



SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA FRENTE RRO DE UM NOVO COMPLEXO DE NÍQUEL (II) CONTENDO LIGANTE DO TIPO N,O-DOADOR

M. M. DINIZ¹ A. CASELLATO¹, F. S. MOURA¹, T. D. PETIZERO¹, F. P. da SILVA²

¹ Universidade Federal Do Rio de Janeiro, Instituto de Química

² Universidade Federal Do Rio de Janeiro, Escola de Química

E-mail para contato: dinizmatheus@gmail.com

RESUMO – As pilhas à combustível são uma opção promissora na geração de energia elétrica limpa. A platina é o principal eletrocatalisador utilizado nesses dispositivos. O elevado custo e baixa disponibilidade desse metal tornam necessário investigar novos compostos que possam desempenhar o papel da platina nessas pilhas. O objetivo do presente trabalho consiste justamente em sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade de um novo composto de coordenação que possa eletrocatalisar as reações de redução do oxigênio em meio básico.

1. INTRODUÇÃO

A sociedade tem discutido cada vez mais sobre os problemas gerados pelo crescimento da dependência dos combustíveis fósseis como principal fonte de energia elétrica. As pilhas à combustível surgem, então, como uma alternativa promissora para gerar energia elétrica de forma ecológica e eficiente. Esses dispositivos utilizam a platina como principal eletrocatalisador de suas reações. A platina é um metal nobre, que possui alto custo e sua disponibilidade é reduzida, esses fatos tornam necessário o desenvolvimento de pesquisas no âmbito das pilhas à combustível, objetivando, por exemplo, buscar novos compostos que possam desempenhar o papel da platina nesses equipamentos, a fim de substituí-la.

2. OBJETIVO

Sintetizar, caracterizar e investigar a atividade eletrocatalítica frente às reações de redução do oxigênio em meio básico de um composto de coordenação contendo centro metálico de níquel (II) coordenado a um ligante do tipo N,O-doador.

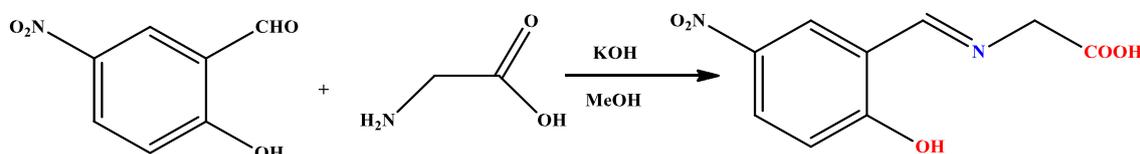
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Síntese do ligante ácido 2-(imino-5-nitro-2-hidroxibenzil) -etanóico (NO₂HBGi)

O ligante ácido 2-(imino-5-nitro-2-hidroxibenzil) -etanóico foi sintetizado através da reação de condensação entre 5mmol de glicina e 5mmol de 5-nitrosalicilaldeído, realizada num balão

de fundo redondo contendo 100mL de metanol e 5mmol de KOH. O meio reacional foi mantido sob constante agitação por 2h. Em seguida, o pH do meio foi ajustado para 4,0, originando uma suspensão alaranjada.

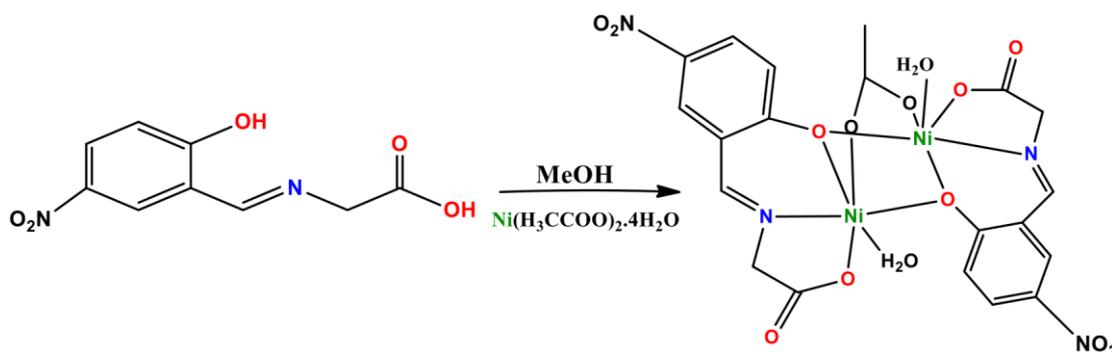
Figura 1 – Esquema da síntese do ligante NO₂HBGi.



3.2. Síntese do complexo NiNO₂HBGi

A síntese do complexo foi realizada *in situ*, ou seja, foi sintetizado inicialmente o ligante (conforme descrito no item anterior) e, em seguida 30mL de uma solução metanólica de 1,245g (5mmol) de acetato de níquel (II) tetrahidratado foram gotejados lentamente no meio reacional contendo o ligante NO₂HBGi, originando uma solução verde escura. A mistura foi mantida sob agitação magnética durante 2-3 horas e foi observada a formação de um precipitado verde, o qual foi filtrado. A solução mãe foi mantida em repouso à temperatura ambiente e após algumas semanas foi possível verificar a formação de cristais de coloração verde amarelado em forma de finíssimas agulhas, que foram considerados inadequados à análise por difração de raios X de monocristais.

Figura 2 – Esquema da síntese do complexo NiNO₂HBGi (estrutura proposta).



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização

O ligante NO₂HBGi e o complexo NiNO₂HBGi foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas.

Espectroscopia no infravermelho: Os resultados obtidos através dos espectros no infravermelho do ligante NO₂HBGi e do complexo NiNO₂HBGi estão ilustrados a seguir:

Figura 3 – Espectro no Infravermelho dos compostos.

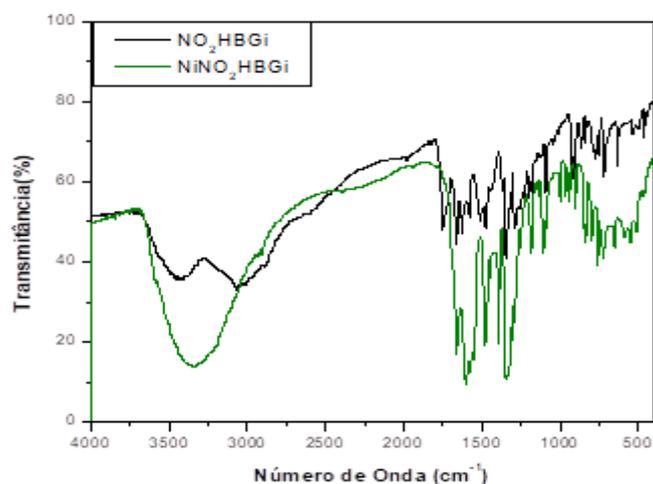


Tabela 1 - Atribuições dos valores das principais bandas observadas no espectro na região do infravermelho dos compostos

Atribuições	NO ₂ HBGi (cm ⁻¹)	NiNO ₂ HBGi (cm ⁻¹)
ν O-H	3434	3354
ν C=N	1627	1602
$\nu_{\text{assi}}\text{COO}^-$	-	1574
$\nu_{\text{sim}}\text{COO}^-$	-	1394
ν C-O _{fenol}	1288	1301
ν C=O _{ácido}	1665	-
$\nu_{\text{assi}}\text{NO}_2$	1340	1342
$\nu_{\text{sim}}\text{NO}_2$	1293	1251
ν C-O _{fenol-ponte}	-	1661
ν C=C _{arom.}	1520-1443	1476-1446
ν C-N	1173	1109
ν M-O	-	547
ν M-N	-	487

Analisando-se os valores das principais bandas do ligante e do complexo, é possível verificar um deslocamento das bandas para menores energias no espectro do complexo em relação ao ligante, o que sugere a ocorrência da coordenação do metal.

Se a diferença entre os valores das bandas do grupo acetato for em torno de 164cm^{-1} , pode indicar que esse grupo está ligado ao íon metálico como ponte. Para o complexo NiNO_2HBGi , essa diferença é de 180cm^{-1} , o que permite sugerir que o grupo acetato está ligado como ponte, reforçando a proposta de estrutura.

UV-Vis/DRIFTs (Reflectância Difusa):

Figura 4 - Deconvolução do espectro eletrônico na região do UV-Vis para o complexo.

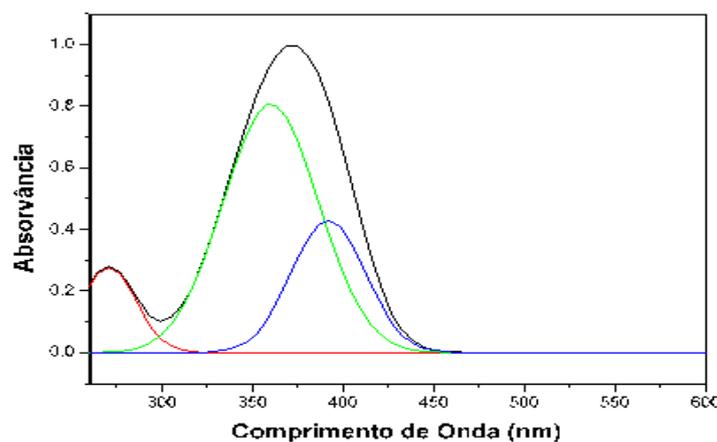


Figura 5 – Espectro eletrônico do complexo NiNO_2HBGi , obtido por reflectância difusa (em preto) na região de 200 a 800 nm.

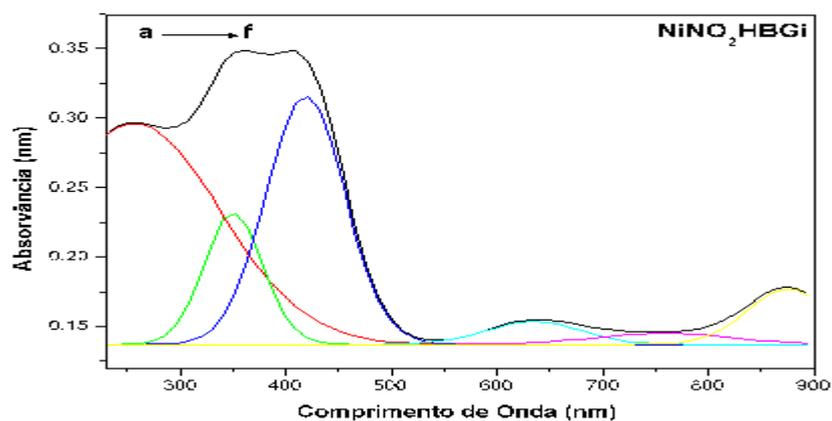


Tabela 2- Comparação e atribuições do espectro na região do UV-Vis com o DRIFTs do complexo

DRIFTs	UV-Vis	Absortividade Molar ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Atribuição
878nm	908nm	58,30	d-d (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$)
745nm	736nm	39,42	d-d (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$)



630nm	615nm	48,93	d-d ($^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (P))
421nm	-	-	TC(NO ₂)
351nm	382nm	64.815	TCLM
255nm	271nm	16.925	TCIL

É possível verificar que os valores observados para o composto no estado sólido são similares aos encontrados em solução, sugerindo, assim, que o complexo não sofre alterações significativas na esfera de coordenação no estado sólido e em solução.

Voltametria Cíclica:

Figura 6 - Voltamograma cíclico do ligante NO₂HBGi em TBAPF₆/DMSO a 100mV/s na faixa de -1,5 a +1,5V.

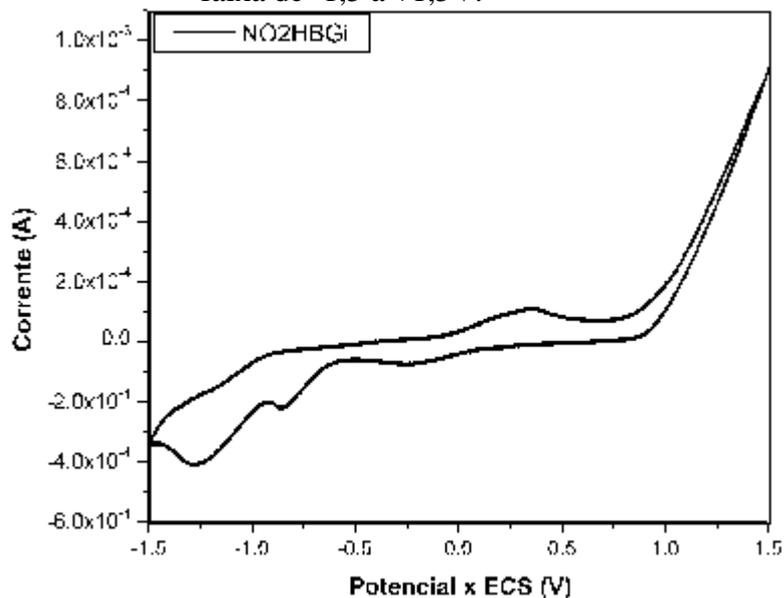
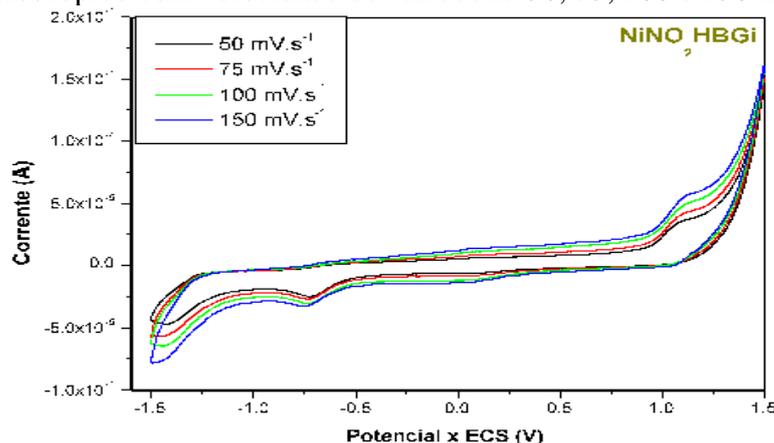


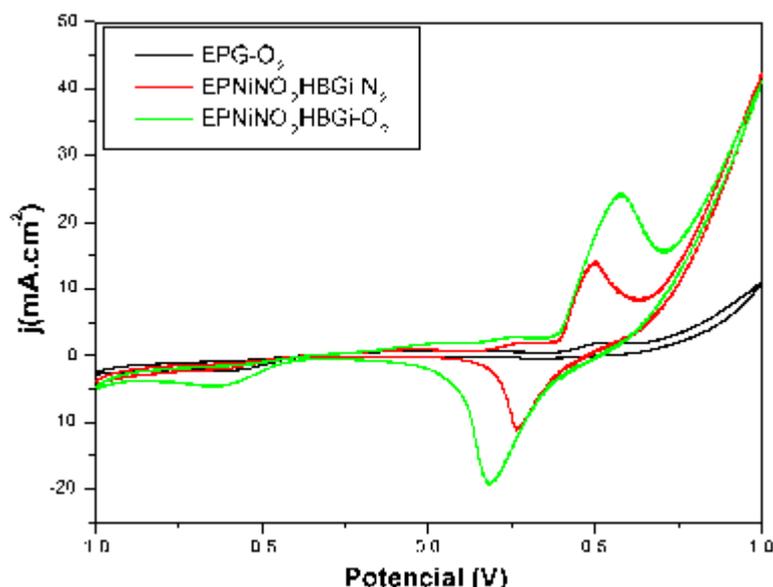
Figura 7 - Voltamogramas Cíclicos obtidos para o complexo NiNO₂HBGi, em atmosfera de N₂, na faixa de potencial -1,5 V à 1,5 V, solução de TBAPF₆ 0,05 mol L⁻¹ em DMSO espectroscópico com velocidade de varredura: 50, 75, 100 e 150 mV.s⁻¹.



Comparando-se os voltamogramas de caracterização, é possível verificar no voltamograma do complexo o surgimento de um pico anódico em +1,14V, relacionado a oxidação do centro metálico, ausente no ligante.

Atividade eletrocatalítica frente RRO em meio básico: No teste de atividade eletrocatalítica foi utilizada pasta de grafite modificada com o complexo estudado através da voltametria cíclica. Os experimentos foram realizados em atmosfera inerte e em oxigênio nas proporções de 30% (m/m) de complexo, na faixa de potencial -1,0 a +1,0V com velocidade de varredura 50mV.s⁻¹.

Figura 8 - Voltamograma cíclico da pasta EPNiNO₂HBGi (eletrodo com pasta do complexo) e EPG (eletrodo com pasta de grafite) em 30% de complexo (m/m).



A pasta contendo o complexo apresentou um pico anódico em torno de +0,58V e um pico catódico em -0,67V, o pico anódico está relacionado à oxidação do centro metálico referente ao par redox Ni²⁺/Ni³⁺ e o pico catódico a redução do oxigênio molecular.

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o composto em questão é promissor na eletrocatalise das reações de redução do oxigênio em meio básico.

6. REFERÊNCIAS

AMADO, Roberto Salgado et al. *Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações*. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.

HAN, Jing et al. *Synthesis and characterization of three ionic pairs of Fe (II) and Co (II) complexes with tridentate salicylidene glycine*. *Journal of Coordination Chemistry*, v. 62, n. 16, p. 2719-2727, 2009.