

## Complexos macrocíclicos de níquel(II) com atividade catalítica para evolução de hidrogênio.

Maria da Graça M.B. Martin<sup>\*1</sup> (PG), Fábio Souza Nunes<sup>1</sup> (PQ) . [mgmartin@ufpr.br](mailto:mgmartin@ufpr.br)

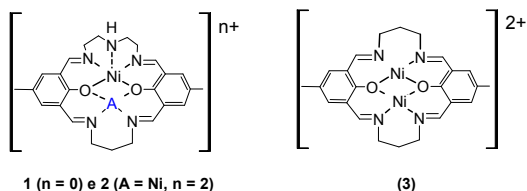
1. Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Curitiba - PR - Brasil - CEP 81.531-990.

Palavras Chave: complexos de níquel, voltametria cíclica, redução de hidrogênio.

### Introdução

A produção de H<sub>2</sub> pela redução de água requer o desenvolvimento de eletrocatalisadores para tornar o processo economicamente viável. Um dos ramos de estudo nessa área é a obtenção de complexos de metais de transição de custo baixo. Para uma aplicação tecnológica é necessário realizar primeiro a caracterização e os ensaios de atividade catalítica dos complexos em solução. Os ensaios compreendem verificar se há atividade catalítica e determinar o sobrepotencial da reação de redução do hidrogênio:  $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$

Esse trabalho apresenta a caracterização dos complexos macrocíclicos **1** ( $[\text{NiL}^{\text{a}}]$ ), **2** ( $[\text{NiNiL}^{\text{a}}](\text{ClO}_4)_2$ ) e **3** ( $[\text{NiNiL}(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ ) e o estudo da atividade catalítica para evolução de hidrogênio.



### Resultados e Discussão

**Síntese e caracterização:** Os complexos foram obtidos pela reação de condensação do 2,6-diformil-4-metilfenol com a amina apropriada na presença do metal (reação template) em metanol. A reação foi realizada em duas etapas para os complexos assimétricos **1** e **2**. Os resultados de análise elementar estão de acordo com a formulação proposta. Espectroscopia no **IV**: **1** e **2** apresentam duas bandas em 1652 e 1638 cm<sup>-1</sup> devido aos dois grupos azometinos não equivalentes,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  e **3** apresenta uma banda (1637 cm<sup>-1</sup>). O modo de vibração do anel aromático foi observado para **1** e **2** em 1540 cm<sup>-1</sup> e para **3** em 1553 cm<sup>-1</sup>. Espectroscopia eletrônica no **UV-Vis**: Todos os complexos exibiram bandas  $\pi \rightarrow \pi^*$  características do cromóforo azometino em 350 e 440 nm (**1** e **2**) e 360 nm (**3**). O momento magnético,  $\mu_{\text{ef}} = 2,73\text{-}2,39$  M.B., indica que o níquel é paramagnético nos três compostos (d<sup>8</sup>, spin alto).

**Ensaio de atividade catalítica para evolução de H<sub>2</sub>:** A técnica empregada foi voltametria cíclica com

34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

eletrodo estacionário e o ensaio foi realizado com a adição de ácido trifluoroacético como fonte de prótons. A resposta é observada pelo aparecimento de uma onda electrocatalítica que corresponde à redução dos íons H<sup>+</sup>.

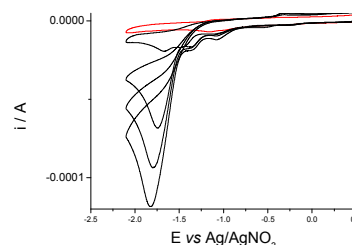


Figura 1

**Figura 1.** Voltamograma do complexo **1** (traço vermelho) e voltamogramas com adições de 5, 10, 15 e 20 equivalentes de CF<sub>3</sub>COOH (traços pretos). Condições: eletrodo de carbono vítreo,  $\nu = 100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , conc. (**1**) =  $1\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , em DMSO.

O valor calculado do potencial padrão de redução do H<sup>+</sup> a partir do CF<sub>3</sub>COOH em DMSO é de -1,031 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc<sup>1</sup>. A Tabela 1 mostra os potenciais e os valores de sobrepotencial<sup>2</sup> para a adição de 10 equivalentes de ácido.

**Tabela 1.** Potencial após adição de 10 equivalentes de ácido e sobrepotencial calculado.

Complexo	1	2	3
$E_{\text{pc vs Fc}^+/\text{Fc}} / \text{V}$	-1,72	-1,70	-1,74
Sobrepotencial / mV *	690	670	710

\*Os valores de sobrepotencial devem ser acrescidos de 40 mV se for considerado a homoconjugação (ácido/base conjugada).

### Conclusões

Os macrocíclicos **1**, **2** e **3** apresentaram atividade catalítica de evolução de H<sub>2</sub> com sobrepotenciais relativamente baixos comparados aos da literatura<sup>3</sup>.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq, UFPR, LEAP-DQ-UFPR

<sup>1</sup> Felton, G.A.N.; Glass, R.S.; Lichtenbrger, D.L. e Evans, D.H. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 9181.

<sup>2</sup> Fourmond, V.; Jacques, P.A.; Fontecave, M. e Artero, M. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 10338.

<sup>3</sup> Canaguier, S.; Vaccaro, L.; Artero, V.; Ostermann, R.; Pécaut, J.; Field, M.J.; Fontecave, M. *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 9350.