oxidação

eletroquímica da água, apresentou resultados satisfatórios para os complexos de ferro e cobre, devido a redução do sobrepotencial de oxidação. As análises de voltametria cíclica também permitiram analisar o comportamento dos complexos em função do pH da solução, confirmando a ocorrência de transferência de prótons acoplada à transferência de elétrons.

Palavras chave: Oxidação da água.CEO. Fotossíntese artificial. Complexos de cobalto. Complexos de ferro. Complexos de Cobre.

ABSTRACT

MACEDO, R. P. P. *Synthesis of cobalto, iron and copper complexes, with nitrogen and carboxylate ligant, applied to oxidation of water.* 2018. 137 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Currently, the world has been moving at a hectic pace of non-renewable resources, which creates serious environmental problems such as global warming. Renewable energy offers numerous advantages such as reduced emissions, low cost benefit, renewal of resources and not destruction of ecosystems. Photosynthesis is a process where the energy of light is converted into chemical energy stored in molecules of ATP and NADPH in green and purple bacteria, cyanobacteria, algae and plants. One of the steps in this process is the oxidation of water, where oxygen is produced and released to the environment; and hydrogen, which combines with carbon dioxide to form carbohydrates. The catalytic water oxidation process is promoted by a complex called OEC (oxygen-envolving complex), which is part of PSII (photosystem II). This complex contains a manganese cluster, Mn_4CaO_5 , linked to the aminoacid residue of the protein. The function of OEC is to break the water molecule, for which the removal of four electrons is needed by each two H_2O molecules, resulting in the reduction of P680 and the formation of molecular oxygen. As a way to produce clean and renewable energy, the studies around the development of an artificial photosynthetic system that can produce electricity or chemicals from solar energy have increased. One approach to the production of the so-called artificial leaf, is the development of catalysts to promote the oxidation of water. In the current project the synthesis and characterization of cobalt, iron and copper complexes were carried out, which are mimetics to the manganese centers in the natural system, and appears as potential catalysts for the water oxidation reaction. The results of the water oxidation reaction show that the copper complex presents better results for the catalytic activity when tested with the CAN oxidant, generating a higher amount of molecular oxygen. The electrocatalytic water oxidation showed satisfactory results for the iron and copper complexes due the reduction of the oxidation overpotential. The cyclic voltammetric analyses also allow the

determination of the complexes behavior in function of the pH variation, which presented the occurrence of protonation coupled to electron transfer.

Keywords: Oxidation of water. OEC. Artificial photosynthesis. Cobalt complexes. Iron complexes. Copper complexes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Cluster de manganês e cálcio existente no FSII, responsável pela catálise da reação de oxidação da molécula de água.....	20
Figura 2-	Estrutura do Cubano de Manganês com Cálcio, presente no OEC, com distâncias medidas em angstrom. As abreviações correspondem à alanina (Ala), arginina (Arg), aspartato (Asp), glutamato (Glu) e histidina (His). As distâncias entre os átomos de Mn (laranja) e Cálcio (amarelo) são ilustradas através das linhas azuis (3,3 Å), cinzas (2,7 Å) e verdes (3,4 Å).....	28
Figura 3-	Representação dos ciclos de estados “S” do fotossistema II que resulta na oxidação da H ₂ O em O ₂	29
Figura 4-	Estrutura do primeiro complexo fotossensibilizador estudado de Rutênio pela equipe de Meyer em 1982.....	34
Figura 5-	Estrutura do complexo de manganês relatado por Brudvig e sua equipe.....	34
Figura 6-	Estruturas de ligantes nitrogenados contendo grupos carboxilatos, descritos na literatura.....	38
Figura 7-	Modelo de voltamograma cíclico com varredura direta e inversa.....	41
Figura 8-	Estruturas de complexos de ferro sintetizadas em 2013 por Fukuzumi e sua equipe.....	48
Figura 9-	Representação da estrutura do complexo [Co(Py ₅)(OH ₂)] ²⁺ , sintetizado pelo grupo de Berlinguette.....	49
Figura 10-	Estrutura da família de compostos propostos por Nocera e seu grupo de estudo.....	50
Figura 11	Complexo relatado por Zhang e sua equipe.....	51
Figura 12-	Complexos de cobalto polinucleares, usados na oxidação da água.....	51
Figura 13-	Estrutura do complexo [Co(L)(H ₂ O)](ClO ₄) ₂	52

Figura 14-	Síntese do ligante [LCoCl].....	52
Figura 15-	Complexo [(bpy)Cu(μ -OH)] ₂ ²⁺ sintetizado pela equipe de Mayer em 2012.....	53
Figura 16-	Complexo de cobre II com ligante à base de polipeptídeos.	54
Figura 17-	Possíveis etapas de formação do complexo de cobre envolvendo a desprotonação do grupamento hidroxila para formação da ligação O-O.....	54
Figura 18-	Rota sintética e estrutura do ligante NaPEP.....	56
Figura 19 -	Célula eletroquímica utilizada nas medidas voltamétricas, com os respectivos eletrodos referência, auxiliar e trabalho, imersos na solução contendo o eletrólito de suporte.....	59
Figura 20-	Foto da sonda medidora de oxigênio utilizada nas reações de oxidação química da água.....	61
Figura 21-	Estrutura do ligante NaPEP.....	70
Figura 22-	Espectro de Infravermelho do ligante NaPEP.....	71
Figura 23-	Espectro de RMN ¹ H do ligante NaPEP em D ₂ O.....	73
Figura 24-	Espectro de RMN ¹³ C do ligante NaPEP em D ₂ O.....	75
Figura 25-	Estrutura dos complexos sintetizados.....	77
Figura 26-	Espectro de Infravermelho do complexo [Co ^{II} Co ^{III} ₂ (μ -OH) ₂ (μ -OAc) ₂ (PEP) ₂](ClO ₄) ₂	78
Figura 27-	Espectro de Infravermelho do complexo [Fe ^{III} (PEP)Cl ₂].....	79
Figura 28-	Espectro de Infravermelho do complexo {[Cu ^{II} (PEP)](ClO ₄) _n }.....	80
Figura 29-	Espectros de IV dos complexos sintetizados com o ligante NaPEP.....	81
Figura 30-	Modos de Coordenação do grupo carboxilato ao metal.....	83
Figura 31-	Espectro eletrônico do complexo [Co ^{II} Co ^{III} ₂ (μ -OH) ₂ (μ -OAc) ₂ (PEP) ₂](ClO ₄) ₂ em CH ₃ CN.....	85
Figura 32-	Curvas de concentração vs. Absorvância para cálculo de ϵ do complexo [Co ^{II} Co ^{III} ₂ (μ -OH) ₂ (μ -OAc) ₂ (PEP) ₂](ClO ₄) ₂ em CH ₃ CN.....	85

Figura 33-	Espectro eletrônico do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$ em CH_3CN	86
Figura 34-	Diagrama de Tanabe-Sugano para compostos d^6 e d^7	87
Figura 35-	Espectro eletrônico do complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)\}_n$ em CH_3CN	88
Figura 36-	Curvas de concentração vs. absorvância para cálculo de ϵ do complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)\}_n$ em CH_3CN	88
Figura 37-	Espectro eletrônico do complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)\}_n$ em CH_3CN	89
Figura 38-	Diagrama do desdobramento do campo cristalino para complexos d^9	90
Figura 39-	Espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$	91
Figura 40-	Curvas de concentração vs. absorvância para cálculo de ϵ do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$ em CH_3CN	91
Figura 41-	Diagrama de Tanabe-Sugano para compostos d^5	92
Figura 42-	UV-Vis do ligante NaPEP, com os complexos sintetizados, em CH_3CN a 5×10^{-5}	94
Figura 43-	Voltamograma cíclico do complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)\}_n$ em CH_3CN , em diferentes velocidades de varredura, na faixa de 2,3 a -1,7 V vs. NHE	95
Figura 44-	Gráfico de i_{pa} vs. $v^{1/2}$ (varredura) do processo I em CH_3CN	96
Figura 45-	Voltamograma cíclico do complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)\}_n$ em CH_3CN , em diferentes velocidades de varredura, na faixa de 0,8 a -1,3 vs. NHE.....	97
Figura 46-	a) Gráfico de $ i_{pl} $ vs. $v^{1/2}$ para o processo II b) Gráfico de i_{pa}/i_{pc} vs. v para o processo II.....	99
Figura 47-	Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$ em CH_3CN , em diferentes velocidades de varredura, na faixa de 2,1 a -1,7 V vs. NHE.....	100
Figura 48-	Gráfico de $ i_{pl} $ vs. $v^{1/2}$	101
Figura 49-	Gráficos de Corrente vs. Potencial, variando as	

	velocidades de varredura, em diferentes pH's:.....	102
Figura 50-	Gráficos de $E_{1/2}$ dos processos I e II com a variação do pH	105
Figura 51-	UV-Vis do complexo em diferentes pHs (tampão fosfato)...	106
Figura 52-	Gráficos de E_{pa} e E_{pc} vs. $v_{varredura}$ do complexo $\{[Cu^{II}(PEP)](ClO_4)\}_n$, em diferentes pH's, vs. NHE, do processo II.....	107
Figura 53-	Gráficos de Corrente vs. Potencial, variando as velocidades de varredura, em diferentes pH's:.....	107
Figura-54	Gráfico de corrente vs. potencial, para diferentes pH's (tampão fosfato 0,1M), em solução aquosa do complexo $\{[Cu^{II}(PEP)](ClO_4)\}_n$	110
Figura 55-	Gráficos de corrente vs. potencial (vs. NHE) em diferentes pH's para o complexo $\{[Cu^{II}(PEP)](ClO_4)\}_n$	111
Figura 56-	Gráfico de corrente vs. potencial, para diferentes pH's (tampão fosfato 0,1M), em solução aquosa do complexo $[Fe^{III}(PEP)Cl_2]$	112
Figura 57-	Gráficos de corrente vs. potencial (vs. NHE) em diferentes pH's para o complexo $[Fe^{III}(PEP)Cl_2]$	113
Figura 58-	Teste de oxidação química do complexo $[Co^{II}Co^{III}_2(\mu-OH)_2(\mu-OAc)_2(PEP)_2](ClO_4)_2$ com diferentes oxidantes.....	115
Figura 59-	Teste de oxidação química do complexo $[Fe^{III}(PEP)Cl_2]$ com diferentes oxidantes.....	116
Figura 60-	Teste de oxidação química do complexo $\{[Cu^{II}(PEP)](ClO_4)\}_n$ com diferentes oxidantes.....	117
Figura 61-	UV-Vis do complexo $[Co^{II}Co^{III}_2(\mu-OH)_2(\mu-OAc)_2(PEP)_2](ClO_4)_2$ com oxidante oxone.....	119
Figura 62-	Espectro de RMN 1H da 1ª etapa do ligante NaPEP em D_2O	132
Figura 63-	Espectro de RMN ^{13}C da 1ª etapa do ligante NaPEP em D_2O	133
Figura 64-	Espectro de RMN 1H da 2ª etapa do ligante NaPEP em $CDCl_3$	134

Figura 65-	Espectro de RMN ^{13}C da 2 ^a etapa do ligante NaPEP em CDCl_3	135
Figura 66-	Espectro de RMN ^1H da 3 ^a etapa do ligante NaPEP em CDCl_3	136
Figura 67-	Espectro de RMN ^{13}C da 3 ^a etapa do ligante NaPEP em CDCl_3	137

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1-	Matriz de produção de energia elétrica no Brasil.....	24
Esquema 2-	Gráfico dos principais responsáveis emissores de GEE, pelo setor de energia.....	25
Esquema 3-	Reação global da fotossíntese onde as moléculas de água e CO ₂ são convertidas em carboidratos e gás oxigênio.....	27
Esquema 4-	Semi-reações e seus respectivos potenciais eletroquímicos para a quebra da molécula de água em H ₂ e O ₂	29
Esquema 5-	Cálculo da energia livre de Gibbs da reação de quebra da água.....	30
Esquema 6-	Mecanismos de transferência de prótons acoplada a elétrons.	31
Esquema 7-	Representação da célula eletroquímica com três eletrodos.....	39
Esquema 8-	Fluxograma das maneiras de ocorrência do transporte de massas.....	43
Esquema 9-	Esquema representativo da dupla camada elétrica de Stern....	44
Esquema 10-	Síntese da 1 ^a etapa.....	61
Esquema 11	Síntese da 2 ^a etapa.....	62
Esquema 12-	Esquema de síntese da 3 ^a etapa.....	64
Esquema 13-	Esquema de síntese da 4 ^a etapa.....	65
Esquema 14-	Síntese do complexo {[Cu ^{II} (PEP)](ClO ₄)} _n	66
Esquema 15-	Síntese do complexo [Co ^{II} Co ^{III}] ₂ (μ-OH) ₂ (μ-OAc) ₂ (PEP) ₂ (ClO ₄) ₂	67
Esquema 16-	Síntese do [Fe ^{III} (PEP)Cl ₂].....	68
Esquema 17-	Mecanismo ErQi proposto para o processo I do complexo {[Cu ^{II} (PEP)](ClO ₄)} _n	96
Esquema 18-	Equação de Nerst aplicada a variação do pH.....	104
Esquema 19-	Equação de Nerst aplicada a reação de oxidação da água.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Atividade catalítica de alguns complexos de metais de transição, aplicados a oxidação da água.....	36
Tabela 2-	Parâmetros dos testes de voltametria cíclica para processos reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis.....	46
Tabela 3-	Principais bandas do espectro de IV de NaPEP.....	70
Tabela 4-	Dados do espectro de RMN ¹ H do ligante NaPEP em D ₂ O.....	72
Tabela 5-	Dados do espectro de RMN ¹³ C do ligante NaPEP em D ₂ O.....	74
Tabela 6-	Principais bandas de Infravermelho do complexo.....	77
Tabela 7-	Principais bandas de Infravermelho do complexo [Fe ^{III} (PEP)Cl ₂].....	78
Tabela 8-	Principais bandas de Infravermelho do complexo {[Cu ^{II} (PEP)](ClO ₄)} _n	79
Tabela 9-	Número de onda para as deformações axiais do grupo COO ⁻ dos complexos sintetizados.....	81
Tabela 10-	Valores de ε e atribuições para as transições eletrônicas dos complexos sintetizados.....	91
Tabela 11-	Dados da voltametria cíclica do processo I em CH ₃ CN.....	95
Tabela 12-	Parâmetros eletroquímicos do complexo {[Cu ^{II} (PEP)](ClO ₄)} _n analisados por voltametria cíclica, em CH ₃ CN, para o processo II, na faixa de 0,8 a -1,3 V versus NHE.....	97
Tabela 13-	Parâmetros eletroquímicos do complexo [Fe ^{III} (PEP)Cl ₂], analisados por voltametria cíclica, em CH ₃ CN, na faixa de 2,1 a -1,7 V versus NHE.....	99
Tabela 14-	Tabela de potenciais em V vs. NHE em diferentes pH's, dos processos I e II.....	103
Tabela 15-	Tabela de potenciais em V vs. NHE em diferentes pH's.....	107
Tabela 16-	Tabela com valores de TOF para o complexo [Co ^{II} Co ^{III} ₂ (μ-OH) ₂ (μ-OAc) ₂ (PEP) ₂](ClO ₄) ₂	114
Tabela 17-	Tabela com valores de TOF para o complexo [Fe ^{III} (PEP)Cl ₂].....	115

Tabela 18-	Tabela com valores de TOF para o complexo $\{[Cu^{II}(PEP)](ClO_4)\}_n$	116
Tabela 19	Dados do espectro de RMN 1H da 1 ^a etapa do ligante NaPEP em D_2O	131
Tabela 20-	Dados do espectro de RMN ^{13}C da 1 ^a etapa do ligante NaPEP em D_2O	132
Tabela 21-	Dados do espectro de RMN 1H da 2 ^a etapa do ligante NaPEP em $CDCl_3$	133
Tabela 22-	Dados do espectro de RMN ^{13}C da 2 ^a etapa do ligante NaPEP em $CDCl_3$	134
Tabela 23-	Dados do espectro de RMN 1H da 3 ^a etapa do ligante NaPEP em $CDCl_3$	135
Tabela 24-	Dados do espectro de RMN ^{13}C da 3 ^a etapa do ligante NaPEP em $CDCl_3$	136

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIE	Associação Internacional de Energia
ATP	Adenosina trifosfato
CAN	Nitrato de amônio cério(IV)
CEO	Complexo de evolução de oxigênio
DRX	Difração de Raio X
en	Etilenodiamina
FS I	Fotossistema I
FS II	Fotossistema II
GEE	Gases de Efeito Estufa
IV	Infra Vermelho
NADPH	Nicotinamida adenina dinucleótido fosfato
NaPEP	<i>N</i> -(2-piridilmetil)etilenodiamina- <i>N</i> -(propanoato de sódio)
NHE	Eletrodo Normal de Hidrogênio
ONU	Organização das Nações Unidas
PCET	Transferência de elétrons acopladas a transferência de prótons
RMN	Ressonância magnética nuclear
SEEG	Sistema de Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa
TCIL	Transferência de carga intraligante
TCLM	Transferência de carga do ligante para o metal
TCML	Transferência de carga do metal para o ligante
TOF	Frequência de <i>turnover</i>
TON	Número de <i>turnover</i>
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UV-VIS	Espectroscopia no ultravioleta visível
WMO	World Meteorological Organization

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	19
1	OBJETIVOS	22
1.1	Objetivo Geral	22
1.2	Objetivos específicos	22
2	REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1	Energia Revovável	23
2.2	Fotossíntese Natural	26
2.3	PCET – Transferência de próton acoplada ao elétron	30
2.4	Fotossíntese artificial e a utilização da energia solar para geração de combustível	32
2.5	Catalisadores de metais de transição para a oxidação artificial da água	33
2.6	Escolha dos ligantes	38
2.7	Oxidação química e eletroquímica da água	39
2.8	Voltametria cíclica	40
2.8.1	<u>Reversibilidade de processos eletroquímicos</u>	46
2.9	Estado da arte	47
2.9.1	<u>Complexos de ferro para a oxidação da água</u>	47
2.9.2	<u>Complexos de cobalto para a oxidação da água</u>	48
2.9.3	<u>Complexos de cobre para a oxidação da água</u>	53
3	ESTRATÉGIA SINTÉTICA	54
4	MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1	Espectroscopia vibracional do infravermelho	57
4.2	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	57
4.3	Espectroscopia eletrônica na região ultravioleta-visível	57
4.4	Eletroquímica	58
4.4.1	<u>Preparo da célula eletroquímica</u>	59
4.4.2	<u>Pré tratamento do eletrodo de trabalho</u>	60
4.5	pHmetro	60
4.6	Medidor de oxigênio dissolvido	61

5	SÍNTESE	62
5.1	Síntese do ligante	62
5.1.1	<u>Síntese do Ligante <i>N</i>-(2-piridilmetil)etilenodiamina-<i>N</i>-(propanoato de sódio) (NaPEP)</u>	62
5.2	Síntese dos complexos	67
5.2.1	<u>Síntese do complexo $\{[Cu^{II}(PEP)](ClO_4)\}_n$</u>	67
5.2.2	<u>Síntese do complexo $[Co^{II}Co^{III}_2(\mu-OH)_2(\mu-OAc)_2(PEP)_2](ClO_4)_2$</u> ...	68
5.2.3	<u>Síntese do complexo $[Fe^{III}(PEP)Cl_2]$</u>	69
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
6.1	Síntese e caracterização do ligante	70
6.1.1	<u>Espectroscopia vibracional do infravermelho</u>	70
6.1.2	<u>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de 1H</u>	73
6.1.3	<u>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C</u>	75
6.2	Caracterização dos complexos	77
6.1.1	<u>Espectroscopia vibracional do infravermelho</u>	77
6.1.2	<u>Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis</u>	84
6.1.3	<u>Voltametria cíclica</u>	95
6.3	Atividade catalítica dos complexos	109
6.3.1	<u>Oxidação eletroquímica da água</u>	109
6.3.2	<u>Oxidação química da água</u>	114
6.3.3	<u>Estudos de UV-Vis do complexo $[Co^{II}Co^{III}_2(\mu-OH)_2(\mu-OAc)_2(PEP)_2](ClO_4)_2$ com oxidante oxone</u>	118
	CONCLUSÃO	120
	REFERÊNCIAS	122
	APÊNDICES	132

INTRODUÇÃO

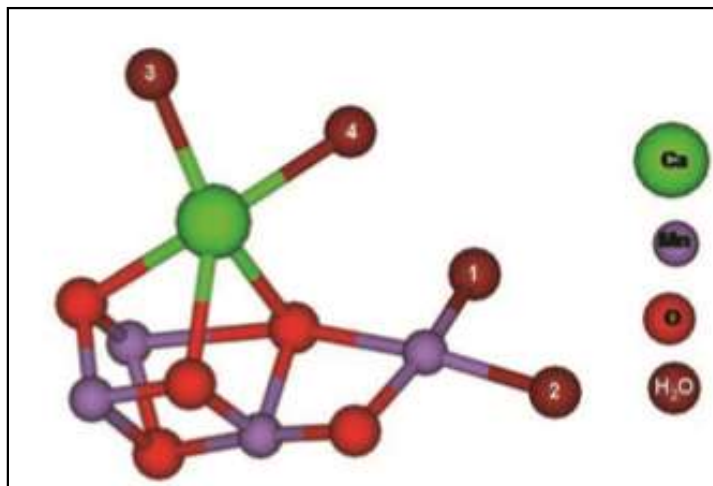
Atualmente, a sociedade como um todo tem despertado interesse para o desenvolvimento de novas tecnologias que produzam energia de maneira renovável, evitando danos ambientais, que até então, vem sendo causados pelo uso desenfreado dos combustíveis fósseis.¹⁻⁵ Estudos recentes comprovam que o aumento de gás carbônico (CO₂) na atmosfera é justificado pela queima de combustíveis fósseis, desencadeando no efeito estufa.^{6,7}

Sabendo disso, o aproveitamento da energia solar para geração de novas energias, se torna bastante atraente. A fotossíntese é o processo natural de conversão de luz solar e água, em energia química e oxigênio, e que se dá nas plantas, algas e cianobactérias. O oxigênio obtido é liberado para o ambiente, e o hidrogênio também produzido, se combina com o gás carbônico formando assim açúcares. Exemplos de conversão de luz solar, atualmente já utilizados artificialmente, são o uso de sistemas fotovoltaicos que transformam energia luminosa em elétrica e alimentam sistemas de aquecimento de água nas residências.⁸

A transformação da energia solar luminosa para energia química é realizada através da concomitância de dois sistemas: Fotossistema I (FSI) e o Fotossistema II (FSII). No FSII é onde ocorre a formação do ambiente oxidante que irá oxidar a molécula de água em oxigênio e prótons; já no FSI é onde se origina o ambiente redutor, que será utilizado na produção de intermediários energéticos (NADPH) responsáveis em fixar gás carbônico nos carboidratos.⁹

Na fotossíntese, um cluster formado com átomos de Manganês e Cálcio, Mn₄CaO₅, (figura 1) é responsável por catalisar a reação de oxidação da água.⁹

Figura 1- Cluster de manganês e cálcio existente no FSII, responsável pela catálise da reação de oxidação da molécula de água.



Fonte: Umena et. al., 2011.

A tentativa de reprodução da fotossíntese em um sistema artificial, sem a presença dos organismos vivos, constitui uma solução para o problema energético mesmo que seja um desafio para cientistas de diversas áreas, bem como foi citado anteriormente por Ciamician em 1912.¹⁰

A dissociação da água realizada artificialmente apresenta grande potencial energético pois forma hidrogênio, um combustível considerado o mais promissor e eficiente para a geração de energia limpa e renovável. Para tanto, a primeira e mais desfavorecida etapa, a da oxidação da água precisa ser dominada tecnologicamente. Hoje já existem diversos estudos em busca de novos catalisadores que auxiliem, de maneira eficaz, a quebra da molécula água para produção de prótons, elétrons e oxigênio molecular. Por bastante tempo os estudos foram voltados para a síntese de catalisadores de metais de transição nobres e pouco abundantes, como irídio e platina.⁸ Após muitos estudos, e a grande escassez desses metais na crosta terrestre, percebeu-se a necessidade de investigar metais mais abundantes e mais baratos, para serem usados como catalisadores.

Conhecendo o mecanismo da fotossíntese, a proposta deste trabalho, é sintetizar diferentes complexos de metais da primeira série de transição, para serem usados como catalisadores na oxidação química e eletroquímica da água, comparando a eficiência dos mesmos. Complexos de cobalto, ferro e cobre que

apresentavam ligante nitrogenado e carboxilato, foram sintetizados e em seguida caracterizados a partir de técnicas espectroscópicas e eletroquímicas. Devido ao fato de suas estruturas serem miméticas ao cluster natural de manganês, os compostos foram testados nas catálises química e eletroquímica da produção de oxigênio a partir da água, produzindo resultados favoráveis.

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral:

Sintetizar complexos de cobalto, ferro e cobre, a partir de sais de metais de transição e do ligante, *N*-(2-piridilmetil)etilenodiamina-*N*-(propanoato de sódio) (NaPEP), e comprovar a eficiência destes complexos como catalisadores na reação de oxidação da água por via química e eletroquímica.

1.2 Objetivos específicos:

- Sintetizar e caracterizar o ligante NaPEP;
- Sintetizar complexos de coordenação com os metais cobalto, ferro e cobre, com o ligante NaPEP;
- Caracterizar os complexos obtidos, por meio de técnicas analíticas, espectroscópicas e eletroquímicas;
- Realizar os testes de oxidação química da água, utilizando diferentes oxidantes de sacrifício, como CAN, oxônio, H₂O₂;
- Realizar os testes de oxidação eletroquímica da água com os diferentes catalisadores sintetizados;
- Verificar o efeito do pH nas propriedades eletroquímicas dos compostos, prevendo a formação de possíveis intermediários de reação.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Energia Renovável

A produção e armazenamento de energia limpa e renovável tem gerado um grande número de pesquisas em volta do assunto, devido ao crescimento contínuo do uso de combustíveis fósseis, que são altamente poluentes.

O aumento das populações, das práticas agrícolas, do desmatamento, da industrialização e o uso de energia a partir de fontes de combustíveis fósseis, contribuíram para o aumento dos gases do efeito estufa na atmosfera desde a era industrial, no início de 1750. Segundo o boletim publicado pela WMO (World Meteorological Organization) em novembro de 2017, a concentração média de CO₂ voltou a crescer e atingiu o nível mais alto nos últimos 800 mil anos (Boletim de emissão de CO₂).¹¹

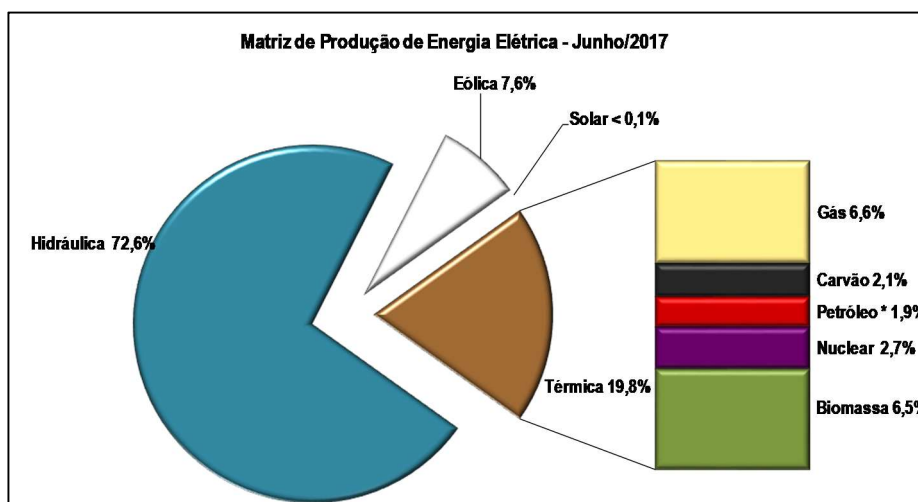
Os combustíveis que são considerados limpos funcionam de maneira a não afetar o ciclo natural do carbono, ou seja, não aumentam a concentração de CO₂ presente na atmosfera, sendo chamados de combustível carbono zero ou carbono neutro. Um exemplo é o biodiesel, que por ser proveniente de vários óleos vegetais, tais como soja, amendoim, mamona, algodão, babaçu, palma, girassol, dendê, canola, gergelim e milho, ao se queimarem, por serem orgânicos, também liberam dióxido de carbono, porém este óxido volta a se fixar na planta enquanto a mesma cresce, através da fotossíntese. A partir deste mecanismo, a quantidade total de carbono livre na atmosfera será nula. Isso já não é o que ocorre com os combustíveis fósseis, principalmente os derivados do petróleo, que geram gás carbônico desde o momento de sua obtenção, até a sua combustão, fazendo com que o saldo de carbono liberado na atmosfera, seja alto.

As formas mais comuns de energia limpa, conhecidas atualmente, são: a eólica, solar, geotérmica, maremotriz, hidráulica e nuclear, além dos biocombustíveis para transporte.

No Brasil, as fontes renováveis são predominantes na matriz de produção de energia elétrica, sendo elas representadas por 43,8% do total das fontes existentes no país, conforme os dados divulgados no boletim mensal de energia, em janeiro de 2017. No boletim atual publicado em julho/2017, a energia hidráulica permaneceu

com seu destaque, representando 72,6% do total de energia gerada no país no mês de junho, conforme mostra o esquema 1.¹²

Esquema1: Matriz de produção de energia elétrica no Brasil.



Fonte: Boletim Mensal de Monitoramento do Sistema Elétrico Brasileiro, 2017

No entanto, os combustíveis de transporte ainda são predominantemente fósseis, salvo os biocombustíveis etanol e o biodiesel. Segundo um relatório emitido em 2015 da Agência Internacional de Energia (AIE), o aumento do uso de biocombustíveis foi 40% devido ao aumento das taxas federais dos combustíveis fósseis, gerando competitividade entre o etanol e a gasolina. A agência destaca o uso de veículos leves com tanques do tipo flex como uma realidade atual no Brasil. Atualmente o país demonstra grande comprometimento com a expansão do biodiesel, implementando leis que prevêm o aumento gradual da mistura de biodiesel no diesel. Em março de 2017 a porcentagem de mistura do biocombustível passou de 7% para 8%, com uma perspectiva de aumento de um ponto por ano, podendo chegar aos 10% em 2019.¹³

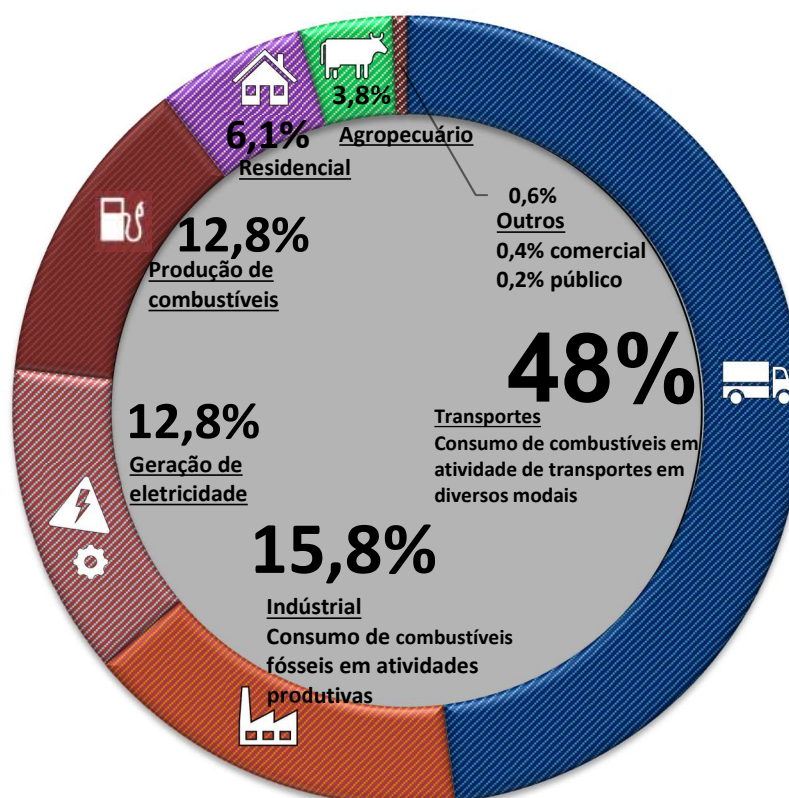
Dentre os gases de efeito estufa (GEE) com contribuição direta emitidos, 93,5% são correspondentes ao CO₂, 4,3% são de gás metano (CH₄) e 2,2% são referentes a N₂O. Segundo dados de 2016 da SEEG, as emissões de gases de efeito estufa, no Brasil são divididas entre os setores de: energia (19%), uso da terra (51%), indústria (4%), agropecuária (22%) e resíduos (4%). Estas emissões são caracterizadas das seguintes maneiras:

- Energia: emissões decorrentes da produção e consumo de energia;

- Uso da Terra: emissões decorrentes das mudanças de uso do solo, calagem e queima de resíduos florestais;
- Indústria: emissões decorrentes da transformação físico-química de matérias em processos industriais;
- Agropecuária: emissões decorrentes das atividades de produção animal, vegetal e manejo de solos;
- Resíduos: emissões decorrentes de tratamentos de efluentes e disposição de resíduos.

Especificamente no setor de energia, segundo os dados da SEEG, as maiores emissões de GEE, no Brasil, são provenientes do setor de transportes (esquema 2), responsável por 48% do total das emissões decorrentes da produção e consumo de energia. Nos últimos anos o consumo de combustíveis em veículos leves não sofreu alteração, porém em 2016 a gasolina passou a ser consumida 4% a mais, enquanto que o etanol caiu 10%. O uso da gasolina ao invés do etanol, aumenta as emissões, porém por conta da crise econômica sofrida pelo país nos últimos anos, o consumo de óleo diesel, querosene de aviação e óleo combustível sofreu uma redução, mantendo assim as taxas de emissões constantes. ¹⁴

Esquema 2: Gráfico dos principais responsáveis emissores de GEE, pelo setor de energia.



O Brasil se destaca em relação aos outros países do mundo, quanto ao uso da energia elétrica proveniente de fontes renováveis. Segundo dados da Global Wind Energy Council (GWEC), entidade internacional especializada em energia eólica, o país alcançou em 2016, a 5ª posição no ranking mundial, de expansão da capacidade instalada de geração eólica, como resultado da entrada de novos parques eólicos.¹⁵

Como resultado, a (GWEC) escalou o Brasil como o 9º país com maior capacidade acumulada de geração eólica no mundo (10.740MW), sendo superior a Itália, e mantendo seu primeiro lugar dentre os países da América Latina. Estes bons resultados, são consequência do compromisso internacional assinado na COP 21, pelo Brasil em 2015, de aumentar para 33% o uso de fontes renováveis, além da energia hídrica, na matriz total, até 2030.¹⁵

Apesar de ainda ser pouco utilizada no Brasil devido ao seu alto custo e a falta de investimentos, a energia solar é capaz de gerar energia elétrica de maneira limpa, além de ser inesgotável dentro de uma escala de tempo de milhares de anos.

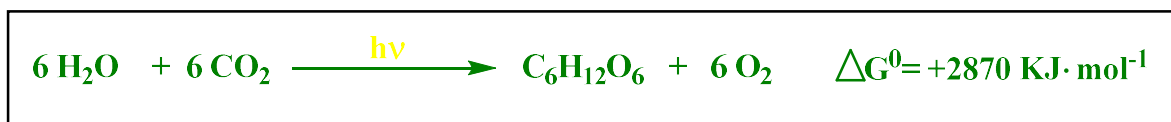
O aproveitamento da energia solar para geração de combustíveis desperta grande interesse, devido a alta disponibilidade de energia e o baixo impacto ambiental. Estima-se que anualmente a quantidade de radiação que chega sobre a Terra seja de $3,4 \times 10^{24}$ J, ultrapassando inúmeras vezes o consumo mundial de energia.⁷ O Sol é responsável não apenas pela formação de biomassa, uma fonte primária de energia, mas também pelas marés, pela vida no planeta e pelos ventos. Além do mais, sua energia pode ser reaproveitada, sendo transformada em outros tipos de energia, sendo a principal delas a elétrica, por meio de sistemas fotovoltaicos. Estes sistemas são compostos por células solares feitas de silício, ou até mesmo, de dispositivos como DSCs (dye-sensitized solar cells) e as OPVs (organicphotovoltaics), que possuem maior eficiência e estabilidade.⁸

2.2 Fotossíntese Natural

A fotossíntese é um processo natural de armazenamento da energia solar através das ligações químicas que ocorrem nos organismos realizadores de fotossíntese, onde espécies possuidoras de grande conteúdo energético, como os

carboidratos, se formam a partir de CO₂ e H₂O. O esquema 3 mostra a reação global da fotossíntese: ¹⁶

Esquema 3: Reação global da fotossíntese onde as moléculas de água e CO₂ são convertidas em carboidratos e gás oxigênio.



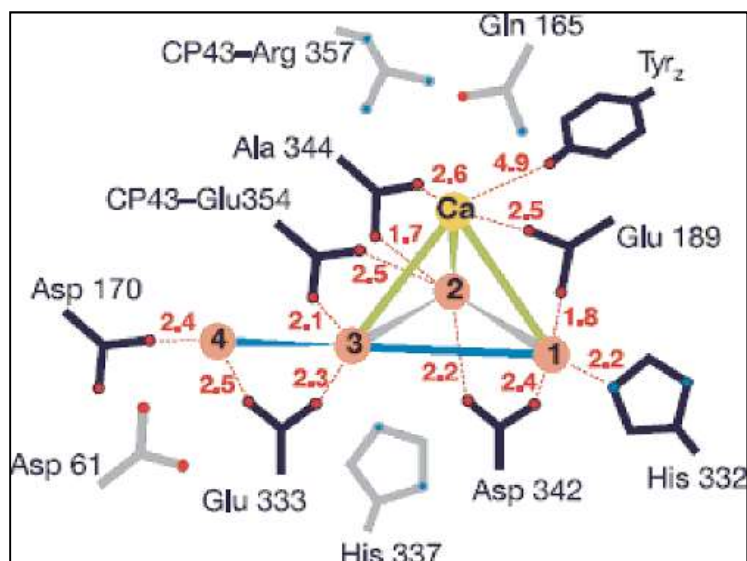
Fonte: o autor, 2018.

O processo natural da fotossíntese requer o ganho de grande quantidade de energia livre ($\Delta G^0 =$ positivo, não espontâneo). Para realização desta reação química, os seres fotossintetizantes desenvolveram sistemas que lhes permitem utilizar a energia solar para suprir o enorme gasto de energia, viabilizando o processo. ¹⁶

Os avanços da ciência muito têm contribuído para se entender melhor o mecanismo do fotossistema natural. A fotossíntese acontece em dois sistemas nas plantas e algas, conhecidos como FSI e FSII (fotossistemas I e II). No primeiro, ocorre o ciclo de Kok, ¹⁷ em que a energia vinda do Sol é usada para oxidar a água em O₂ e produzir os prótons que serão transferidos ao FSI, que reduzirá o CO₂ a carboidratos (Ciclo de Calvin).

A etapa mais complexa é a quebra da molécula de água para gerar oxigênio molecular, e ela ocorre nos organismos fotossintéticos no chamado complexo de evolução de oxigênio – *Oxygen Evolving Complex* (OEC), localizado no FSII. Estudos com a cianobactéria *Thermosynechococuse longates*, ¹⁸⁻¹⁹ revelaram a composição e a organização do OEC, assim com as proteínas que o envolvem. Ferreira e sua equipe propuseram uma estrutura para o cluster de Manganês que compõe o núcleo oxidativo do OEC. O cluster é composto de quatro íons de manganês e um íon de cálcio que se ligam por meio de pontes do tipo oxo, formando um cubano (Mn₄Ca), ²⁰ representado na figura 2: ²¹

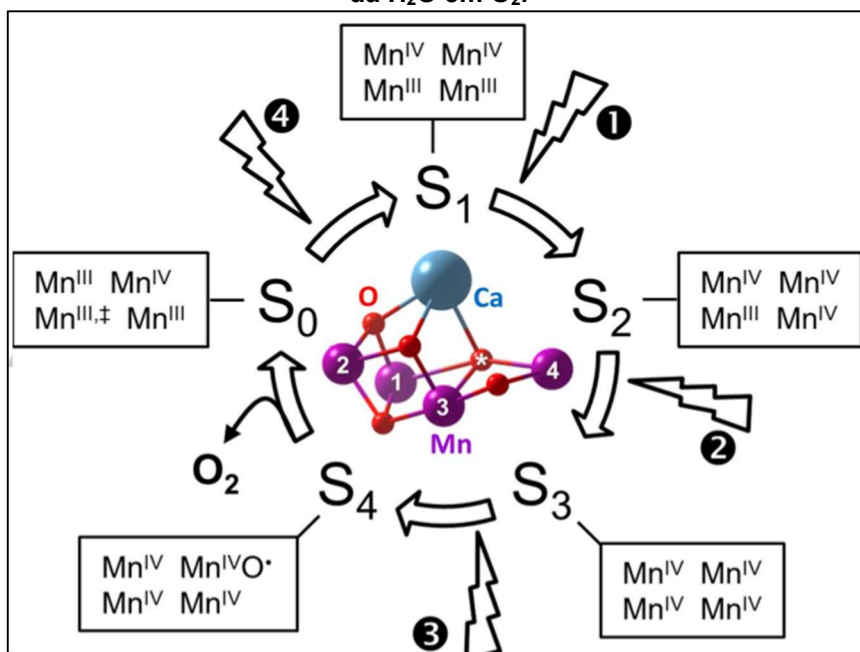
Figura 2: Estrutura do Cubano de Manganês com Cálcio, presente no OEC, com distâncias medidas em angstrom. As abreviações correspondem à alanina (Ala), arginina (Arg), aspartato (Asp), glutamato (Glu) e histidina (His). As distâncias entre os átomos de Mn (laranja) e Cálcio (amarelo) são ilustradas através das linhas azuis (3,3 Å), cinzas (2,7 Å) e verdes (3,4 Å).



Fonte: Loll et. al., 2005.

O cluster de manganês fica localizado na membrana tilacóide do FSII dos organismos fotossintetizantes oxigenados. Sua estrutura é rodeada de resíduos de aminoácidos que servem como ligantes para os centros metálicos ou então promovem as ligações de hidrogênio que realizam a desprotonação das moléculas de água. Na oxidação da água, induzida pela luz solar, o cluster catalisador também chamado de CEO (complexo de evolução de oxigênio), passa por vários estados redox diferentes (S0 a S4) conforme mostra a figura 3, que são gerados pela remoção dos elétrons dos átomos de manganês, à medida que os fótons são absorvidos. Quando quatro elétrons e quatro prótons são extraídos de duas moléculas de água, uma molécula de O₂ é formada. O mecanismo de formação de equivalentes redox resultantes das oxidações sucessivas do cluster envolve etapas de transferência de elétrons acopladas a transferência de prótons (PCET).^[8]

Figura 3: Representação dos ciclos de estados “S” do fotossistema II que resulta na oxidação da H₂O em O₂.



Fonte: Sousa et. al., 2014.

Na semi-reação de conversão da H₂O para O₂, a clorofila e outros pigmentos existentes nos organismos fotossintetizadores, absorvem a energia proveniente dos fótons e a converte em equivalentes redox.^{20, 22} Esta reação pode ser obtida a partir da luz na região do visível ou do IV próximo, pois se sabe que o potencial da reação global de dissociação da água é de -1,23V vs. NHE, conforme é mostrado no esquema 4:^{17, 23}

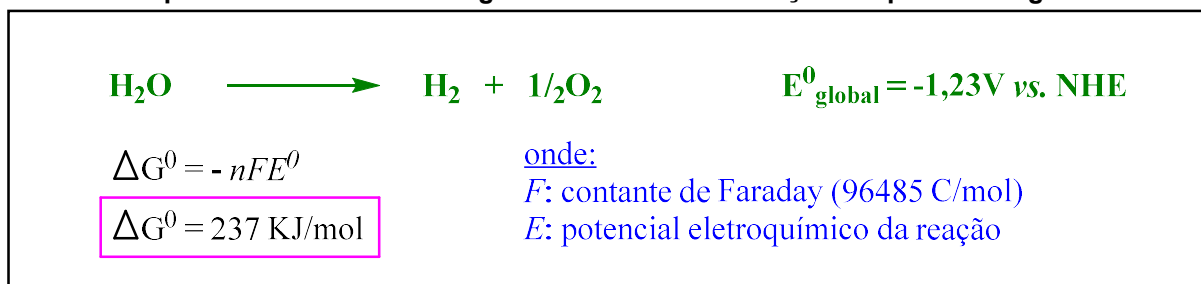
Esquema 4: Semi-reações e seus respectivos potenciais eletroquímicos para a quebra da molécula de água em H₂ e O₂.

Fonte: o autor, 2018.

A quebra da molécula de água é um processo termodinamicamente não espontâneo $\Delta G^0 = (4,92 \text{ eV ou } 237 \text{ KJ/mol})$, que envolve a transferência de quatro

prótons e quatro elétrons. O valor do ΔG^0 pode ser encontrado através da equação apresentada no esquema 5. ¹⁶

Esquema 5: Cálculo da energia livre de Gibbs da reação de quebra da água.



Fonte: o autor, 2018.

Se tratando de parâmetros cinéticos, a quebra da molécula de água é um processo que possui uma alta energia de ativação a ser atingida, devido à etapa lenta de formação da ligação O-O. Como consequência, na prática um potencial acima do termodinâmico é necessário para promover a reação eletroquímica, o chamado sobrepotencial (η). Além da limitação cinética, o sobrepotencial a ser atingido também depende de diversos fatores referentes à cela eletroquímica, como solvente, eletrólito, pH, eletrodo, etc. Para diminuir o sobrepotencial da cela os catalisadores desempenham papel essencial e aumentam a eficiência do processo. ⁸

2.3 PCET – Transferência de próton acoplada ao elétron

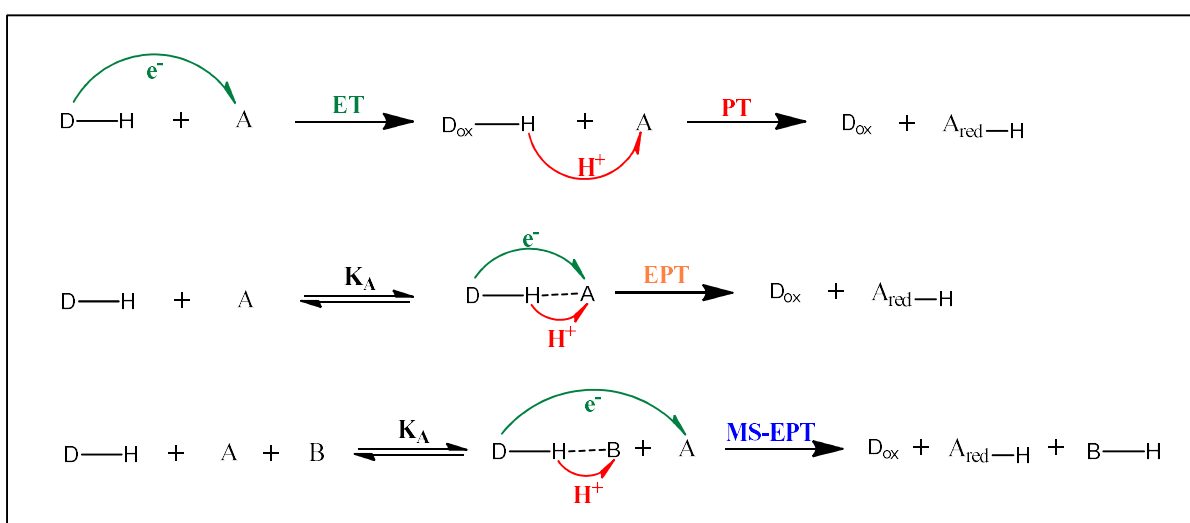
Em inúmeros processos de conversão de energia, as reações de oxirredução estão presentes, e realizam transferência de prótons e elétrons, como é o caso da fotossíntese. O acoplamento das reações de transferência de prótons e elétrons permite o acúmulo de vários equivalentes redox, que realizarão reações multieletrônicas, sem que haja acúmulo de carga, fornecendo assim caminhos de reação em que os prótons e os elétrons, ao serem transferidos simultaneamente, poupem energia dos intermediários de reação.

Como a reação de oxidação da água demanda alta complexidade e alto potencial oxidativo, o estudo em torno desta semi-reação é considerado o ponto chave para o desenvolvimento de um sistema artificial de produção de combustível a partir da energia solar, de forma sustentável. Para a realização deste feito, é

necessário um catalisador que seja capaz de acumular quatro equivalentes oxidantes e opere próximo ao potencial termodinâmico da oxidação da H_2O . Além disso, a possível formação de intermediários instáveis de alta carga, com elevada energia, precisa ser evitada, pois estes intermediários podem reduzir a durabilidade do catalisador. Desta forma é desejável que o catalisador sofra PCET durante o processo.²⁴

O OEC ideal deve ser rápido, capaz de interagir com materiais fotossensibilizantes e estável perante a degradação oxidativa, hidrolítica e térmica. A catálise da transferência de vários elétrons, é facilitada pela sincronização dos eventos de transferência de prótons e elétrons, através de uma transferência acoplada (PCET). Além do processo de oxidação da água no fotossistema II, o PCET é indispensável também em diversos processos biológicos e químicos vitais, como a fixação de nitrogênio, e a respiração. Ele permite que a carga total de uma espécie química permaneça inalterada, enquanto que a transferência simples de elétrons, sem liberação de próton, gera acúmulo de carga, levando a intermediários altamente energéticos. A transferência de elétrons e prótons por acoplamento pode, assim, permitir o acúmulo de múltiplos equivalentes redox e influenciar nos percursos e energia reacionais. Esta característica é essencial para a realização da oxidação dos quatro elétrons da molécula de H_2O artificialmente.²⁴ O esquema 6 apresenta diferentes mecanismos de (PCET):

Esquema 6: Mecanismos de transferência de prótons acoplada a elétrons.



Fonte: o autor, 2018.

No mecanismo ET-PT (*electron transfer-proton transfer*), os elétrons são transferidos primeiro, provocando o aumento da constante de acidez do próton ligado ao centro doador (D), seguida de sua desprotonação. No mecanismo EPT (*electron proton transfer*), a transferência de prótons e elétrons ocorre simultaneamente, de maneira que o doador esteja associado ao aceptor (A) por meio de ligações de hidrogênio. No mecanismo MS-EPT (*multiple-site electron proton transfer*) os elétrons são transferidos para o aceptor enquanto que, no mesmo momento, os prótons são transferidos para uma base de Brønsted (B).^{8, 25, 26}

2.4 Fotossíntese Artificial e a Utilização da Energia Solar para geração de Combustível

A fotossíntese artificial ganhou destaque quando se percebeu a necessidade de substituição de combustíveis não renováveis, por novas fontes de combustíveis produzidas de forma análoga aos processos naturais, como é o caso da fotossíntese realizada pelas plantas.

O interesse pelo hidrogênio é crescente a cada ano, devido a sua alta capacidade de geração de energia, com menor geração de poluentes atmosféricos do que os combustíveis fósseis. Contudo, atualmente, a maior parte do hidrogênio obtido industrialmente é proveniente do processo de reforma a vapor do gás natural, que faz uso da energia térmica vinda, predominantemente, da queima de combustíveis fósseis, que são os maiores responsáveis por emissões de gases do efeito estufa na atmosfera. O hidrogênio também pode ser obtido por outras técnicas como a eletrólise da água, a catálise térmica e a fotocatálise, que fazem uso de energias renováveis, incluindo a solar. Porém, a geração por meios químicos e eletroquímicos mostra-se ainda pouco sustentável do ponto de vista do balanço energético, devido a quantidade de energia que é gasta na produção e armazenamento do hidrogênio.²⁷

O hidrogênio puro pode ser usado como combustível, pode ser acoplado ao CO₂ para formação de combustíveis solares, também pode ser usado na indústria química em processos de redução e ainda aplicado em pilhas a combustível ao reagir com o O₂ e liberar energia.²⁷

O hidrogênio produzido através de um processo natural, como na fotossíntese, serve como fonte de energia eficiente, pois a partir da energia solar, pode ser acoplado ao CO₂ para a formação dos carboidratos. No entanto, sua produção por meio da fotossíntese artificial pode se tornar um grande desafio quando se trata de grandes escalas, devido a dificuldade em reproduzir a reação realizada naturalmente por plantas, algas e algumas bactérias, em um laboratório, com uso da luz solar. Além disto, para que o hidrogênio seja produzido a partir da redução do próton, primeiramente a água precisa ser oxidada a oxigênio e prótons e esta etapa é a limitante termodinâmica e cineticamente, sendo a mais intensamente investigada.²⁷

Na área da produção de novos catalisadores para a reação de oxidação da água, ainda há alguns desafios a serem ultrapassados, como o aumento da velocidade e da estabilização destes catalisadores. O avanço dos estudos mecanísticos da fotossíntese tem permitido o desenho de novos compostos miméticos ao cluster de manganês, com metais mais abundantes como o cobalto, a fim de substituir o uso de metais nobres e pouco abundantes como a platina.⁸

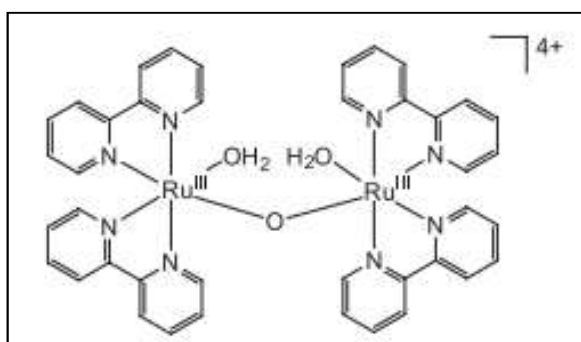
2.5 Catalisadores de metais de transição para a oxidação artificial da água

Nos últimos anos intensas pesquisas vêm sendo realizadas com o intuito de desenvolver dispositivos artificiais que mimetizem a fotossíntese natural, a fim de obter formas alternativas de energias renováveis. O desenvolvimento da chamada folha artificial passa pelo desenvolvimento de catalisadores eficientes que realizem a oxidação da água, por exemplo, óxidos metálicos, nanopartículas metálicas e complexos de metais de transição. Um fator importante a ser considerado na escolha dos metais utilizados na síntese de complexos como catalisadores para a oxidação da água, é que os mesmos consigam imitar o centro de evolução de oxigênio presente na fotossíntese natural. Os catalisadores usados na oxidação da água, feitos de metais de transição de primeira fila são amplamente procurados para substituírem catalisadores caros de metais nobres.²⁸

A busca por catalisadores de metais de transição para oxidação da água se iniciou em 1982 por Meyer e sua equipe, com os estudos do complexo fotossensibilizador *cis,cis*-[*(bpy*)₂(H₂O)Ru^{III}ORu^{III}(OH₂)(*bpy*)₂]⁴⁺ (figura 4), conhecido como “blue dimer”. O mesmo foi estudado por meio da oxidação química, com uso

de oxidantes fortes como o Ce(IV), e analisado também por técnicas eletroquímicas. Foi descoberto que o blue dimer tem a capacidade de interagir com a luz solar, gerando espécies bastante reativas, além de sua estabilidade química, propriedades redox, alta reatividade do seu estado excitado, emissão de luminescência e flexibilidade sintética, o tornando altamente versátil e atraente para mediar a foto-oxidação e fotorredução da água.²⁹

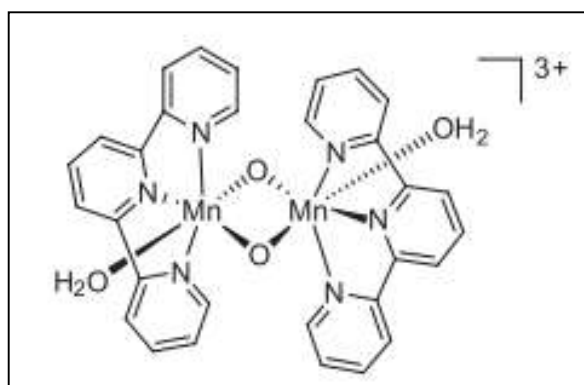
Figura 4: Estrutura do primeiro complexo fotossensibilizador estudado de Rutênio pela equipe de Meyer em 1982.



Fonte: Meyer et. al., 1982.

Com a descoberta do “blue dimer”, as pesquisas em torno de compostos miméticos ao OEC de estrutura mais simples avançaram por várias décadas, devido ao baixo custo. Outros aqua complexos binucleares foram relatados como catalisadores da oxidação da água. Brudvig e seus colaboradores descreveram a eficiência de evolução de oxigênio através do complexo $[(tpy)(OH_2)Mn^{IV}(O)_2Mn^{IV}(OH_2)(tpy)]^{3+}$ (figura 5), que apresenta o grupamento $Mn^{IV}=O$ que é fundamental para a formação da ligação O-O.^{30, 31}

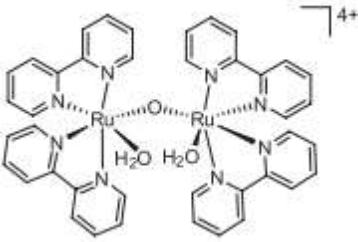
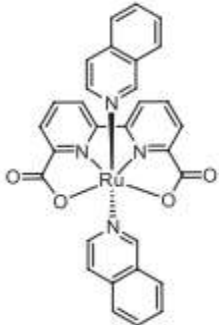
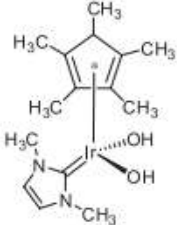
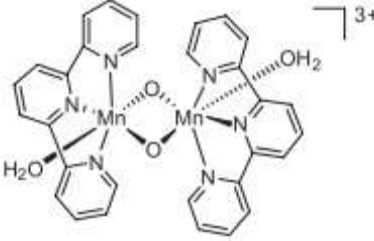
Figura 5: Estrutura do complexo de manganês relatado por Brudvig e sua equipe.



Fonte: Brudvig et. al., 2011.

Uma nova geração de catalisadores engloba compostos mononucleares de Rutênio, Manganês e Irídio.³²⁻³⁹ Na tabela 1 estão apresentados alguns compostos de Ru(II), Mn(II) e Ir(III) e sua atividade catalítica, para a reação de oxidação da água:

Tabela 1: Atividade catalítica de alguns complexos de metais de transição, aplicados a oxidação da água.

Catalisador	TON	TOF	Oxidante	pH	Ref
 <p><i>cis,cis-[(bpy)₂(H₂O)Ru^{III}ORu^{III}(OH₂)(bpy)₂]⁴⁺</i></p>	13,2	2	Ce ^{IV}	1,0	29
 <p><i>[Ru(bda)(isoq)₂]</i></p>	8360	300000	Ce ^{IV}	1,0	40
 <p><i>[Ir(Cp*)(dmiz)(OH)₂]</i></p>	>2000	1500	Ce ^{IV}	-	41
 <p><i>[Mn₂(tpy)₂(H₂O)₂(O)₂]³⁺</i></p>	4	3,3	OCl ⁻	8,6	42

Fonte: o autor, 2018.

Ao longo dos anos, com o avanço dos estudos em torno dos metais mais abundantes na crosta terrestre, catalisadores de metais mais comuns como cobalto, níquel e ferro começaram a ser testados para a oxidação da água, e apresentaram bons resultados.⁴³⁻⁴⁶

A eficiência de um catalisador é testada a partir da análise de três parâmetros importantes:

- 1) **TON (*Turn Over Number*)**: que expressa o número de mol de O₂ produzido por mol de catalisador
- 2) **Sobrepotencial para oxidação da água**: que demonstrará a capacidade de um determinado catalisador em reduzir o sobrepotencial da reação de oxidação da água. Quanto mais o catalisador conseguir reduzir o sobrepotencial, mais rápida será a reação e mais próximo do potencial termodinâmico a reação ocorrerá.
- 3) **TOF (*Turn Over Frequency*)**: que expressa o número de ciclos catalíticos por unidade de tempo.

Um bom catalisador deve ser estável, pois apresentará alto valor de TON, baixo sobrepotencial e alta atividade catalítica (alto TOF).⁸

A procura por complexos metálicos aumentou nas últimas décadas,⁴⁷⁻⁶¹ devido a alguns fatores:

- Absorção de radiação de baixa energia (região visível do espectro ou infravermelho próximo);
- Grande versatilidade sintética;
- Estados excitados com caráter, energias e dinâmicas diferentes, podendo apresentar intensa atividade redox e uma série de reações de transferência de elétrons e/ou de energia;

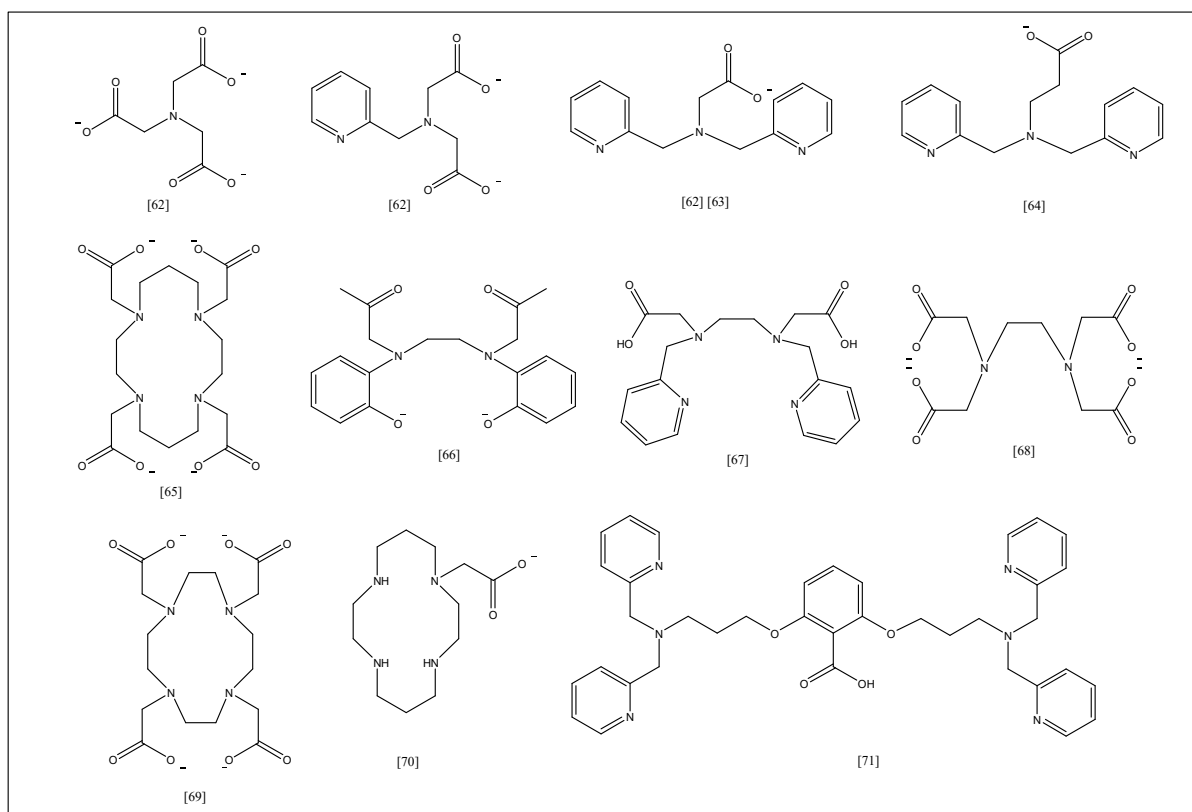
Diante dos resultados conhecidos, e da grande necessidade de novos compostos estáveis para oxidação da água, os complexos de coordenação, com centros de metais da primeira série de transição, representam uma classe promissora e com vasta descoberta ainda por vir. Assim torna-se interessante reunir ligantes nitrogenados e carboxilatos com centros metálicos de cobalto, ferro e cobre para serem aplicados como catalisadores das reações de oxidação da água.

2.6 Escolha dos ligantes

Partindo do princípio que a estrutura do cluster de manganês responsável pela oxidação da água no OEC do fotossistema II é composta por ligantes formados a partir de resíduos de aminoácidos, a escolha dos ligantes utilizados nas sínteses de catalisadores miméticos ao natural, deve levar em consideração a estrutura, as formas de coordenação e a presença de grupamentos nitrogenados e carboxilatos.

Na figura 6, são apresentados alguns ligantes nitrogenados contendo grupos carboxilatos, que já foram descritos anteriormente na literatura,⁶²⁻⁷¹ e serviram como base de estudo para a escolha do ligante utilizado na síntese dos catalisadores, por serem miméticos aos resíduos presentes no cubano do OEC.

Figura 6: Estruturas de ligantes nitrogenados contendo grupos carboxilatos, descritos na literatura.



Fonte: o autor, 2018.

2.7 Oxidação Química e Eletroquímica da Água

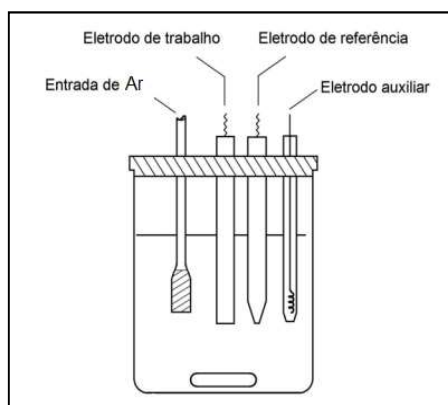
A reação de oxidação da água ainda é um grande desafio para os cientistas, devido a sua complexidade cinética e à necessidade de melhores catalisadores.

Os processos ocorridos através da oxidação química empregam um oxidante químico e um catalisador, que irá acelerar o processo de oxidação. Aparentemente este é um processo de fácil execução experimental, pois podem ser usados diferentes tipos de catalisadores químicos e oxidantes. A evolução de oxigênio é controlada através de uma sonda medidora de oxigênio dissolvido. Esta abordagem é usualmente realizada para uma pré-seleção de potenciais catalisadores a serem testados em células eletroquímicas devido a sua simplicidade e rápida resposta.

A escolha do oxidante a ser utilizado para cada catalisador vai variar de acordo com os resultados apresentados. Conforme verificado na literatura foi observado que para diferentes metais os oxidantes utilizados foram variados de acordo com a eficiência dos mesmos, apresentada no processo. Alguns oxidantes são positivamente citados na literatura como Ce(IV), peróxido de hidrogênio e oxônio (HSO_3^-).⁷² O avanço nos estudos em torno dos agentes oxidantes tem permitido a evolução dos mecanismos da geração de oxigênio molecular, além do controle de possíveis reações secundárias que prejudicam a atuação do catalisador.⁸

Na oxidação eletroquímica, o catalisador é colocado em uma solução aquosa com um eletrólito suporte, em uma célula eletroquímica de dois ou três eletrodos (esquema 7), e então é aplicado um potencial sobre o eletrodo de trabalho.⁷³

Esquema 7: Representação da célula eletroquímica com três eletrodos



Fonte: Aleixo, 2017.

Na oxidação eletroquímica, um fator importante deve ser considerado, que são os sobrepotenciais. Na catálise homogênea da oxidação da água, o sobrepotencial pode simplesmente ser considerado como sendo a diferença de potencial redox do oxidante utilizado. Entretanto na eletrocatalise, o sobrepotencial, é equivalente ao potencial (voltagem) aplicado na célula eletrolítica além do potencial de equilíbrio da célula. O sobrepotencial é um fator cinético que se divide em perda de tensão ôhmica (sobretensão ôhmica) e as limitações do transporte de massa (sobretensão de transportes), que é usado para quantificar a eficácia da célula. A sobretensão é uma característica da célula individual, e pressupõe-se que ela seja diferente entre as células e nas condições operacionais. Este é um conceito fundamental na caracterização dos processos catalíticos nas superfícies.⁷³

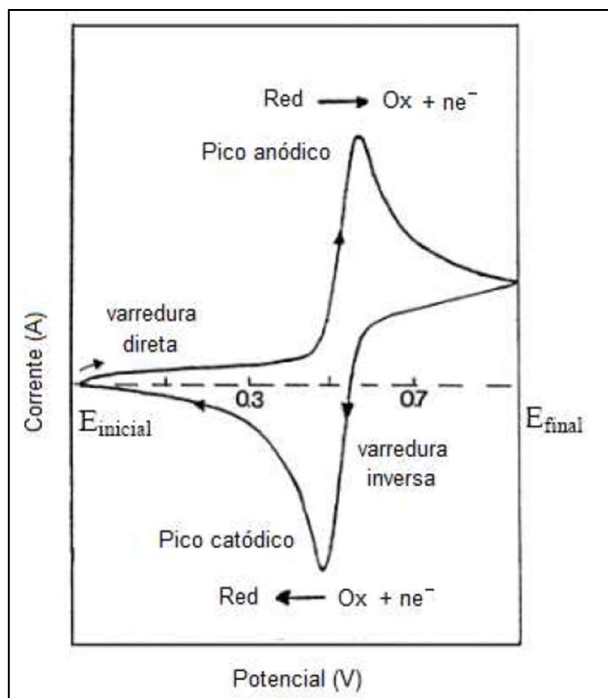
2.8 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroanalítica onde obtém-se informações qualitativas e quantitativas de uma determinada espécie, expressas durante o processo de eletrólise da mesma, através de curvas de corrente versus potencial (voltamogramas).

Na voltametria cíclica o sistema de varredura do potencial é realizado em ciclos (ida e volta), o que se permite analisar todos os processos eletroquímicos que acontecem nos dois sentidos da janela de varredura escolhida. Um potencial aplicado sobre um eletrodo de trabalho, que será capaz de gerar reações de oxidação e redução, na presença de espécies eletroativas em solução, ou até mesmo na superfície do eletrodo.⁷⁴

Conforme é mostrado na figura 7, é selecionado um potencial inicial ($E_{inicial}$) que é varrido a uma velocidade constante, até chegar ao potencial final escolhido (E_{final}). Em seguida, a direção da varredura é invertida, e o ciclo se repete quantas vezes forem determinadas pelo operador, obtendo-se um gráfico de corrente vs. potencial, conhecido como voltamograma cíclico.⁷⁴

Figura 7: Modelo de voltamograma cíclico com varredura direta e inversa.



Fonte: Ticianelli e Gonzalez, 2005

Conforme mostra a figura 7, inicialmente, o potencial aplicado é varrido para regiões mais positivas onde ocorre a oxidação da espécie eletroativa em solução e com aumento da corrente, gerando um pico anódico, proporcional a concentração da espécie em estudo. Em seguida, a corrente diminui à medida que o potencial aumenta, devido ao fato do analito ficar em menor concentração nas proximidades da área do eletrodo, porque a difusão da solução inicial não é rápida o suficiente para manter as mesmas quantidades de reagentes e produtos na superfície do eletrodo. Os produtos gerados na varredura direta serão então reduzidos na varredura inversa, dando origem a um pico catódico simétrico ao pico anódico.⁷⁵

As celas eletroquímicas são constituídas de no mínimo dois eletrodos, onde um deles é o eletrodo de trabalho (onde ocorre a reação desejada) e o outro é o eletrodo de referência (que possui um potencial já conhecido, como referência). Durante uma análise, um potencial pré-determinado é aplicado entre os dois eletrodos, e vai sendo variado a uma velocidade constante em função do tempo. Devido a diferença de área entre os eletrodos, o eletrodo de trabalho, que possui comumente um tamanho menor, irá se polarizar, assumindo assim o potencial aplicado nele. Já o eletrodo referência, por ter uma área maior, não irá se polarizar, o que faz com que o mesmo mantenha seu potencial constante. O eletrodo de

trabalho, geralmente é feito de um material inerte como ouro, carbono, mercúrio e platina. Quando o eletrodo é feito de mercúrio gotejante, a técnica é chamada de polarografia. O sistema com dois eletrodos possui algumas limitações, pois a corrente resultante da varredura pode percorrer o eletrodo referência, fazendo com que o mesmo perca sua confiabilidade; outro problema é a resistência da célula, que ao ser aumentada, bem como em meios não aquosos, faz a corrente que passa pelos eletrodos aumentar, gerando alterações nos voltamogramas e inviabilizando a técnica.⁷⁶

O sistema com três eletrodos, foi criado com o intuito de reduzir as limitações apresentadas pelo sistema de dois eletrodos. Um terceiro eletrodo é adicionado ao sistema, o chamado eletrodo auxiliar (contra eletrodo). O mesmo atua recebendo a corrente resultante da varredura que sai da fonte, a fim de não permitir que esta corrente chegue até o eletrodo de referência, e ocorra qualquer reação indesejada.³² Essa vantagem acontece graças ao uso de um amplificador operacional que atua aumentando a resistência do eletrodo de referência e diminuindo a resistência do auxiliar, o que faz com que a corrente agora passe entre os eletrodos de trabalho e auxiliar, evitando possíveis distúrbios no eletrodo de referência. Em resumo, o sistema de três eletrodos se destaca por:

- Ser mais adequado para soluções diluídas;
- Pode ser usado em soluções de alta resistência;
- Usado com eletrólitos de suporte mais diluídos;

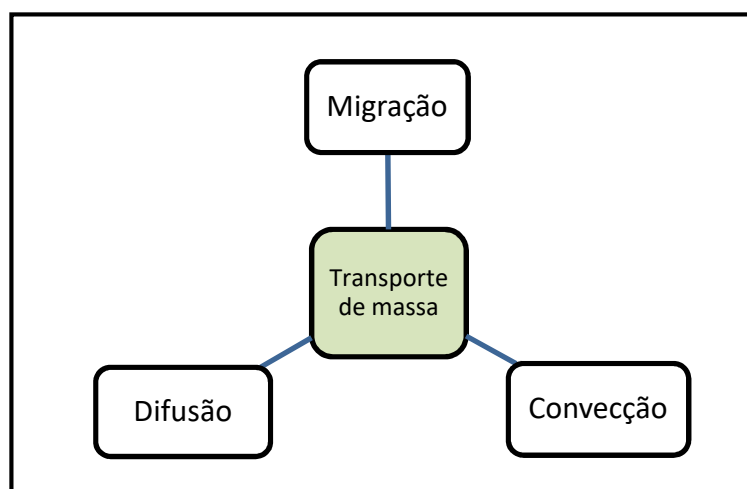
Nas células eletroquímicas, a condutividade elétrica pode variar de acordo com o meio trabalhado, por isso é feito uso do eletrólito suporte, para garantir a condutividade adequada ao sistema. Os eletrólitos suporte são escolhidos de acordo com o meio utilizado, em geral eles são constituídos de soluções de concentrações relativamente elevadas de sais inertes, geralmente 50-100 vezes acima das concentrações dos analitos ou espécies em estudo. Os eletrólitos suporte, também são responsáveis por garantir força iônica adequada e constante e controle do pH (para sistemas tamponados, provenientes de mistura de sais). Além de alterar a viscosidade, a densidade e a tensão superficial do meio.⁷⁶

Uma reação eletroquímica envolve diversas etapas. A primeira a ser considerada é o transporte das espécies até a superfície do eletrodo, e a segunda a ser considerada é a reação que acontece no eletrodo. Dessa maneira a velocidade da reação eletrolítica (ou a corrente), é guiada por três processos:⁷⁶

1. Transporte de massa: transferência da espécie em solução para a interface superfície/eletrodo;
2. Transferência de carga: transferência dos elétrons (processos de oxidação e redução) ocorrida na superfície do eletrodo, capaz de gerar corrente elétrica;
3. Reações químicas: reações que podem ocorrer antes ou depois do processo de transferência de elétrons, podendo ser homogêneas (protonação, dimerização, etc.) ou heterogêneas (decomposições catalíticas, adsorção, dessorção, cristalização, etc.).

É imprescindível que o transporte de massa seja contínuo, para que a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo não decresça rapidamente, e tenha grande diferença da contração do centro da solução. O transporte de massa por acontecer de três maneiras, como mostrado no esquema 8.

Esquema 8: Fluxograma das maneiras de ocorrência do transporte de massas



Fonte: o autor, 2018.

No preparo de uma célula eletroquímica é importante o ajuste apropriado das condições experimentais, afim de evitar os fenômenos de difusão, convecção e a migração.

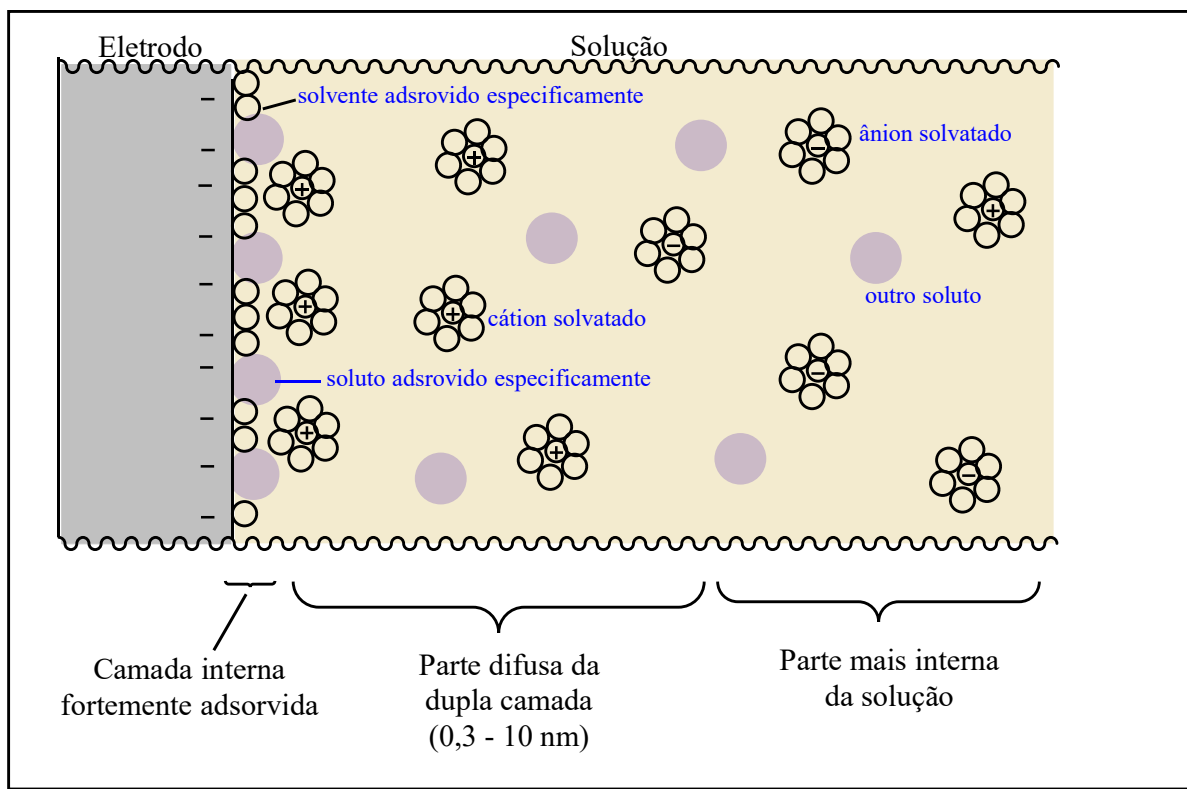
A migração é o movimento espontâneo dos íons na solução resultante da atração e repulsão das espécies iônicas com o eletrodo de trabalho, gerando um gradiente de concentração da espécie em questão. A convecção é o movimento das espécies causado por movimentos ou perturbações no fluxo da solução. A migração

pode ser evitada com o uso do eletrólito suporte em concentrações excessivas (50 a 100 vezes maior que a concentração da espécie em análise), o que impede a formação de um campo elétrico proveniente do gradiente de cargas. A convecção por de ser evitada reduzindo, antes da aplicação do potencial, as perturbações mecânicas que podem ser geradas por agitação magnética, ou borbulhamento de gás por exemplo. ⁷⁷

Dessa maneira, na voltametria cíclica, considera-se que o transporte de massa seja realizado, basicamente pela difusão. A medida que a espécie oxidada (X_{oxi}) começa a ser reduzida (X_{red}), sua concentração começa a diminuir na superfície do eletrodo, e naturalmente se forma um fluxo de X_{oxi} que sai da parte interna da solução para a interface eletrodo/solução, gerando uma variação gradativa (gradiente) da concentração.

A transferência de carga e os processos de oxirredução acontecem na interface eletrodo/solução, e são capazes de gerar corrente elétrica. A corrente total do sistema, é composta pela corrente faradaica que é proveniente dos processos eletrolíticos de oxirredução da espécie no eletrodo, somada a corrente capacitiva, que é a corrente necessária para a manutenção da dupla camada elétrica (esquema 6) que há na interface eletrodo/solução. A interface eletrodo/solução compreende uma região totalmente diferente do restante da solução, pois é onde ocorre a maior diferença de potencial. A representação mais completa de uma dupla camada elétrica (DCE) é aquela postulada por Stern, que sintetiza os outros modelos propostos por Helmholtz, Gouy e Chapman (esquema 9). ⁷⁷

Esquema 9: Esquema representativo da dupla camada elétrica de Stern.



Fonte: o autor, 2018.

Ao imergir um eletrodo carregado positiva ou negativamente a uma solução contendo um eletrólito suporte, a superfície carregada do eletrodo começa a atrair espécies de cargas opostas. Na dupla camada elétrica, a primeira camada é constituída por íons de soluto e solvente com cargas opostas ao do eletrodo, que não possuem nenhuma mobilidade, pelo fato de estarem adsorvidas na superfície do eletrodo por meio de interações eletrostáticas e de Van der Waals. Esta interface é bastante compacta, e conhecida como camada interna ou plano interno de Helmholtz).⁷⁷

Quando o eletrodo está carregado negativamente, a parte da camada difusa é preenchida com grande quantidade de cátions solvatados, e por estarem mais distantes da fonte de elétrons e não adsorvidas, apresentam maior mobilidade para serem atraídas pelo eletrodo. Contudo estas espécies não conseguem chegar até a superfície do eletrodo de fato, devido aos raios de hidratação. Conforme aumenta-se a distância em relação ao eletrodo, ocorre uma diminuição na concentração de cátions, pois os mesmos estão sendo atraídos para mais próximo do eletrodo. Dessa

maneira, é importante manter a concentração de cátions alta, para manutenção da eletroneutralidade, visto que a camada interna não possui cátions suficientes para o balanceamento das cargas. ⁷⁷

2.8.1 Reversibilidade de processos eletroquímicos

Num sistema eletroquímico a transferência eletrônica se dá entre o eletrodo de trabalho e as espécies redox que estão na solução. Quando essa transferência ocorre rapidamente sem impedimento de barreiras cinéticas significativas, esse processo pode ser caracterizado como reversível. Para processos em que a transferência de elétrons não é tão rápida devido a alguma complicação, o mesmo pode ser caracterizado como irreversível, e por fim, nos processos em que as taxas de transferência eletrônica são intermediárias, pode-se dizer que o processo é quase reversível.

Para se determinar a reversibilidade de um sistema por meio da voltametria cíclica, é preciso analisar alguns parâmetros básicos, que são mostrados na tabela 2:

Tabela 2: Parâmetros dos testes de voltametria cíclica para processos reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis.

	Processos Reversíveis	Processos Irreversíveis	Processos quase-reversíveis
Fator 1	$I_{tpa}/I_{pcl} = 1$	Ausência de pico reverso	$I_{tpa}/I_{pcl} = 1$; caso $a=1$
Fator 2	$i_p \propto \nu^{1/2}$	$i_p \propto \nu^{1/2}$	$i_p \propto \nu^{1/2}$
Fator 3	E_p independente de ν	E_p depende de ν	E_p se desloca negativamente com o aumento de ν
Fator 4	$\Delta E_p = 59/n \text{ mV}$	$ E_p - E_{p/2} = (48/n\alpha) \text{ V}$	$\Delta E_p = 59/n \text{ mV}$

Fonte: adaptado, o autor, 2018.

Os valores de $E_{1/2}$ e ΔE podem ser obtidos a partir das equações 1 e 2, a uma velocidade de varredura fixa:

$$E_{1/2} = \frac{(E_{pc} + E_{pa})}{2} \quad (\text{equação 1})$$

$$\Delta E = E_{pc} - E_{pa} \quad (\text{equação 2})$$

Na maioria das vezes os processos eletroquímicos acontecem acompanhados de processos químicos, que podem ser também reversíveis ou não, e acabam por

interferir nos parâmetros dos processos eletroquímicos. Desta maneira é importante analisar, juntamente com o sistema eletroquímico, a extensão do processo químico, procurando entender se a espécie gerada eletroquimicamente é estável frente as reações químicas.⁷⁵

2.9 Estado da arte

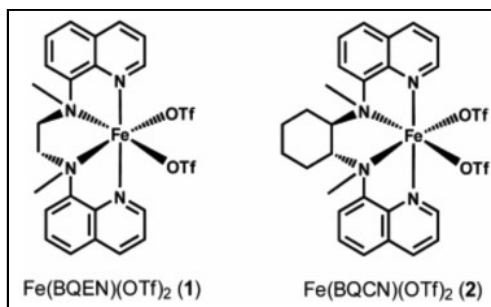
Com o aumento dos estudos em torno da oxidação da água, para geração de energia, a busca por catalisadores que imitem a estrutura do núcleo de evolução de oxigênio, existentes na fotossíntese natural vem aumentando. Os complexos de metais nobres e de transição têm apresentado grande eficiência frente à oxidação da água, devido ao tipo de arranjo estrutural. Os metais da primeira série de transição têm sido testados com o intuito de substituir os metais nobres no processo de oxidação, devido aos custos mais baixos.

2.9.1 Complexos de Ferro para a oxidação da água

Os catalisadores de ferro começaram a ser estudados a partir de 2010 por Bernhard e sua equipe,⁷⁸ que descreveu um trabalho onde o mesmo utilizou CAN (nitrato de amônio e cério) como oxidante primário, e um complexo de ferro sintetizado em 1980 por Collins e sua equipe.⁷⁹ Inicialmente o complexo não apresentou bons resultados, porém Bernhard fez sucessivas alterações no ligante, e conseguiu então aumentar o seu desempenho.

Llobet, Fukuzumi e sua equipe de trabalho relataram em 2013 estruturas de ferro (figura 8) sintetizadas com ligante tetradentado possuidor de grupos oxidativamente estáveis e rígidos. Porém seu esqueleto alifático era vulnerável à oxidação, o que reduzia o tempo de vida do catalisador, que atingia TON's apenas até 80.⁸⁰

Figura 8: Estruturas de complexos de ferro sintetizadas em 2013 por Fukuzumi e sua equipe.



Fonte: Fukuzumi et. Al., 2013.

Recentemente Fukuzumi e Hong publicaram resultados de estudos da catálise homogênea versus a heterogênea, para a oxidação da água.⁸¹

Em 2014, um complexo inédito de ferro foi estudado por Najafpour e seus colegas de trabalho.⁸² O mesmo era coordenado com um ligante *N*-doador tetradentado, o tpa (tpa = Tris(2-piridilmetil)amina). Neste caso, o precursor da oxidação da água era o catalisador binuclear de Fe(III), conhecido como [tpa(H₂O)FeOFe(H₂O)tpa](ClO₄)₄. Na catálise da oxidação da água, este complexo foi testado com o oxidante primário Ce(IV), para examinar a possibilidade do íon ferrato ([FeO₄]²⁻), ser o verdadeiro catalisador, que é formado após perda do TPA, foi então adicionada uma solução do ferrato ao oxidante Ce(IV). Percebeu-se então a evolução imediata de O₂, que ocorreu devido ao baixo pH da solução do oxidante. Porém isso ocorreu apenas estequiometricamente, e não cataliticamente, comprovando que o ferrato é menos propenso a ser o verdadeiro catalisador, pelo menos nessas condições.⁸²

Em 2014, Li, Sun e seu colegas de trabalho,⁸³ selecionaram uma série de 11 complexos diversos de ferro isolados, e mais 9 complexos de ferro gerados in situ e encontraram dois complexos ativos para a oxidação da água, com atividade comparável a dos catalisadores discutidos até então.

Ainda em 2014, o grupo de Meyer também examinou um complexo de ferro através de um sistema conduzido eletroquimicamente para a oxidação da água, o mesmo apresentou alta atividade eletrocatalítica.⁸⁴

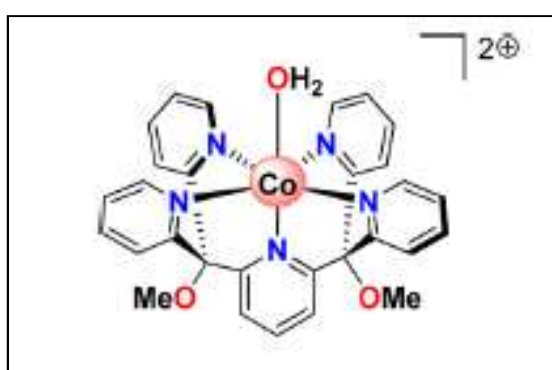
2.9.2 Complexos de Cobalto para a oxidação da água

Os estudos sobre a catálise da oxidação da água através de sais de cobalto existem desde a década de 80, ⁸⁵⁻⁸⁹ porém até pouco tempo atrás não havia tanto interesse no estudo de complexos de cobalto, até que Nocera e seu grupo, ²³ em 2008 demonstrou que, in situ o centro de cobalto era capaz de realizar a oxidação da água com baixos sobrepotenciais, em pH neutro. A partir daí o desenvolvimento de compostos de coordenação com centros de cobalto aumentou rapidamente, bem como os estudos com manganês e ferro. Atualmente a pesquisa por compostos de cobalto, apesar de muito ter progredido, ainda enfrenta algumas dificuldades como:

- Estabilização do centro de Co^{II} , que impedem a construção de estruturas análogas aos complexos de Rutênio, inicialmente usados na fotossíntese artificial da água.
- Exigência de cuidados especiais no desenho e preparo das estruturas dos ligantes, para que os mesmos atuem perfeitamente na estabilização do complexo de cobalto.

Em 2011 Berlinguette e seu grupo publicou a estrutura de composto de coordenação de cobalto, estável e bem definida, usando um ligante oxidativamente invariável, a base de piridina, resultando na estrutura do $[\text{Co}(\text{Py}_5)(\text{OH}_2)]^{2+}$, que é representada na figura 9: ⁹⁰

Figura 9: Representação da estrutura do complexo $[\text{Co}(\text{Py}_5)(\text{OH}_2)]^{2+}$, sintetizado pelo grupo de Berlinguette.



Fonte: Berlinguette et. al., 2011.

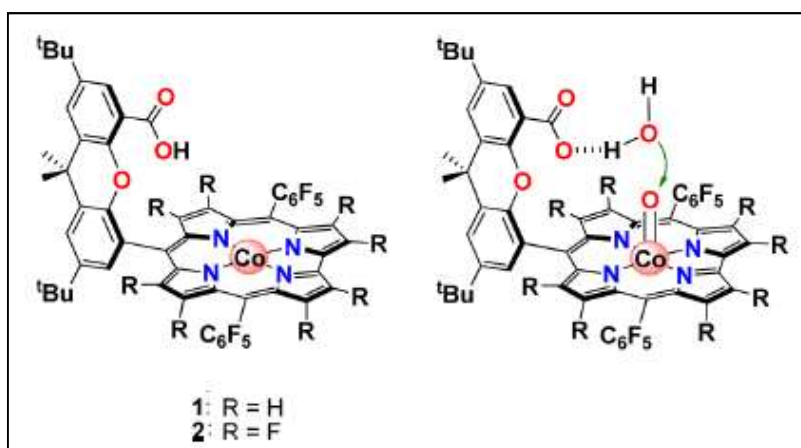
Este composto foi capaz de mediar a reação de oxidação da água, apresentando um processo reversível com potencial em 0,75 V referente a redução do Co^{III} a Co^{II} do par redox $[\text{Co}^{\text{III}}-\text{OH}]^{2+} / [\text{Co}^{\text{II}}-\text{OH}_2]^{2+}$. Nestes estudos, Berlinguette

conseguiu propor que a ligação O-O obtida, era resultado de um ataque nucleofílico de $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$.⁹⁰

Posteriormente, o grupo de Chang relatou um composto análogo ao $[\text{Co}(\text{Py}_5)(\text{OH}_2)]^{2+}$, que era capaz de gerar a produção eletrocatalítica de hidrogênio molecular.⁹¹

Nocera e sua equipe deram sequência aos estudos, desde que relataram, em 2008, o alto potencial oxidativo dos compostos de cobalto quando aplicados a oxidação da água. Em 2010, em um de seus trabalhos publicados, Nocera propõe uma família de compostos altamente ativos, na catálise de redução de oxigênio.⁹² Curiosamente, estes mesmos complexos, apresentaram mais tarde bons resultados para a reação inversa, de oxidação da água, sob condições eletroquímicas (figura 10).⁹³

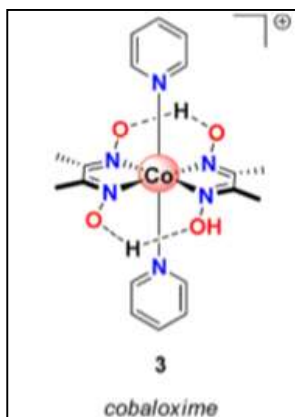
Figura 10: Estrutura da família de compostos propostos por Nocera e seu grupo de estudo.



Fonte: Nocera et. al., 2010.

Ultimamente, a pesquisa em torno da geração de compostos não biológicos, que imitem o sítio ativo da fotossíntese natural, tem sido intensificada.⁹³⁻⁹⁸ A figura 11 mostra um complexo de cobalto (cobaloxime) relatado em 2013, pela equipe de Zhang, por apresentar atividade catalítica frente a reação de oxidação da água.⁹⁹

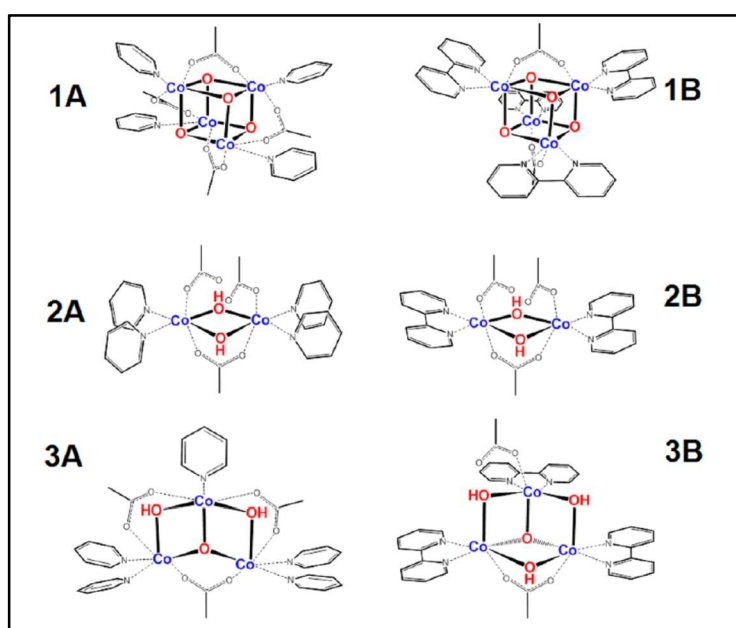
Figura 11: Complexo relatado por Zhang e sua equipe.



Fonte: Zhang et. al., 2013.

Em 2014 os estudos em torno de clusters de cobalto se intensificaram. O composto Co_4O_4 por ser análogo ao OEC, deu origem a diversas estruturas formadas por diferentes ligantes, acoplados ao mesmo. Exemplos de complexos originários do Co_4O_4 são representados na figura 12, algumas estruturas com diferentes quantidades de núcleos, que foram estudados por Smith,³⁴ devido a sua alta atividade, tanto na oxidação química, quanto na eletrocatalise da água, comparado a dímeros e trímeros de cobalto.

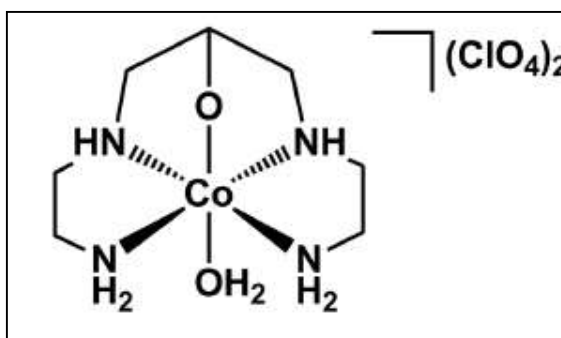
Figura 12: Complexos de cobalto polinucleares, usados na oxidação da água.



Fonte: Smith et. al., 2014.

Em 2015 foi sintetizado um complexo mononuclear de Cobalto(III) por um grupo do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.¹⁰⁰ O composto (figura 13) possuía geometria octaédrica e foi comprovado que o mesmo possui um comportamento eletroquímico que é típico de complexos de cobalto devido a redução do Co(III) para Co(II).

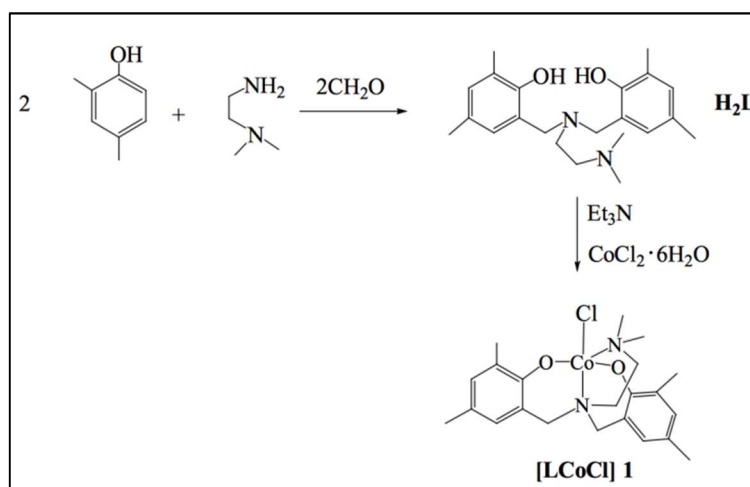
Figura 13: Estrutura do complexo $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$



Fonte: Pires et. al., 2015

Ainda em 2015, Fang e seus colaboradores, relataram um complexo de cobalto(III) solúvel em água $[\text{LCoCl}]$, que exibiu uma atividade notável na redução eletrocatalítica da água para geração de hidrogênio. O mesmo está representado na figura 14.¹⁰¹

Figura 14: Síntese do ligante $[\text{LCoCl}]$.

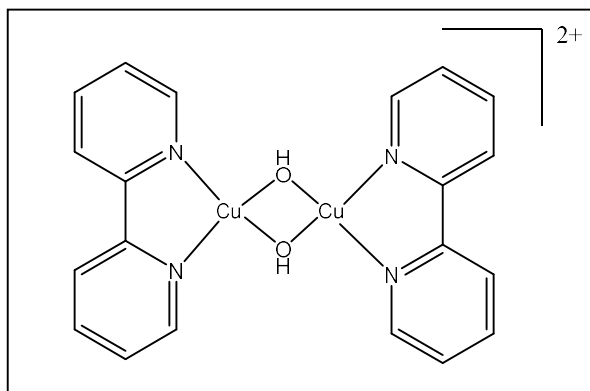


Fonte: Fang et. al., 2015.

2.9.3 Complexos de Cobre para a oxidação da água

O interesse pelos complexos de cobre, aplicados à oxidação da água é recente. Em 2012 Mayer e seus colaboradores relataram o primeiro catalisador de cobre como um ligante à base de bipyridina.¹⁰² O catalisador foi operado eletroquimicamente em meios básicos e, embora houvesse a necessidade de aplicação de um sobrepotencial relativamente grande (~750 mV) para alcançar a catálise, foi possível estimar uma alta frequência de rotatividade de aproximadamente 100 s⁻¹.

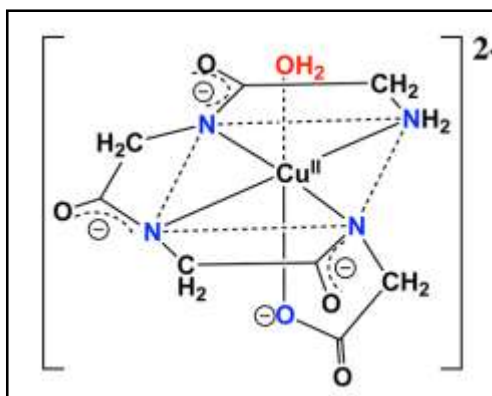
Figura 15: Complexo [(bpy)Cu(μ-OH)]₂²⁺ sintetizado pela equipe de Mayer em 2012.



Fonte: o autor, 2018.

O grupo de Meyer explorou uma série de sistemas de cobre para a oxidação da água. Em 2013, um complexo de cobre(II) com um ligante à base de polipeptídeos foi relatado como um catalisador para a oxidação da água, visto que sua estrutura se assemelha a dos resíduos de aminoácidos do fotossistema natural. Sua estrutura encontra-se representada na figura 16.¹⁰³

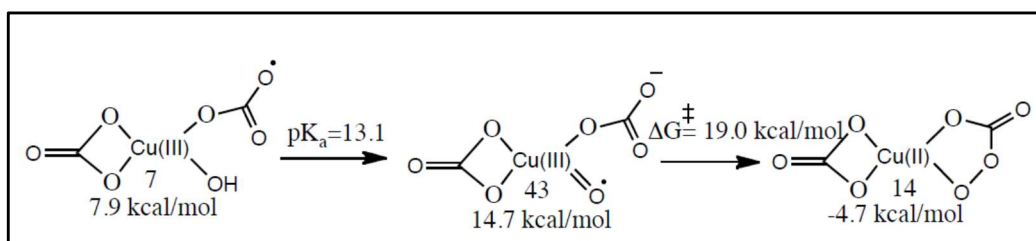
Figura 16: Complexo de cobre(II) com ligante à base de polipeptídeos



Fonte: o autor, 2018

Entre 2014 e 2015, outros compostos de cobre também mostraram ser precatalisadores ativos para a oxidação da água.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ O cobre aquoso foi estudado computacionalmente em soluções de bicarbonato como um catalisador para a oxidação da água.¹⁰⁶

Figura 17: Possíveis etapas de formação do complexo de cobre envolvendo a desprotonação do grupamento hidroxilo para formação da ligação O-O.



Fonte: o autor, 2018.

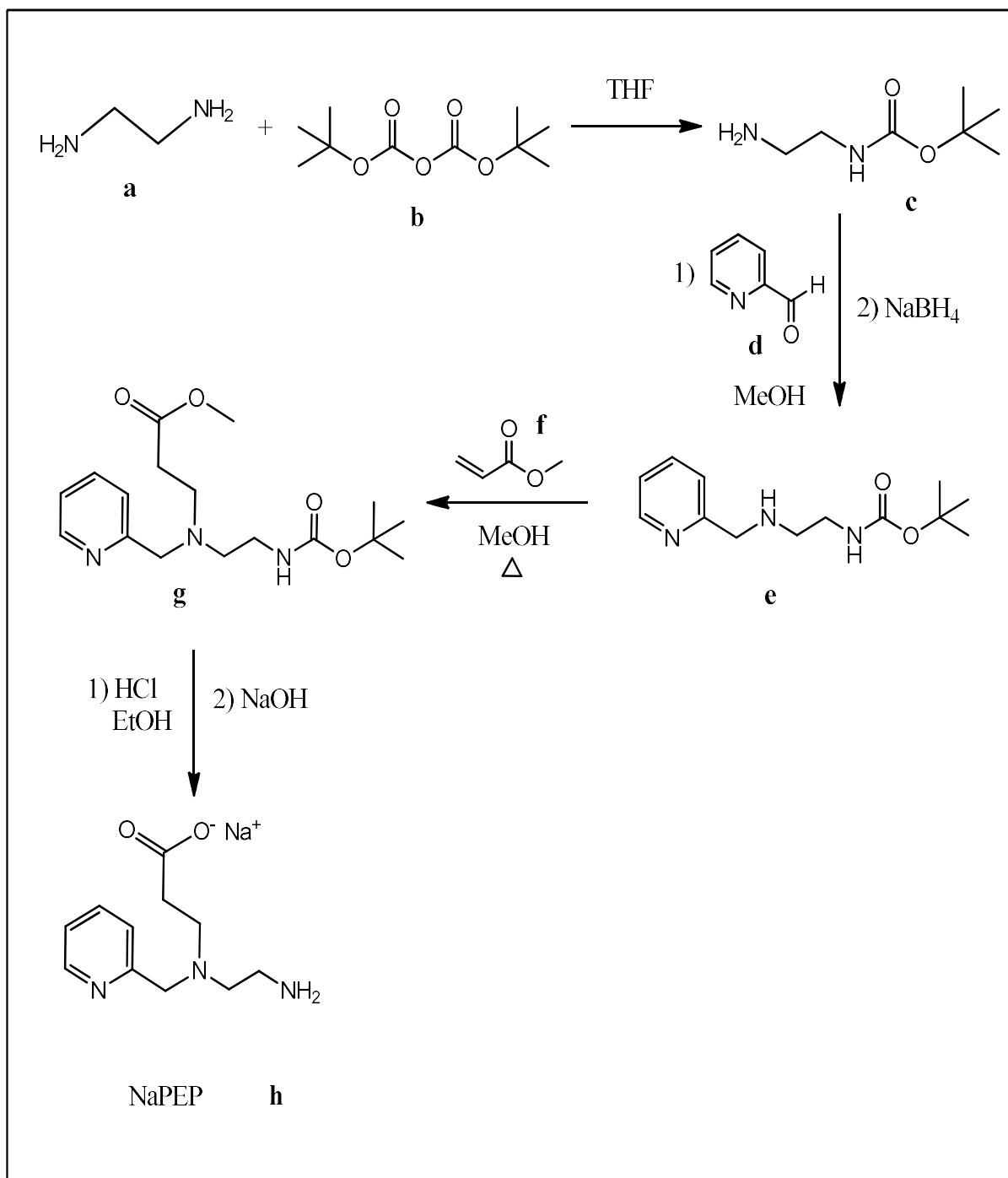
3 ESTRATÉGIA SINTÉTICA

O ligante utilizado para a síntese dos complexos, foi escolhido por ser mimético aos resíduos de aminoácidos presentes no cluster de Manganês que realiza a fotossíntese natural.

A síntese do ligante NaPEP (*N*-(2-piridilmetil)etilenodiamina-*N*-(propanoato de sódio)), foi realizada conforme descrito na literatura.¹⁰⁷

O ligante NaPEP contém grupos nitrogenados derivados da piridina e da etilenodiamina e grupo carboxilato. O ligante é tetradentado, e sua complexação ocorre através de três átomos de nitrogênio e um átomo de oxigênio pertencente ao carboxilato. A metodologia de síntese do ligante baseia-se em quatro etapas (figura 18). Na primeira etapa ocorre uma monoproteção da etilenodiamina através do grupo de proteção di-*tert*-butil-dicarbonato (Boc_2O). Na segunda etapa ocorre uma reação de adição nucleofílica de uma diamina monoprotetida a uma carbonila de um aldeído piridínico, seguida de uma aminação redutiva (realizada com NaBH_4). Na terceira etapa ocorre uma adição nucleofílica (adição de Michael) de uma amina secundária a um éster. Por fim, na quarta etapa, ocorre uma desproteção do grupamento NH_2 e a hidrólise do éster metílico em meio ácido, para geração do ligante.

Figura 18: Rota sintética e estrutura do ligante NaPEP



Fonte: o autor, 2018.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As reações foram realizadas fazendo uso de solventes de grau PA ou grau espectroscópico e reagentes comerciais (Aldrich, Tedia, Vetec e Merck), sem nenhum tipo de purificação prévia. As placas de aquecimento e agitação utilizadas eram das marcas IKA e Fisatom. As reações foram realizadas utilizando-se vidrarias de uso comum do laboratório 314 da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. As reações de síntese dos ligantes orgânicos foram acompanhadas por cromatografia em camada fina (CCF) (as placas de sílica utilizadas eram da marca SIGMA-ALDRICH), com os solventes adequados a cada etapa. Quando necessário, as reações foram concentradas no evaporador rotatório da marca IKA– Modelo RV10 digital.

4.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

As análises por espectroscopia de infravermelho foram realizadas no instituto de Química da UERJ – Maracanã, utilizando-se o espectrofotômetro de Infravermelho (Agilent). As amostras em estado sólido foram analisadas na forma de pastilhas de KBr.

4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

As análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C foram realizadas em um espectrômetro Varian VNMR (Central Analítica Fernanda Coutinho – UERJ), operando a 500 MHz para ^1H e eu lembro que o Adolfo falou que era outro valor de frequência para o carbono ^{13}C . As amostras foram analisadas em CDCl_3 ou D_2O . Como padrão interno empregou-se tetrametilsilano (TMS).

4.3 Espectroscopia Eletrônica na região Ultravioleta-Visível

Os espectros de absorção eletrônica foram obtidos a partir de um espectrofotômetro de UV-Vis Agilent 8453 (laboratório 314 – UERJ). As análises

foram realizadas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, utilizando água deionizada ou acetonitrila de grau espectroscópico, como solvente.

4.4 Eletroquímica

Para os estudos eletroquímicos de Voltametria Cíclica dos compostos de coordenação sintetizados, utilizou-se um potenciostato/galvanostato da AutoLab, de modelo Pgstat 302N (laboratório 314 – UERJ). Os experimentos foram realizados com o volume fixado da solução, de aproximadamente 10 mL. O sistema eletroquímico era formado por três eletrodos, sendo eles:

- Eletrodo de trabalho: carbono vítreo (Metrohm), com área de 0,0314 cm².
- Contra Eletrodo: bastão de platina (Metrohm), com área de 0,0314 cm².
- Eletrodo de referência:
 - Para meio aquoso: Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl) – (Analion R682A)
 - Para solvente orgânico (acetonitrila): pseudo eletrodo referência de platina (Metrohm)

Os voltamogramas foram obtidos através do Software NOVA 2.0, e os experimentos foram realizados em diferentes velocidades de varredura. O eletrólito suporte, utilizado nas soluções em acetonitrila, foi o perclorato de tetrabutylamônio (0,1 mol/L), e nas soluções aquosas, foi utilizada solução tampão fosfato (0,1 mol/L fosfato) de diferentes pH's. O padrão interno utilizado para as soluções aquosas, foi o ferricianeto de potássio, e já nas soluções com acetonitrila, o ferroceno. Os valores de potenciais das soluções preparadas em solvente orgânico foram obtidos inicialmente vs. Ag/AgCl, e então foram padronizados vs. Fc⁺/Fc (ferroceno), diminuindo-se o valor referente ao $E_{1/2}$ encontrado para o ferroceno vs. Ag/AgCl. Em seguida, os valores foram convertidos para o Eletrodo Normal de Hidrogênio (NHE), somando-se o valor de 0,4 V às medidas encontradas e já ajustadas com o padrão interno. Os valores dos potenciais das soluções aquosas foram obtidos inicialmente vs. Ag/AgCl, e então convertidos para Eletrodo Normal de Hidrogênio (NHE),

somando-se 0,21 V (solução aquosa de KCl 0,3 mol/L). A concentração de complexo usada nas soluções da célula eletroquímica foi de $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L.²⁹

4.4.1 Preparo da célula eletroquímica

Para os estudos voltamétricos, utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos. A cuba de vidro possui capacidade total de 40 mL de solução e a mesma acompanha uma tampa com 5 orifícios que são utilizados para encaixe dos eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo (auxiliar), além da entrada e saída do sistema de borbulhamento de gás argônio, como mostra a figura 19.

O eletrodo referência tem seu potencial mantido constante. Para ser considerado ideal, o mesmo deve ser reversível, obedecer à equação de Nerst, ter potencial estável com o tempo e ser capaz de retornar seu potencial ao de equilíbrio depois que as correntes pequenas são passadas pelo eletrodo. Os eletrodos referência mais usados são o de calomelano saturado (SCE) e o de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl).^{31, 108}

No eletrodo de trabalho ocorrerão os fenômenos eletroquímicos a serem investigados, os eletrodos de trabalho mais conhecidos são os de platina, ouro, carbono vítreo, prata, paládio, ródio e irídio.¹⁰⁹

Figura 19: Célula eletroquímica utilizada nas medidas voltamétricas, com os respectivos eletrodos referência, auxiliar e trabalho, imersos na solução contendo o eletrólito suporte.



Fonte: o autor, 2018.

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados a temperatura ambiente, e os ciclos de varredura foram realizados sempre em triplicata para garantir reprodutibilidade aos resultados encontrados. Antes do início das leituras, as soluções estudadas foram deixadas por aproximadamente 15 minutos sob borbulhamento de argônio, para garantir a eliminação de todo oxigênio dissolvido da solução. Este procedimento de desaeração é fundamental para evitar possíveis sinais correspondentes a processos de oxirredução do oxigênio dissolvido, que interferem nos sinais esperados da análise.

Os voltamogramas das soluções com eletrólitos suporte (branco), foram obtidos em velocidade de varredura igual a 100 mV/s. Posteriormente os voltamogramas cíclicos dos compostos em estudo foram obtidos variando-se as velocidades de varredura de 50 a 300 mV/s. O uso do eletrólito suporte, que possui concentração mais elevada, minimiza o efeito de migração dos íons eletroativos, que é causada pelo campo elétrico.

A faixa de potencial foi limitada nas soluções aquosas em -1,8 a 0,8 V, e nas soluções orgânicas em -2,0 a 2,0 V, vs. Ag/AgCl, a fim de evitar interferências de reações redox provenientes dos próprios solventes. No caso da água, que possui potencial próximo a 1,23 V, a faixa foi ainda mais reduzida. ^[8]

4.4.2 Pré tratamento do eletrodo de trabalho

Antes do início de toda medida voltamétrica, o eletrodo de trabalho (carbono vítreo) foi polido com suspensão aquosa de alumina. Após o polimento, o eletrodo foi lavado com água deionizada, e levado ao sonicador também em água por alguns minutos, a fim de remover possíveis partículas adsorvidas em sua superfície.

Para garantir a remoção total das impurezas, testes contendo as soluções com eletrólito de suporte (branco) foram realizados sucessivas vezes em diferentes velocidades de varredura, até que as impurezas fossem removidas do eletrodo.

4.5 pHmetro

As soluções tampões fosfato foram preparadas segundo a literatura ¹¹⁰, usando os tampões fosfato (McIlvaine e Ringer). Para o ajuste do pH, foi utilizado o pHmetro (Metrohm – 827 pH lab) do laboratório 314 – UERJ.

4.6 Medidor de Oxigênio Dissolvido

As medidas de oxigênio evoluído, realizadas durante as reações de oxidação da água, foram obtidas através da sonda medidora de oxigênio (figura 20):

***Dados da Sonda Medidora de Oxigênio Dissolvido (OD):**

Sensor de OD: Inlab[®]OptiOx

Módulo Medidor de OD: S600 SevenExcellence[™]

Fabricante: Mettler Toledo

Figura 20: Foto da sonda medidora de oxigênio utilizada nas reações de oxidação química da água.



Fonte: o autor, 2018.

5 SÍNTESE

Neste item será apresentado o procedimento experimental para a obtenção do ligante orgânico (NaPEP) utilizado na síntese dos complexos.

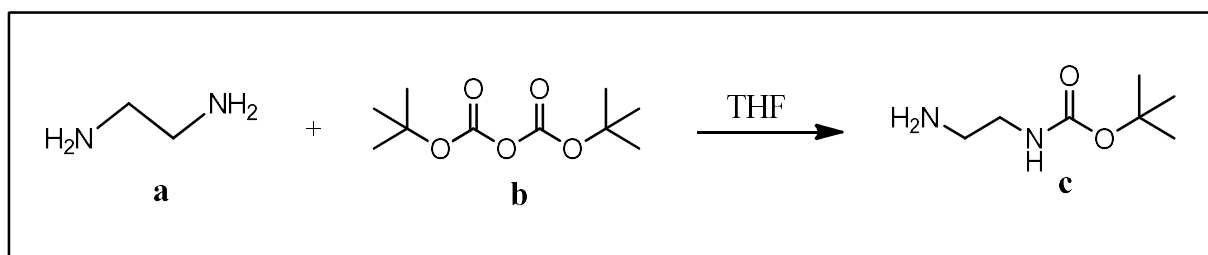
5.1 Síntese do Ligante

5.1.1 Síntese do Ligante *N*-(2-piridilmetil)etilenodiamina-*N*-(propanoato de sódio) (NaPEP) (h)

O ligante NaPEP conforme descrito na literatura, ¹⁰⁷ comendo 4 etapas reacionais, conforme mostradas abaixo:

1ª etapa: Síntese da etilenodiaminamonoprottegida (*N*-terc-butoxicarboniletilenodiamina) (**c**)

Esquema 10: Síntese da 1ª etapa



Fonte: o autor, 2018.

Num balão de fundo redondo de 500 mL acoplado à um funil de adição, 0,43 mols (28,71 mL) de etilenodiamina (**a**) foram solubilizados em 80 ml de THF e 10 ml de H₂O. 0,0535 mols (12,34 g) de Boc₂O (**b**) foram solubilizados em 200 mL de THF e colocados em um funil de adição. O balão com a solução de etilenodiamina foi colocado em banho de gelo e a solução de Boc₂O foi adicionada lentamente numa taxa de aproximadamente 3,5 mL/h. Após a adição ter se completado, a reação prosseguiu por mais 48 horas a temperatura ambiente. O solvente foi removido no evaporador rotatório e 100 ml de H₂O foram adicionados ao resíduo. A solução foi

colocada em banho de gelo, formando assim um sólido branco correspondente a etilenodiamina diprotetida, que foi removida. O sólido branco foi filtrado e a fase aquosa foi extraída com 10×25 ml de CH₂Cl₂. A fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro, e após 30 minutos foi filtrada. O solvente foi removido no evaporador rotatório e o resíduo foi colocado na bomba de alto-vácuo, onde se obteve um óleo viscoso levemente amarelado. Obteve-se 7,3382 g de produto (**c**), totalizando um rendimento de 85,64%.

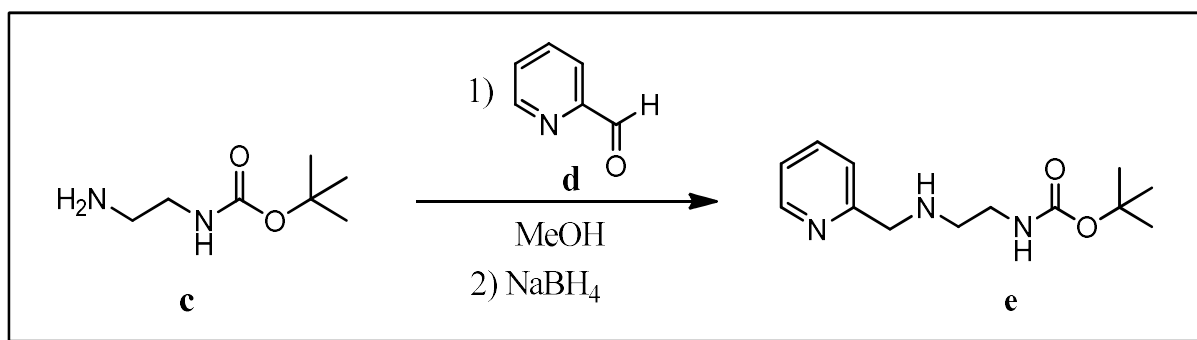
Dados de caracterizações RMN ¹H: (em D₂O, 500 MHz), δ (ppm): 3,2 (2H; quadrupletto; -NHCH₂CH₂NHCOOC(CH₃)₃); 2,9 (2H; tripleto; -NH₂CH₂CH₂NHCOOC(CH₃)₃); 1,3 (9H; singleto; -OC(CH₃)₃).

Dados de caracterizações RMN ¹³C: (em CD₃Cl, 125 MHz), δ (ppm): 158(1C; -NHCOO(CH₃)₃); 80,1(1C; -NHCOOC(CH₃)₃); 43,4(1C; -NH₂CH₂CH₂NHCOOC(CH₃)₃); 42,0(1C; -NH₂CH₂CH₂NHCOOC(CH₃)₃); 27,5(3C; -NCOOC(CH₃)₃).

Os espectros de RMN referentes a esta etapa reacional, encontram-se em apêndices.

2ª etapa: Aminoação Redutiva – síntese do intermediário *N*-terc-butoxicarbonil-*N'*-(2-piridilmetil)etilenodiamina (**e**)

Esquema 11: Síntese da 2ª etapa



Fonte: o autor, 2018.

Num balão de fundo redondo de 50 mL solubilizou-se 0,04442 mols (7,1076g) de **c** em 20 ml de metanol. Adicionaram-se quantidades equimolares do 2-carboxipiridilaldeído (**d**) (4,4mL) e deixou-se agitando por mais uma hora a

temperatura ambiente. Adicionou-se então 0,0613 mols de NaBH₄ lentamente (2,318g) durante uma hora, em seguida a reação foi mantida por mais 2 horas em agitação e temperatura ambiente. A reação foi acompanhada por CCF, e percebeu-se a necessidade de manter a reação durante a noite. A solução foi colocada em banho de gelo e adicionou-se HCl lentamente até alcançar pH = 4. Durante o processo de acidificação verificou-se a formação de um precipitado branco (NaCl). A solução foi concentrada no evaporador rotatório. O resíduo foi solubilizado em 20 mL de H₂O destilada e submetido a sucessivas extrações com CH₂Cl₂. As extrações foram realizadas até a fase orgânica ficar incolor, sendo esta descartada. A fase aquosa foi colocada em um béquer com agitação vigorosa e Na₂CO₃ foi adicionado lentamente até alcançar pH = 10. Esta solução foi novamente submetida a uma extração com CH₂Cl₂. O processo de extração foi realizado até a fase orgânica apresentar-se incolor. À fase orgânica foi adicionado MgSO₄ anidro e a mesma foi deixada em repouso por aproximadamente 30 min, sendo então filtrada e concentrada no evaporador rotatório a 50°C até a secura. Um óleo fluido de cor castanha foi obtido. Obteve-se 6,4524 g de (**e**), contabilizando um rendimento de 58%.

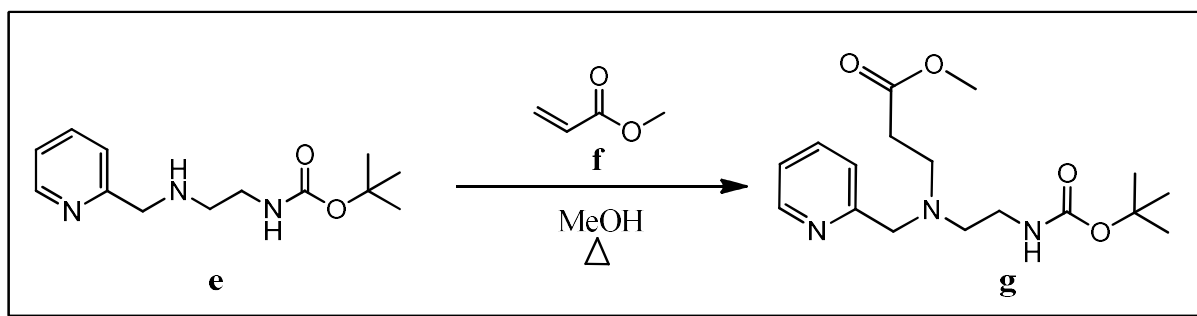
Dados de caracterizações RMN ¹H: (em CD₃Cl, 500 MHz), δ (ppm): 8,4 (1H; duplete; H_{6-Py}); 7,5 (1H; tripleto; H_{4-Py}); 7,2 (1H; duplete; H_{3-Py}); 7,0 (1H; tripleto; H_{5-Py}); 3,8 (2H; singleto; -NHCH₂Py); 3,2 (2H; quadruplete; -NHCH₂CH₂NHCOOC(CH₃)₃); 2,7 (2H; tripleto; -NHCH₂CH₂NHCOOC(CH₃)₃); 1,3 (9H; singleto; -OC(CH₃)₃).

Dados de caracterizações RMN ¹³C: (em CD₃Cl, 125 MHz), δ (ppm): 159,5 (1C; C_{2-Py}); 156,2 (1C; -NCOOC(CH₃)₃); 149,4 (1C; C_{6-py}); 136,6 (1C; C_{4-Py}); 122,4 (1C; C_{5-Py}); 122,1 (1C; C_{3-Py}); 79,1 (1C; -NCOOC(CH₃)₃); 54,7 (1C; -NHCH₂Py); 48,8 (1C; -NCH₂CH₂NHCOO(CH₃)₃); 40,4 (1C; -NCH₂CH₂NHCOO(CH₃)₃); 28,5 (3C; -NCOOC(CH₃)₃).

Os espectros de RMN referentes a esta etapa reacional, encontram-se em anexo

3ª etapa: Reação de adição de Michael – síntese do intermediário *N*-terc-butoxicarbonil-*N'*-(2-piridilmetil)etilenodiamina-*N'*-(metilpropanoato) (**g**)

Esquema 12 : Esquema de síntese da 3ª etapa



Fonte: o autor, 2018

Num balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo, 5,1030 g de (**g**) foram solubilizados em 15 mL de metanol. 6,9 ml (0,07798 mols) de acrilato de metila (**f**) foram adicionados e a reação foi deixada em agitação sob refluxo. A reação foi acompanhada por CCF e após 8 horas, todo o substrato havia sido consumido. Removeu-se o solvente e o excesso de acrilato de metila no evaporador rotatório obtendo-se um óleo castanho. Obteve-se 9,0472 g de produto, contabilizando 60% de rendimento nesta etapa.

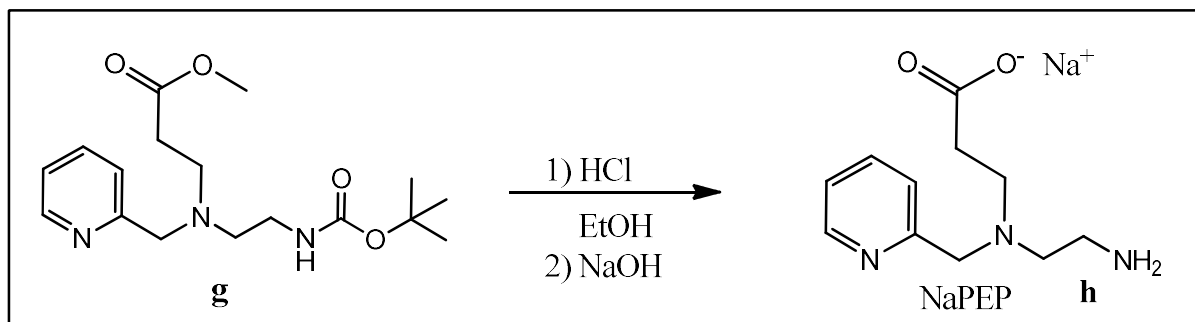
Dados de caracterizações RMN ¹H: (em CD₃Cl, 500 MHz), δ (ppm): 8,5 (1H; duplete; H_{6-Py}); 7,6 (1H; tripleto; H_{4-Py}); 7,3 (1H; duplete; H_{3-Py}); 7,1 (1H; tripleto; H_{5-Py}); 3,7 (2H; singleto; -NCH₂Py); 3,6 (3H; singleto; -COOCH₃); 3,2 (2H; quadruplete; -NHCH₂); 2,8 (2H; tripleto; -NCH₂CH₂COOCH₃); 2,6 (2H; tripleto; -NHCH₂CH₂); 2,5 (2H; tripleto; -NCH₂CH₂COOCH₃); 1,4 (9H; singleto; -OC(CH₃)₃).

Dados de caracterizações RMN ¹³C: (em CD₃Cl, 125 MHz), δ (ppm): 173,2 (1C; -COOCH₃); 159,3 (1C; C_{2-Py}); 156,2 (1C; -NCOOC(CH₃)₃); 149,1 (1C; C_{6-Py}); 136,6 (1C; C_{4-Py}); 123,0 (1C; C_{3-Py}); 122,3 (1C; C_{5-Py}); 78,9 (1C; -NCOOC(CH₃)₃); 60,0 (1C; -NCH₂Py); 53,4 (1C; -NCH₂CH₂COOCH₃); 51,7 (1C; -COOCH₃); 49,7 (1C; -NCH₂CH₂NH); 38,2 (1C; -NCH₂CH₂NH); 32,7 (1C; -NCH₂CH₂COOCH₃); 28,5 (3C; -NCOOC(CH₃)₃).

Os espectros de RMN referentes a esta etapa reacional, encontram-se em anexo.

4ª etapa: Desproteção da amina e hidrólise do éster para formação do Carboxilato

Esquema 13 : Esquema de síntese da 4ª etapa.



Fonte: o autor, 2018.

Num balão de fundo redondo de 250 mL, 0,0268 mols (9,04 g) de (**g**) foram solubilizados em uma solução de 50 mL de etanol absoluto e 33 mL de HCl. A reação foi acompanhada por CCF e após 24 horas de agitação e temperatura ambiente o etanol foi removido no evaporador rotatório. O resíduo aquoso obtido foi basificado com NaOH sólido até alcançar pH 10. A água foi removida no evaporador rotatório e o resíduo sólido foi lavado sucessivamente com 50 mL de uma solução 1:1 de CHCl_3 :MeOH. A fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro, filtrada e o solvente foi removido no evaporador rotatório, obtendo-se um resíduo oleoso, bastante viscoso castanho escuro. Obteve-se 0,0289 mols do produto final (7,0926 g), totalizando um rendimento de 68,44%.

Dados de caracterização RMN ^1H : (em D_2O , 500 MHz), δ (ppm): 8,4 (1H; duplete; $\text{H}_{6\text{-Py}}$); 7,8 (1H; tripleto; $\text{H}_{4\text{-Py}}$); 7,3 (1H; duplete; $\text{H}_{3\text{-Py}}$); 7,1 (1H; tripleto; $\text{H}_{5\text{-Py}}$); 3,7 (2H; singleto; $-\text{NCH}_2\text{Py}$); 2,8 (4H; multiplete; $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ e $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$); 2,6 (2H; tripleto; $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 2,3 (2H; tripleto; $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$);

Dados de caracterizações RMN ^{13}C : (em D_2O , 125 MHz), δ (ppm): 181,4 (1C; $-\text{COO}^-\text{Na}^+$); 157,2 (1C; $\text{C}_{2\text{-Py}}$); 148,0 (1C; $\text{C}_{6\text{-Py}}$); 138,2 (1C; $\text{C}_{4\text{-Py}}$); 125,0 (1C; $\text{C}_{3\text{-Py}}$); 123,7 (1C; $\text{C}_{5\text{-Py}}$); 58,6 (1C; $-\text{NCH}_2\text{Py}$); 55,1 (1C; $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$); 52,2 (1C; $-\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 38,2 (1C; $-\text{NH}_2\text{CH}_2$); 34,3 (1C; $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$).

- Rendimento global

$$\text{RG} = \frac{\text{n}^\circ \text{ mols do produto final} \times 100}{\text{n}^\circ \text{ mols reag. limitante da 1}^\text{a} \text{ etapa}}$$

$$\text{RG} = \frac{0,0289\text{mols}}{0,0535\text{mols}} \times 100$$

$$\text{RG} = 54\%$$

Conforme os cálculos efetuados, o valor do rendimento global obtido foi de 54%.

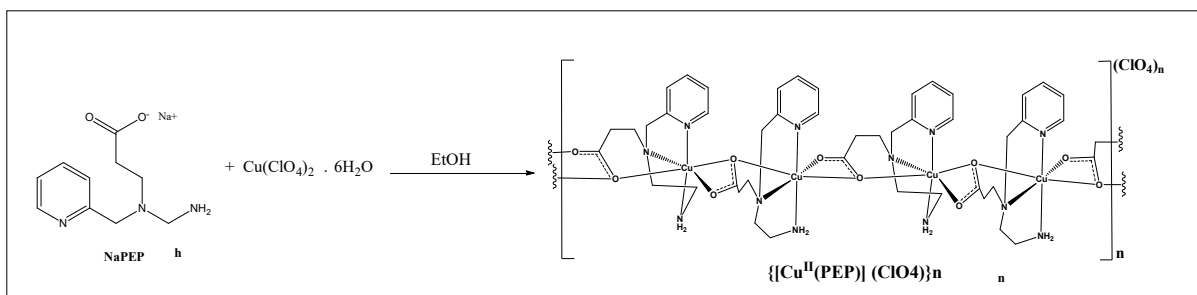
5.2 Síntese dos Complexos

Neste item serão descritos os procedimentos referentes as sínteses dos complexos obtidos a partir da coordenação do ligante NaPEP com os íons metálicos de ferro, cobalto e cobre.

5.2.1 Síntese do complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)\}_n$

O complexo de cobre foi preparado conforme descrito na literatura.¹⁰⁷

Esquema 14: Síntese do complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)\}_n$



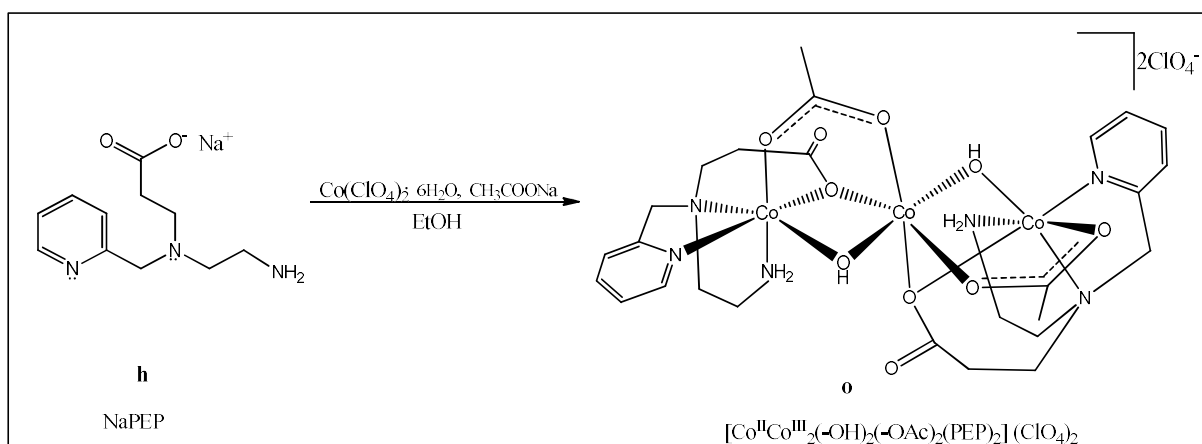
Fonte: o autor, 2018.

Uma solução etanólica contendo 2 mmol do ligante NaPEP (0,508 g) foi adicionada a uma solução etanólica contendo 2 mmol de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,7412 g), sob agitação e temperatura ambiente. Imediatamente, formou-se um precipitado azul bastante fino. A solução foi deixada em agitação por uma hora, e em seguida levada ao congelador por dois dias e filtrada. O sólido azul foi lavado com etanol anidro e seco ao ambiente. A massa do sólido final obtido foi de 0,560 g, resultando em um rendimento de 72%.

5.2.2 Síntese do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$

O complexo de cobalto foi preparado conforme descrito na literatura ^[106].

Esquema 15: Síntese do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$



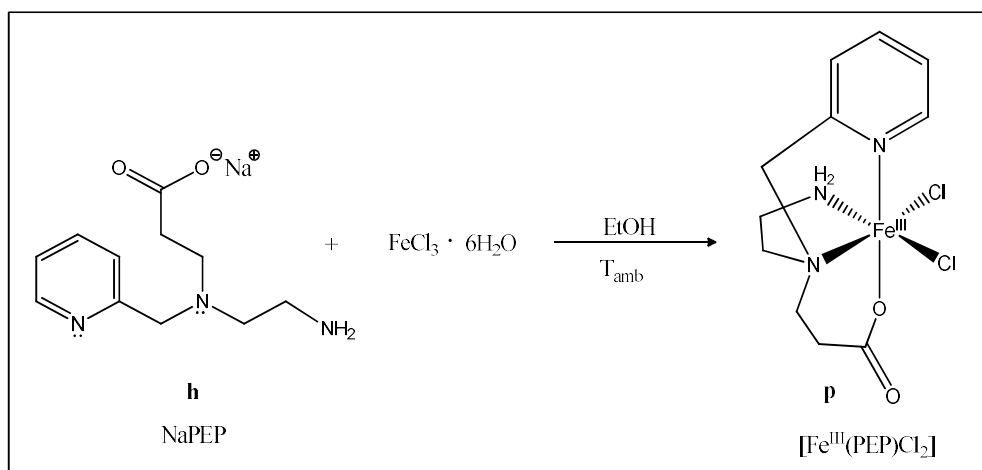
Fonte: o autor, 2018.

Uma solução etanólica contendo 3mmol (0,762 g) do ligante NaPEP foi adicionada a uma solução etanólica contendo 3 mmol de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,118 g) e 3 mmol de CH_3COONa (0,84 g), sob agitação e temperatura ambiente por 1 hora. A cor da solução mudou de roxo para castanho avermelhado, sem formação de precipitado. Após 2 dias em repouso verificou-se a formação de cristais pontiagudos de coloração vinho. Foi obtida uma massa total de complexo de 1,73 g, resultando em um rendimento de 58,24%.

5.2.3 Síntese do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$

O complexo de ferro foi preparado conforme descrito na literatura.^[106]

Esquema 16: Síntese do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$



Fonte: o autor, 2018.

Uma solução etanólica contendo 1 mmol (0,254 g) do ligante NaPEP foi adicionada a uma solução etanólica contendo 1 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,2704 g), sob agitação e temperatura ambiente. Um precipitado amarelo se formou imediatamente, e após 30 minutos o mesmo foi filtrado, lavado com etanol e seco ao ambiente. Foi obtida uma massa de 0,579 g de complexo, resultando num rendimento de 83%.

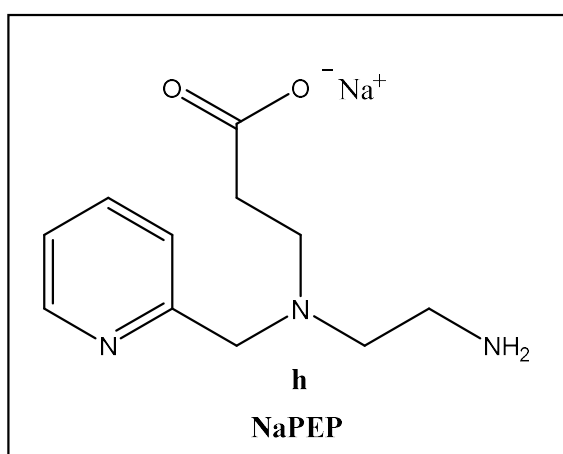
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item serão discutidos e apresentados os resultados obtidos. Estão inclusos os resultados das sínteses dos ligantes e complexos, bem como os resultados das caracterizações e dos testes de catálise.

6.1 Síntese e Caracterização do Ligante

Foi sintetizado neste trabalho o ligante NaPEP conforme descrito na literatura.¹⁰⁷ A estrutura do ligante está representada na figura 21.

Figura 21: Estrutura do ligante NaPEP.



Fonte: o autor, 2018.

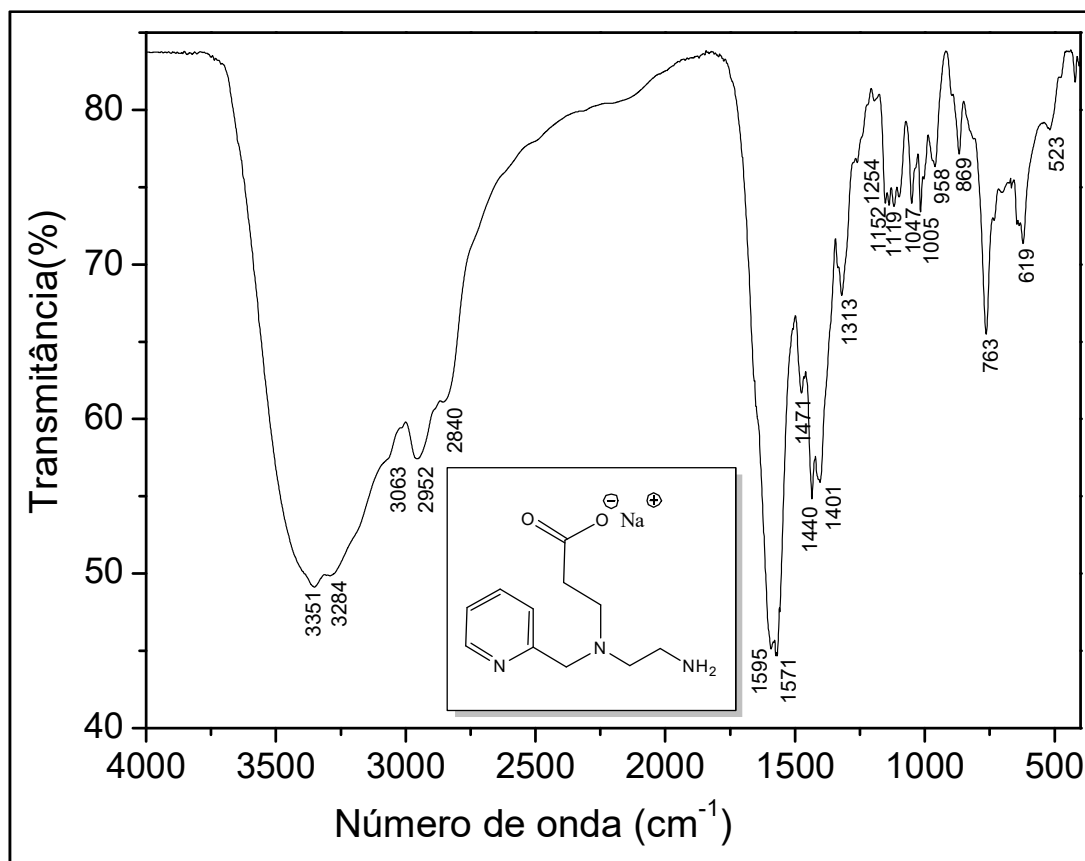
6.1.1 Espectroscopia vibracional no Infravermelho

Neste item serão discutidos e apresentados os resultados obtidos nos espectros de infravermelho dos ligantes sintetizados.

a) NaPEP

O espectro de infravermelho do ligante NaPEP é apresentado na figura 22 e as atribuições das bandas na tabela 3.

Figura 22 - Espectro de Infravermelho do ligante NaPEP.



Fonte: o autor, 2018

Tabela 3: Principais bandas do espectro de IV de NaPEP.

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3351, 3284	Deformação axial N-H de amina primária
3063	Deformação axial de C-H de aromático
2952, 2840	Deformação axial de C-H alifático
≈1580	Deformação axial assimétrica C=O de éster
1595, 1571, 1471, 1440	Deformação axial de C=C e C=N do anel aromático
1401	Deformação axial simétrica C-O do íon carboxilato
763	Deformação angular simétrica fora do plano de C-H do anel aromático

Fonte: o autor, 2018.

O espectro de infravermelho obtido para o ligante NaPEP, possui bandas características dos seguintes grupos funcionais, conforme descrito na literatura.¹⁰⁷

Os espectros de espécies com anel piridínico possuem bandas comuns em:

- i.* $\bar{\nu} = 1600 - 1400 \text{ cm}^{-1}$: deformação axial de C=C e C=N de esqueleto aromático de anéis piridínicos;
- ii.* $\bar{\nu} = 760 \text{ cm}^{-1}$: deformação angular fora do plano de C-H do anel aromático.

Outras bandas características, que comprovam a estrutura do ligante NaPEP são:

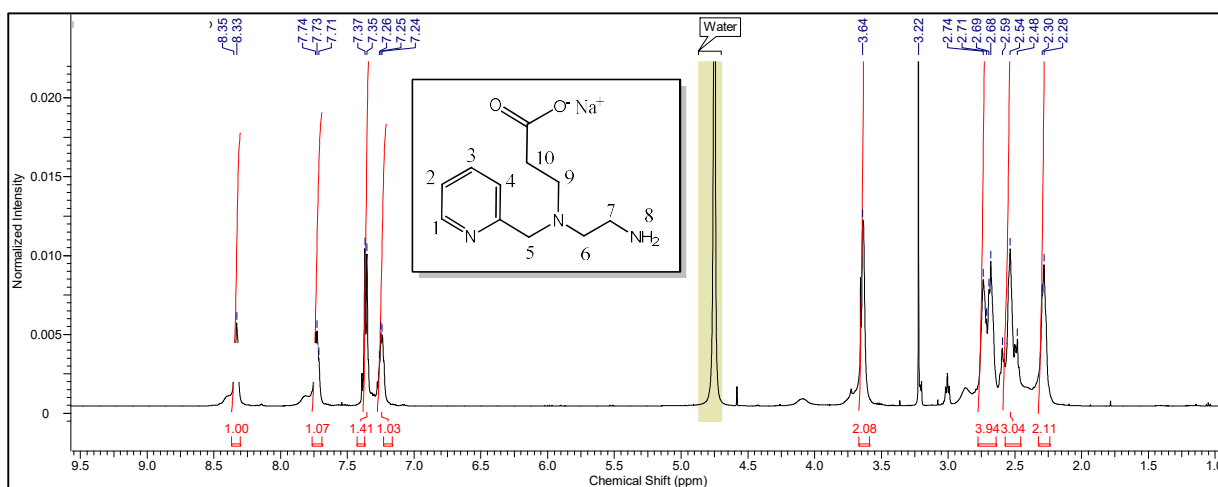
- iii.* $\bar{\nu} \approx 1580 \text{ cm}^{-1}$: deformação axial assimétrica característica de carbonila de íon carboxilato.
- iv.* $\bar{\nu} \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$: presença de duas bandas características de N-H de amina primária.

6.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H , do ligante sintetizado.

a) NaPEP

Figura 23: Espectro de RMN ^1H do ligante NaPEP em D_2O .



Fonte: o autor, 2018.

Tabela 4: Dados do espectro de RMN ^1H do ligante NaPEP em D_2O .

δ (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
8,4	duplete	H1
7,8	tripleto	H3
7,4	duplete	H4
7,3	tripleto	H2
3,7	singleto	H5
2,8	multipleto	H6, H9
2,6	tripleto	H7
2,3	tripleto	H10

Fonte: o autor, 2018.

O espectro de RMN ^1H dos intermediários protegidos com o Boc₂O possuem sinal em $\delta = 1,4$ ppm, referente aos hidrogênios metílicos do grupamento terc-butila (conforme anexo A das etapas 1, 2 e 3).

Os espectros de RMN ^1H das espécies possuidoras de anel piridínico, possuem sinais em comum em:

- i)* $\delta = 7,0 - 8,6$ ppm: referentes aos hidrogênios aromáticos da piridina (H1 a H4). O hidrogênio menos blindado se encontra posicionado mais próximo ao nitrogênio (H1), devido ao seu efeito puxador de elétrons.
- ii)* $\delta = 3,8 - 3,9$ ppm: sinal referente aos hidrogênios do grupamento CH₂ (H5), ligado diretamente ao anel piridínico.

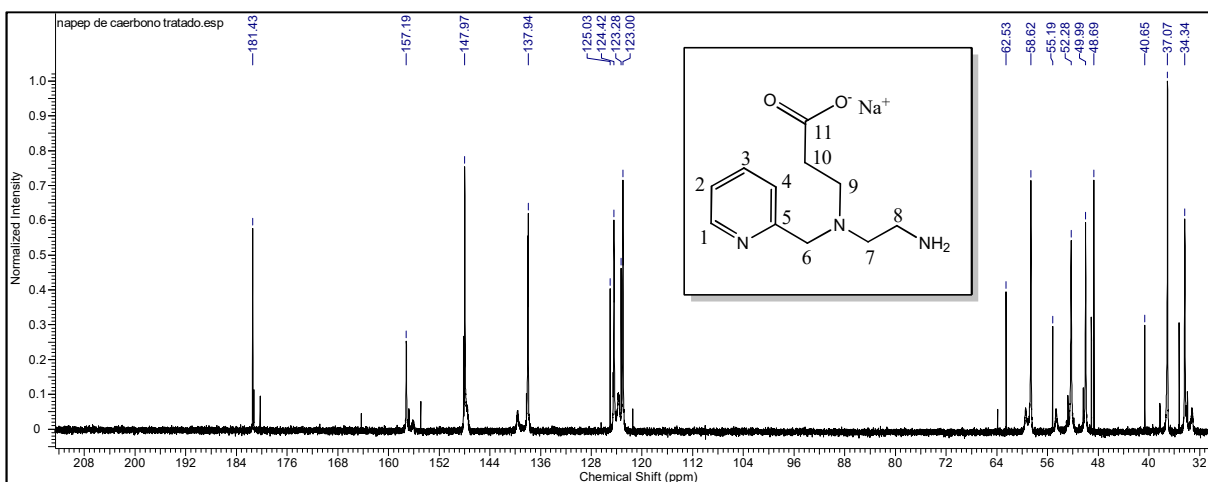
Os sinais dos hidrogênios metilênicos da porção etilenodiamina são observados em $\delta = 3,2$ ppm, referentes aos hidrogênios mais próximos do grupo Boc, e entre $\delta = 2,6$ e $2,8$ ppm, referentes aos hidrogênios próximos a amina substituída. ¹⁰⁷

6.1.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados obtidos por ressonância magnética nuclear de ^{13}C , do ligante sintetizado.

a) NaPEP

Figura 24: Espectro de RMN ^{13}C do ligante NaPEP em D_2O .



Fonte: o autor, 2018.

Tabela 5: Dados do espectro de RMN ^{13}C do ligante NaPEP em D_2O .

δ (ppm)	Atribuição
181,4	C11
157,2	C5
148,0	C1
138,2	C3
125,0	C4
123,7	C2
58,6	C6
55,1	C10
52,2	C7
38,2	C8
34,3	C9

Fonte: o autor, 2018.

Os espectros de RMN ^{13}C dos intermediários protegidos com Boc, possuem sinais em:

- i) $\delta = 156,1 - 156,3$ ppm: referente à carbonila do grupamento Boc;
- ii) $\delta = 78,9 - 79,3$ ppm: referente ao carbono terciário do grupo terc-butila;
- iii) $\delta = 28,5$ ppm: sinal referente aos carbonos das metilas do grupo terc-butila.

Os espectros de RMN ^{13}C das espécies contendo anel piridínico possuem sinais em:

- iv) $\delta = 120$ a 161 ppm: referente aos carbonos do anel piridínico (C1 a C5), sendo o carbono terciário (C5) o mais desblindado, porque devido ao fato de não possuir nenhum hidrogênio, sente mais o efeito puxador de elétrons do nitrogênio;

- v) $\delta = 54$ a 61 ppm: referente ao carbono CH_2 ligado à piridina (C6).

É possível observar no espectro de RMN ^{13}C da quarta etapa, alguns pequenos sinais referentes a subprodutos. Estes sinais podem ser justificados, pela degradação parcial do produto após as etapas de desproteção da amina e hidrólise ácida do éster metílico.

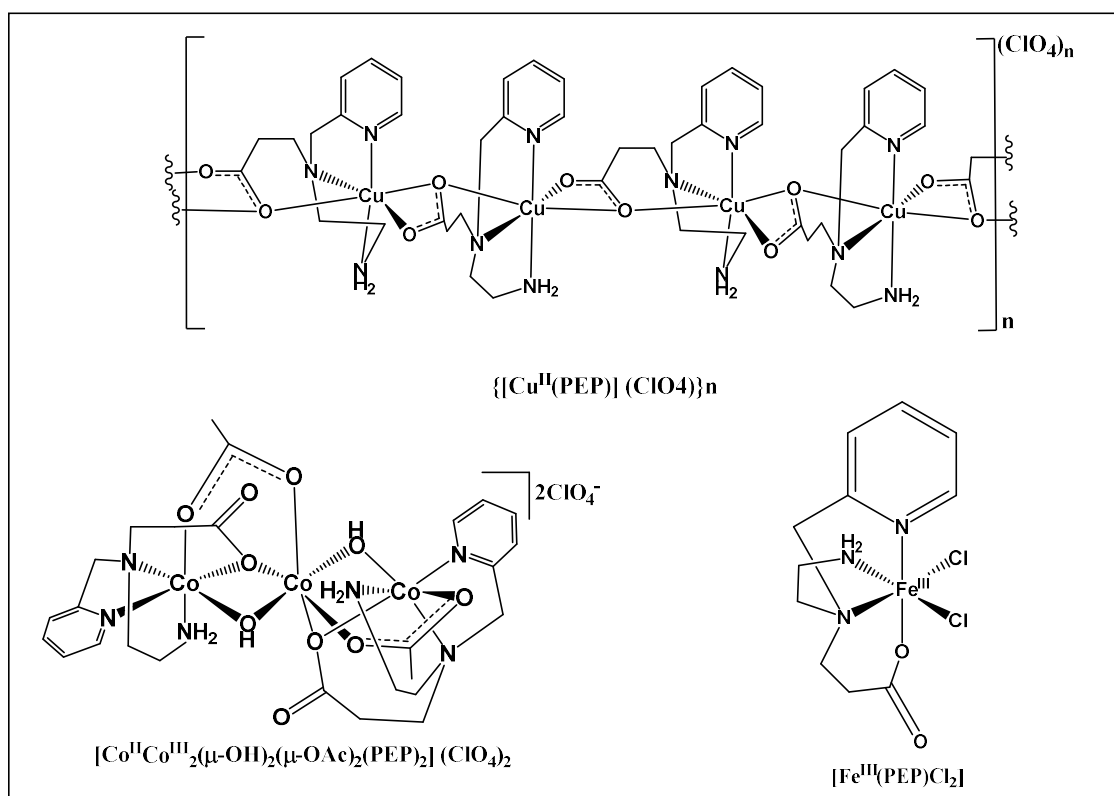
Nota-se a presença de alguns sinais característicos de solventes utilizados nas etapas reacionais, como:

- $\delta = 49,50$ ppm: sinal característico de metanol em D_2O .

6.2 Caracterização dos complexos

Foram sintetizados neste trabalho, 3 complexos de metais da primeira série de transição (Cobre, Cobalto e Ferro). Os complexos descritos neste trabalho, já haviam sido descritos anteriormente na literatura ¹⁰⁷, desta maneira suas estruturas de DRX já eram conhecidas. Os complexos obtidos são representados na figura 25:

Figura 25: Estrutura dos complexos sintetizados



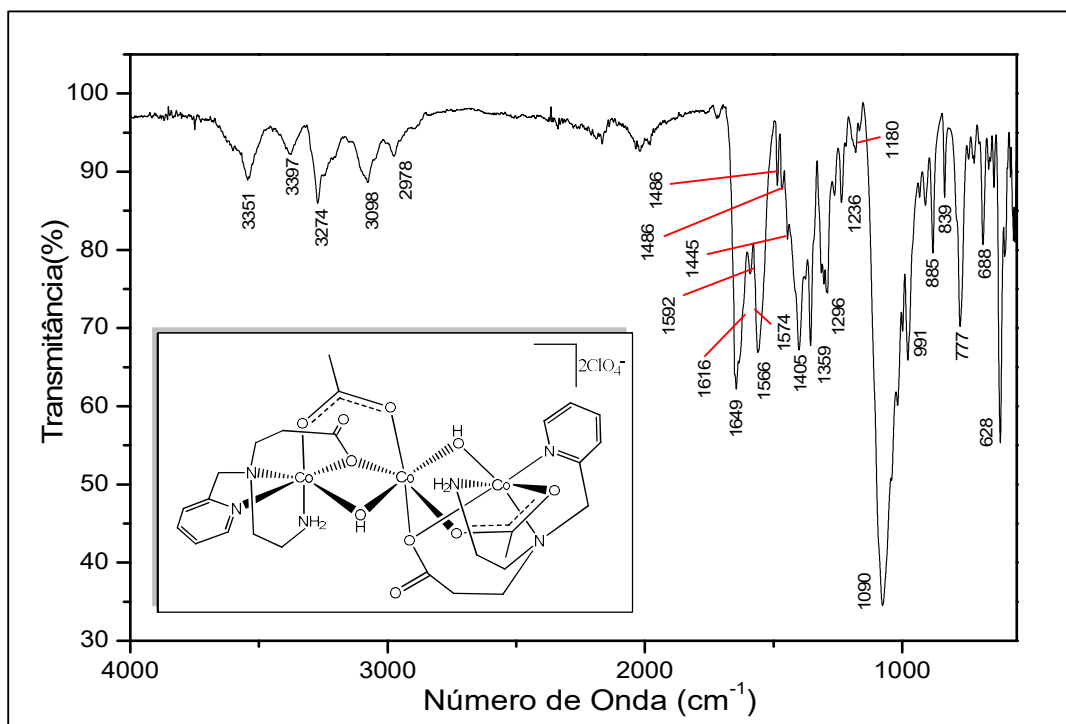
Fonte: o autor, 2018.

6.2.1 Espectroscopia de Infravermelho

Os complexos sintetizados neste trabalho foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho. Os espectros são apresentados nas figuras e as atribuições das bandas, nas tabelas. Os dados foram comparados com os dados obtidos na literatura. ¹⁰⁷

a) **Complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$**

Figura 26: Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$



Fonte: o autor, 2018.

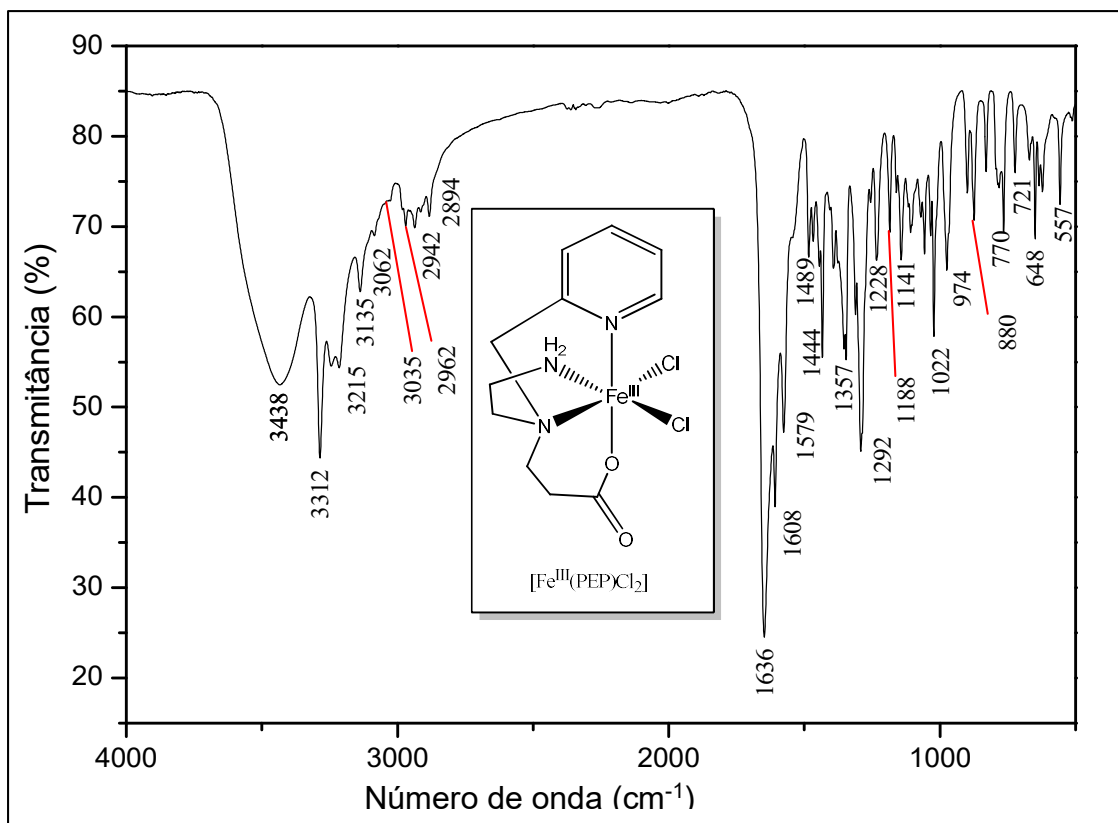
Tabela 6: Principais bandas de Infravermelho do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3397, 3274	Deformação axial N-H de amina primária
3098	Deformação axial de C-H de aromático
2978	Deformação axial de C-H alifático
1649	Deformação axial assimétrica C=O de íon carboxilato
1516, 1574, 1486, 1445	Deformação axial de C=C e C=N do anel aromático
1566	Deformação axial assimétrica C=O do íon acetato
1405	Deformação axial simétrica C=O íon acetato
1359	Deformação axial simétrica C=O de íon carboxilato
1296	Deformação axial C-C(=O)-O
1090	Deformação axial do íon ClO ₄ ⁻
777	Deformação angular simétrica fora do plano de C-H do anel aromático

Fonte: o autor, 2018.

b) **Complexo [Fe^{III}(PEP)Cl₂]:**

Figura 27: Espectro de Infravermelho do complexo [Fe^{III}(PEP)Cl₂]



Fonte: o autor, 2018.

Tabela 7: Principais bandas de Infravermelho do complexo [Fe^{III}(PEP)Cl₂]

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3312, 3215	Deformação axial N-H de amina primária
3135	Deformação axial de C-H de aromático
3062, 3037, 2962	Deformação axial de C-H alifático
1636	Deformação axial assimétrica C=O de íon carboxilato
1608, 1579, 1489, 1444	Deformação axial de C=C e C=N do anel aromático
1357	Deformação axial simétrica C=O de íon carboxilato
1292	Deformação axial C-C(=O)-O
770	Deformação angular simétrica fora do plano de C-H do anel aromático

Fonte: o autor, 2018.

c) **Complexo $\{[Cu^{II}(PEP)](ClO_4)\}_n$:**

Figura 28: Espectro de Infravermelho do complexo $\{[Cu^{II}(PEP)](ClO_4)\}_n$

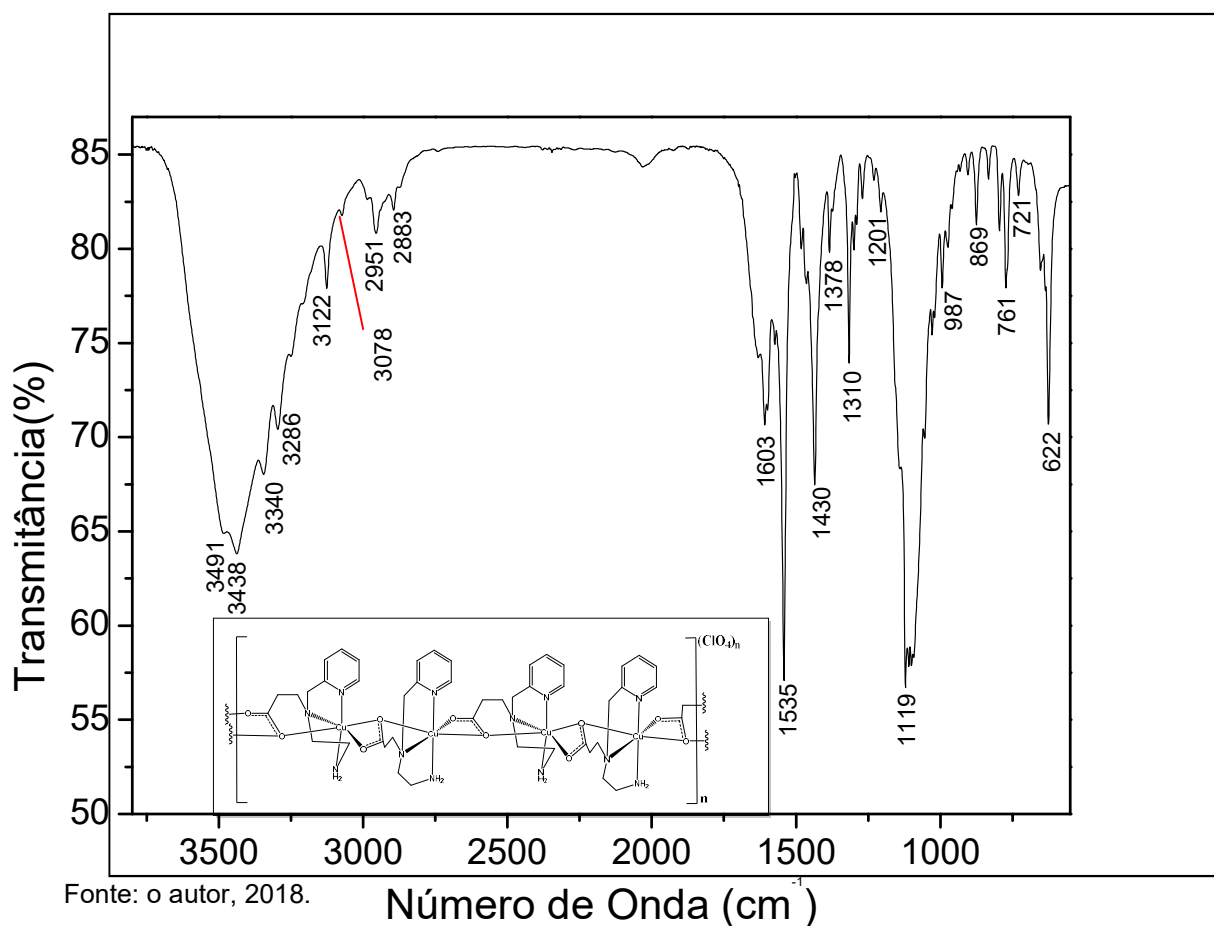
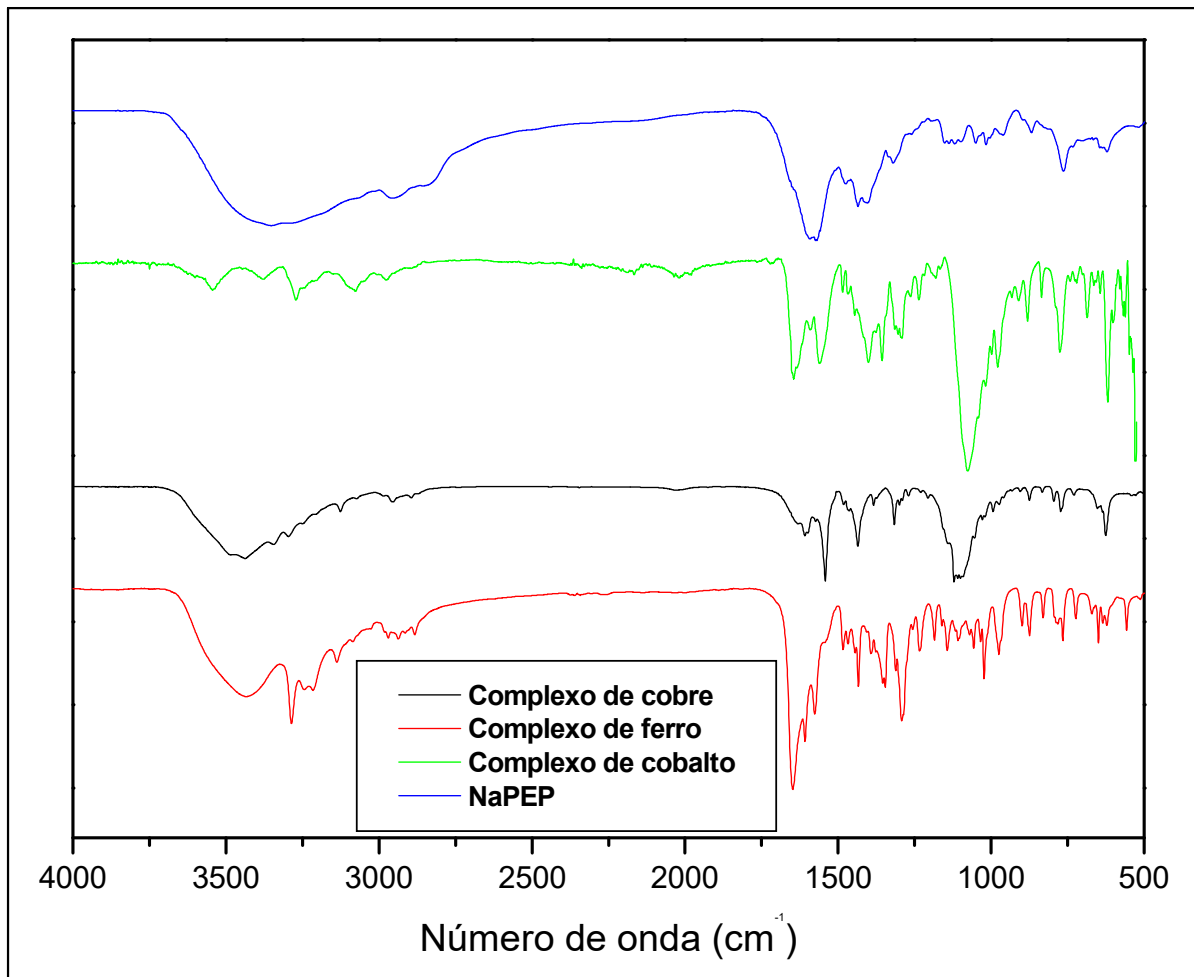


Tabela 8: Principais bandas de Infravermelho do complexo $\{[Cu^{II}(PEP)](ClO_4)\}_n$

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3340, 3286	Deformação axial N-H de amina primária
3122, 3078	Deformação axial de C-H de aromático
2951, 2962, 2883	Deformação axial de C-H alifático
1535	Deformação axial assimétrica C=O de íon carboxilato
1603, 1599, 1481, 1430	Deformação axial de C=C e C=N do anel aromático
1378	Deformação axial simétrica C=O de íon carboxilato
1310	Deformação axial C-C(=O)-O
1119	Deformação axial do íon ClO ₄ ⁻
761	Deformação angular simétrica fora do plano de C-H do anel aromático

Fonte: o autor, 2018.

Figura 29: Espectros de IV dos complexos sintetizados com o ligante NaPEP.



Fonte: o autor, 2018.

Nos espectros dos complexos (figura 29) é possível observar as bandas características do ligante, porém com algumas mudanças no número de onda, o que caracteriza a coordenação ao centro metálico e garante a integridade do ligante depois da síntese. Algumas bandas são comuns aos complexos:

- i)* $\bar{\nu} = 1610$ a 1440 cm^{-1} : referente a deformação axial de C=C e C=N do anel aromático.

Ex: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$: $\bar{\nu} = 1608, 1579, 1489, 1444 \text{ cm}^{-1}$

NaPEP : $\bar{\nu} = 1595, 1571, 1471, 1440 \text{ cm}^{-1}$

ii) $\bar{\nu} \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$: característica de deformação axial do íon ClO_4^-

Outra informação importante que pode ser retirada do espectro de IV dos complexos é o modo de coordenação do grupamento carboxilato ao centro metálico, a partir da diferença (Δ) entre as deformações assimétrica e simétrica, respectivamente. Na tabela 9 estão resumidos os valores de número de onda referentes à deformação do grupo CO_2^- , bem como os valores da diferença entre as deformações.

Tabela 9: Número de onda para as deformações axiais do grupo CO_2^- dos complexos sintetizados

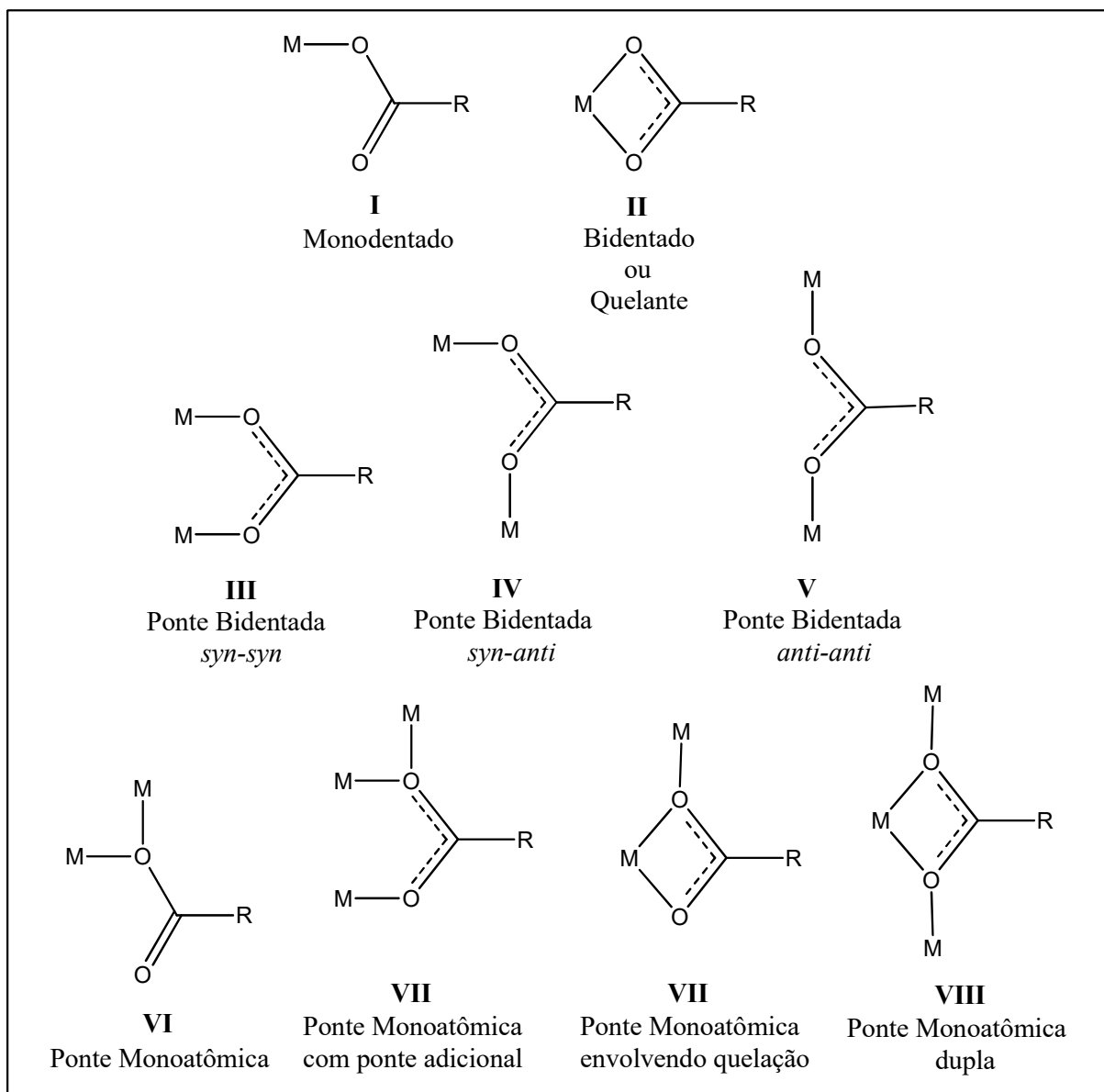
Complexo	$\bar{\nu}_{as}(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}_s(\text{cm}^{-1})$	$\Delta(\text{cm}^{-1})$	Modo de Coordenação
NaPEP	≈ 1580	1401	179	Iônico
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$	1649	1359	290	VI
	1566(OAc ⁻)	1405(OAc ⁻)	161(OAc ⁻)	III
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$	1636	1357	279	I
$\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)\}_n$	1535	1378	157	VII

Fonte: o autor, 2018.

Segundo Deacon e Phillips ¹¹¹ o perfil dos espectros de infravermelho dos grupos carboxilatos, nos diferentes modos de coordenação, é:

- Complexo monodentado (I): $\Delta_{\text{complexo}} > \Delta_{\text{ligante iônico}}$ ($\Delta_{\text{complexo}} > 200 \text{ cm}^{-1}$);
- Complexo bidentado (II) e ponte monoatômica dupla (VIII): $\Delta_{\text{complexo(II;VIII)}} < \Delta_{\text{ligante iônico}}$ ($\Delta_{\text{complexo(II;VIII)}} < 105 \text{ cm}^{-1}$);
- Complexo monodentado ponte (III, IV e V): $\Delta_{\text{complexo(II)}} > \Delta_{\text{complexo(III; V; V)}} \approx \Delta_{\text{ligante iônico}}$.
- Para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$ que possui alto valor de Δ uma vez que o ligante forma uma ponte monoatômica (VI).

Figura 30: Modos de Coordenação do grupo carboxilato ao metal.



Fonte: o autor, 2018.

6.2.2 Espectroscopia Eletrônica na região UV-VIS

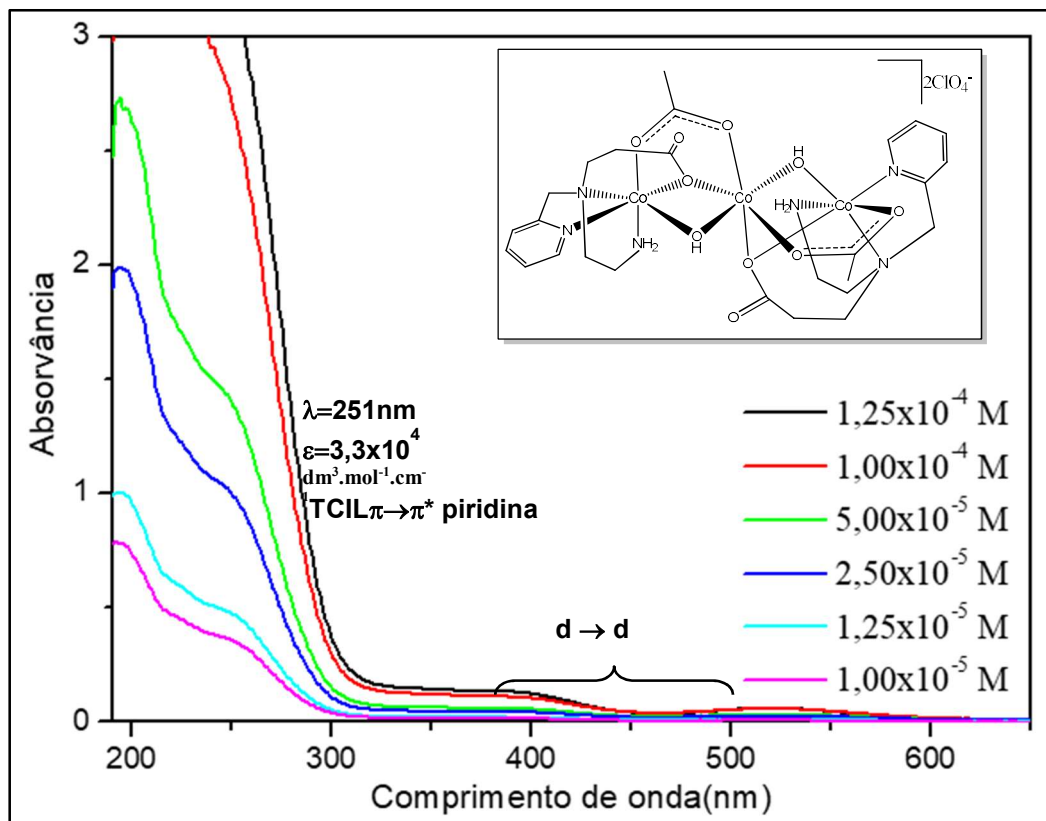
Neste item será discutida a caracterização dos complexos sintetizados, por meio da espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis. Serão apresentados abaixo, os espectros juntamente com os gráficos plotados para cálculo do coeficiente de absorvidade molar (ϵ).

Os espectros de UV-Vis dos complexos possuem algumas bandas comuns nas regiões de:

- i) $\lambda \approx 250$ nm: banda característica de transição eletrônica de transferência de carga intraligante do anel piridínico presente no ligante (TCIL $\pi \rightarrow \pi^*$ piridina).
- ii) $\lambda \approx 290 - 400$ nm: transições eletrônicas referentes transferência de carga ligante – metal (TCLM).
- iii) $\lambda > 400$ nm: bandas características de transições eletrônicas do tipo d-d.

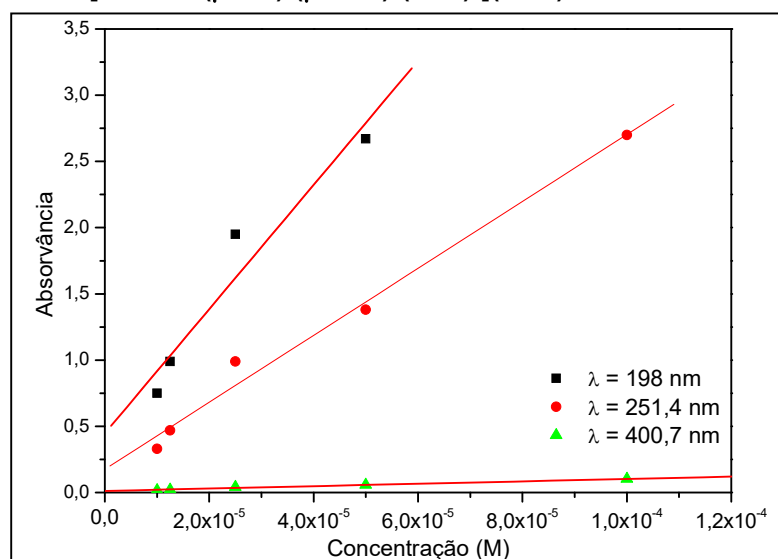
a) **Complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$**

Figura 31: Espectro eletrônico do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$ em CH_3CN .



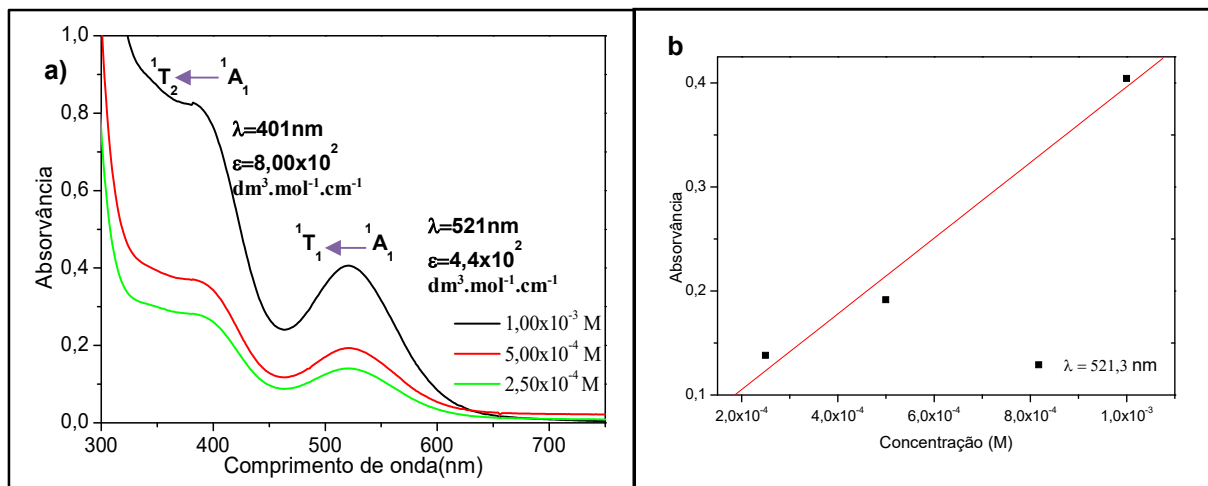
Fonte: o autor, 2018.

Figura 32: Curvas de concentração vs. Absorvância para cálculo de ϵ do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$ em CH_3CN .



Fonte: o autor, 2018.

**Figura 33: a) Espectro eletrônico do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$ em CH_3CN .
b) Curvas de concentração vs. Absorvância para cálculo de ϵ do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$ em CH_3CN .**



Fonte: o autor, 2018.

Para o espectro eletrônico do complexo de cobalto (figura 33), é possível verificar uma transferência de carga na região do ultravioleta (anterior a 400 nm) correspondente à transição eletrônica intraligante da piridina (do orbital pi ligante para o pi antiligante). Na região do visível, é possível verificar a presença de duas bandas referentes a transições do tipo d-d, que são transições esperadas visto que o complexo possui dois centros de cobalto(III) d^6 e um centro de cobalto(II) d^7 . Em ambos os diagramas de Tanabe-Sugano, é possível observar a ocorrência de duas transições permitidas (figura 34).

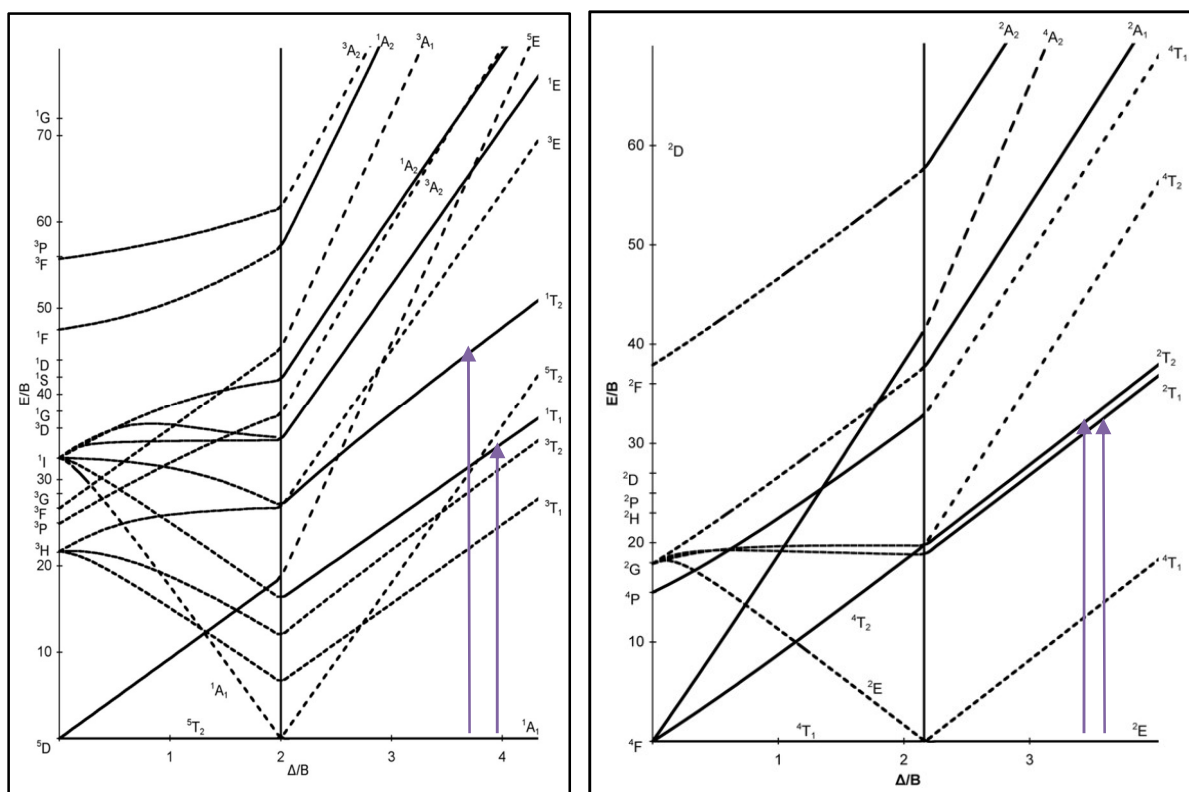
- cobalto(III) d^6 : ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ e ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$

- cobalto(II) d^7 : ${}^2E \rightarrow {}^2T_1$ e ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$

No caso do cobalto(III) as duas transições apresentam energia distintas e podem ser observadas como duas bandas no espectro eletrônico. Já para o cobalto(II) as duas transições apresentam energias muito próximas e consequentemente se sobrepõem.

Além disto, não é possível diferenciar a transição $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ do cobalto(III) das transições do cobalto(II) por estas apresentarem energia muito próxima, portanto acredita-se que as mesmas apareçam sobrepostas no espectro

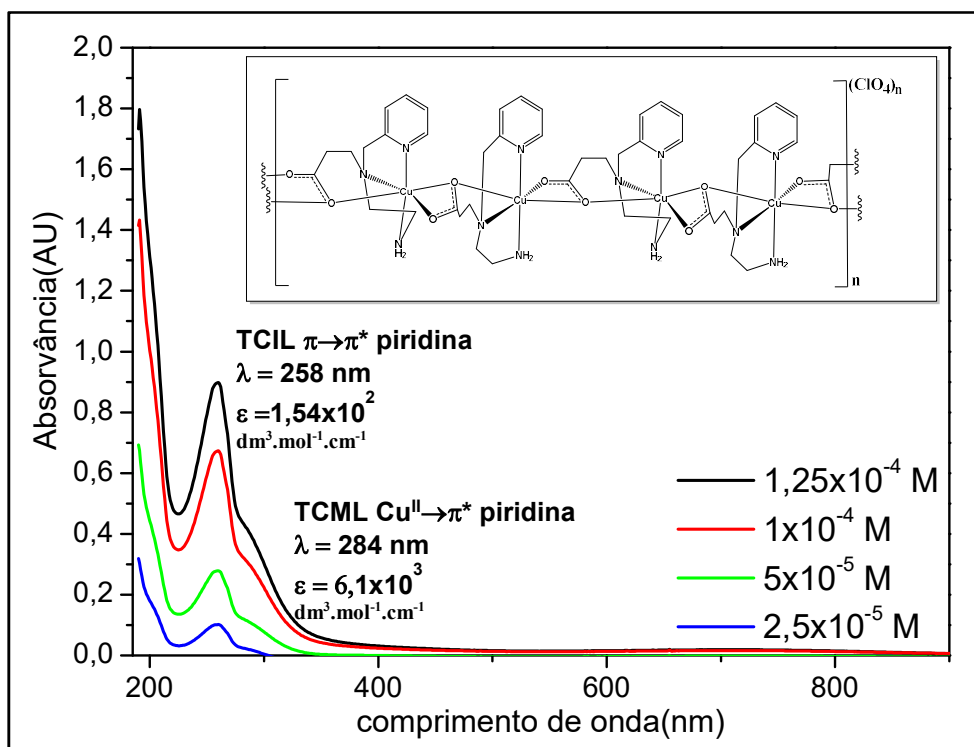
Figura 34: Diagrama de Tanabe-Sugano para compostos d^6 e d^7



Fonte: chem.libretexts.org, 2018.

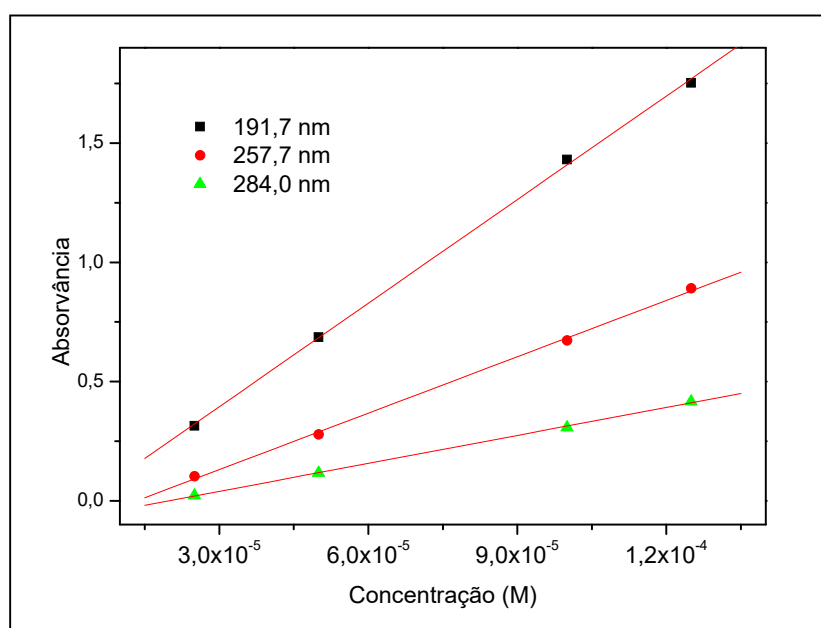
b) Complexo $\{[Cu^{II}(PEP)](ClO_4)\}_n$

Figura 35: Espectro eletrônico do complexo $\{[Cu^{II}(PEP)](ClO_4)\}_n$ em CH_3CN .



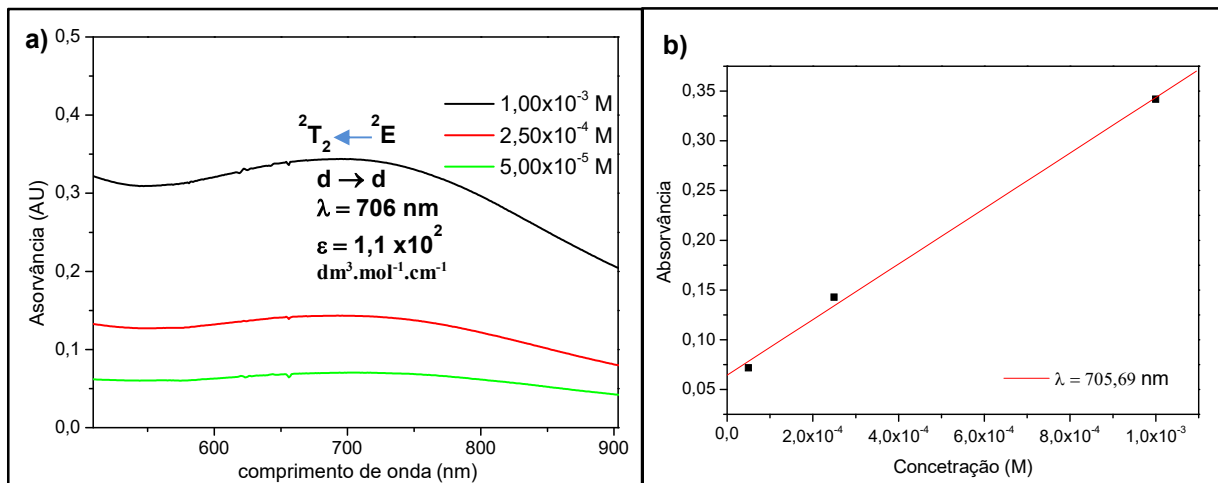
Fonte: o autor, 2018.

Figura 36: Curvas de concentração vs. absorvância para cálculo de ϵ do complexo $\{[Cu^{II}(PEP)](ClO_4)\}_n$ em CH_3CN .



Fonte: o autor, 2018.

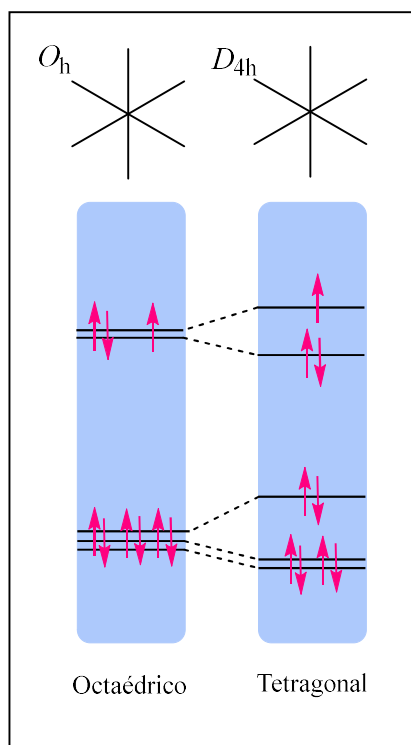
Figura 37: a) Espectro eletrônico do complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)_n\}$ em CH_3CN .
 c) Curvas de concentração vs. absorvância para cálculo de ϵ do complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)_n\}$ em CH_3CN .



Fonte: o autor, 2018.

O complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)_n\}$ apresenta o centro metálico com configuração d^9 . No espectro eletrônico é possível observar as transferências de carga entre o metal e o ligante, que se encontram na região do ultravioleta (região anterior a 400 nm). Na região do visível é possível identificar as transições referentes ao íon metálico, do tipo d-d. Para um complexo d^9 espera-se encontrar apenas uma transição d-d permitida, devido a distorção ocorrida no complexo (figura 38), atribuída ao efeito Jahn Teller típico de complexos d^9 . Como consequência deste efeito, ocorre o alargamento da banda referente a transição d-d.

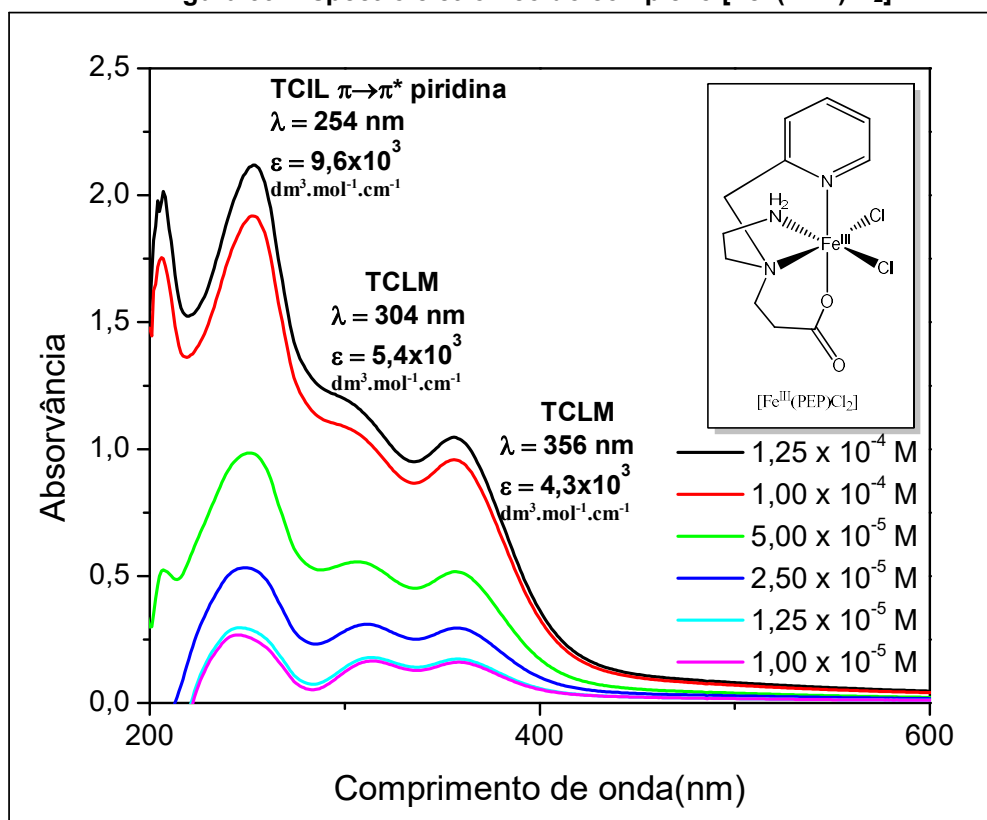
Figura 38: Diagrama do desdobramento do campo cristalino para complexos d^9 .



Fonte: o auto, 2018.

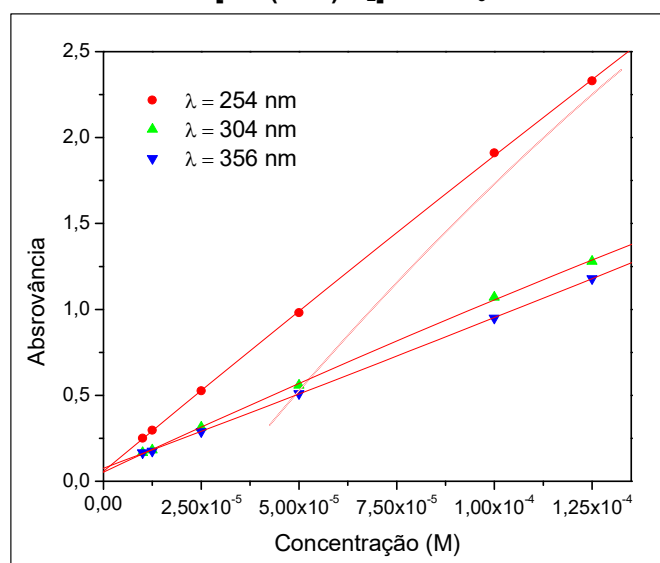
c) **Complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$**

Figura 39: Espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$



Fonte: o autor, 2018.

Figura 40: Curvas de concentração vs. absorvância para cálculo de ϵ do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$ em CH_3CN .



Fonte: o autor, 2018.

No espectro de transição eletrônica do complexo de ferro, é possível verificar a presença de três principais bandas de transferência de carga entre ligante e metal, com maior definição, encontradas na região do ultravioleta (anterior a 400 nm). Já na região do visível não é encontrada nenhuma banda característica de transição eletrônica do tipo d-d, visto que o complexo possui dois ligantes cloretos, que atribuem ao composto alto spin (campo fraco). Pelo diagrama de Tanabe-Sugano (figura 41) é possível observar que compostos de campo fraco, de configuração d^5 , não apresentam transição d-d permitida no espectro eletrônico. As transições entre os níveis t_{2g} e e_g ocorrem tipicamente na região do visível do espectro eletrônico, e são responsáveis pelas cores características dos complexos de transição. O complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$, apresenta configuração d^5 devido ao íon de Fe^{3+} , dessa maneira as transições do tipo d-d são proibidas por spin e por laporte. Contudo, sua cor amarelo-clara, pode ser então atribuída a cauda que se estende até a região do visível (próximo a 400 nm), referente a TCLM do íon cloreto para o ferro.

Figura 41: Diagrama de Tanabe-Sugano para compostos d^5 .

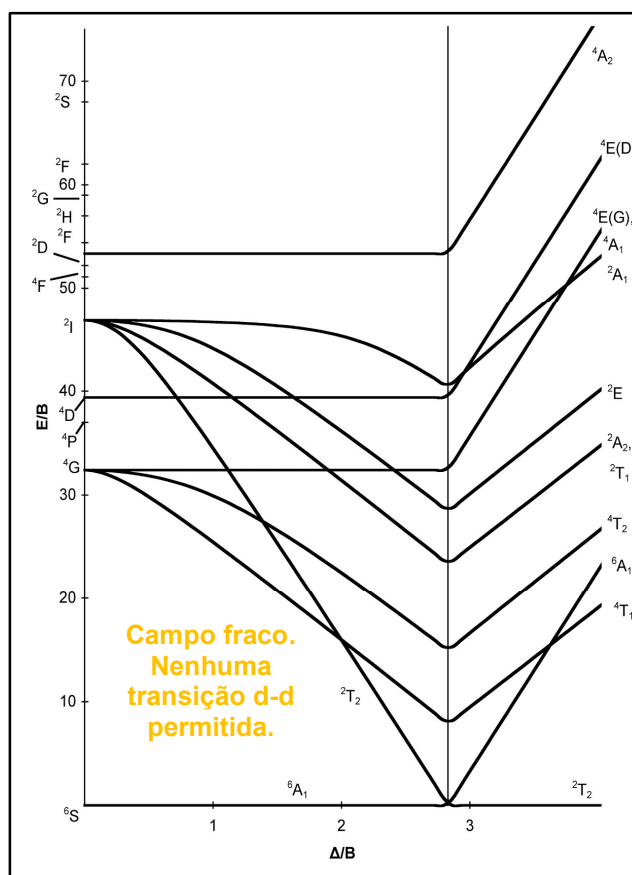
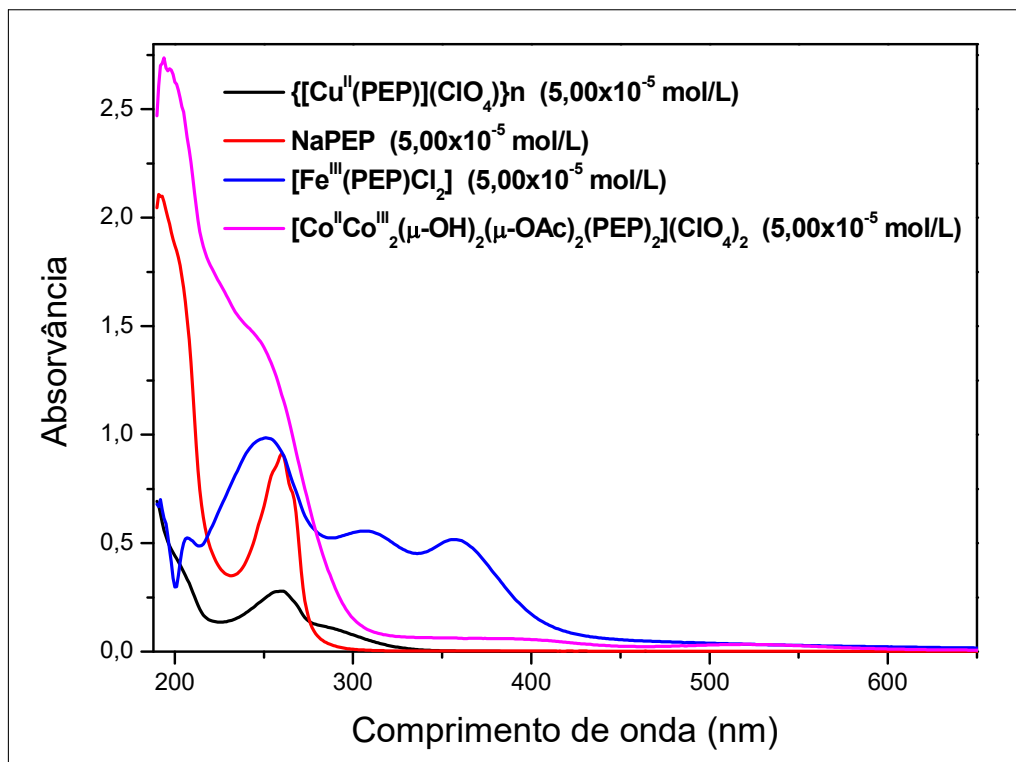


Tabela 10: Valores de ϵ e atribuições para a as transições eletrônicas dos complexos sintetizados.

Complexo	λ (nm)	ϵ (dm ³ .mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Atribuição
[Co ^{II} Co ^{III} ₂ (μ -OH) ₂ (μ -OAc) ₂ (PEP) ₂](ClO ₄) ₂	251,4	3,30x10 ⁴	TCIL $\pi \rightarrow \pi^*$ piridina
	400,7	8,00x10 ²	Transição d-d
	521,3	4,40x10 ²	Transição d-d
{[Cu ^{II} (PEP)](ClO ₄) _n }	258	1,54x10 ²	TCIL $\pi \rightarrow \pi^*$ piridina
	284	6,10x10 ³	TCML Cu ^{II} $\rightarrow \pi^*$
	706	1,10x10 ²	Transição d-d
[Fe ^{III} (PEP)Cl ₂]	254	9,63x10 ³	TCIL $\pi \rightarrow \pi^*$ piridina
	304	5,4x10 ³	TCLM
	356	4,34x10 ³	TCLM

Fonte: o autor, 2018.

Figura 42: UV-Vis do ligante NaPEP, com os complexos sintetizados, em CH₃CN a 5,00x10⁻⁵ mol/L.



Fonte: o autor, 2018.

A partir da figura 42, é possível perceber as diferenças dos espectros dos complexos para o ligante. No espectro eletrônico do NaPEP, nota-se uma transição (λ) próxima a 260 nm ocorrida entre os grupos presentes no ligante. Esta mesma transição pode ser observada em todos os espectros dos complexos sintetizados com o NaPEP. Mesmo que esta transição apresente um pequeno deslocamento de comprimento de onda nos complexos, ainda assim é possível confirmar a hipótese de que esta é uma transição do tipo intraligante. A comparação entre todos os espectros eletrônicos, também permite constatar que de fato houve coordenação entre os ligantes e os centros metálicos.

6.2.3 Voltametria Cíclica

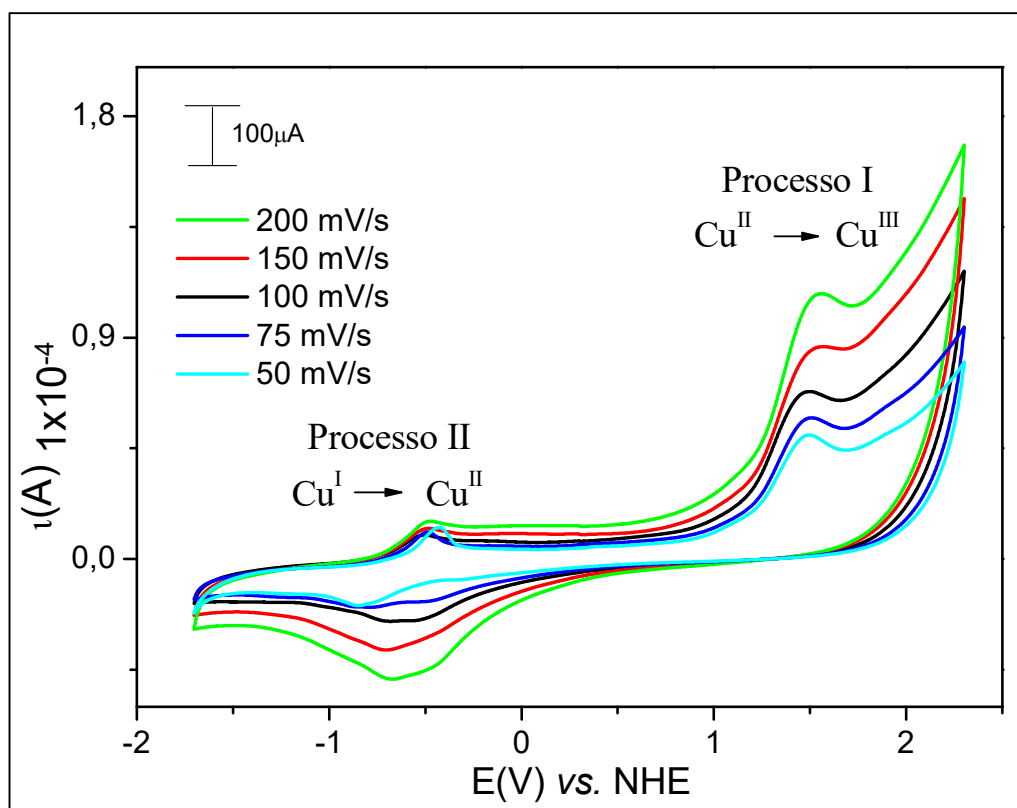
A seguir serão apresentados os voltamogramas cíclicos dos complexos sintetizados, e discutidos os resultados obtidos.

Os complexos foram caracterizados por voltametria cíclica em acetonitrila, sob atmosfera de argônio, por 15 minutos antes da análise. Para padrão interno das análises realizadas em solvente orgânico, utilizou-se o ferroceno, a uma velocidade de varredura de 100 mV/s.

Os valores dos potenciais foram expressos versus NHE de acordo com o padrão interno medido. O $E_{1/2}$ do padrão ferroceno é de 0,4 V versus NHE referente ao processo Fc^+/Fc (ferroceno).¹¹²

a) Complexo $\{[Cu^II(PEP)](ClO_4)\}_n$

Figura 43: Voltamograma cíclico do complexo $\{[Cu^II(PEP)](ClO_4)\}_n$ em CH_3CN , em diferentes velocidades de varredura, na faixa de 2,3 a -1,7 V vs. NHE .

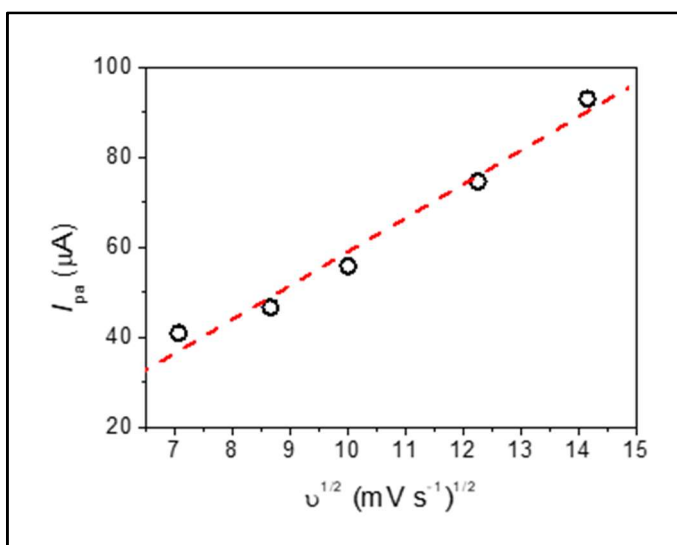


Fonte: o autor, 2018.

Conhecendo os parâmetros de reversibilidade para um uma reação eletroquímica, é possível classificar os processos ocorridos nos voltamogramas cíclicos do complexo $\{[Cu^{II}(PEP)](ClO_4)_n\}$ (figura 43). Os voltamogramas mostram a presença de mais de um processo de oxi-redução, referentes aos estados I e II de oxidação do cobre, onde o mesmo transita de Cu^I a Cu^{II} e de Cu^{II} a Cu^{III} .

Tabela 11: Dados da voltametria cíclica do processo I em CH_3CN
Figura 44: Gráfico de i_{pa} vs. $v^{1/2}$ (varredura) do processo I em CH_3CN

Velocidade de varredura (mV/s)	E_{pa} (V)	i_{pa} (A)
200	1,548	$9,30 \times 10^{-5}$
150	1,548	$7,46 \times 10^{-5}$
100	1,501	$5,59 \times 10^{-5}$
75	1,501	$4,67 \times 10^{-5}$
50	1,501	$4,10 \times 10^{-5}$



Fonte: o autor, 2018.

Ao analisar o gráfico da figura 43 percebe-se que o processo I possui apenas um pico anódico, em que ocorre a oxidação do Cu^{II} a Cu^{III} ($E_{pa} \approx 1,54$ V vs. NHE), enquanto o pico de redução não foi observado. Os dados do processo I são apresentados na tabela 11, e foram usados para preparo da figura 44, que relaciona a corrente anódica com raiz quadrada da velocidade de varredura.

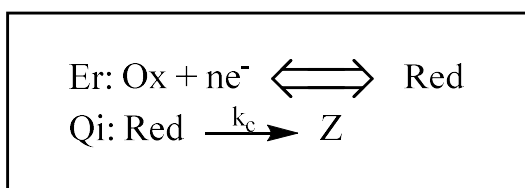
De acordo com a equação de Randles-Sevcik (equação 3), uma relação linear entre i_{pa} e $v^{1/2}$ é esperada para sistemas eletroquimicamente reversíveis:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C_i v^{1/2} \quad (\text{equação 3})$$

Pelo perfil apresentado na figura 44 e pelo fato do potencial variar pouco com a velocidade de varredura, deduz-se que o processo eletroquímico I é reversível. O fato de não aparecer nenhum pico catódico para a reação inversa indica que o

Cu(III) sofre uma reação química irreversível, configurando o mecanismo do tipo ErQi (esquema 17).¹¹³ Esta conclusão se deve ao fato de que, para valores de k_c muito altos, acredita-se que um novo produto seja formado de forma irreversível através da reação química que ocorre após a transferência de elétrons.

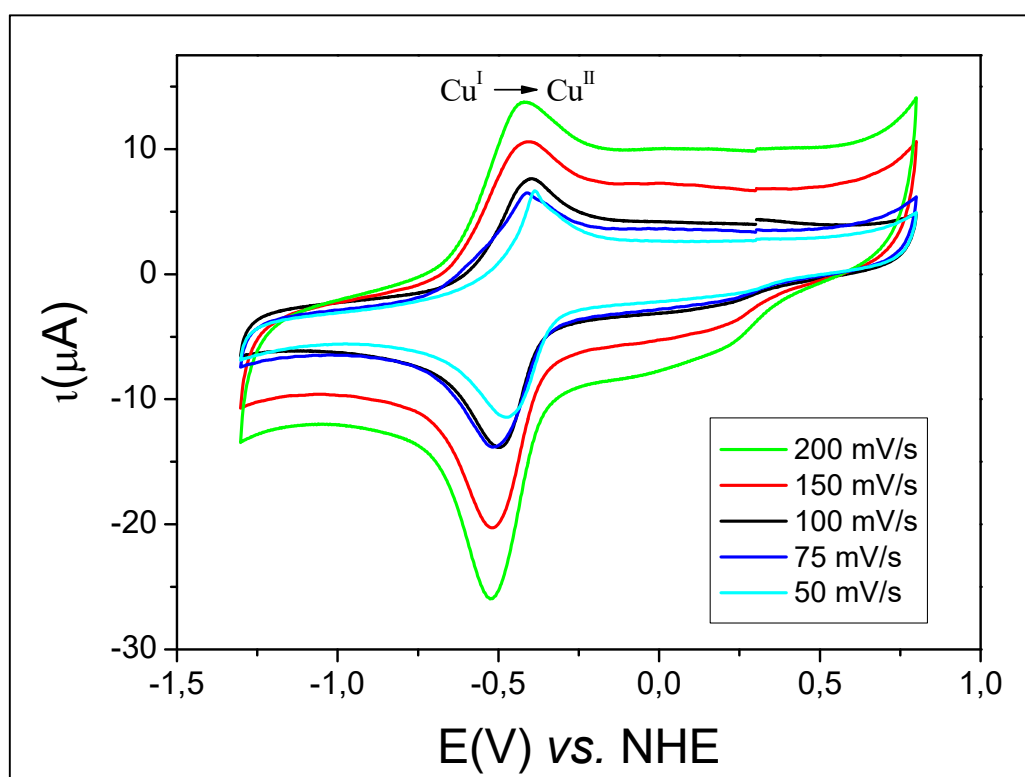
Esquema 17: Mecanismo ErQi proposto para o processo I do complexo $\{[Cu^I(PEP)](ClO_4)\}_n$



Fonte: o autor, 2018.

Para entender melhor o processo II, o mesmo foi estudado numa janela de potencial menor (Figura 45 e Tabela 12).

Figura 45: Voltamograma cíclico do complexo $\{[Cu^I(PEP)](ClO_4)\}_n$ em CH_3CN , em diferentes velocidades de varredura, na faixa de 0,8 a -1,3 vs. NHE.



Fonte: o autor, 2018.

Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos do complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)_n\}$ analisados por voltametria cíclica, em CH_3CN , para o processo II, na faixa de 0,8 a -1,3 V versus NHE.

Velocidade de Varredura (mV/s)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE (mV)	i_{pa} (A)	i_{pc} (A)	$ i_{pa}/i_{pc} $
200	-0,419	-0,524	-0,471	105	$1,20 \times 10^{-5}$	$-1,60 \times 10^{-5}$	0,75
150	-0,407	-0,521	-0,464	115	$9,86 \times 10^{-6}$	$-1,29 \times 10^{-5}$	0,76
100	-0,402	-0,511	-0,456	110	$8,07 \times 10^{-6}$	$-9,50 \times 10^{-6}$	0,85
75	-0,411	-0,516	-0,463	105	$7,55 \times 10^{-6}$	$-9,71 \times 10^{-6}$	0,78
50	-0,407	-0,475	-0,441	68	$7,77 \times 10^{-6}$	$-8,09 \times 10^{-6}$	0,96

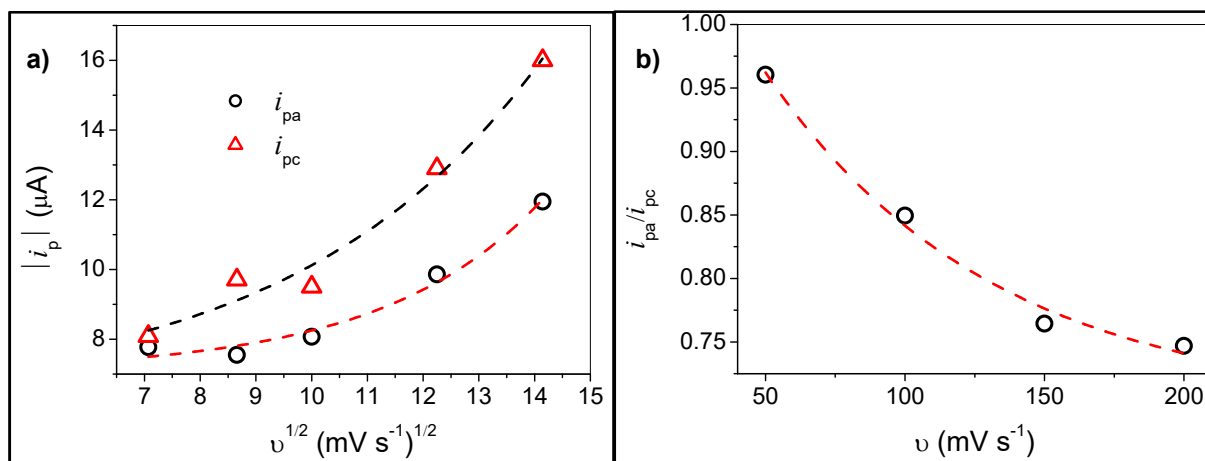
Fonte: o autor, 2018.

A partir dos dados da tabela 12, é possível:

- i) Constatar a presença do processo de oxidação em $E_{pa} \approx 0,40$ V e de redução em $E_{pc} \approx 0,51$ V, vs. NHE na velocidade de 100 mV/s.
- ii) Encontrar o valor de $E_{1/2} \approx 0,45$ V vs. NHE na velocidade de 100 mV/s;
- iii) Encontrar o valor de $\Delta E \approx 109$ mV, vs. NHE, para o processo II, condizente com o valor do ΔE encontrado para o ferroceno (100 mV), em uma velocidade de varredura de 100 mV/s.
- iv) Encontrar a razão entre os valores de i_{pa} e i_{pc} , de aproximadamente 0,8 V.
- v) Notar que o valor de $E_{1/2}$ varia com a velocidade de varredura.

- vi) Notar que em velocidades menores de varredura possíveis processos lentos, que não são bem definidos aparecem e modificam os valores das correntes e dos potenciais.

Figura 46: a) Gráfico de $|i_p|$ vs. $v^{1/2}$ para o processo II
b) Gráfico de i_{pa}/i_{pc} vs. v para o processo II

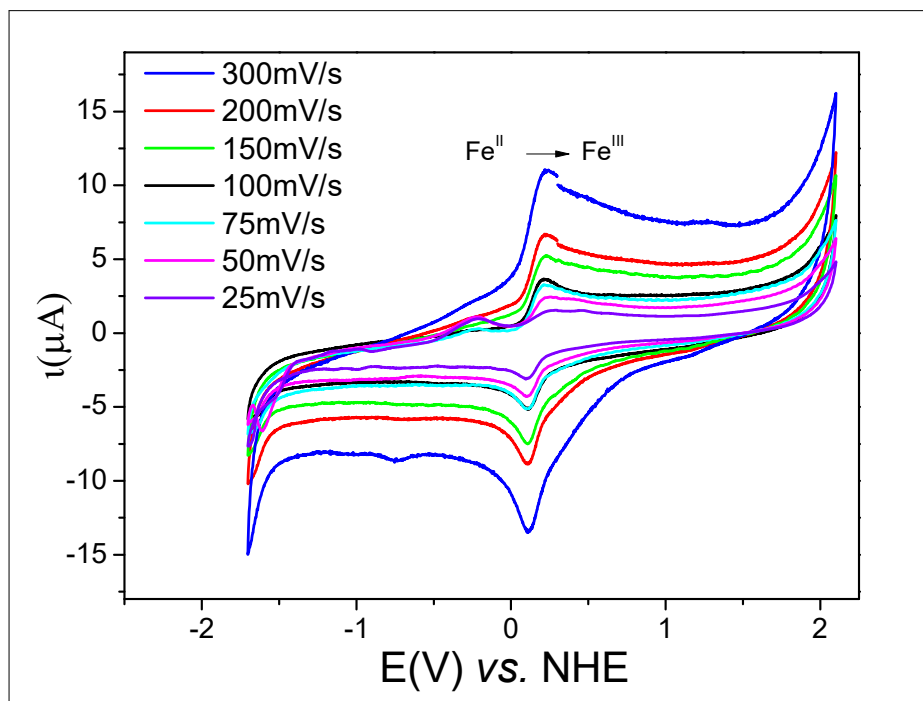


Fonte: o autor, 2018.

Para análise do processo II, foi plotado o gráfico de $|i_p|$ vs. $v^{1/2}$. De acordo com o comportamento do gráfico **a** da figura 46, percebe-se que os valores das correntes aumentam de maneira não linear, com o aumento da velocidade. Este comportamento não é o esperado para sistemas reversíveis eletroquimicamente, então um novo gráfico foi plotado (**b**) para proposição do mecanismo reacional. Pelo perfil de i_{pa}/i_{pc} vs. v , acredita-se que o processo II seja do tipo ErQr (eletroquimicamente reversível seguido de uma reação quimicamente reversível). Neste mecanismo a espécie redox após o processo reversível de transferência de elétrons, irá sofrer uma reação química reversível, onde parte da espécie será consumida na reação química. Como consequência sua concentração será diminuída, acarretando na diminuição da corrente do processo inverso, como mostra o gráfico **b**. Também é possível observar que quanto maior a velocidade de varredura, menor a razão da corrente inversa pela direta.

b) Complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$

Figura 47: Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$ em CH_3CN , em diferentes velocidades de varredura, na faixa de 2,1 a -1,7 V vs. NHE.



Fonte: o autor, 2018.

Os voltamogramas da figura 47, do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$, mostram a presença de um processo de oxidação do Fe^{II} a Fe^{III} , e um processo de redução do Fe^{III} a Fe^{II} .

Tabela 13: Parâmetros eletroquímicos do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$, analisados por voltametria cíclica, em CH_3CN , na faixa de 2,1 a -1,7 V versus NHE.

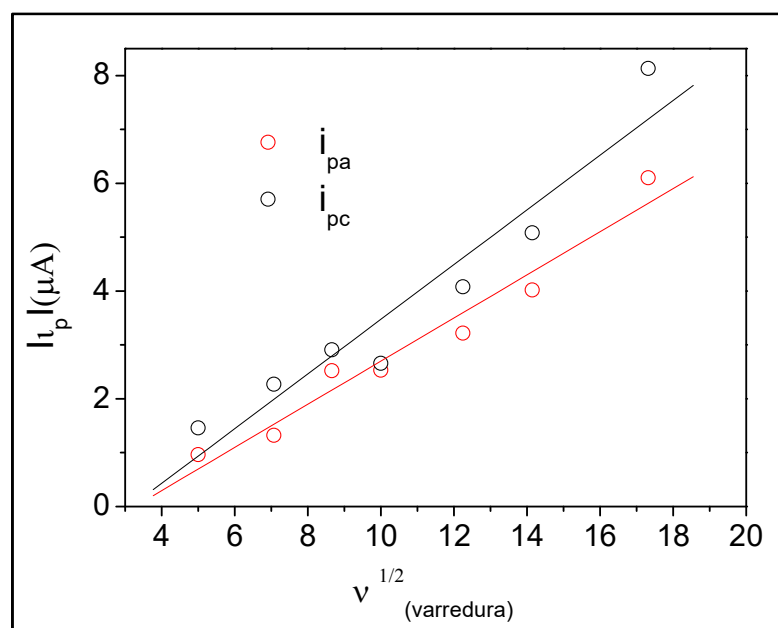
Velocidade (mV/s)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V)	$I\Delta E$ (V)	i_{pa} (A)	i_{pc} (A)	$ i_{pa}/i_{pc} $
	vs. NHE	vs. NHE	vs. NHE	vs. NHE			
300	0,2309	0,1116	0,1712	0,1193	$6,10 \times 10^{-6}$	$-8,13 \times 10^{-6}$	0,75
200	0,2269	0,1076	0,1672	0,1193	$4,02 \times 10^{-6}$	$-5,08 \times 10^{-6}$	0,80
150	0,2269	0,1025	0,1647	0,1244	$3,22 \times 10^{-6}$	$-4,03 \times 10^{-6}$	0,80
100	0,2114	0,1128	0,1621	0,0986	$2,53 \times 10^{-6}$	$-2,66 \times 10^{-6}$	0,95
75	0,2114	0,1128	0,1621	0,0986	$2,52 \times 10^{-6}$	$-2,91 \times 10^{-6}$	0,86
50	0,2165	0,1077	0,1621	0,1088	$1,32 \times 10^{-6}$	$-2,27 \times 10^{-6}$	0,58
25	0,2373	0,1077	0,1725	0,1296	$9,61 \times 10^{-7}$	$-1,46 \times 10^{-6}$	0,66

Fonte: o autor, 2018.

A partir dos dados da tabela 13, é possível:

- i) Constatar a presença do processo de oxidação em $E_{pa} \approx 0,21$ V e de redução em $E_{pc} \approx 0,11$ V, vs. NHE na velocidade de 100 mV/s.
- ii) Encontrar o valor de $E_{1/2} \approx 0,16$ V na velocidade de 100 mV/s;
- iii) Encontrar o valor de $\Delta E \approx 114$ mV, vs. NHE, para o processo II, condizente com o valor do ΔE encontrado para o ferroceno (100 mV), em uma velocidade de varredura de 100 mV/s.
- iv) Encontrar a razão entre os valores de i_{pa} e i_{pc} , de aproximadamente 0,8.
- v) Notar que o valor de $E_{1/2}$ não varia com a velocidade de varredura.
- vi) Notar que em velocidades menores de varredura possíveis processos lentos, que não são bem definidos, aparecem e modificam os valores das correntes e dos potenciais.

Figura 48: Gráfico de I_p vs. $v^{1/2}$



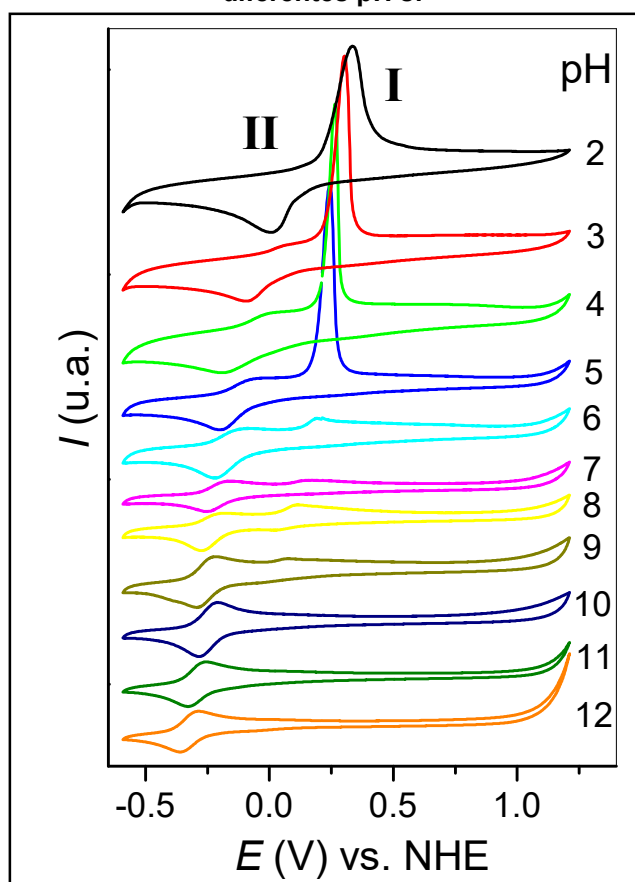
Através da figura 45 é possível perceber uma dependência linear das correntes (i_{pa} e i_{pc}) com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Esta dependência linear, é esperada para sistemas reversíveis eletroquimicamente. Além disto, o potencial não varia com a velocidade de varredura.

6.2.3.1 Dependência do pH

Foram analisados os efeitos gerados pela variação do pH nas propriedades eletroquímicas do complexo. Para isso, foram utilizadas soluções aquosas de tampões fosfatos, com diferentes pH's. A concentração dos complexos foi mantida em $1,0 \times 10^{-3}$ M.

a) Complexo $\{[Cu^{II}(PEP)](ClO_4)\}_n$

Figura 49: Gráficos de Corrente vs. Potencial, variando as velocidades de varredura, em diferentes pH's:



Fonte: o autor, 2018.

Na figura 49, é possível perceber a presença de dois processos, nomeados de I e II. A corrente de pico anódico de I diminui com o aumento do pH, enquanto que no pico anódico de II ocorre aumento da corrente juntamente com o aumento do pH. O processo I aparece com picos de oxidação (E_{pa}) irreversível para a maioria dos pHs estudados, porém em alguns pH's foi possível observar a onda catódica e portanto calcular o $E_{1/2}$.

O processo II apresenta maior estabilidade à variação do pH, pois apresenta tanto o pico anódico quanto o catódico em quase todos os pH's, sendo apenas desfavorecido em meio muito ácido (pH = 2,6), onde ocorre uma diminuição da corrente anódica II.

Tabela 14: Tabela de potenciais em V vs. NHE em diferentes pH's, dos processos I e II.

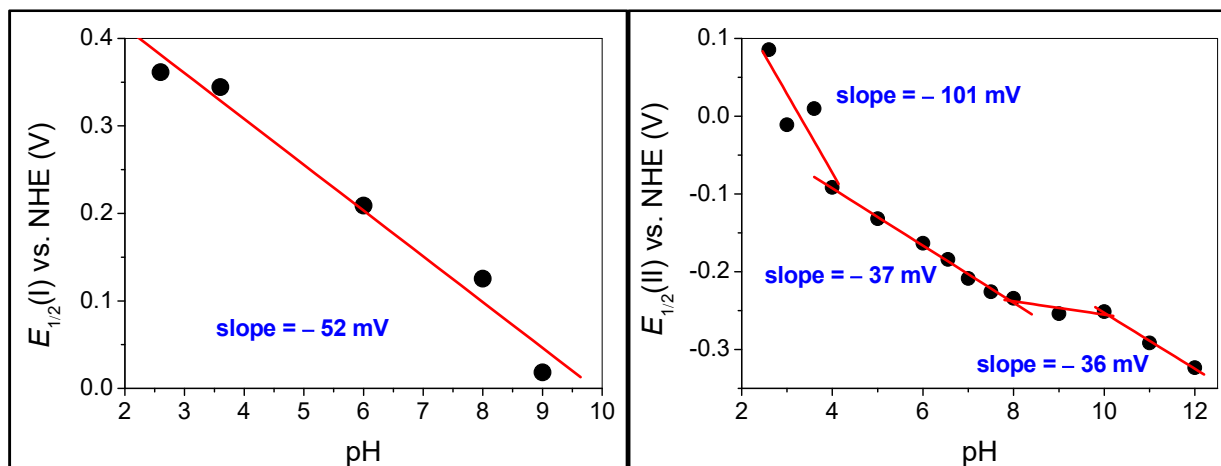
<i>pH</i>	$E_a^{(1)}(V)$ vs. NHE	$E_c^{(1)}(V)$ vs. NHE	$E_{1/2}^{(1)}(V)$ vs. NHE	$E_a^{(2)}(V)$ vs. NHE	$E_c^{(2)}(V)$ vs. NHE	$E_{1/2}^{(2)}(V)$ vs. NHE
2.0	0,33695	--	--	--	0,0098	--
2.6	0,3101	0,4102	0,3615	0,12943	0,04154	0,08548
3.0	0,30277	--	--	0,07572	-0,09762	-0,01095
3.6	0,28812	0,40043	0,34428	0,05619	-0,03658	0,00981
4.0	0,26615	--	--	-0,0024	-0,18063	-0,09151
5.0	0,24174	--	--	-0,07076	-0,19283	-0,13179
6.0	0,1905	0,22709	0,2088	-0,10494	-0,22213	-0,16353
6.55	0,15873	--	--	-0,14156	-0,22701	-0,18429
7.0	0,15385	--	--	-0,16842	-0,24898	-0,2087
7.5	0,09037	--	--	-0,18795	-0,26363	-0,22579
8.0	0,10502	0,05131	0,12541	-0,20016	-0,26852	-0,23434
9.0	0,0684	-0,0317	0,01835	-0,21725	-0,29049	-0,25387
10.0	--	--	--	-0,21969	-0,28316	-0,25142
11.0	--	--	--	-0,25387	-0,32955	-0,29171
12.0	--	--	--	-0,28561	-0,36129	-0,32345

Fonte: o autor, 2018.

Com os dados da tabela 14, é possível analisar a dependência do processo II com o pH. Conforme o pH aumenta, os valores de E_{pa} e E_{pc} do processo II se tornam

menos positivos, o que indica que tanto a reação de oxidação quanto a de redução do cobre, são favorecidas em meio básico.

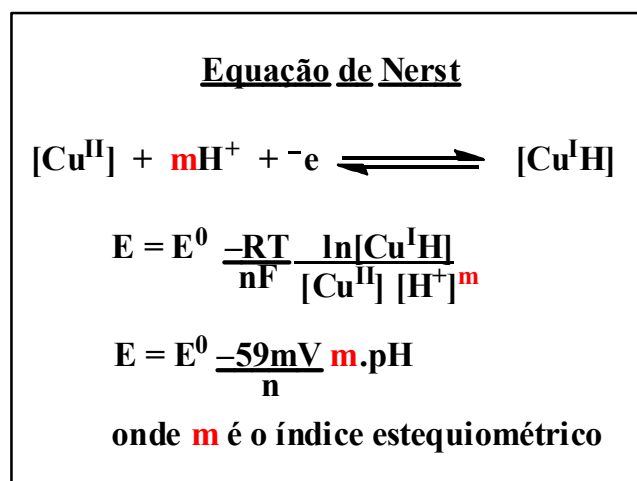
Figura 50: Gráficos de $E_{1/2}$ dos processos I e II com a variação do pH.



Fonte: o autor, 2018.

Na figura 50, onde está representado $E_{1/2}(I)$ observa-se uma dependência linear do $E_{1/2}$ com o pH. A partir da inclinação da reta, verifica-se um coeficiente angular de 52 mV/pH , que indica a transferência acoplada de um-elétron/um-próton, conforme a equação de Nerst aplicada ao pH (esquema 18). Este processo provavelmente está relacionado a uma forma protonada do complexo de cobre, podendo ser a espécie $\{[\text{Cu}^{II}(\text{PEP})](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}^+\}_n$.

Esquema 18: Equação de Nerst aplicada a variação do Ph

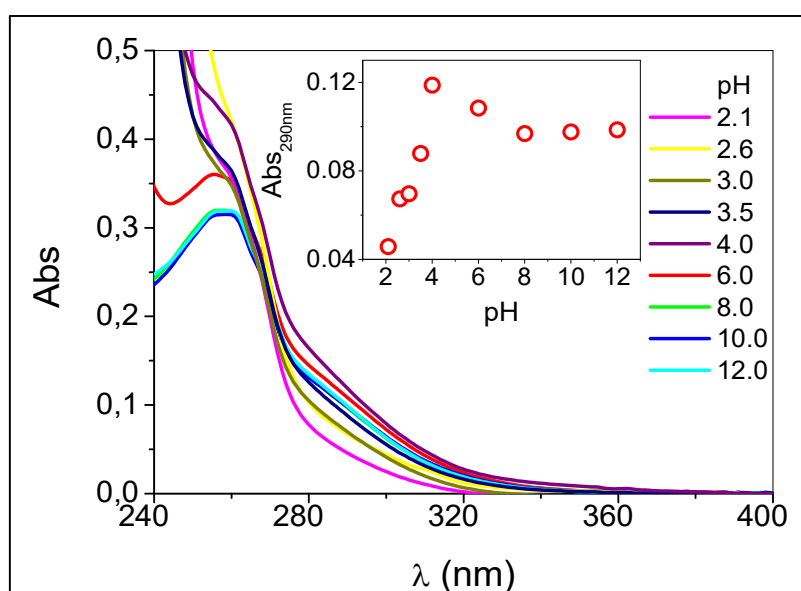


Fonte: o autor, 2018.

Já no gráfico do $E_{1/2}$ do processo II (figura 50), é possível observar o processo de protonação em três etapas bem definidas. Na primeira etapa, de pH 2,0 a 4,0, o coeficiente angular da reta ajustada é de 101 mV, indicando a transferência de dois prótons por elétron. Na segunda etapa, de pH 4,0 a 8,0, e na terceira etapa, de pH 10,0 a 12,0, pode-se verificar um coeficiente angular de 37 e 36 mV, respectivamente, indicando provavelmente um processo de transferência de 1 próton para cada dois elétrons transferidos. Isto poderia ser explicado pela protonação de alguma ponte aqua, oxo ou hidróxido, ligada a dois centros de cobre.

Para confirmação deste processo, foi realizada uma análise de UV-VIS em água, do complexo de cobre com os diferentes tampões (figura 51).

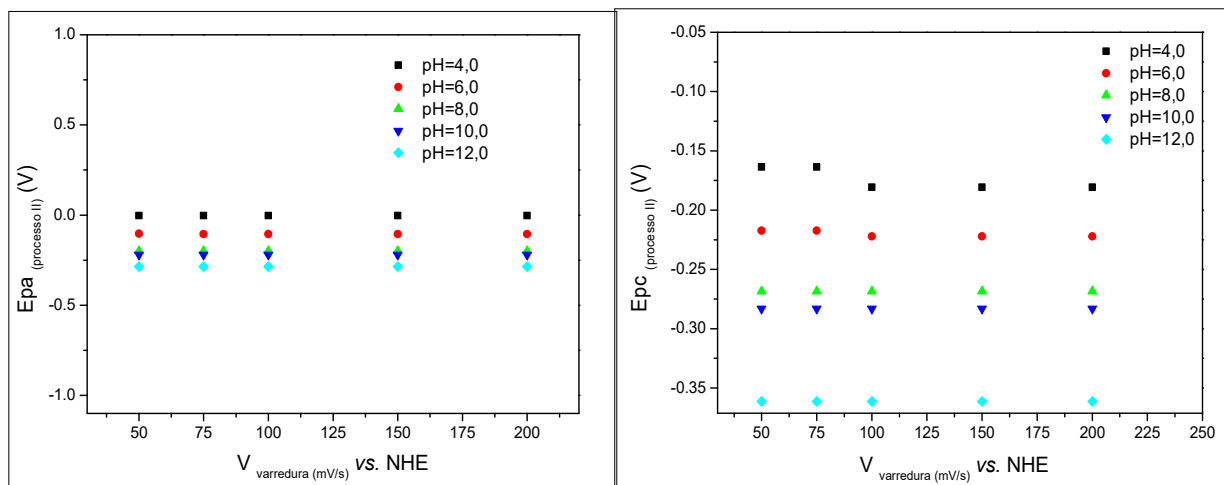
Figura 51: UV-Vis do complexo em diferentes pHs (tampão fosfato).



Fonte: o autor, 2018.

Com o gráfico de espectroscopia eletrônica do complexo em diferentes pH's, é possível confirmar a transferência de prótons para o complexo. A figura 51 mostra um ombro em aproximadamente 290 nm, que aumenta de pH 2,0 a 4,0 e diminui dos pHs subsequentes. Esta variação nos valores de absorvância se dá devido a existência de dois processos de protonação do complexo.

Figura 52: Gráficos de E_{pa} e E_{pc} vs. $V_{varredura}$ do complexo $\{[Cu^{II}(PEP)](ClO_4)_n\}$, em diferentes pH's, vs. NHE, do processo II.

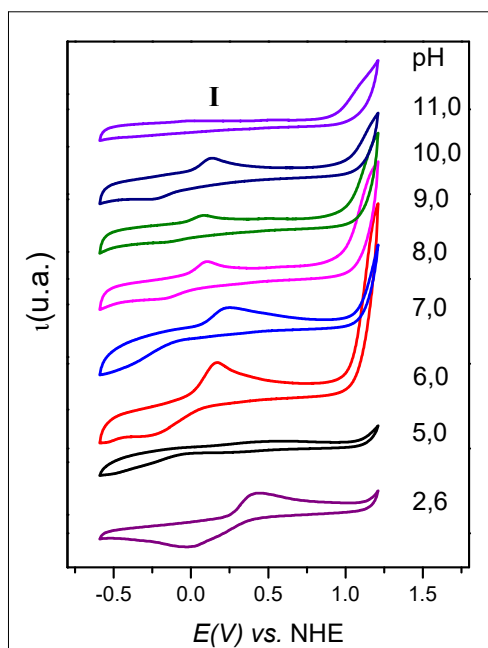


Fonte: o autor, 2018.

Na figura 52 é possível constatar que não ocorre praticamente nenhuma variação nos valores dos potenciais de pico anódico e catódico do processo II ao longo da variação das velocidades de varredura, indicando que o processo eletroquímico é reversível também em meio aquoso tamponado.

b) Complexo $[Fe^{III}(PEP)Cl_2]$

Figura 53 : Gráficos de Corrente vs. Potencial, variando as velocidades de varredura, em diferentes pH's:



Fonte: o autor, 2018.

No gráfico da figura 53, é possível identificar a presença de um processo nomeado de I. A corrente de pico anódico e catódico de I diminuem com o aumento do pH. É possível notar que em pH's muito básicos não há ocorrência de picos, pois acredita-se que, devido a instabilidade do composto, parte do ferro metálico tenha formado óxidos e/ou hidróxidos de ferro, deixando a solução levemente turva, impossibilitando a análise de forma mais clara. Na tabela 15 são demonstrados os valores dos potenciais (E_{pa} e E_{pc}) do complexo de ferro, em diferentes pH's.

Tabela 15: Tabela de potenciais em V vs. NHE em diferentes pH's

<i>pH</i>	E_{pa}	E_{pc}	$E_{1/2}$
2.6	0,438	-0,060	0,189
5.0	0,395	0,209	0,302
6.5	0,170	-0,195	-0,012
7.0	0,243	0,078	0,160
8.0	0,113	-0,163	-0,025
9.0	0,090	-0,140	-0,025
10.0	0,135	-0,231	-0,048
11.0	-	-	-
12.0	-	-	-

Fonte: o autor, 2018.

6.3 Atividade catalítica dos complexos

Neste item serão discutidos e apresentados os resultados de atividade catalítica, obtidos através da oxidação química da água com diferentes oxidantes, e da eletrocatalise da reação de oxidação da água, com os complexos de Cobre, Cobalto e Ferro.

6.3.1 Oxidação eletrocatalítica de água

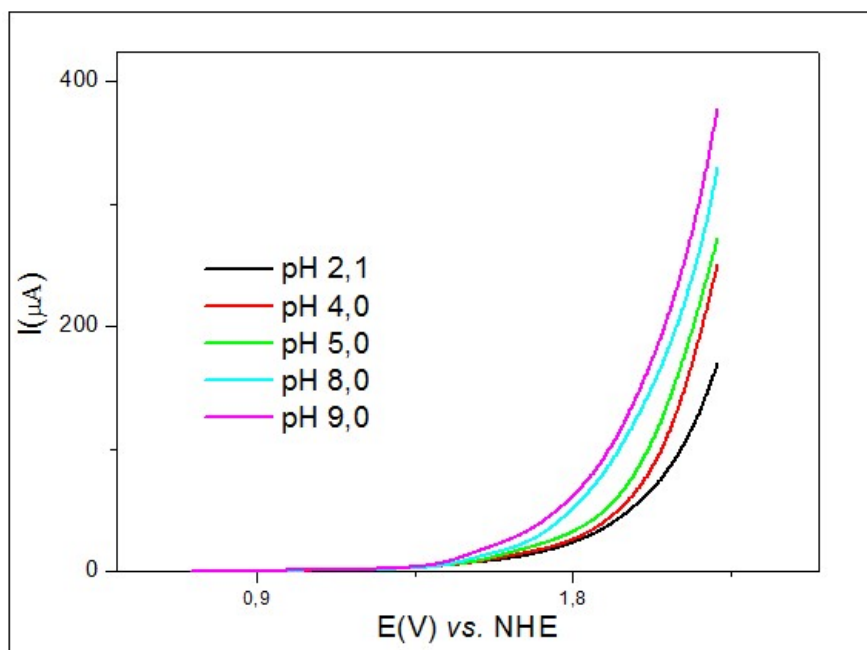
Para a verificação do potencial eletrocatalítico frente à reação de oxidação da água catalisada pelos complexos sintetizados, foi realizada a voltametria cíclica de cada complexo usando uma janela de potencial de varredura variável de 2,2 a 0,6 V vs. NHE, onde observa-se a oxidação eletrocatalítica da água.

A solução aquosa eletrolítica utilizada foi preparada com tampão fosfato de diferentes pH's, mantendo a concentração de íons fosfato igual a 0,1 M.

Os catalisadores eletroquímicos da reação de oxidação da água devem ser capazes de reduzir o sobrepotencial da reação de oxidação, o tornando cada vez mais próximo do potencial termodinâmico ($E^{\circ} = +1,23$ V vs. NHE).

a) Complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)_n\}$

Figura 54: Gráfico de corrente vs. potencial, para diferentes pH's (tampão fosfato 0,1M), em solução aquosa do complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)_n\}$.

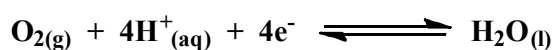


Fonte: o autor, 2018.

Na figura 54 é possível constatar que a medida que o pH aumenta, o potencial de oxidação da água diminui e a curva alcança correntes mais altas, o que comprova a atividade catalítica do complexo de cobre, e que o processo segue a equação de Nerst para a oxidação da água.

Esquema 19: Equação de Nerst aplicada a reação de oxidação da água.

Equação de Nerst para a oxidação da água

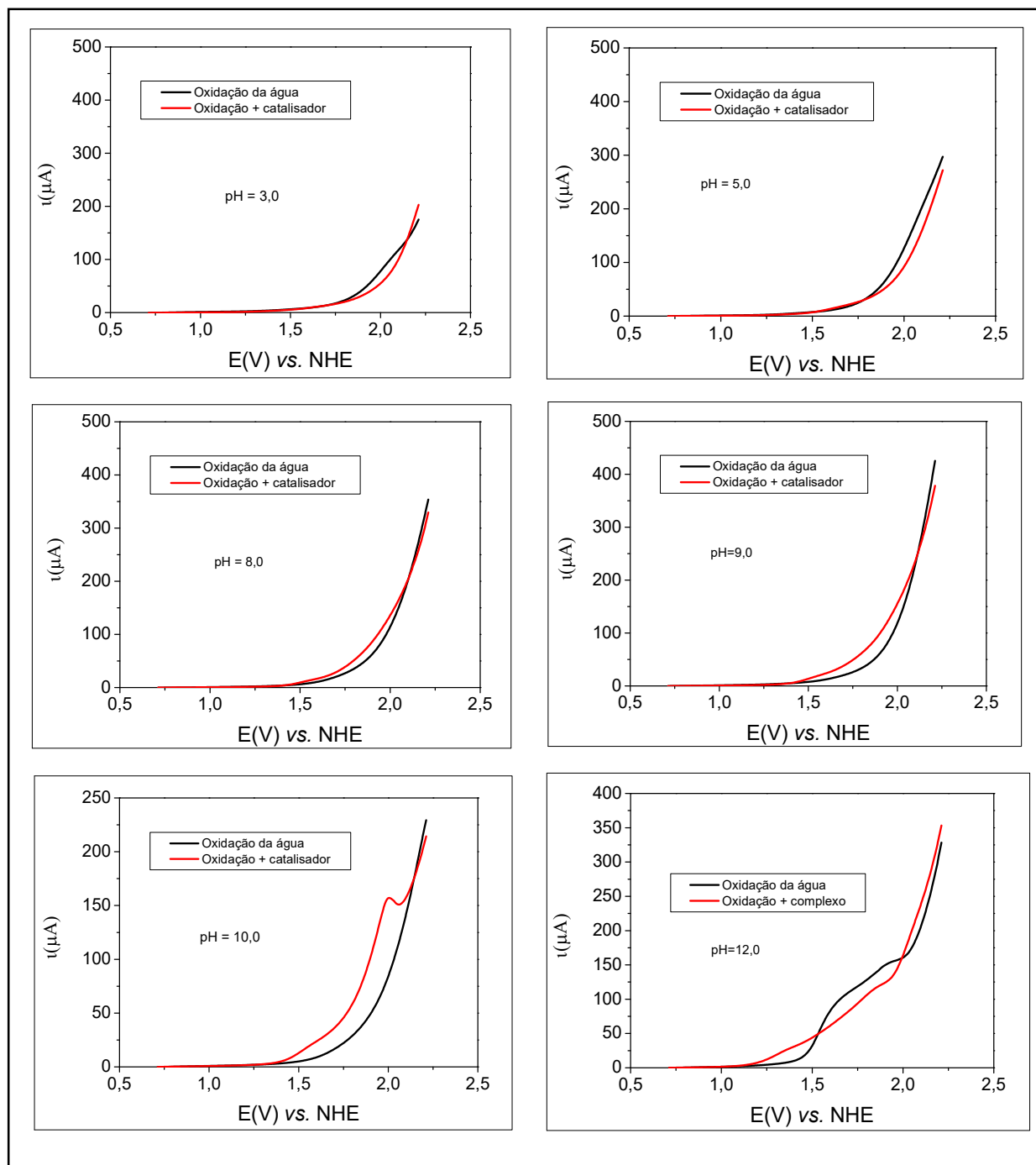


$$E = E^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^4}$$

$$E = E^0 - 59\text{mV pH}$$

Fonte: o autor, 2018.

Figura 55: Gráficos de corrente vs. potencial (vs. NHE) em diferentes pH's para o complexo $\{[Cu^{II}(PEP)](ClO_4)_n\}$



Fonte: o autor, 2018

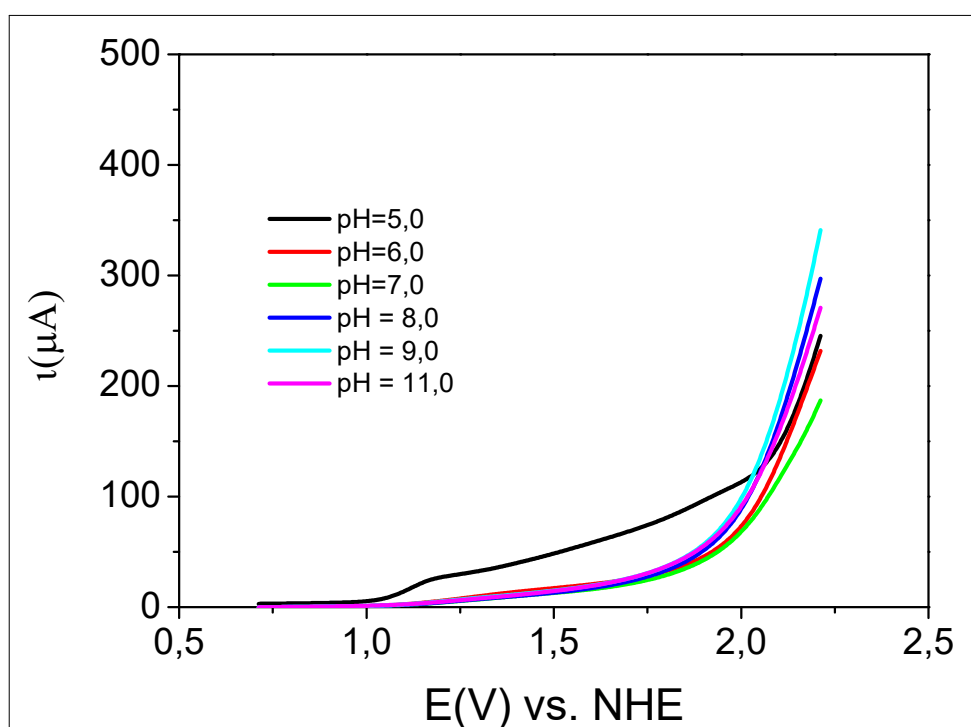
Na figura 55 é possível perceber que com o aumento do pH o complexo de cobre se apresenta como melhor catalisador para a reação de oxidação da água, ou seja, o sobrepotencial é menor que a reação não catalisada, bem como a corrente gerada é maior.

Em pH 10, o potencial padrão para a reação é de $E^{\circ} = 0,64$ V vs. NHE, de acordo com a equação de Nerst apresentada no esquema 19. De acordo com a Figura 55, pode-se observar que a formação de O_2 se inicia em potencial de +1,42 V vs. NHE, a uma densidade de corrente de $0,2$ mA cm^{-2} , o que corresponde a sobrepotencial de 780 mV.

Para uma densidade de corrente maior, $3,0$ mA cm^{-2} , o potencial de +1,88 V é obtido, correspondendo a um sobrepotencial de 1,24 V vs. NHE.

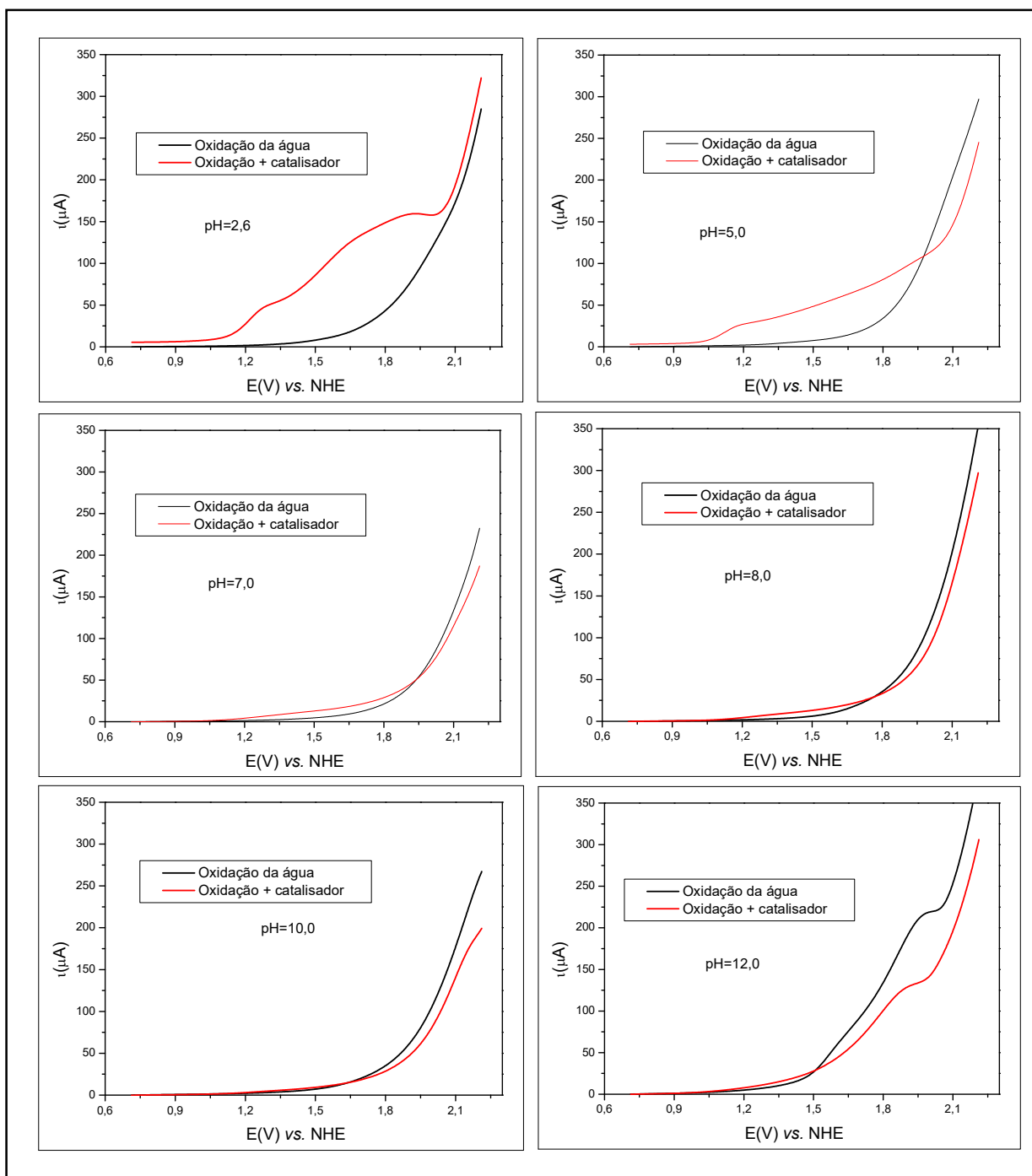
b) Complexo $[Fe^{III}(PEP)Cl_2]$

Figura 56: Gráfico de corrente vs. potencial, para diferentes pH's (tampão fosfato 0,1M), em solução aquosa do complexo $[Fe^{III}(PEP)Cl_2]$.



Fonte: o autor, 2018.

Figura 57: Gráficos de corrente vs. potencial (vs. NHE) em diferentes pH's para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$



Fonte: o autor, 2018.

No gráfico de oxidação eletroquímica variando pH's do catalisador de ferro (figura 56), percebe-se que a eletrocatalise é mais eficiente em pH ácido do que em pH básico. Em pHs ácidos foi possível observar que o complexo de ferro acelerou a eletrocatalise quando comparada à reação sem complexo, no entanto em pHs básicos não se observou o efeito da catálise. Adicionalmente, para os pHs acima de

6,0 quase não ocorre variação nos valores dos sobrepotenciais. Isso indica que o complexo de ferro não é estável em pHs básicos pela formação de hidróxidos ou óxidos de ferro, como indicado nos estudos por voltametria cíclica. Isto é ainda corroborado pela alta atividade mostrada em pH 2,6 e 5,0.

Em pH 10,0, o sobrepotencial calculado no início da formação de O₂ a uma densidade de corrente de 0,2 mA cm⁻² é de +1,35 V, correspondente a um sobrepotencial de 710 mV. Já para uma densidade de corrente de 3,0 mA.cm⁻² o sobrepotencial é de +2,02 V, corresponde a um sobrepotencial de 1,38 V.

Em pH 5,0, o potencial de +1,02 V a $j = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ leva a um sobre potencial de 85 mV ($E^\circ = +0,935 \text{ V}$); enquanto o potencial de +1,88 V a $j = 0,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ leva a um sobrepotencial de 945 mV.

Em pH 2,6, o potencial de +0,96 V a $j = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ leva a um sobre potencial de 120 mV ($E^\circ = +1,08 \text{ V}$); enquanto o potencial de +1,53 V a $j = 0,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ leva a um sobrepotencial de 450 mV.

Os valores de sobrepotencial para pHs ácidos são bastante baixos, mesmo em comparação com a literatura.¹¹⁴

6.3.2 Oxidação química da água

Para verificação do potencial catalítico da reação de oxidação química da água dos complexos sintetizados, foi realizado um experimento com diferentes oxidantes, e medido então a concentração de oxigênio produzida no processo.

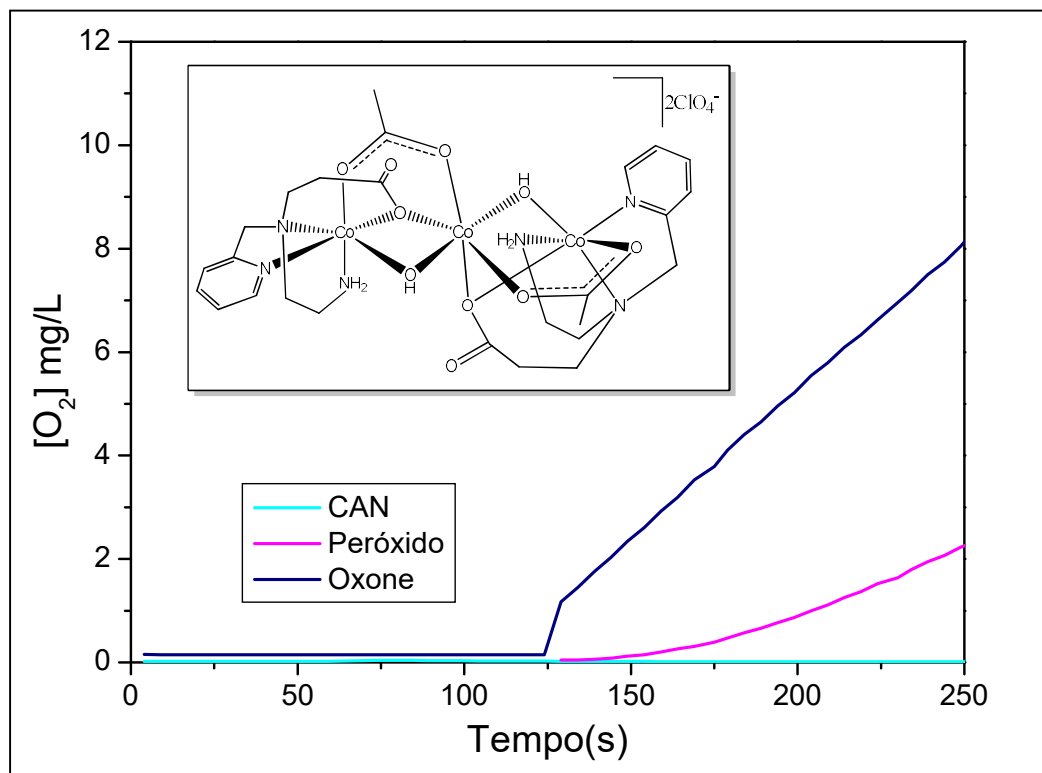
Para realização dos testes de oxidação química, foi utilizada água desionizada e degaseificada, livre de oxigênio. O teste foi realizado em temperatura ambiente, sob agitação. Após 120 segundos de medição da sonda em 0% de oxigênio, foi então adicionado, através de uma seringa na solução de oxidante (0,8 mL), a solução de complexo (0,2 mL).

Para cálculo dos valores de TOF, foram utilizados a 2 mmol de concentração de centro metálico.

Os complexos se comportaram de maneiras diferentes frente a cada oxidante. Os dados e os resultados frente a cada reação serão apresentados a seguir:

a) Complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$

Figura 58: Teste de oxidação química do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$ com diferentes oxidantes.

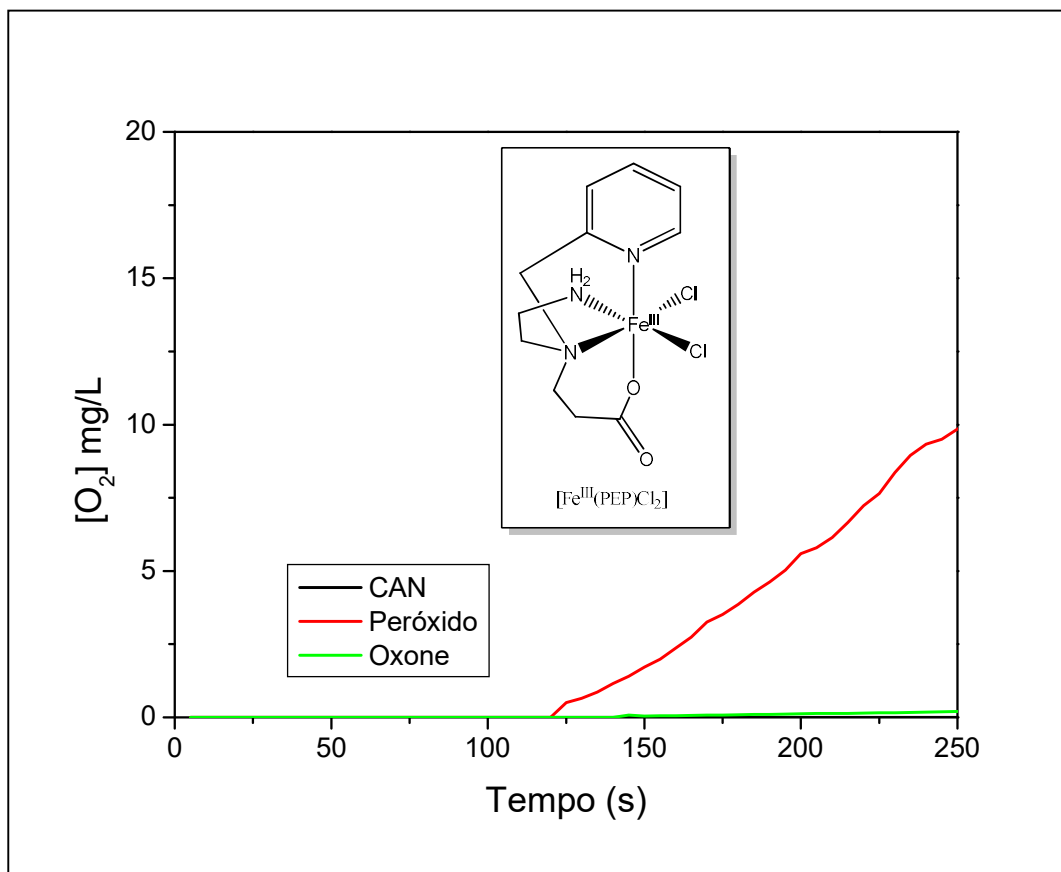


Fonte: o autor.

Tabela 16: Tabela com valores de TOF para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Complexo (mmol)	Oxidantes (mmol)	TOF _(0,5min) (mmol _{O₂} x mmol _{Co} ⁻¹ x min ⁻¹)
0,66	H ₂ O ₂ (4)	4,84 x 10 ⁻⁵
0,66	CAN (100)	0,0
0,66	Oxone (100)	7,47 x 10 ⁻⁴

Fonte: o autor, 2018.

b) Complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$ Figura 59: Teste de oxidação química do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$ com diferentes oxidantes.

Fonte: o autor, 2018.

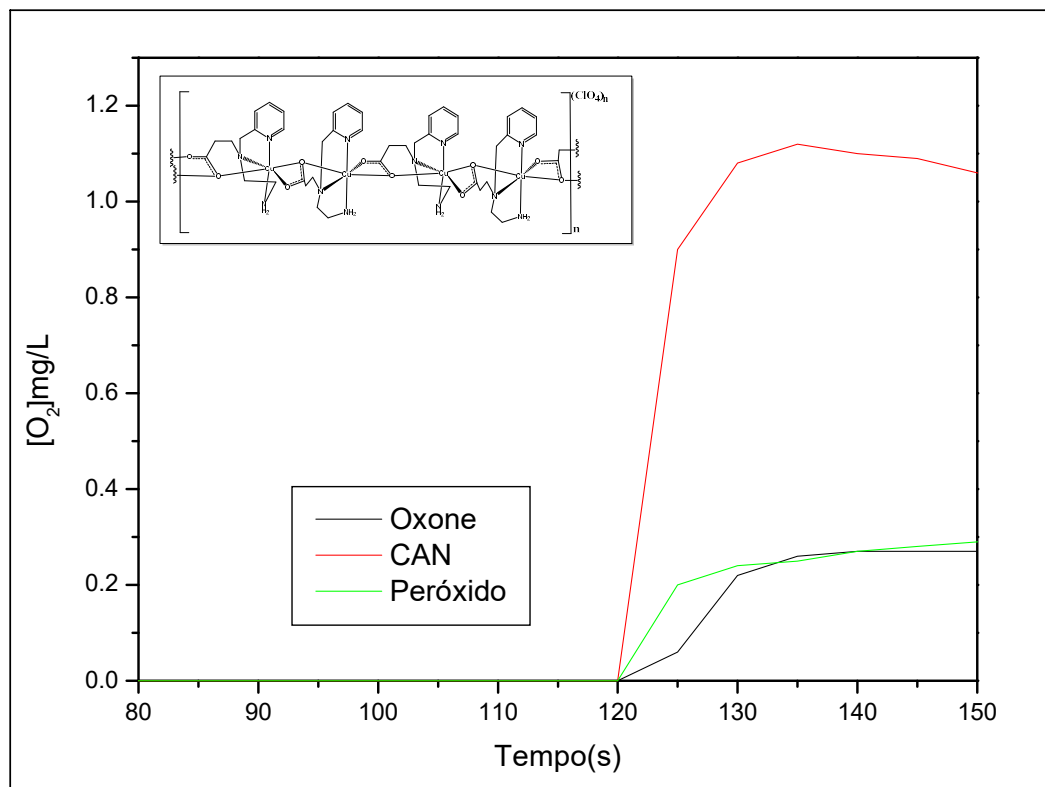
Tabela 17: Tabela com valores de TOF para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$

Complexo (mmol)	Oxidantes (mmol)	TOF _(0,5min) ($\text{mmol}_{\text{O}_2} \times \text{mmolFe}^{-1} \times \text{min}^{-1}$)
2	$\text{H}_2\text{O}_2(100)$	$5,4 \times 10^{-4}$
2	CAN (100)	0,0
2	Oxone (100)	$1,9 \times 10^{-5}$

Fonte: o autor, 2018.

c) Complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)_n\}$

Figura 60: Teste de oxidação química do complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)_n\}$ com diferentes oxidantes.



Fonte: o autor, 2018.

Tabela 18: Tabela com valores de TOF para o complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)_n\}$

Complexo (mmol)	Oxidantes (mmol)	TOF _(0,5min) ($\text{mmolO}_2 \times \text{mmolCu}^{-1} \times \text{min}^{-1}$)
2	$\text{H}_2\text{O}_2(4)$	$8,97 \times 10^{-5}$
2	CAN (100)	$3,31 \times 10^{-3}$
2	Oxône (100)	$8,37 \times 10^{-5}$

Nos testes de oxidação química, as concentrações de complexo e de oxidante utilizadas foram adaptadas da literatura [25].

Os cálculos dos TOF's foram encontrados segundo a equação:

$$\text{TOF} = \text{mmol}_{\text{O}_2} \times \text{mmol}_{\text{metal}}^{-1} \times \text{min}^{-1}$$

A quantidade de centros metálicos utilizada foi de 2 mmol de centro metálico.

Nos complexos de cobalto e ferro, o tempo estipulado para o cálculo do TOF foi de 0,5 minutos (30 segundos iniciais após a adição do catalisador).

A partir da análise dos dados dos gráficos e dos valores de TOF para os três catalisadores, observa-se a eficiência catalítica de cada um em relação a cada oxidante.

O catalisador de cobalto apresentou bons valores de TOF com o oxidante oxônio, enquanto que não se observou evolução de oxigênio, na presença do oxidante CAN.

O catalisador de ferro apresentou altos valores de TOF para o oxidante H₂O₂, enquanto que para os oxidantes CAN e oxônio, o mesmo teve baixos valores de evolução de oxigênio.

Por fim, o catalisador de cobre, apresentou melhores resultados apenas com o oxidante CAN.

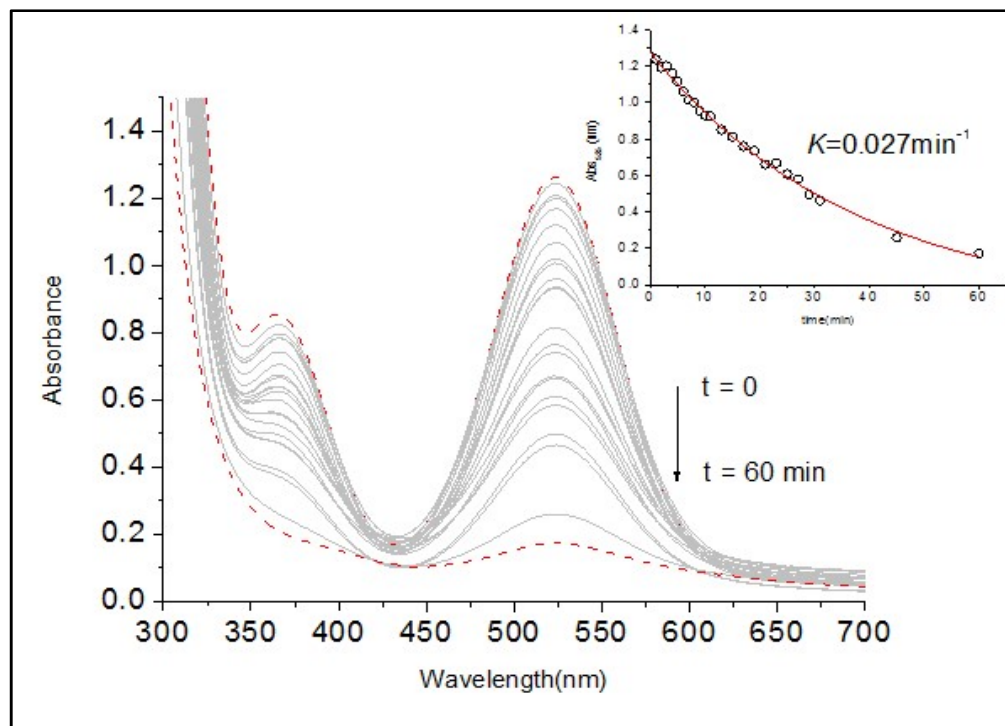
Dos três catalisadores, o que teve piores resultados na evolução do oxigênio, a partir da oxidação química, com uso de oxidantes, foi o {[Cu^{II}(PEP)](ClO₄)_n}

6.3.3 Estudos de UV-Vis do complexo [Co^{II}Co^{III}₂(μ-OH)₂(μ-OAc)₂(PEP)₂](ClO₄)₂ com oxidante oxone

A reação do complexo [Co^{II}Co^{III}₂(μ-OH)₂(μ-OAc)₂(PEP)₂](ClO₄)₂ com oxone foi acompanhada por espectroscopia de UV-Vis, com a intenção de observar a formação de um possível intermediário reacional durante a oxidação catalítica da água. Após o término da reação, a cor rosa do complexo de cobalto desapareceu, e através da espectroscopia eletrônica, foi possível constatar o desaparecimento das bandas em λ= 375nm e 521nm. Para o comprimento de onda de 521nm, o rastreamento da reação em função do tempo, foi plotado seguindo os parâmetros de

uma equação cinética de primeira ordem (figura 61), com $k_{\text{obs}} = 0,027 \text{ min}^{-1}$, sugerindo a possível formação do intermediário oxigenado do complexo com o oxone, o que não foi observado para o peróxido (H_2O_2).

Figura 61: UV-Vis do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$ com oxidante oxone



Fonte: o autor, 2018.

CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos foi possível chegar as seguintes conclusões:

- i) Foi possível reproduzir a rota sintética do ligante NaPEP com sucesso;
- ii) Foi possível sintetizar os complexos de ferro, cobalto e cobre propostos na literatura com o ligante NaPEP, com bons rendimentos;
- iii) Foi possível caracterizar com sucesso o ligante NaPEP e os complexos de ferro cobalto e cobre obtidos, a partir de diferentes técnicas;
- iv) Foi possível determinar a forma de coordenação do carboxilato ao metal por análise dos espectros de infravermelho;
- v) Foram realizados os testes de oxidação química da água, com uso de diferentes oxidantes (peróxido de hidrogênio, oxônio e CAN), com os complexos sintetizados, para obtenção dos valores de TOF.
- vi) Foram realizados os testes de oxidação eletroquímica da água para os complexos $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)\}_n$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$ que apresentaram bons resultados.
- vii) Foi possível caracterizar a reversibilidade dos processos encontrados nos complexos $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)\}_n$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$.
- viii) Foi possível verificar o comportamento do potencial em relação ao pH, para os complexos $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)\}_n$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$.
- ix) Foi possível propor mecanismos reacionais para os processos eletroquímicos ocorridos com os complexos $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PEP})](\text{ClO}_4)\}_n$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$.

- x) Foi possível analisar via espectroscopia eletrônica a cinética reacional do processo de oxidação química da água através do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PEP})_2](\text{ClO}_4)_2$.
- xi) Foi possível observar que o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PEP})\text{Cl}_2]$ apresentou baixa redução de sobrepotencial nas reações de oxidação da água, em pH's mais básicos, possivelmente pela formação de óxidos e/ou hidróxidos mascarando assim os resultados.

REFERÊNCIAS

- [1] Lewis, N. S.; “Renewable energy” **Chem. Eng. News**. 2001, 79, 278-278.
- [2] Meyer, T. J.; “Catalysis: Oxidizing water two ways” **Nat. Chem**. 2011, 3, 757
- [3] Serrano, E.; Rus, G.; Garcia-Martinez, J.; “Nanotechnology for sustainable energy” **Renewable Sustainable Energy Rev**. 2009, 13, 2373.
- [4] Styring, S.; “Artificial photosynthesis for solar fuels” **Faraday Discuss**. 2012, 155, 357.
- [5] Zhou, H.; Fan, T.; Zhang, D.; “An Insight into artificial leaves for sustainable energy inspired by natural photosynthesis” **ChemCatChem**. 2011, 3, 513-528.
- [6] Friedlingstein, P.; “A steep road to climate stabilization “ **Nature** 2008, 451, 297-298.
- [7] Vichi, F. M.; Mansor, M. T. C.; “Energia, Meio Ambiente e Economia: o Brasil no contexto mundial.” **Quim. Nova** 2009, 32, 757-767.
- [8] Sousa, S. F.; Patrocínio, A. O. T. Coordination chemistry and solar fuel production. **Química Nova**, 2014, v. 37, n. 5, p. 886–895.
- [9] Umena, Y.; Kawakami, K.; Shen, J.-R.; Kamiya N.; “Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å”. **N. Nature** 2011, 473, 55-61.
- [10] Ciamician, G.; “The photochemistry of the future”. **Science**, 1912, 36, 385-394.
- [11] Estados Unidos. World Meteorological Organization's Greenhouse Gas Bulletin 2017. Ano base 2016.
- [12] BRASIL. Boletim Mensal de Monitoramento do Sistema Elétrico Brasileiro - julho 2017
- [13] Agência Internacional de Energia. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WorldEnergyOutlookSpecialReport2016EnergyandAirPollution.pdf>>. Acesso em 02 de dezembro de 2016.
- [14] Emissões totais. Disponível em: <http://plataforma.seeg.eco.br/total_emission#>. Acesso em: 05 de janeiro de 2018.

- [15] Brasil. Disponível em < <http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2017/03/brasil-e-o-maior-gerador-de-energia-eolica-da-america-latina>>. Acesso em: 14 de maio de 2017.
- [16] Marzzoco, A.; Torres, B. B.; Bioquímica básica. 2ª edição. Editora Guanabara Koogan, 1999.
- [17] Kok, B.; Forbush, B.; McGloin, M.; "Cooperation of charges in photosynthetic O₂ evolution-i. A linear four step mechanism." **Photochem. Photobiol.** 1970, 11, 457-475.
- [18] Forbush, B.; Kok, B.; McGloin, M.; "Cooperation of charges in photosynthetic o₂ evolution-ii. Damping of flash yield oscillation, deactivation." **Photochem. Photobiol.** 1971, 14, 307-321.
- [19] Tran, P. D.; Wong, L. H.; Barber, J.; Loo, J. S. C. "Recent advances in hybrid photocatalysts for solar fuel production." **Energy Environ. Sci.** 2012, 5, 5902-5918.
- [20] Ferreira, K. N.; Iverson, T. M.; Maghlaoui, K.; Barber, J.; Iwata, S.; "Architecture of the photosynthetic oxygen-evolving center." **Science**, 2004, 303, 1831-1838 .
- [21] Loll, B.; Kern, J.; Saenger, W.; Zouni, A.; Biesiadka, J. "Towards complete cofactor arrangement in the 3.0 Å resolution structure of photosystem II." **Nature**, 2005, 438, 1040-1044.
- [22] Demas, J. N.; Adamson, A. W. "New photosensitizer. Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) chloride" **J. Am. Chem. Soc.** 1971, 93, 1800-1801.
- [23] Kanan, M. W.; Nocera, D. G.; "In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co²⁺" **Science**, 2008, 321, 1072-1075.
- [24] Kärkäs, M. D.; Verho, O.; Johnston, E. V.; Åkermark, B.; "Artificial Photosynthesis: Molecular Systems for Catalytic Water Oxidation." **Chemical Reviews**. 2014, 114, 11863-12001.
- [25] Huynh, M. H. V.; Meyer, T. J.; "Proton-Coupled Electron Transfer." **Chem. Rev.** 2007, 107, 5004-5064.
- [26] Weinberg, D. R.; Gagliardi, C. J.; Hull, J. F.; Murphy, C. F.; Kent, C. A.; Westlake, B. C.; Paul, A.; Ess, D. H.; McCafferty, D. G.; Meyer, T. J.; "Proton Coupled Electron Transfer." **Chem. Rev.** 2012, 112, 4016-4093.

- [27] Gênero, L. C.; Guerini, M.; Torres, Q.; Frigo, E. P.; Zanon, E.; "Produção de hidrogênio a partir de biogas." **Acta Iguazu**, 2013, Cascavel, v.2, n.1, p. 29-42.
- [28] Smith, P. F.; Kaplan, C.; Sheats, J. E.; Robinson, D. M.; McCool, N. S.; Mezle, N.; Dismukes, G. C.; "What determines catalyst functionality in molecular water oxidation dependence on ligands and metal nuclearity in cobalt clusters." **Inorganic Chemistry**, 2014, v. 53, n. 4, p. 2113–2121.
- [29] Gersten, S. W.; Samuels, G. J.; Meyer, T. J.; "Catalytic oxidation of water by an oxo-bridged ruthenium dimer" **J. Am. Chem. Soc.** 1982, 104, 4029-4030.
- [30] Tagore, R.; Chen, H. Y.; Zhang, H.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; "Homogenous Water Oxidation by [(terpy)₂Mn₂III/IV(μ-O)₂(H₂O)₂](NO₃)₃ in the Presence of Ce⁴⁺" **Inorg. Chim. Acta**, 2007, 360, 2983-2989.
- [31] Zhang, F.; Cady, C. W.; Brudvig, G. W.; Hou, H. J. M.; "Thermal stability of [Mn(III)(O)₂Mn(IV)(H₂O)₂(Terpy)₂](NO₃)₃ (Terpy = 2,2':6',2"-terpyridine) in aqueous solution." **Inorg. Chim. Acta**, 2011, 366, 128-133.
- [32] Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J.; "Mediator-assisted water oxidation by the ruthenium "blue dimer" cis,cis-[(bpy)₂(H₂O)RuORu(OH₂)(bpy)₂]⁴⁺" **Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.** 2008, 105, 17632-17635.
- [33] Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J.; "One site is enough. Catalytic water oxidation by [Ru(tpy)(bpm)(OH₂)]²⁺ and [Ru(tpy)(bpz)(OH₂)]²⁺" **J. Am. Chem. Soc.** 2008, 130, 16462-16463
- [34] Depaula, J. C.; Beck, W. F.; Brudvig, G. W.; "Structure and function of manganese in photosynthetic water." **New J. Chem.** 1987, 11.2, 103-107.
- [35] Sproviero, E. M.; Gascon, J. A.; McEvoy, J. P.; Brudvig, G. W.; Batista, V. S.; "Computational studies of the O₂-evolving complex of photosystem II and biomimetic oxomanganese complexes" **Coord. Chem. Rev.** 2008, 252, 395-415.
- [36] Brimblecombe, R.; Bond, A. M.; Dismukes, G. C.; Swiegers, G. F.; Spiccia, L.; "Electrochemical investigation of Mn₄O₄-cubane water-oxidizing clusters." **Phys. Chem.** 2009, 11, 6441-6449.
- [37] Flamigni, L.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P.; "Iridium Terpyridine Complexes as Functional Assembling Units in Arrays for the Conversion of Light Energy." **Acc. Chem. Res.** 2008, 41, 857-871.
- [38] McDaniel, N. D.; Coughlin, F. J.; Tinker, L. L.; Bernhard, S.; "Cyclometalated iridium(III) aquo complexes: efficient and tunable catalysts for the homogeneous oxidation of water." **J. Am. Chem. Soc.** 2008, 130, 210-217.

- [39] Yagi, M.; Syouji, A.; Yamada, S.; Komi, M.; Yamazaki, H.; Tajima, S.; "Molecular catalysts for water oxidation toward artificial photosynthesis." **Photochem. Photobiol. Sci.** 2009, 8, 139-147.
- [40] Duan, L.; Bozoglian, F.; Mandal, S.; Stewart, B.; Privalov, T.; Llobet, A.; Sun, L.; "A molecular ruthenium catalyst with water-oxidation activity comparable to that of photosystem II" **Nat. Chem.** 2012, 4, 418-423.
- [41] Hetterscheid, D. G. H.; Reek, J. N. H.; "Me₂-NHC based robust Ir catalyst for efficient water oxidation." **Chem. Commun.** 2011, 47, 2712-2714.
- [42] Cady, C. W.; Shinopoulos, K. E.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; "[$(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{terpy})(\text{OH}_2)(\text{NO}_3)_3$ (terpy = 2,2':6,2"-terpyridine) and its relevance to the oxygen-evolving complex of photosystem II examined through pH dependent cyclic voltammetry" **Dalton Trans.** 2010, 39, 3985-3989.
- [43] McCrory, C. C. L.; Jung, S.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F.; "Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction." **J. Am. Chem. Soc.** 2013, 135, 16977-16987.
- [44] Blakemore, J. D.; Gray, H. B.; Winkler, J. R.; Müller, A. M.; "Co₃O₄ Nanoparticle Water-Oxidation Catalysts Made by Pulsed-Laser Ablation in Liquids." **ACS Catal.** 2013, 3, 2497-2500.
- [45] Hunter, B. M.; Blakemore, J. D.; Deimund, M.; Gray, H. B.; Winkler, J. R.; Müller, A. M.; "Highly Active Mixed-Metal Nanosheet Water Oxidation Catalysts Made by Pulsed-Laser Ablation in Liquids." **J. Am. Chem. Soc.** 2014, 136, 13118-13121.
- [46] Gerken, J. B.; Shaner, S. E.; Masse, R. C.; Porubsky, N. J.; Stahl, S. S.; "A Survey of Diverse Earth Abundant Oxygen Evolution Electrocatalysts Showing Enhanced Activity from Ni-Fe Oxides Containing a Third Metal." **Energy Environ. Sci.** 2014, 7, 2376-2382.
- [47] Blakemore, J. D.; Schley, N. D.; Kushner-Lenhoff, M. N.; Winter, A. M.; D'Souza, F.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; "A Comparison of Amorphous Iridium Water-Oxidation Catalysts Prepared from Soluble Precursors," **Inorg. Chem.** 2012, 51, 7749-7763.
- [48] Blakemore, J. D.; Mara, M. W.; Kushner-Lenhoff, M. N.; Schley, N. D.; Konezny, S. J.; Rivalta, I.; Negre, C. F. A.; Snoeberger, R. C.; Kokhan, O.; Huang, J.; Stickrath, A.; LanAnh, T.; Parr, M. L.; Chen, L. X.; Tiede, D. M.; Batista, V. S.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; "Characterization of an Amorphous Iridium Water-Oxidation Catalyst Electrodeposited from Organometallic Precursors," **Inorg. Chem.** 2013, 52, 1860-1871.
- [49] Carlos, R. M.; "A aplicação da fotoquímica inorgânica nas diversas áreas da ciência" **Quim. Nova** 2007, 30, 1686-1694.

- [50] Elliott, P. I. P.; "Photophysical properties of metal complexes" **Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A: Inorg. Chem.** 2011, 107, 399-418.
- [51] Happ, B.; Winter, A.; Hager, M. D.; Schubert, U. S.; "Photogenerated avenues in macromolecules containing Re(I), Ru(II), Os(II), and Ir(III) metal complexes of pyridine-based ligands" **Chem. Soc. Rev.** 2012, 41, 2222-2255.
- [52] Hintermair, U.; Hashmi, S. M.; Elimelech, M.; Crabtree, R. H.; "Particle formation during oxidation catalysis with Cp* iridium complexes." **J. Am. Chem. Soc.** 2012, 134, 9785-9795.
- [53] Luca, O. R.; Crabtree, R. H.; "Redox-active ligands in catalysis." **Chem. Soc. Rev.** 2013, 42, 1440-1459.
- [54] Moore, G. F.; Blakemore, J. D.; Milot, R. L.; Hull, J. F.; Song, H.-e.; Cai, L.; Schmuttenmaer, C. A.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; "A visible light water-splitting cell with a photoanode formed by codeposition of a high-potential porphyrin and an iridium water-oxidation catalyst" **Energy Environ. Sci.** 2011, 4, 2389.
- [55] Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Frin, K. M.; Patrocinio, A. O. T.; Murakami Iha, N. Y.; "Light driven *trans*-to-*cis* isomerization of stilbene-like ligands in *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-L)]⁺ and luminescence of their photoproducts" **Coord. Chem. Rev.** 2006, 250, 1669-1680.
- [56] Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Murakami Iha, N. Y.; "Metal Complex Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells" **Coord. Chem. Rev.** 2004, 248, 1343-1361.
- [57] Scandola, F.; Bignozzi, C. A.; Balzani, V.; "Chemistry and light - part 2: light and energy" **Quim. Nova** 1997, 20, 423.
- [58] Toma, H. E.; "Molecular materials and devices: developing new functional systems based on the coordination chemistry approach" **J. Braz. Chem. Soc.** 2003, 14, 845-855.
- [59] Young, K. J.; Martini, L. A.; Milot, R. L.; Snoeberger, R. C.; Batista, V. S.; Schmuttenmaer, C. A.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; "Light-driven water oxidation for solar fuels" **Coord. Chem. Rev.** 2012, 256, 2503.
- [60] Wenger, O. S.; "Proton-Coupled Electron Transfer with Photoexcited Metal Complexes" **Acc. Chem. Res.** 2013, 46, 1517-1526.
- [61] Winter, A.; Newkome, G. R.; Schubert, U. S.; **ChemCatChem** 2011, 3, 1384.
- [62] D. D. Cox, L. Que, Jr., 'Functional Models for Catechol 1,2-dioxygenase – The

Role of the Iron (III) Center”, **J. Am. Chem. Soc.** 1988, 110, 8085-8092.

[63] M. C. Rodriguez, F. Lambert, I. Morgenstern-Badarau, M. Cesário, J. Guilerm, B. Keita, L. Nadjo, ‘Selective Metal-Assisted Oxidative cleavage of a C-N Bond: Synthesis and Characterization of the Mononuclear Iron(III) [Fe(BPG)Cl₂] Complex and Its Two [Fe(BPA)Cl₃] and [Fe(BPE)Cl₃] Derivatives”, **Inorg. Chem.** 1997, 36, 3525-3531.

[64] N. M. F. Carvalho, A. Horn, Jr., R. B. Faria, A. J. Bortoluzzi, V. Drago, O.A.C. Antunes, ‘Synthesis, characterization, X-like activity of a non-heme iron complex: Dichloro[N-propanoate-N,N-bis-(2-pyridylmethyl)amine]iron(III)”, **Inorg. Chim. Acta** 2006, 359, 4250-4258.

[65] R. Ruloff, E. Töth, R. Scopelliti, R. Tripier, H. Handel, A. E. Merbach, “Accelerating water exchange for Gd-III chelates by steric compression around the water binding site”, **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** 2002, 2630-2631.

[66] P. Caravan, S. J. Rettin, C. Orvig, “Effect of Pyridyl Donors in the Chelation of Aluminum(III), Gallium(III), and Indium(III)”, **Inorg. Chem.** 1997, 36, 1306-1315.

[67] L. Xu, I. A. Setyawati, J. Pierrero, M. Pink, V. G. Young Jr., B. O. Patrick, S. J. Retting, C. Orvig, “Seven-Coordinate [Re^VON₄X₂]⁺ Complexes (X = O and Cl)” **Inorg. Chem.** 2000, 39, 5958-5963.

[68] S. Seibig, R. Eldik, “Multisite oxidation kinetics of [FeII(CDTA)] [CDTA = N,N',N'',N'''-(1,2-cyclohexanediamine)tetraacetate with molecular oxygen”, **Eur. J. Inorg. Chem.** 1999, 447-454

[69] L. Burai, R. Kiraly, I. Lazar, E. Brücher, “Formation and dissociation kinetics of de complexes Gd(DOTP)(5-) and Gd(DOTPMB)(-)”, **Eur. J. Inorg. Chem.** 2001, 813-820.

[70] C. A. Grapperhaus, B. Mienert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wierghardt, “Mononuclear (Nitrido)iron(V) and (Oxo)iron(IV) Complexes via Photolysis of [(cyclam-acetato)FeIII(N₃)]⁺ AND Ozonolysis of [(cyclam-acetato)FeIII(O₃SCF₃)]⁺ in Water/Acetone Mixtures” **Inorg. Chem.** 2000, 39, 5306-5317.

[71] A. L. Gavrilova, B. Bosnich, “Principles of Mononucleating and Binucleating Ligand Design”, **Chem. Rev.** 2004, 104, 349-383.

[72] Kurz, P.; Berggren, G.; Anderlund, M. F.; Styring, S. “Oxygen evolving reactions catalysed by synthetic manganese complexes: A systematic screening.” **Dalton Trans.** 2007, 4258-4261.

[73] Aleixo, L. M. “VOLTAMETRIA: CONCEITOS E TÉCNICAS.” Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, CP 6154, 13084-862 Campinas, São Paulo – Brasil

- [74] Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R. "Eletroquímica." 2. ed. São Paulo: Editora Universidade de São Paulo, 2005. 220 p.
- [75] Souza, P. H. M. "Estudos Eletroquímicos de Complexos de Cu(II) de Antibióticos da Classe das Fluorquinolonas." Monografia de Pós-Graduação em Química – UFMG, Belo Horizonte, 2011.
- [76] Pacheco, W. F., Seeman, F. S., Almeida, V. G. K., Ritta, A. G. S. L., Aucélio, R. Q. "Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos." **Revista Virtual de Química**. Vol. 5, nº 4, ISSN 1984-6835.
- [77] Voltametria. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/14472/14472_2.PDF. Acesso em: 12 de novembro de 2017.
- [78] Ellis, W. C.; McDaniel, N. D.; Bernhard, S.; Collins, T. J. "Fast Water Oxidation Using Iron." **J. Am. Chem. Soc.** 2010, 132, 10990– 10991.
- [79] Collins, T. J. "TAML Oxidant Activators: A New Approach to the Activation of Hydrogen Peroxide for Environmentally Significant Problems." **Acc. Chem. Res.** 2002, 35, 782–790
- [80] Hong, D.; Mandal, S.; Yamada, Y.; Lee, Y.-M.; Nam, W.; Llobet, A.; Fukuzumi, S. "Water Oxidation Catalysis with Nonheme Iron Complexes under Acidic and Basic Conditions: Homogeneous or Heterogeneous?" **Inorg. Chem.** 2013, 52, 9522–9531.
- [81] Crabtree, R. H. "Resolving Heterogeneity Problems and Impurity Artifacts in Operationally Homogeneous Transition Metal Catalysts." **Chem. Rev.** 2012, 112, 1536–1554
- [82] Najafpour, M. M.; Moghaddam, A. N.; Sedigh, D. J.; Holynska, M. "A Dinuclear Iron Complex with a Single Oxo Bridge as an Efficient Water-Oxidizing Catalyst in the Presence of Cerium(IV) Ammonium Nitrate: New Findings and Current Controversies." **Catal. Sci. Technol.** 2014, 4, 30–33.
- [83] Zhang, B.; Li, F.; Yu, F.; Cui, H.; Zhou, X.; Li, H.; Wang, Y.; Sun, L. "Homogeneous Oxidation of Water by Iron Complexes with Macrocyclic Ligands." **Chem. Asian J.** 2014, 9, 1515–1518.
- [84] Coggins, M. K.; Zhang, M.-T.; Vannucci, A. K.; Dares, C. J.; Meyer, T. J. "Electrocatalytic Water Oxidation by a Monomeric Amidate-Ligated Fe(III)-Aqua Complex." **J. Am. Chem. Soc.** 2014, 136, 5531–5534.
- [85] Brunschwig, B. S.; Chou, M. H.; Creutz, C.; Ghosh, P.; Sutin, N. "Mechanisms

of water oxidation to oxygen: cobalt(IV) as an intermediate in the aquacobalt(II)-catalyzed reaction" **J. Am. Chem. Soc.** 1983, 105, 4832-4833.

[86] Elizarova, G. L.; Matvienko, L. G.; Lozhkina, N. V.; Parmon, V. N.; Zamaraev, K. I. "Homogeneous catalysts for dioxygen evolution from water. Water oxidation by trisbipyridylruthenium(III) in the presence of cobalt, iron and copper complexes" **React. Kinet. Catal. Lett.** 1981, 16, 191-194.

[87] Elizarova, G. L.; Matvienko, L. G.; Lozhkina, N. V.; Parmon, V. N. "Kinetic study of dioxygen formation in slightly acidic Ru(bpy)₃³⁺ solutions in the presence of monomeric and dimeric homogeneous cobalt catalysts" **React. Kinet. Catal. Lett.** 1984, 26, 67-72.

[88] Harriman, A.; Porter, G.; Walters, P. "Photo-oxidation of water to oxygen sensitised by tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)" **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2** 1981, 77, 2373-2383.

[89] Shafirovich, V. Ya.; Khannanov, N. K.; Strelets, V. V. "Chemical and light-induced catalytic water oxidation" **Nouv. J. Chim.** 1980, 4, 81.

[90] Wasylenko, D. J.; Ganesamoorthy, C.; Borau-Garcia, J.; Berlinguette, C. P. "Electrochemical evidence for catalytic water oxidation mediated by a high-valent cobalt complex." **Chem. Commun.** 2011, 47, 4249-4251.

[91] Sun, Y.; Bigi, J. P.; Piro, N. A.; Tang, M. L.; Long, J. R.; Chang, C. J. J. "Molecular Cobalt Pentapyridine Catalysts for Generating Hydrogen from Water." **Am. Chem. Soc.** 2011, 133, 9212-9215.

[92] McGuire, R., Jr.; Dogutan, D. K.; Teets, T. S.; Suntivich, J.; Shao-Horn, Y.; Nocera, D. G. "Oxygen Reduction Reactivity of Cobalt(II) Hangman Porphyrins" **Chem. Sci.** 2010, 1, 411-414.

[93] Dogutan, D. K.; McGuire, R., Jr.; Shao-Horn, Y.; "Electrocatalytic Water Oxidation by Cobalt (III) Hangman β -Octafluoro Corroles." Nocera, D. G. **J. Am. Chem. Soc.** 2011, 133, 9178-9180.

[94] Artero, V.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fontecave, M. *Angew.* "Splitting Water with Cobalt" **Angew. Chem. Int. Ed.** 2011, 50, 7238-7266.

[95] Dempsey, J. L.; Brunschwig, B. S.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. "Hydrogen Evolution Catalyzed by Cobaloximes" **Acc. Chem. Res.** 2009, 42, 1995-2004.

[96] Du, P.; Schneider, J.; Luo, G.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. "Visible light-driven hydrogen production from aqueous protons catalyzed by molecular cobaloxime catalysts." **Inorg. Chem.** 2009, 48, 4952-4969.

- [97] Marinescu, S. C.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. "Molecular Mechanisms of Cobalt Catalyzed Hydrogen Evolution" **Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.** 2012, 109, 15127-15131.
- [98] Stubbert, B. D.; Peters, J. C.; Gray, H. B. "Rapid Water Reduction to H₂ Catalyzed by a Cobalt Bis(iminopyridine) Complex" **J. Am. Chem. Soc.** 2011, 133, 18070-18073.
- [99] Zhang, P.; Wang, M.; Gloaguen, F.; Chen, L.; Quentel, F.; Sun, L. "Electrocatalytic hydrogen evolution from neutral water by molecular cobalt tripyridine-diamine complexes." **Chem. Commun.** 2013, 49, 9455-7.
- [100] PIRES, B. M. et al. "Synthesis and characterization of cobalt(III), nickel(II) and copper(II) mononuclear complexes with the ligand 1,3-bis[(2-aminoethyl)amino]-2-propanol and their catalase-like activity." **PLoS ONE**, v. 10, n. 9, p. 1–21, 2015.
- [101] Fang, T.; Fu, L. Z.; Zhou, L. L.; Zhan, S. Z.; Chen, S.; "Electrochemical-driven water reduction catalyzed by a water soluble cobalt(III) complex with Schiff base ligand" **Electrochimica Acta.** 2015, 178, 368-373.
- [102] Barnett, S. M.; Goldberg, K. I.; Mayer, J. M. "A Soluble Copper–Bipyridine Water-Oxidation Electrocatalyst." **Nat. Chem.** 2012, 4, 498–502.
- [103] Zhang, M. T.; Chen, Z. F.; Kang, P.; Meyer, T. J. "Electrocatalytic Water Oxidation with a Copper(II) Polypeptide Complex." **J. Am. Chem. Soc.** 2013, 135, 2048–2051.
- [104] Fu, L. Z.; Fang, T.; Zhou, L. L.; Zhan, S. Z. "A mononuclear copper electrocatalyst for both water reduction and oxidation." **RSC Adv.** 2014, 4, 53674–53680.
- [105] Yu, W. B.; He, Q. Y.; Ma, X. F.; Shi, H. T.; Wei, X. W. "A New Copper Species based on an Azo-Compound Utilized as a Homogeneous Catalyst For Water Oxidation." **Dalton Trans.** 2015, 44, 351–358.
- [106] Winikoff, S. G.; Cramer, C. J. "Mechanistic Analysis of Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear Copper in Aqueous Bicarbonate Solutions." **Catal. Sci. Technol.** 2014, 4, 2484–2489.
- [107] CARVALHO, F.M.N. "Síntese de complexos MnII, FeIII, CoII/III e CuII com ligantes nitrogenados contendo grupo carboxilato." 2009, Brasil.
- [108] Matsuda, H.; Ayabe, Y. Z. "The theory of the cathode-ray polarography of Randles-Sevcik, Zeitschrift fuer Elektrochemie and Angewandte Physikalische Chemie." **Elektrochem.**, v. 59, p. 494-503, 1955.
- [109] Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. "Cyclic Voltammetry." **J. Chem. Educ.**, v. 60, p.702-706, 1983.

[110] Morita, T.; Assumpção, R. Manual de Soluções, Reagentes e Solventes. Padronização, Preparação, Purificação, Indicadores de Segurança e Descarte de Produtos Químicos. Editora Blucher, 2007 – 2º edição. 754 p.

[111] G. B. Deacon, R. J. Phillips, "Relationships between the Carbon-Oxygen Stretching Frequencies of Carboxylato Complexes and the Type of Carboxylate Coordination", **Coord. Chem. Rev.** 198, 33, 227-250.

[112] Gagné, R. R.; Koval, C. A.; Lisensky, G. C. "Ferrocene as an Internal Standard for Electrochemical Measurements." **Inorg. Chem.** 1980, 19, 2854-2855.

[113] Analytical Electrochemistry: The Basic Concepts Richard S. Kelly. Disponível em:

<http://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Kelly_Potentiometry/EC_CONCEPTS1.HTM>. Acesso em: 10 de dezembro de 2017.

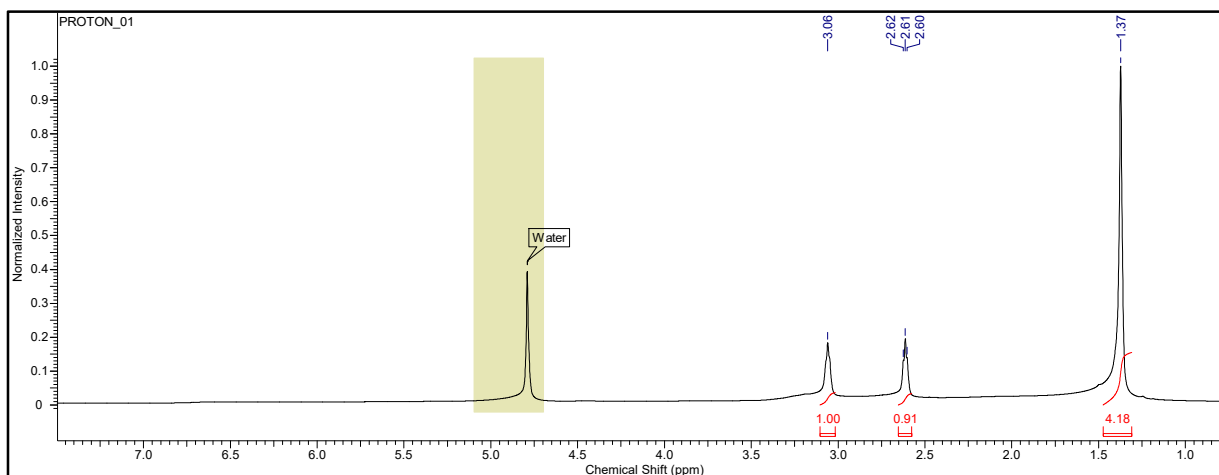
[114] Shen. J., Wang. M., Zhang. P., Jiang. J., Sun,. "Electrocatalytic water oxidation by copper(II) complexes containing a tetra- or pentadentate amine-pyridine ligand" **Chem. Commun.** 2017, 53, 4374.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Espectros de Ressonância Nuclear Magnética do ligante NaPEP, nas etapas 1, 2 e 3.

a) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H – 1^o etapa

Figura 62: Espectro de RMN ^1H da 1^a etapa do ligante NaPEP em D_2O

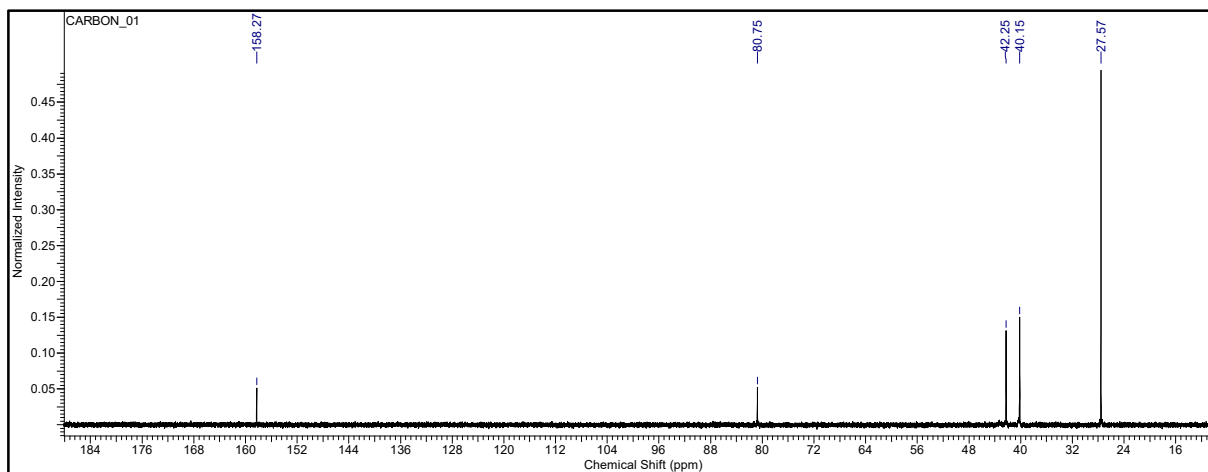


Fonte: o autor, 2018.

Tabela 19: Dados do espectro de RMN ^1H da 1^a etapa do ligante NaPEP em D_2O

δ (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
3,1	tripeto	H3
2,6	tripeto	H2
1,4	singleto	H5

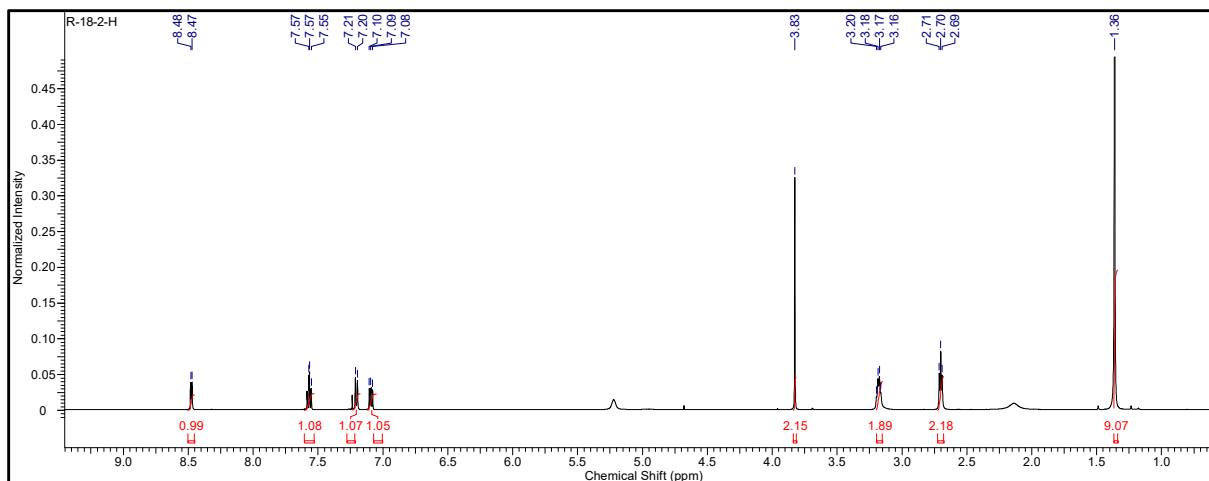
Fonte: o autor, 2018.

b) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C – 1º etapa**Figura 63: Espectro de RMN ^{13}C da 1ª etapa do ligante NaPEP em D_2O** 

Fonte: o autor, 2018.

Tabela 20: Dados do espectro de RMN ^{13}C da 1ª etapa do ligante NaPEP em D_2O

δ (ppm)	Atribuição
158,3	C3
80,8	C4
42,3	C1
40,2	C2
27,6	C5

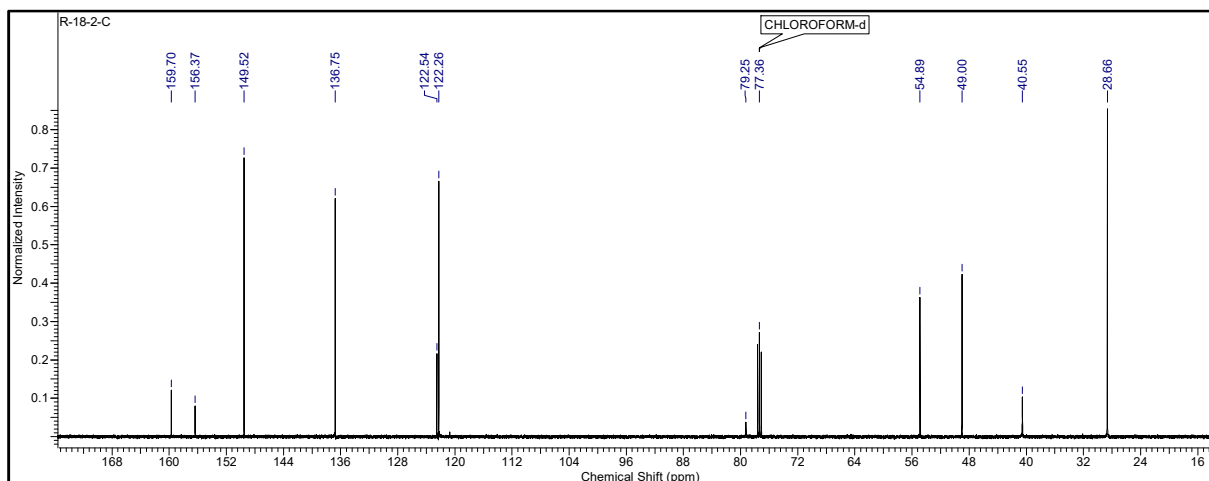
c) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H – 2ª etapa**Figura 64: Espectro de RMN ^1H da 2ª etapa do ligante NaPEP em CDCl_3** 

Fonte: o autor, 2018.

Tabela 21: Dados do espectro de RMN ^1H da 2ª etapa do ligante NaPEP em CDCl_3

δ (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
8,5	duplete	H1
7,6	tripleto	H3
7,2	duplete	H4
7,1	tripleto	H2
3,8	singleto	H5
3,1	quadrupleto	H8
2,7	tripleto	H7
1,4	singleto	H10

Fonte: o autor, 2018.

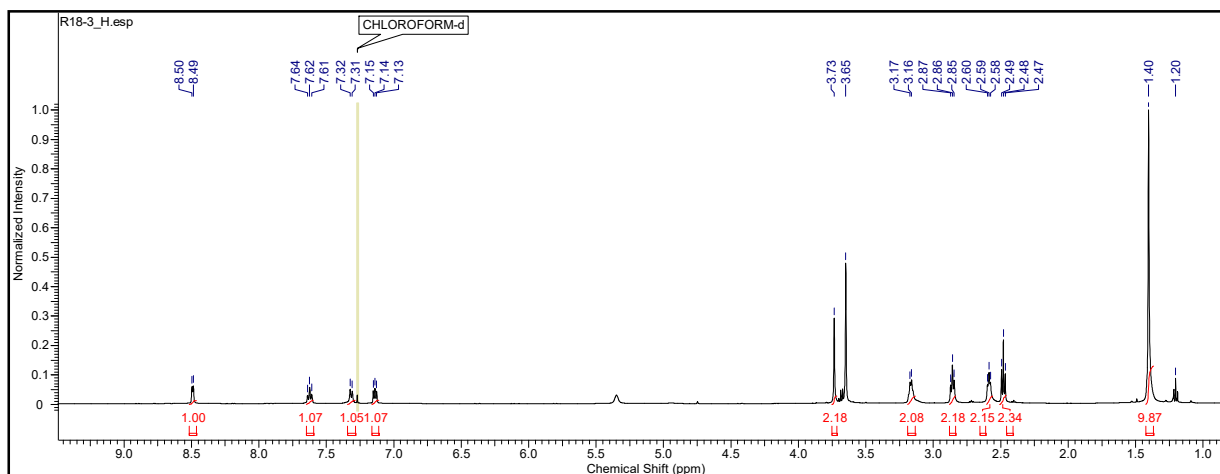
d) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C – 2^o etapa**Figura 65: Espectro de RMN ^{13}C da 2^a etapa do ligante NaPEP em CDCl_3** 

Fonte: o autor, 2018.

Tabela 22: Dados do espectro de RMN ^{13}C da 2^a etapa do ligante NaPEP em CDCl_3

δ (ppm)	Atribuição
159,7	C5
156,4	C9
149,5	C1
136,8	C3
122,6 -122,3	C2, C4
79,2	C10
54,9	C6
49,0	C7
40,6	C8
28,7	C11

Fonte: o autor, 2018.

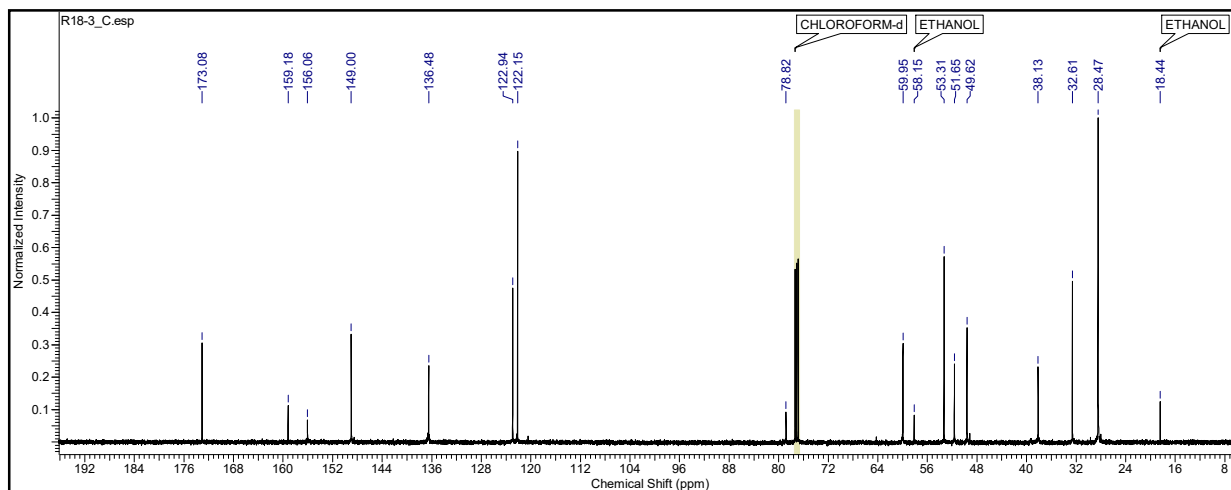
e) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H – 3^o etapa**Figura 66: Espectro de RMN ^1H da 3^a etapa do ligante NaPEP em CDCl_3** 

Fonte: o autor, 2018.

Tabela 23: Dados do espectro de RMN ^1H da 3^a etapa do ligante NaPEP em CDCl_3

δ (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
8,5	duplete	H1
7,7	tripleto	H3
7,3	duplete	H4
7,2	tripleto	H2
3,8	singleto	H5
3,7	singleto	H12
3,2	quadruplete	H7
2,9	tripleto	H10
2,6	tripleto	H6
2,5	tripleto	H11
1,4	singleto	H9

Fonte: o autor, 2018.

f) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C – 3^o etapa**Figura 67: Espectro de RMN ^{13}C da 3^a etapa do ligante NaPEP em CDCl_3** 

Fonte: o autor, 2018.

Tabela 24: Dados do espectro de RMN ^{13}C da 3^a etapa do ligante NaPEP em CDCl_3

δ (ppm)	Atribuição
173,1	C14
159,2	C5
156,1	C9
149,0	C1
136,5	C3
123,0	C4
122,2	C2
78,9	C10
60,0	C6
53,3	C13
51,7	C15
49,6	C7
38,1	C8
32,6	C12
28,5	C11

Fonte: o autor, 2018.