

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-Graduação em Química

Estudo de Sais Complexos de Irídio como Precursores  
Catalíticos Frente à Reação de Oxidação da Água

**Wellington Douglas Guimarães Gonçalves**

**Dissertação de mestrado**  
Porto Alegre, agosto de 2014

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-Graduação em Química

Estudo de Sais Complexos de Irídio como Precursores  
Catalíticos Frente à Reação de Oxidação da Água

**Wellington Douglas Guimarães Gonçalves**

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Jairton Dupont, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Porto Alegre, agosto de 2014

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Agosto/2012 e Agosto/2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Jairton Dupont. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

---

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos

---

Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira

---

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

---

Prof. Dr. Jairton Dupont

---

Wellington Douglas Guimarães Gonçalves

## AGRADECIMENTOS

Expressar os sentimentos que tenho por todos os amigos que me acolheram e me apoiaram durante o desenvolvimento deste trabalho é muito difícil, principalmente pela amizade e companheirismo por mim recebido, a partir da minha chegada a Porto Alegre.

Inicialmente agradeço a Deus por me proporcionar mais uma vitória dentre as tantas que me concedeu em sua graça.

Gostaria de agradecer a minha família, que mesmo estando em outro estado, sempre expressaram orgulho e me incentivaram na conquista de meus objetivos. Minha mãe Ramona Gonçalves Santiago, meu pai Luiz Guimarães Santiago e minhas irmãs Patrícia Gonçalves Santiago e Nathalia Gonçalves Santiago.

A minha namorada Flávia Costa Sonaglio que com sua paciência foi minha companheira tanto em momentos de descontração como em momentos ruins, sempre me incentivando e me ajudando em tudo.

Agradeço ao meu orientador Prof. Jairton Dupont, que me concedeu a oportunidade de integrar seu grupo de pesquisa e depositou confiança em meu trabalho.

Agradeço ao Prof. Jackson Damiani Scholten, pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho, discutindo e interpretando dados e pela descontração e amizade concedida desde minha chegada em Porto Alegre.

Agradeço especialmente aos meus amigos dos laboratórios L<sub>3</sub>FNano e LAMOCA que sempre me auxiliaram e me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho, tornando-se amigos ao invés de colegas de trabalho. Ao Prof. Sérgio R. Teixeira, Jesum, Guilherme (Memi), Guilherme (zézinho), Silvio, Mauricio, Renato, Hemerson, Thiago, Zé (Maximiliano), Luana, Virginia, Sherdil, Ataidés, Pedro Migowski, Gustavo, Manjunath e César, que sempre foram companheiros e demonstraram confiança na realização deste trabalho, espero continuarmos convivendo e trabalhando juntos sempre mantendo contato onde estivermos pois vocês se tornaram minha segunda família aqui.

Agradeço aos meus amigos Fidel Carvalho, Deogenes, Adson e Laís que proporcionaram diversos momentos de descontração e alegria.

Agradeço a CAPES a UFRGS e ao PPGQ, pela oportunidade de cursar o mestrado com bolsa, e principalmente pelo oferecimento das condições necessárias e financiamento para a realização deste trabalho.

De maneira geral agradeço a todos que diretamente ou indiretamente ajudaram de alguma forma na realização deste trabalho.

## Sumário

<b>RESUMO</b> .....	1
<b>ABSTRACT</b> .....	2
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	3
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	4
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
<b>3.1. Contextualização do tema</b> .....	4
<b>3.2. Fotossíntese natural e a tentativa da fotossíntese artificial</b> .....	7
<b>3.3. Fotocatalisadores e a proposta energética.</b> .....	9
<b>3.4. Oxidação catalítica da água</b> .....	13
<b>3.5. Catalisadores para a oxidação da água (WOC) baseados em irídio</b> .....	15
<b>3.6. Propostas de mecanismos para a oxidação da água utilizando WOC baseados em irídio.</b> .....	16
<b>4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	21
<b>4.1. Catalisadores utilizados</b> .....	21
<b>4.2. Agente oxidante</b> .....	22
<b>4.3. Equipamentos e técnicas utilizadas</b> .....	22
<b>4.3.1. Transmissor de pressão.</b> .....	22
<b>4.3.2. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)</b> .....	23
<b>4.3.3. Cromatografia gasosa (CG)</b> .....	23
<b>4.3.4. Condutimetria temporal</b> .....	23
<b>4.3.5. Difractometria de raios X (DRX)</b> .....	23
<b>4.3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</b> .....	23
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	24
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	42
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	43

## Índice de Esquemas

<b>Esquema 1</b> - Reação geral de "splitting" da água. ....	3
<b>Esquema 2</b> - Semi-reações de oxidação e redução da água e seus respectivos potenciais. <sup>[6]</sup> ...	6
<b>Esquema 3</b> – Fotólise da água nas plantas e fosforilação acíclica. Adaptado de A. F. Allen et all. <sup>[13]</sup> .....	7
<b>Esquema 4</b> - Reação do oxigênio e do hidrogênio para a produção de água.....	10
<b>Esquema 5</b> – Modelo dos estados de oxidação do irídio e suas janelas de potenciais, considerando condições de oxidação da água. Modelo obtido através de dados de espectros XANES. <sup>[44]</sup> .....	20
<b>Esquema 6</b> - Obtenção de NPs de IrO <sub>2</sub> a partir do cloreto de irídio(III) .....	21
<b>Esquema 7</b> - Polinucleações nos sistemas inorgânicos de WOC baseados em irídio.....	34
<b>Esquema 8</b> - Proposta de mecanismo para o sistema IrCl <sub>3</sub> /NaIO <sub>4</sub> . ....	40
<b>Esquema 9</b> - Proposta de mecanismo para o sistema IrO <sub>2</sub> /NaIO <sub>4</sub> . ....	41
<b>Esquema 10</b> - Proposta de mecanismo para o sistema Iridaciclo/NaIO <sub>4</sub> .....	42

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> - Gráfico percentual das fontes de produção e consumo mundial de hidrogênio no mundo. <sup>[3]</sup> .....	5
<b>Figura 2</b> - Monômero do complexo protéico da FSII, onde a proteína Cp43 é constituída por pontes de centros de manganês. <sup>[14]</sup> .....	8
<b>Figura 3</b> - Estrutura proposta para o centro de manganês, responsável pela catálise da oxidação da água <sup>[15]</sup> .....	9
<b>Figura 4</b> - Esquema funcionamento de um célula combustível de H <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> . <sup>[21]</sup> .....	10
<b>Figura 5</b> - Estrutura do Nafion <sup>®</sup> <sup>[23]</sup> .....	10
<b>Figura 6</b> - Energia solar incidente e a taxa máxima de produção de hidrogênio em função dos comprimentos de onda dos fótons. As duas linhas tracejadas representam a energia solar acumulada em cada comprimento de onda considerando eficiências fotônicas de 5 e 25%. Os diferentes símbolos marcam algumas conquistas atuais ou futuras de fotocatalise para a produção de H <sub>2</sub> utilizando TiO <sub>2</sub> , ZnS, CdS, e (Ga <sub>0.88</sub> Zn <sub>0.12</sub> )(N <sub>0.88</sub> O <sub>0.12</sub> ) como fotocatalizador. Deve-se notar que estes valores são os máximos de produção e conseqüentemente tais taxas seriam menores na pratica. <sup>[24]</sup> .....	11
<b>Figura 7</b> - Esquema do diagrama de energia de fotocatalisadores para a reação de water splitting utilizando o esquema Z, com dois sistemas separados de fotocatalisadores. <sup>[20]</sup> .....	12
<b>Figura 8</b> - Ilustração de uma usina produtora de hidrogênio em larga escala via reação de water splitting. <sup>[24]</sup> .....	13
<b>Figura 9</b> - Estrutura da “Blue dimer”. Os valores de TON e TOF estão respectivamente entre parênteses. <sup>[9]</sup> .....	14
<b>Figura 10</b> - Estrutura do primeiro complexo mononuclear sintetizado para a reação de oxidação da água. Os valores de TON <sup>a</sup> e TOF <sup>b</sup> , respectivamente, estão entre parênteses. <sup>[27]</sup> .....	15
<b>Figura 11</b> - Estruturas moleculares dos complexos de irídio. Os valores de TON e TOF estão entre parênteses (TON, TOF) <sup>[33]</sup> .....	16
<b>Figura 12</b> - Alguns pré-catalisadores utilizados no estudo da produção in-situ de NPs de óxidos de irídio. <sup>[40]</sup> .....	17
<b>Figura 13</b> - TOF dos diferentes complexos apresentados na Figura 12. <sup>[40]</sup> .....	17
<b>Figura 14</b> - Dados da formação de NPs de IrO <sub>2</sub> frente a diferentes concentrações de CAN. (a) RMN H <sup>1</sup> das soluções finais; (b) integração dos sinais de RMN H <sup>1</sup> em relação a concentração de CAN; (c) DLS das soluções finais de reação. <sup>[40]</sup> .....	18
<b>Figura 15</b> - Complexo utilizado por Codolà em seu trabalho. <sup>[43]</sup> .....	19



<b>Figura 16</b> – Espectro de UV-Vis a 25 °C de a) $t=0 \rightarrow 2$ s, espectro I: complexo 1 OTf (0.25 mmol) em água, espectro II: 2 segundos após a adição de 20 equivalentes de $\text{NaIO}_4$ em I. b) $t=2 \rightarrow 25$ s, evolução do espectro de II para III. c) $t=25 \rightarrow 180$ s, evolução do espectro de III para IV. d) Produção de oxigênio ( $\mu\text{mol}$ ) quando $\text{NaIO}_4$ (20 equivalentes) são adicionados em uma solução de 1 OTf (0.25 mmol) em $\text{H}_2\text{O}$ (2 mL) a 25 °C (•) e para a pré formação da “blue layer” por $\text{NaIO}_4$ (20 equivalentes; ▪) .....	19
<b>Figura 17</b> - Mecanismo proposto para a formação de NPs de $\text{IrO}_2$ durante a reação de oxidação da água. <sup>[42]</sup> .....	21
<b>Figura 18</b> - Estrutura química do iridaciclo utilizado neste trabalho. <sup>[45]</sup> .....	22
<b>Figura 19</b> - Produção de $\text{O}_2$ por diferença de pressão utilizando 0.156mmol de $\text{IrCl}_3$ e 0.780mmol de $\text{NaIO}_4$ em 5mL de água deionizada. ....	24
<b>Figura 20</b> - Produção de $\text{O}_2$ por diferença de pressão utilizando 0.156mmol de $\text{IrO}_2$ e 0.780mmol de $\text{NaIO}_4$ em 5mL de água deionizada. ....	25
<b>Figura 21</b> - Produção de $\text{O}_2$ por diferença de pressão utilizando 0.0125mmol de iridaciclo e 0.0625mmol de $\text{NaIO}_4$ em 5mL de água deionizada. ....	26
<b>Figura 22</b> - Espectros de absorção UV-Vis das soluções de $\text{NaIO}_4$ , $\text{IrO}_2$ e $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	27
<b>Figura 23</b> - Variação da absorção temporal através de UV-Vis do sistema $\text{IrCl}_3/\text{NaIO}_4$ . ....	28
<b>Figura 24</b> - Variação da absorção temporal através de UV-Vis do sistema $\text{IrO}_2/\text{NaIO}_4$ . ....	29
<b>Figura 25</b> - Variação da absorção temporal através de UV-Vis do sistema iridaciclo/ $\text{NaIO}_4$ . ....	29
<b>Figura 26</b> - Acompanhamento do pico em 580nm do sistema $\text{IrCl}_3/\text{NaIO}_4$ .....	30
<b>Figura 27</b> - Acompanhamento do pico em 587nm do sistema $\text{IrO}_2/\text{NaIO}_4$ .....	31
<b>Figura 28</b> - Acompanhamento do pico em 577nm do sistema Iridaciclo/ $\text{NaIO}_4$ . a) Antes do fim da produção de $\text{O}_2$ ; b) Depois do fim da produção de $\text{O}_2$ . ....	31
<b>Figura 29</b> - Estrutura de prováveis oligômeros formados no meio reacional. ....	32
<b>Figura 30</b> - Codutometria temporal do sistema $\text{IrCl}_3/\text{NaIO}_4$ .....	33
<b>Figura 31</b> - Troca de ligantes em solução aquosa de $\text{IrCl}_3$ .....	33
<b>Figura 32</b> - Condutometria temporal do sistema $\text{IrO}_2/\text{NaIO}_4$ .....	35
<b>Figura 33</b> - Codutometria temporal do sistema Iridaciclo/ $\text{NaIO}_4$ .....	35
<b>Figura 34</b> - Modelos de isômeros das espécies formadas em solução durante o processo reacional. Tais dados foram obtidos por cálculos de DFT. <sup>[51]</sup> .....	36
<b>Figura 35</b> - Condutância temporal do sistema $\text{IrCl}_3/\text{NaIO}_4$ com posterior adição de mais uma alíquota de mesma quantidade de $\text{NaIO}_4$ . O primeiro ponto identificado no gráfico (5min)	

indica o tempo do primeiro aumento da condutância; o segundo ponto (10min) indica o início da estabilização do sistema e o último ponto (16min) a estabilização do sistema. ....	36
<b>Figura 36</b> - Condutância temporal do sistema $\text{IrO}_2/\text{NaIO}_4$ com posterior adição de mais uma alíquota de mesma quantidade de $\text{NaIO}_4$ . O primeiro ponto identificado no gráfico (6min) indica o tempo do primeiro aumento da condutância; o segundo ponto (13min) indica o segundo aumento da condutância e o terceiro ponto (16min) indica o tempo de estabilização do sistema.....	37
<b>Figura 37</b> - Condutância temporal do sistema Iridaciclo/ $\text{NaIO}_4$ com posterior adição de mais uma alíquota de mesma quantidade de $\text{NaIO}_4$ . ....	38
<b>Figura 38</b> - Imagens de MET das soluções finais de reação dos sistemas utilizando os catalisadores: $\text{IrCl}_3$ (a), $\text{IrO}_2$ (b) e iridaciclo(c). ....	39
<b>Figura 39</b> - Difração de raio-X de NPs do sistema $\text{IrCl}_3/\text{NaIO}_4$ . ....	40

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Poder calorífico de diferentes combustíveis. ....	5
<b>Tabela 2</b> - Tempos dos respectivos pontos em azul apresentados na <b>Figura 21</b> .....	26
<b>Tabela 3</b> - Faixas de absorção relativas a aquacomplexos de irídio em diferentes estados de oxidação. ....	27

## RESUMO

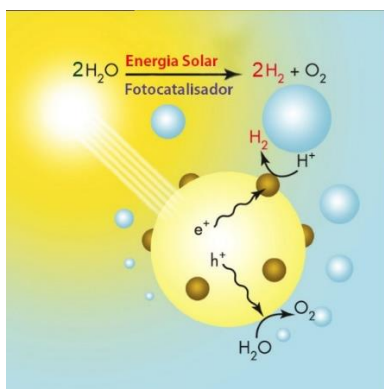
Visando o entendimento das estruturas intermediárias formadas durante o processo catalítico de oxidação da água por catalisadores baseados em irídio, foram realizadas diversas análises *in-situ*, como a obtenção da curva cinética obtida por variação de pressão, UV-Vis, e condutimetria. A produção de O<sub>2</sub> quantificada por diferença de pressão apresentaram suas eficiências frente a oxidação da água na presença dos catalisadores IrCl<sub>3</sub>, IrO<sub>2</sub> e o complexo iridaciclo, que contém um ligante Cp\*, um ligante iodo e um ligante fenilpiridínio. Tais dados demonstraram que o sistema contendo o complexo de iridaciclo apresenta a maior produção de O<sub>2</sub> e as NPs de IrO<sub>2</sub> a maior velocidade. Análises de UV-Vis indicaram que espécies de aquairídio nos estados de oxidação III, IV e V são formados, além de nanopartículas amorfas de IrO<sub>2</sub> e oligômeros resultantes dos processos redox ocorridos nos complexos de aquairídio. Entretanto, estas espécies não puderam ser diferenciadas, pois suas absorções diferenciavam-se apenas em virtude de seu estado de oxidação. Análises de condutimetria explicaram melhor a formação de aquaoligômeros durante o processo, pois sua formação acarreta em uma diminuição na condutância da solução. Tais análises demonstraram que, nos catalisadores de IrCl<sub>3</sub> e IrO<sub>2</sub>, esses oligômeros são formados mais facilmente, interferindo na produção de O<sub>2</sub>. A principal conclusão deste trabalho foi que a maior eficiência do complexo de iridaciclo ocorre em virtude de uma provável proteção do complexo pelo ligante fenilpiridínio contra uma oligomerização excessiva, formando-se apenas os correspondentes dímeros. Análises de MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) e de DRX (Difração de Raio-X) confirmaram a presença de NPs de morfologia esférica e diâmetros semelhantes de IrO<sub>2</sub> no estado amorfo, indicando que processos análogos são responsáveis pela formação das NPs de óxidos irídio a partir dos diferentes WOCs utilizados.

## ABSTRACT

For understanding of intermediate structures formed during the catalytic oxidation of water-based iridium catalysts, various in-situ analysis were performed, such as obtaining the kinetic curve obtained by pressure variation, UV-Vis and conductometry. The O<sub>2</sub> production measured by pressure difference across its efficiencies presented water oxidation in the presence of catalysts IrCl<sub>3</sub>, IrO<sub>2</sub> and iridacyclo complex (comprising a Cp\*, an iodine and a phenylpyridinium ligands) for the water oxidation. These analyzes showed that the system containing the iridacyclo complex has the highest production of O<sub>2</sub> and the IrO<sub>2</sub> NPs has the highest speed. UV-Vis analyzes indicated that aquairidium species in oxidation states III, IV and V are formed. Amorphous nanoparticles of IrO<sub>2</sub> and oligomers, that is the resulting from redox processes occurring in aquairidium complexes, are also formed. However, these species could not be differentiated, because their absorptions were distinguished only by its oxidation state. Conductimetric analyzes could better explain the aquaoligomers formation during the process, since its formation leads to a decrease in the solution conductance. These analyzes demonstrated that oligomers are more easily formed in catalysts IrCl<sub>3</sub> and IrO<sub>2</sub>, interfering in the O<sub>2</sub> production. The main conclusion of this study was that the higher efficiency of the iridacyclo complex occurs due to a probable protection of the complex by phenylpyridinium against excessive oligomerization, forming only the corresponding dimers. Analysis of TEM (transmission electron microscopy) and XRD (X-ray diffraction) confirmed the presence of spherical NPs morphology and similar diameters of IrO<sub>2</sub> in the amorphous state, indicating that similar processes are responsible for the formation of the iridium oxide NPs from different WOCs used.

## 1. INTRODUÇÃO

No decorrer das últimas décadas, a demanda energética mundial vem aumentando exponencialmente em conjunto com a população, incentivando a procura por novas fontes de energia. Combustíveis fósseis considerados fontes tradicionais de energia, como por exemplo o petróleo e o carvão, continuam sendo extraídos, porém suas reservas encontram-se limitadas. Em um futuro próximo tais fontes não estarão mais disponíveis, nos incentivando a uma busca por novas fontes de energia, como a solar com sua taxa de  $1.2 \times 10^5$  TW de radiação incidente na superfície terrestre, sendo esta uma das únicas fontes capaz de suprir tais necessidades. Partindo-se desta visão vem se desenvolvendo diversas tecnologias visando o aproveitamento desta fonte inesgotável através de vários métodos como: a utilização de painéis solares fotossensíveis, e células combustíveis capazes de converter a radiação solar tanto diretamente em energia como em combustíveis capazes de gerar energia posteriormente, possibilitando sua utilização em momentos em que não há a disponibilidade da luz solar, como a noite. Seguindo este raciocínio, uma das grandes incógnitas é a forma de armazenamento desta energia, visto que tal energia só estaria disponível durante o dia. Uma solução encontrada seria promover uma reação que produzisse hidrogênio molecular, através da quebra da molécula de água em  $H_2$  e  $O_2$ . Tal reação é chamada de “splitting” da água como é apresentado no Esquema 1.<sup>[1]</sup>



**Esquema 1** - Reação geral de "splitting" da água.

O grande interesse da comunidade científica neste tema impulsiona o desenvolvimento das mais variadas tecnologias, como na década de 70 quando *Fujishima e Honda*<sup>[2]</sup> desenvolveram um método fotoeletroquímico que diminuía o potencial externo necessário para a quebra da molécula de água. Tal interesse incentivou vários grupos a estudar tais fotocatalisadores, visando uma melhora nas suas eficiências produtoras, como é o caso de dois grupos situados na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, um comandado pelo professor Dr. Jairton Dupont e outro pelo professor Dr. Sergio Ribeiro Teixeira, responsáveis

pelos laboratórios: (LAMOCA) – Laboratório de Catálise Molecular e (L3FNano) Laboratório de Fabricação de Filmes Finos e Nanoestruturas, respectivamente.

Nesta dissertação serão apresentados os resultados do estudo referente a investigação do mecanismo heterogêneo ou homogêneo da oxidação da água utilizando diferentes WOCs baseados em irídio e sua implicação na produção de O<sub>2</sub>. Tal trabalho foi separado em três partes: a primeira referente a uma breve introdução sobre o assunto, a segunda compreendida sobre os objetivos e uma revisão bibliográfica detalhada, e a terceira sobre os resultados obtidos.

## **2. OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo o estudo de precursores catalíticos baseados em irídio frente à oxidação da água, a investigação da natureza homogênea ou heterogênea de tais sistemas, o avanço da formação de espécies oligomerizadas e a influência destes fatores na produção de O<sub>2</sub>.

## **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo serão discutidos temas importantes para a compreensão geral do trabalho, bem como serão apresentados alguns trabalhos de interesse para esta dissertação já publicados na área. Esta discussão começará com uma revisão dos trabalhos já produzidos e de estudos realizados tanto para a evolução da técnica, como para o descobrimento de um mecanismo catalítico da reação utilizando WOCs (water oxidation catalysts) baseados em irídio. Também serão abordados os seguintes tópicos: i) fotossíntese natural como modelo para a quebra da molécula de água; ii) processos utilizados para a reação de quebra da molécula de água; iii) WOC utilizados para a quebra da molécula de água; iv) mecanismos propostos para a oxidação da água utilizando WOC de irídio.

### **3.1. Contextualização do tema**

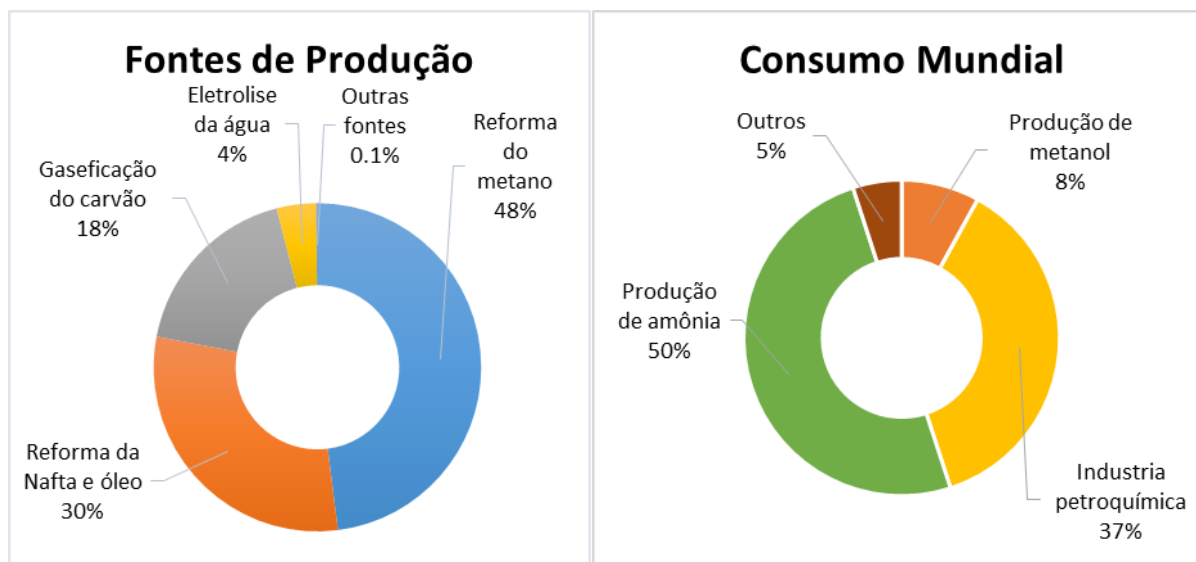
Há tempos o hidrogênio vem sendo cotado como o combustível do futuro, substituto do petróleo, sendo utilizado em diversos meios para produção de energia pois é utilizado em uma célula combustível sem liberar nenhum poluente. O hidrogênio é um dos elementos mais abundantes no universo e no planeta terra, no entanto sua disponibilidade na natureza está em sua maioria combinado com outros elementos. Sua indicação como combustível substituto para

as gerações futuras provém de seu elevado poder calorífico por unidade de massa, como é apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1** - Poder calorífico de diferentes combustíveis.

<b>Combustível</b>	<b>Poder Calorífico (25°C, 1atm)</b>
<b>Hidrogênio</b>	141 KJ/g
<b>Gasolina</b>	47 KJ/g
<b>Diesel</b>	45 KJ/g
<b>Metano</b>	56 KJ/g
<b>Propano</b>	51 KJ/g
<b>Metanol</b>	20 KJ/g
<b>Etanol</b>	20 KJ/g

Os maiores consumidores mundiais de hidrogênio são as indústrias químicas e petroquímicas, sendo este um componente indispensável na síntese de fertilizantes feita através através da síntese da amônia. Além do cenário energético, o papel do hidrogênio na indústria petroquímica é essencial no hidrocraqueamento a partir do petróleo bruto para formar produtos finais como a gasolina e diesel. Na Figura 1 são apresentadas as principais fontes de produção de hidrogênio e os principais consumidores de hidrogênio.<sup>[3]</sup>



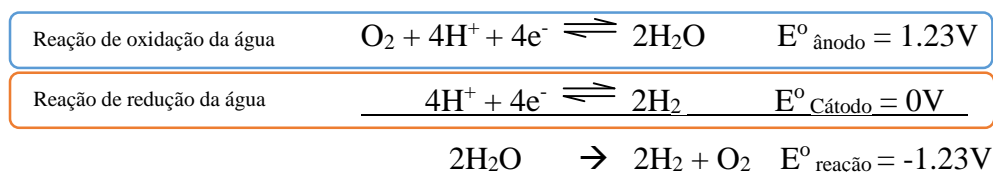
**Figura 1** - Gráfico percentual das fontes de produção e consumo mundial de hidrogênio no mundo.<sup>[3]</sup>

Conforme a Figura 1, a maior parte do hidrogênio produzido provém da reforma do gás natural, que é principalmente constituído por metano. Entretanto, o hidrogênio pode ser



obtido por diferentes técnicas como a eletrólise da água, catálise térmica e fotocatalise, utilizando uma fonte renovável como a energia solar.<sup>[4]</sup>

A utilização de fotocatalisadores para a produção de hidrogênio baseia-se principalmente na reação chamada de “water splitting”, que consiste na quebra da molécula da água, utilizando fotocatalisadores baseados principalmente por semicondutores que catalisam tanto a oxidação da água como a redução da água conforme as duas semi-reações do esquema 2.<sup>[5]</sup>



**Esquema 2** - Semi-reações de oxidação e redução da água e seus respectivos potenciais.<sup>[6]</sup>

Neste ponto de vista, para se atingir a supremacia do hidrogênio como combustível economicamente e ambientalmente correto através do processo de “water splitting”, são necessários superar três desafios: o desenvolvimento de um cromóforo que colete fótons provenientes da energia solar; um catalisador para oxidação da água e um catalisador para a reação de redução da água. Tais catalisadores são baseados na fotossíntese natural, responsável pelo sustento de toda a vida na terra. <sup>[5, 7]</sup>

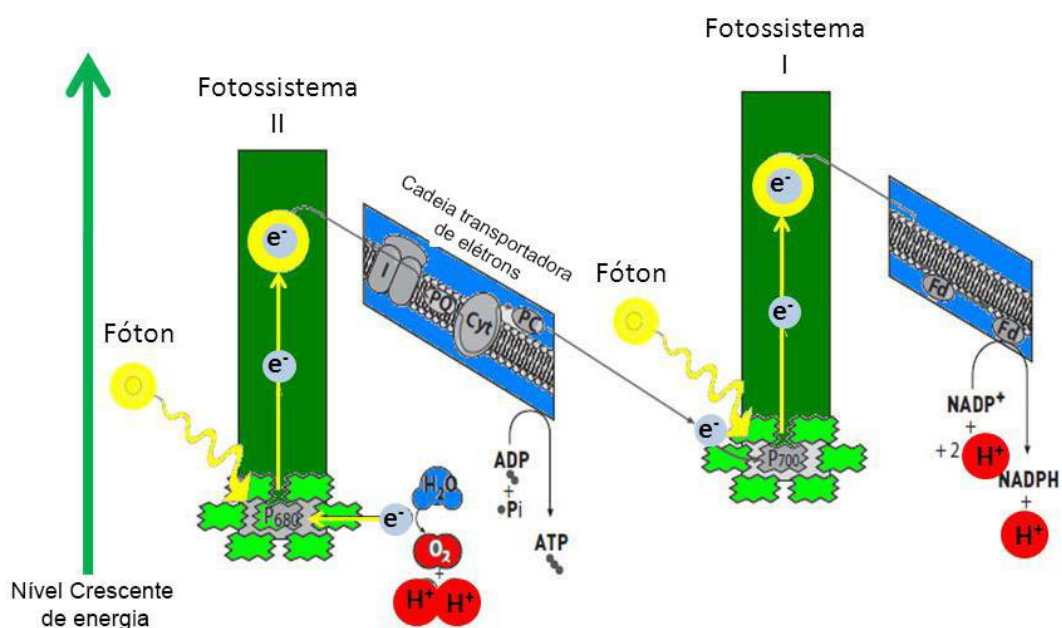
A segunda semi-reação apresentada no Esquema 2 (produção de H<sub>2</sub>) correspondendo a transferência de quatro elétrons e quatro prótons formando duas moléculas hidrogênio molecular sendo termodinamicamente favorável. Já a primeira semi-reação (produção de O<sub>2</sub>) correspondente a oxidação da água é tida como o ponto limitante deste processo pois requer um acréscimo, passo a passo, de potenciais de redução muito altos para a transferência de múltiplos elétrons, sendo termodinamicamente desfavorável ( $\Delta G^{\circ} = 4.92 \text{ eV}$ ). Esta reação do ponto de vista cinético é bastante complexa uma vez que envolve a formação da ligação oxigênio-oxigênio e requer a remoção de quatro elétrons e quatro prótons da água.<sup>[8]</sup>

O desenvolvimento de WOC é um tema novo, cujo primeiro artigo apresentado à comunidade científica data de 1982, com uma estrutura homometálica baseada em rutênio. Diversos catalisadores logo após foram sintetizados, porém nunca com menos de dois centros metálicos de rutênio ou manganês. Apenas em 2005 foram sintetizados sistemas catalíticos contendo um único centro metálico, sendo este considerado o avanço mais importante nesta área. <sup>[9-11]</sup> Desde então diversos estudos vêm sendo desenvolvidos visando o entendimento do

mecanismo catalítico destes complexos mononucleares, e o foco principal desta dissertação é o entendimento do mecanismo catalítico dos WOCs baseados em irídio.

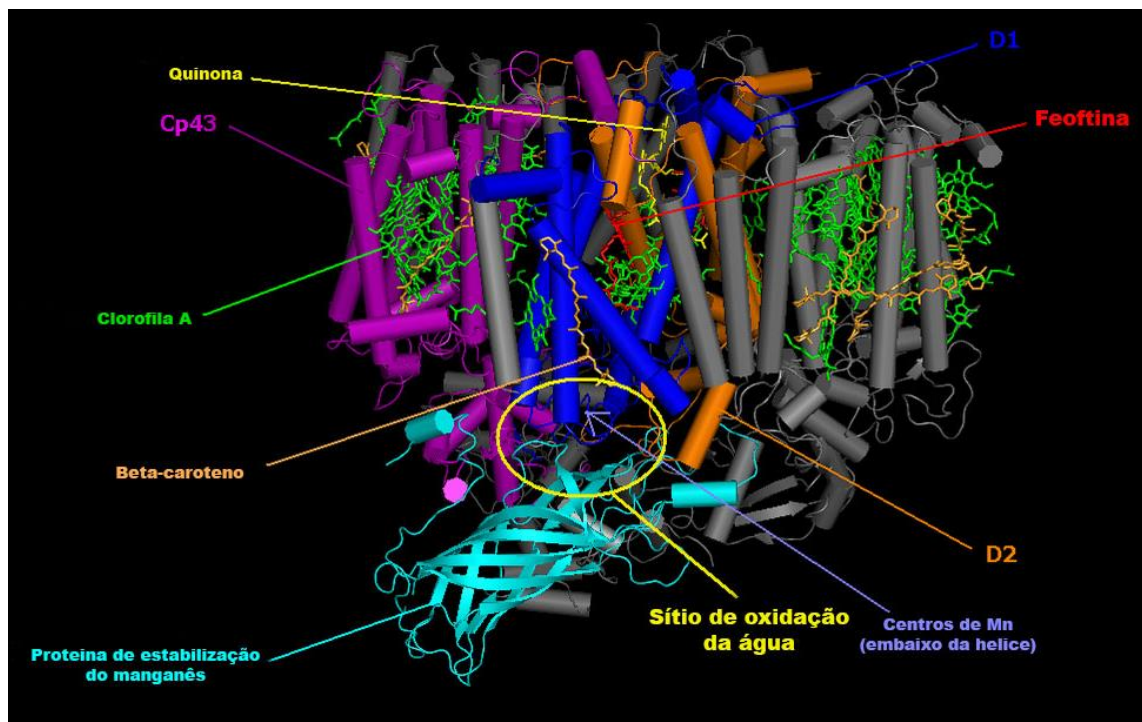
### 3.2. Fotossíntese natural e a tentativa da fotossíntese artificial

Organismos fotossintéticos são abundantes na natureza e responsáveis pelo desenvolvimento e sustento de toda vida terrestre. Tais organismos têm por base a utilização de uma estratégia básica: a absorção de luz em “proteínas antenas” contendo cromóforos, seguido por transferência de energia para uma reação específica localizada no centro da proteína. Essa energia é convertida em energia química através de reações de transferência de elétrons apresentada pelo Esquema 3.<sup>[12]</sup>



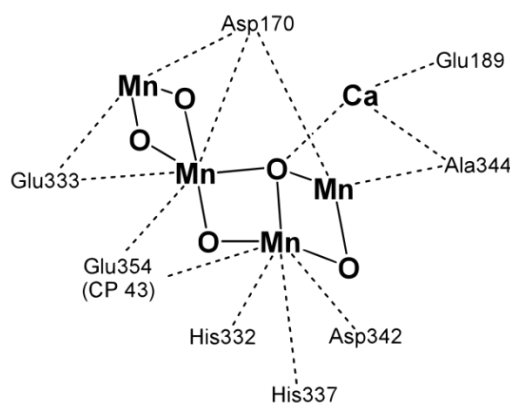
**Esquema 3** – Fotólise da água nas plantas e fosforilação acíclica. Adaptado de A. F. Allen *et al.*<sup>[13]</sup>

Um exemplo destas “proteínas antenas” é o complexo antena  $P_{680}$ , que consiste em clorofilas agrupadas que absorvem luz no comprimento de onda de 680nm, presente no fotossistema II (FSII). Este é o mais importante processo de conversão de energia solar presente nas plantas verdes, onde o centro de reação presente no FSII nada mais é do que um sítio elétron-aceptor. Este sistema utiliza a água como fonte de elétrons transformando-a em oxigênio molecular. O núcleo da FSII consiste em um pseudo-simétrico heterodímero e duas proteínas homólogas D1 e D2 que compreendem um sistema de centros protéicos. O primeiro (D1) caracterizado pela presença de Clorofila  $P_{680}$  feoftina, Beta-caroteno, quinona e centros de manganês. A proteína D2 compreende apenas um centro protéico. A Figura 2 ilustra a FSII e seus principais componentes.



**Figura 2** - Monômero do complexo protéico da FSII, onde a proteína Cp43 é constituída por pontes de centros de manganês.<sup>[14]</sup>

O centro reacional *fotosistena II*, responsável pela oxidação da água nas plantas, trata-se de um sistema de aglomerados de tetramanganês/cálcio ( $Mn_4Ca$ ), também conhecido como *oxigen-involving complex* (OEC) apresentado na Figura 3.<sup>[15]</sup> Este complexo compreende quatro íons de manganês nos estados de oxidação de +3 a +5 e um íon cálcio bivalente. Este por sua vez oxida a água produzindo oxigênio gasoso conforme o Esquema 2. A reação também produz quatro prótons e quatro elétrons, que são transferidos para a cadeia transportadora D1. As estruturas obtidas por cristalografia de raio-X são particularmente controversas pois há evidências de que átomos de manganês são reduzidos pela alta intensidade do feixe de raios-X utilizados, alterando a estrutura do material analisado. No entanto a combinação de dados obtidos por cristalografia com dados obtidos por outros métodos menos prejudiciais às amostras como EXAFS e ressonância paramagnética eletrônica proporcionaram uma ideia bastante clara sobre a estrutura deste cluster metálico.<sup>[16]</sup>



**Figura 3** - Estrutura proposta para o centro de manganês, responsável pela catálise da oxidação da água<sup>[15]</sup>

O sistema fotocatalítico da oxidação da água nas plantas é foco do estudo de diversos pesquisadores no mundo, pois a total caracterização deste processo facilitará muito a síntese de sistemas fotocatalíticos baseados na oxidação da água, e um destes sistemas pode ser amplamente aplicado em conjunto com a redução da água, quebrando a molécula da água em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> utilizando o sol e produzindo combustíveis que podem satisfazer a demanda energética do planeta.

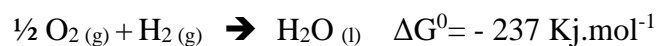
Deste modo, a melhor maneira de construir sistemas fotossintéticos artificiais para a prática de produção de combustíveis através do sol é reproduzir a organização molecular e supramolecular do processo fotossintético natural.

Desta forma, a absorção da luz leva à separação das cargas, seguida do transporte do oxidante e equivalentes redutores para os sítios catalíticos, onde a evolução do oxigênio e hidrogênio deve ocorrer separadamente.<sup>[17, 18]</sup>

Tal interesse pela quebra da molécula da água, apresentada no Esquema 1, advém do apelo ambiental decorrente do elevado consumo de derivados do petróleo e, conseqüentemente, elevados índices de poluição ambiental, acarretando em grandes impactos ao meio ambiente. Entretanto, o desenvolvimento de tais materiais exige algumas especificidades como: a absorção de energia em faixas de frequência do espectro visível ou ultravioleta, meio transportador de carga com potencial de redução favorável e para óxidos metálicos; energia de band gap favorável.<sup>[19, 20]</sup>

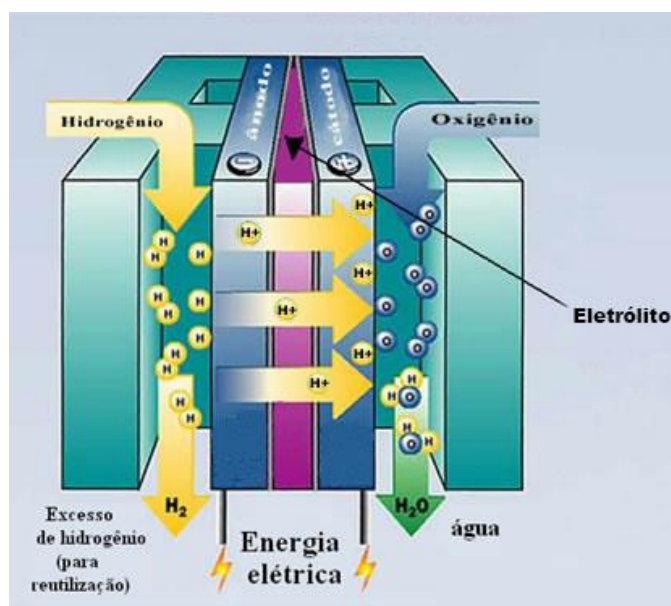
### 3.3. Fotocatalisadores e a proposta energética.

Nas últimas décadas a importância dada para o hidrogênio surgiu em virtude não só da sua importância na indústria química, mas sim por ser utilizado como uma espécie de “moeda de energia”, ou seja, um vetor energético adequado. A razão para isto decorre da observação apresentada no Esquema 4.



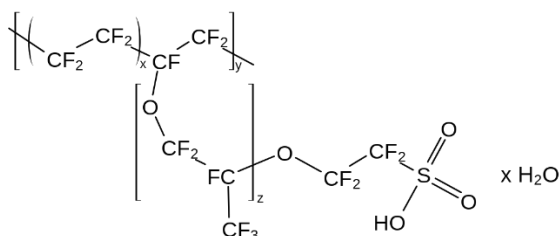
**Esquema 4** - Reação do oxigênio e do hidrogênio para a produção de água.

Este esquema descreve a liberação de uma quantidade importante de energia através da oxidação do hidrogênio não sendo produzido gases tóxicos, apenas água. Esta energia armazenada nas ligações H-H pode ser utilizada por motores a combustão especificamente projetados para este combustível, entretanto é mais utilizada em células a combustível. Estes por sua vez são dispositivos eletroquímicos feitos sobre um ânodo de platina em carbono condutível, como é ilustrado na Figura 4.<sup>[21]</sup>



**Figura 4** - Esquema funcionamento de um célula combustível de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.<sup>[21]</sup>

O H<sub>2</sub> se dissocia no ânodo para dar origem em H<sup>+</sup> e os elétrons são conduzidos pelo cátodo através do circuito externo. Os prótons são conduzidos através de uma fina membrana de troca iônica (geralmente feita de Nafion<sup>®</sup>, um polímero perfluorado contendo grupos sulfônicos apresentado na Figura 5). Estes prótons migram para o cátodo, reduzindo o oxigênio para formar água.<sup>[22]</sup>

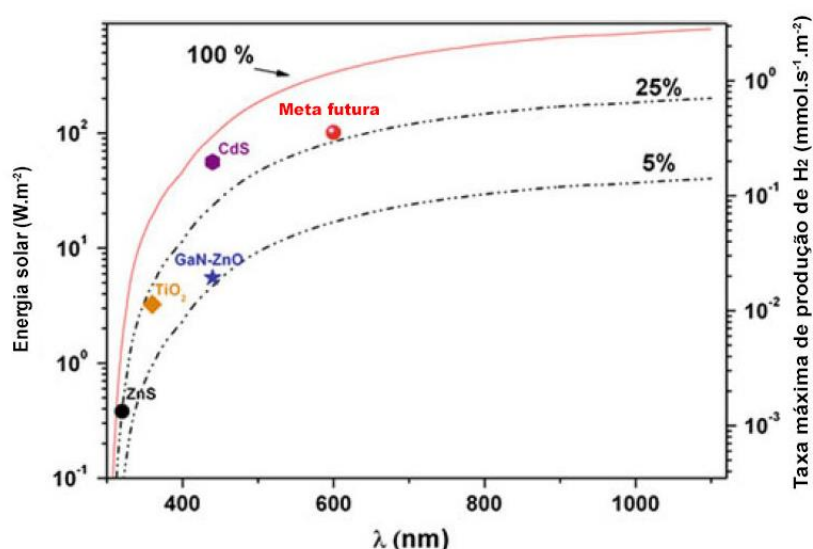


**Figura 5** - Estrutura do Nafion<sup>®</sup>.<sup>[23]</sup>

Estes dispositivos podem ter alta eficiência (>30%) na transformação de energia química em energia elétrica. Deste modo a utilização de hidrogênio em conjunto com células

combustíveis tem potencial para fornecer flexibilidade para a regulação do fluxo de energia através de sítios geradores e sítios consumidores. Este fato é particularmente relevante dentro de um esquema de energia global, incorporando novas fontes de energias renováveis como a eólica, fotovoltaica, termo solar, entre outras.<sup>[21]</sup>

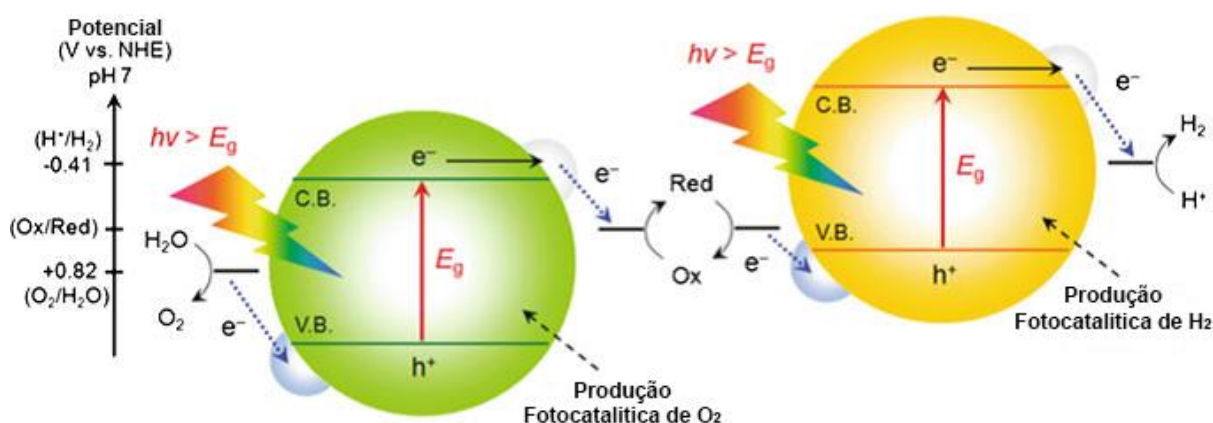
A utilização de fotocatalisadores visa reduzir a barreira energética necessária para a quebra da molécula da água tornando tal processo viável utilizando o espectro solar como fonte de energia. É importante lembrar que a quebra da molécula de água bem como a fotorredução do CO<sub>2</sub> não é um processo espontâneo, e sim uma “ladeira” de processos ( $\Delta G > 0$ ), acumulando energia nas ligações dos produtos químicos formados, no caso a água. A energia necessária para esta quebra provém da energia solar, abundante e pouco aproveitada para fins energéticos no planeta. Considerando apenas fótons do espectro solar como fonte de energia para a fotodissociação da água, o máximo de produção alcançado seria cerca de 2.8 mmol.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> de H<sub>2</sub> (equivalentes a 800W.m<sup>-2</sup>) que podem ser produzidos utilizando a radiação solar.<sup>[24]</sup> Obviamente este valor representa um limite inalcançável, pois perdas na ativação do processo reduzem sua eficiência. A Figura 6 ilustra a capacidade de armazenamento da energia solar na forma de hidrogênio em diferentes níveis de rendimento quântico. Além disso, este enredo enfatiza a influência crucial do comprimento de onda sobre a eficiência do sistema, pois o deslocamento da banda de absorção do componente fotoativo de 400 para 600nm melhora a colheita de energia solar em uma ordem de magnitude.<sup>[24]</sup>



**Figura 6** - Energia solar incidente e a taxa máxima de produção de hidrogênio em função dos comprimentos de onda dos fótons. As duas linhas tracejadas representam a energia solar acumulada em cada comprimento de onda considerando eficiências fotônicas de 5 e 25%. Os diferentes símbolos marcam algumas conquistas atuais ou futuras de fotocatalise para a produção de H<sub>2</sub> utilizando TiO<sub>2</sub>, ZnS, CdS, e (Ga<sub>0,88</sub>Zn<sub>0,12</sub>)(N<sub>0,88</sub>O<sub>0,12</sub>) como fotocatalizador. Deve-se notar que estes valores são os máximos de produção e consequentemente tais taxas seriam menores na pratica.<sup>[24]</sup>

Apesar destas conclusões, o interesse na quebra da molécula da água não diminuiu, pelo contrário, nos últimos anos tem se revitalizado devido à crescente preocupação com o aquecimento global e o desenvolvimento de fotocatalisadores cada vez mais eficientes, que mantêm a promessa do futuro da implantação de usinas de hidrogênio solares. O fato de mais de 150 semicondutores diferentes terem sido testados para a quebra da molécula da água reflete a magnitude desta pesquisa e o esforço compreendido pela comunidade científica.<sup>[24]</sup>

De acordo com os potenciais redox dos semicondutores, alguns materiais, tais como o  $\text{WO}_3$  ou  $\text{BiVO}_4$ , só são eficientes para a evolução de  $\text{O}_2$ , enquanto outros, como  $\text{TiO}_2$ , são mais ativos para a produção de  $\text{H}_2$ .<sup>[24]</sup> Com isso, abre-se uma nova oportunidade de dissociar água, combinando os materiais fotoativos, tal método é chamado de esquema Z, conforme a Figura 7.<sup>[20]</sup>



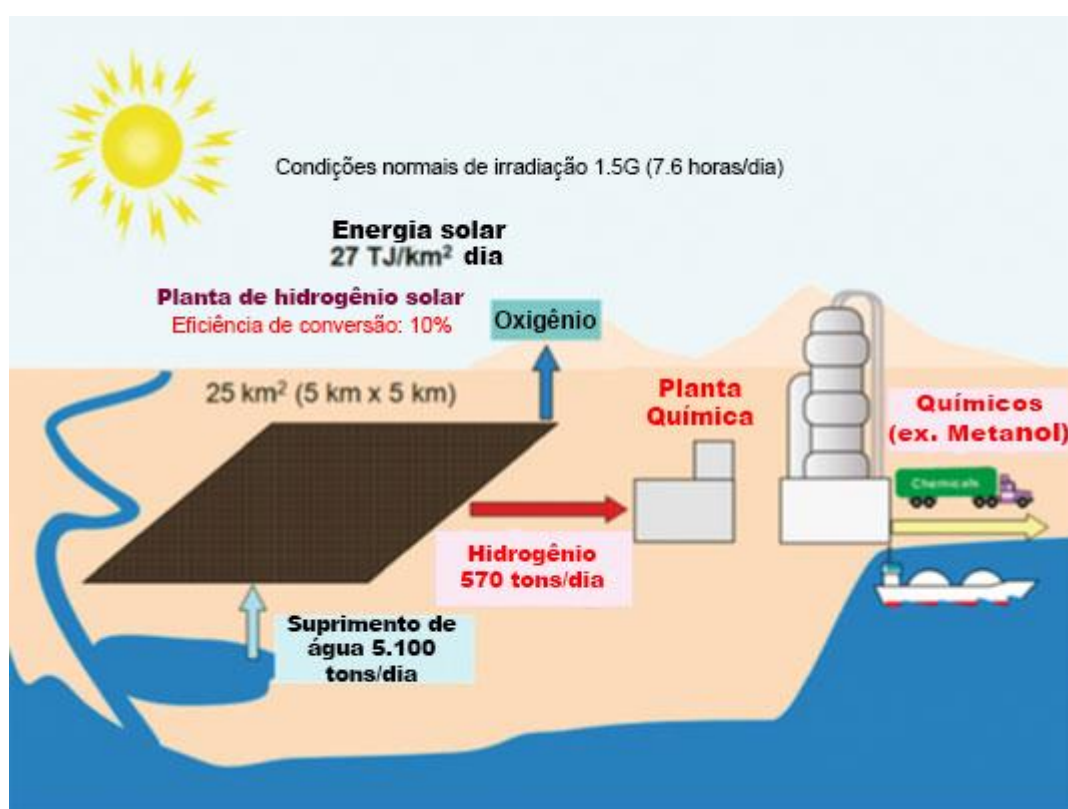
**Figura 7** - Esquema do diagrama de energia de fotocatalisadores para a reação de water splitting utilizando o esquema Z, com dois sistemas separados de fotocatalisadores.<sup>[20]</sup>

Basicamente este sistema é composto de dois fotocatalisadores, um mais eficiente para o hidrogênio e o outro para o oxigênio. A utilização de um mediador redox, a fim de ligar os dois componentes pelo “vai e vem” de elétrons foto gerados, é crucial para o funcionamento do esquema Z. Isto pode ser alcançado ao se utilizar um par redox como por exemplo  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  em solução aquosa. A vantagem da utilização de dois semicondutores para o sistema de quebra da molécula de água é que a energia dos fótons necessários para alimentar cada fotocatalisador pode ser reduzida quando comparado com o sistema de separação da água em uma etapa. Além disso, a evolução de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  ocorre separadamente e isso dificulta a reação inversa no sentido da formação de água.<sup>[20]</sup>

A incorporação de um segundo componente ao semicondutor fotoativo, normalmente referenciado como co-catalisador, é normalmente necessário para gerar  $\text{H}_2$  a um ritmo significativo. Acredita-se que os co-catalisadores a base de óxidos metálicos como  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{RuO}_2$

ou metais nobres como Pt, Rh ou Ir contribuem para estabilizar as cargas fotogeradas e proporcionar locais de reação adicionais que favoreçam a catálise de  $O_2$  e  $H_2$ . A incorporação destes componentes ativos deve ser cuidadosamente controlada para maximizar a dispersão e facilitar a troca eletrônica com o semicondutor.<sup>[25]</sup>

Embora a utilização desta tecnologia não esteja prevista em um curto prazo, é bastante interessante explorar teoricamente o seu potencial a fim de satisfazer as necessidades energéticas da sociedade. Deste modo, uma estimativa preliminar indica que seriam necessárias aproximadamente 10.000 usinas de energia solar de  $25\text{km}^2$  de extensão, ilustrada na Figura 8, trabalhando com uma eficiência de 10% para fornecer a demanda global de energia projetada para 2050.<sup>[24]</sup>



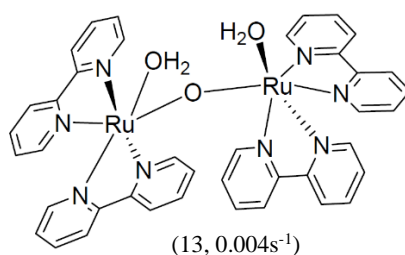
**Figura 8** - Ilustração de uma usina produtora de hidrogênio em larga escala via reação de water splitting.<sup>[24]</sup>

Sob estas condições, 570 toneladas de  $H_2$  seriam produzidas por dia, assumindo a energia solar incidente padrão (AM 1.5). Embora a extensão necessária para este empreendimento seja enorme, correspondente a 1% da área do deserto na terra, um esforço multinacional torna possível este projeto.<sup>[24]</sup>

### 3.4. Oxidação catalítica da água



O complexo  $\text{cis,cis}-(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}-(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]^{4+}$  (bpy=bipiridina) normalmente referenciado como “blue-dimer”, reportado primeiramente por *Gersten e colaboradores*<sup>[9]</sup> em 1982, foi o primeiro catalisador para a oxidação da água. A característica deste dímero apresentado na Figura 9 são duas unidades de Ru-OH<sub>2</sub> conectadas por um ligante óxido dianiônico que resulta em um acoplamento eletrônico entre os dois centros metálicos, apresentando propriedades eletroquímicas interessantes, tais como comportamentos redox e atividade catalítica. A instabilidade eletrônica deste sistema tornou difícil seu estudo mecanístico. Os catalisadores que procederam tratavam-se também de sistemas homometálicos contendo nunca menos que dois centros metálicos de rutênio ou manganês.

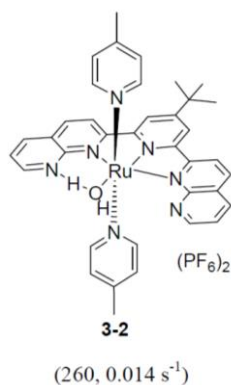


**Figura 9** - Estrutura da “Blue dimer”. Os valores de TON<sup>a</sup> e TOF<sup>b</sup> estão respectivamente entre parênteses.<sup>[9]</sup>

Um dos grandes avanços recentes nesta área aconteceu em 2005 quando *Thummel e seu grupo de pesquisa* descobriram sistemas mononucleares capazes de acomodar quatro elétrons e quatro prótons associados ao “*splitting*” da água. Eles sintetizaram vários complexos mononucleares baseados em rutênio que demonstraram ser bons catalisadores da oxidação da água. O grande avanço destas pesquisas foi que somente um núcleo metálico é suficiente para a realização da oxidação da água.<sup>[26-29]</sup> O complexo descoberto em 2005 por *Thummel e colaboradores* é apresentado na Figura 10.

<sup>a</sup> Em catálise, o termo TON (Turn Over Number) refere-se a razão da quantidade em mol de produto (no caso O<sub>2</sub>) por mol de catalisador, pelas unidade serem mol/mol, tal valor não possui unidade. Esta unidade é importante em catálise por apresentar a quantidade de substrato convertido por sítio catalítico.

<sup>b</sup> TOF (Turn Over Frequency) relaciona a razão TON/tempo, sua unidade é tempo<sup>-1</sup> (s, min ou h). Esta indica o tempo em que a conversão é máxima no sistema, muito útil na cinética de reações catalíticas.



**Figura 10** - Estrutura do primeiro complexo mononuclear sintetizado para a reação de oxidação da água. Os valores de TON<sup>a</sup> e TOF<sup>b</sup>, respectivamente, estão entre parênteses. [27]

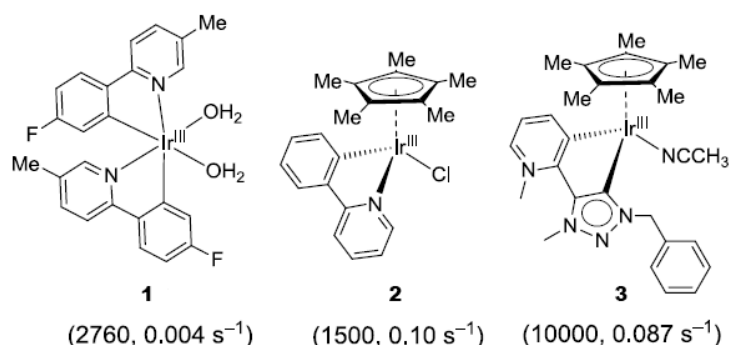
### 3.5. Catalisadores para a oxidação da água (WOC) baseados em irídio

Óxidos de irídio têm sido reconhecidos como os melhores WOC`s (Water Oxidation Catalyst), por possuir um baixo potencial de redução e estabilidade a longo prazo. Contudo, WOC`s moleculares baseados em irídio não eram conhecidos até 2007, quando *Bernhard e colaboradores* publicaram a primeira família de WOC`s de irídio análogos de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{OH}_2)_2]^+$  (ppy=2 fenilpiridina). Seus TON`s (Turnover Number) relatados foram incrivelmente altos, como por exemplo o complexo 1 (Figura 11). Este complexo apresenta um TON de 2760, no entanto sua atividade catalítica é baixa necessitando de um longo período de tempo para o término da reação, aproximadamente uma semana. [30]

*Crabtree e colaboradores* mudaram um dos ligantes ppy para Cp\* (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) e sintetizaram vários complexos baseados em  $[\text{IrCp}^*(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}]$ . O grande passo deste trabalho foi a descoberta de que, ao se introduzir ligantes Cp\*, ocorre um grande aumento na atividade catalítica de WOC`s baseados em irídio. Infelizmente, o  $[\text{IrCp}^*(\text{ppy})\text{Cl}]$  (Figura 11-“2”) apresentou TON de 1500, valor abaixo do  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{OH}_2)_2]^+$  e seus análogos. [31]  $[\text{IrCp}^*(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{OH}_2)]^+$  foi proposto como o real WOC e o ataque nucleofílico da água (WAN, termo referente a Water Attack Nucleophilic) ocorre nas espécies Ir=O responsáveis pela formação da ligação O-O. Uma das vantagens da catálise molecular é a possibilidade de adaptar e modificar a estrutura do catalisador, obtendo-se melhores taxas de produção de O<sub>2</sub>. [32]

Recentemente, *Bernhard e colaboradores* [33] modificaram o complexo  $[\text{IrCp}^*(\text{ppy})\text{Cl}]$  (Figura 11-“2”) introduzindo um ligante piridínio-carbeno anômalo, em vez do ligante ppy, obtendo-se o complexo 3 da Figura 11, o qual apresentou um grande aumento na atividade catalítica. Os autores sugeriram que a elevada atividade ocorre em virtude da alta flexibilidade eletrônica do ligante mesoiônico anômalo (piridínio-carbeno) que estabiliza o baixo estado de

oxidação do complexo de Irídio com a sua forma de ressonância do tipo carbeno neutro e o alto estado de oxidação do complexo de irídio pela sua forma de cargas separadas.



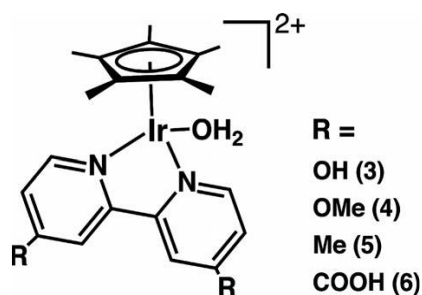
**Figura 11** - Estruturas moleculares dos complexos de irídio. Os valores de TON e TOF estão entre parênteses (TON, TOF)<sup>[33]</sup>

### 3.6. Propostas de mecanismos para a oxidação da água utilizando WOC baseados em irídio.

Como dito no item anterior, vários complexos de irídio foram reportados como sendo WOCs homogêneos para a oxidação da água. Complexos organometálicos de irídio, atuaram como bons WOCs através da oxidação eletroquímica, contudo, ao se realizar este experimento, os autores reportaram a presença de óxidos de irídio amorfos e carbono depositados sobre o ânodo. Este material de óxido de irídio amorfo formado a partir dos precursores moleculares atua com uma maior robustez e eficiência frente a reação de oxidação catalítica da água.<sup>[34]</sup> Tal conversão de homogeneidade molecular de complexos de irídio para nanopartículas também pode ser observada para a oxidação da água utilizando o agente oxidante CAN (nitrito de amônio e cério).<sup>[35]</sup>

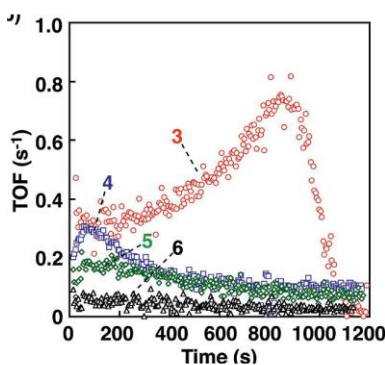
Todos os WOCs organometálicos de irídio, assim como os óxidos, podem oxidar a água na presença de agentes oxidantes.<sup>[36, 37]</sup> Tal informação nos leva a seguinte pergunta: é possível que espécies heterogêneas formem-se durante o mecanismo catalítico e tais espécies possam catalisar a oxidação da água? Esta pergunta vem sendo amplamente discutida e investigada entre os grupos científicos que trabalham com WOCs utilizando os mais diferentes métodos para respondê-la.<sup>[32, 38, 39]</sup>

Alguns estudos foram realizados visando observar a formação destas nanopartículas no meio reacional, como no trabalho de *Hong D. e colaboradores*<sup>[40]</sup>. Análises realizadas durante a catálise dos complexos da Figura 12 indicam as diferenças nas eficiências produtoras de  $\text{O}_2$  ao se utilizar diferentes contra-íons.



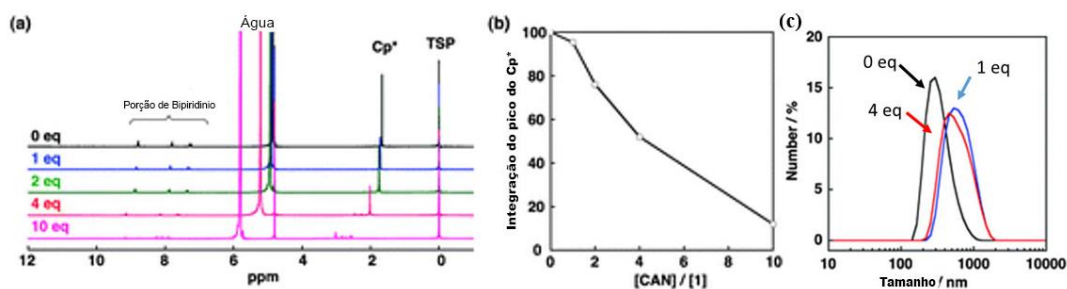
**Figura 12** - Alguns pré-catalisadores utilizados no estudo da produção *in-situ* de NPs de óxidos de irídio.<sup>[40]</sup>

Pode-se observar que diferentes contra-íons influenciavam muito na taxa de produção de  $\text{O}_2$  ao se utilizar o CAN, como apresenta a Figura 13.



**Figura 13** - TOF dos diferentes complexos apresentados na Figura 12.<sup>[40]</sup>

Este decréscimo dos valores de TOF nos sistemas 4-6, acontecem seguindo a ordem de  $6 < 5 < 4$  de acordo com a habilidade doadora dos substituintes. Neste estudo os pesquisadores utilizaram como base o complexo com o substituinte 3 para analisar a produção de nanopartículas de óxido de irídio no sistema. Tais dados foram analisados pelo desaparecimento dos sinais orgânicos do complexo no RMN  $^1\text{H}$  versus análises de DLS (dynamic light scattering), onde se é possível observar a formação de NPs de óxidos de irídio em conjunto com a degradação do complexo.<sup>[40]</sup>

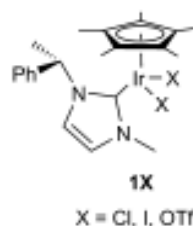


**Figura 14** - Dados da formação de NPs de IrO<sub>2</sub> frente a diferentes concentrações de CAN. (a) RMN H<sup>1</sup> das soluções finais; (b) integração dos sinais de RMN H<sup>1</sup> em relação a concentração de CAN; (c) DLS das soluções finais de reação.<sup>[40]</sup>

Os resultados apresentados na Figura 14 descrevem a formação de NPs de óxido de irídio durante o processo de oxidação da água ao se utilizar CAN como agente oxidante.

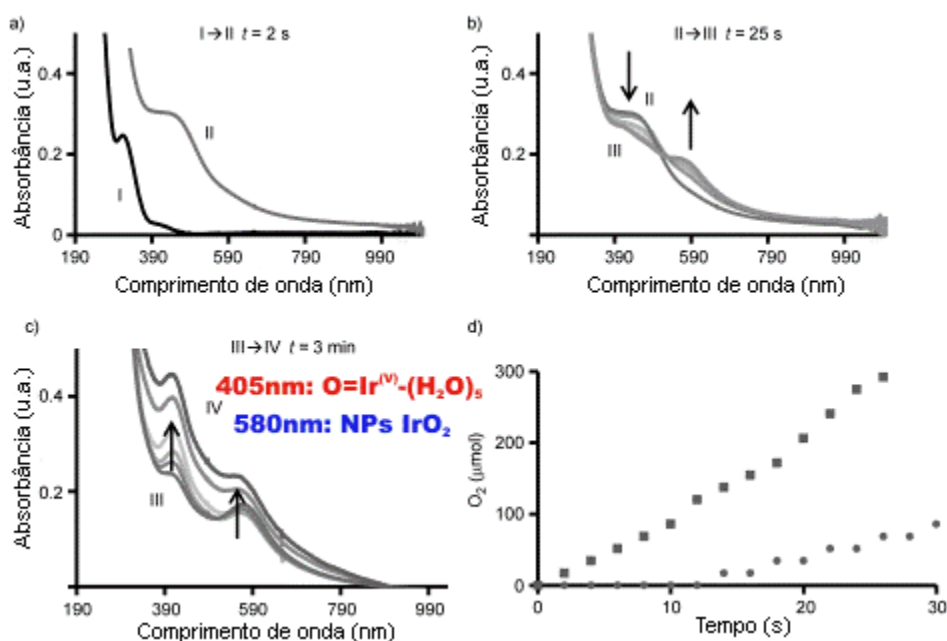
*Crabtree e colaboradores*<sup>[32]</sup> estudaram que o efeito isotópico cinético muda quando são utilizados catalisadores solúveis e nanopartículas de IrO<sub>x</sub>. Em um estudo inicial realizado pelo grupo do *professor Dr. Matthias Beller*<sup>[41]</sup>, foi relatado que simples catalisadores como IrCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O e Ir(acac) (irídioacetilacetonato) constituem catalisadores altamente eficientes para a oxidação da água. Utilizando IrCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O foram identificadas nanopartículas de irídio na mistura de reação com tamanhos menores que 2 nm. Resultados semelhantes foram obtidos por *Grotjahn e colaboradores*<sup>[39]</sup> ao investigar a degradação de complexos de irídio frente ao agente oxidante de nitrato de amônio e cério. Tais estudos são uns dos muitos trabalhos que apresentaram esta característica. Basicamente todos os trabalhos descritos contendo WOCs baseados em irídio indicam a formação de NPs de irídio ao final de suas reações.<sup>[32, 39, 42, 43]</sup>

Outros estudos se sucederam visando compreender como estas espécies são formadas no meio reacional, obtendo-se um entendimento mais aprimorado das reações que ocorrem neste processo, como é o caso do artigo publicado por *Codolà e colaboradores*<sup>[43]</sup>. Um dos experimentos mais importantes no estudo de *Codolà* foi a substituição do agressivo CAN pelo periodato de sódio (NaIO<sub>4</sub>), um agente oxidante mais brando que não possui absorção alguma no espectro de 300 a 1000 nm. Esta transparência do agente oxidante possibilitou um estudo através da obtenção de espectros de UV-Vis retirados durante a reação, onde os complexos formados puderam ser caracterizados. Neste estudo foram utilizados os complexos apresentados na Figura 15.<sup>[43]</sup>



**Figura 15** - Complexo utilizado por *Codolà* em seu trabalho.<sup>[43]</sup>

O complexo ilustrado na Figura 15 com o substituinte OTf (triflato) foi acompanhado por UV-Vis e algumas bandas foram formadas no decorrer da reação, como ilustra a Figura 16.

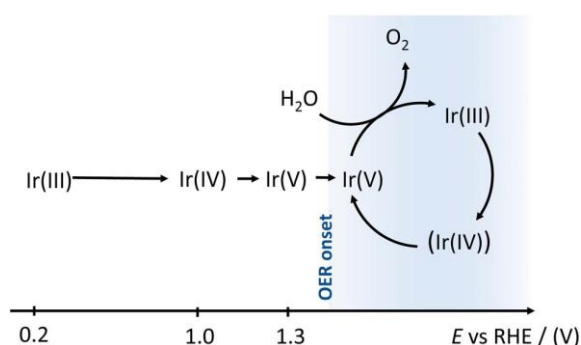


**Figura 16** – Espectro de UV-Vis a 25 °C de a)  $t=0 \rightarrow 2$  s, espectro I: complexo 1 OTf (0.25 mmol) em água, espectro II: 2 segundos após a adição de 20 equivalentes de  $\text{NaIO}_4$  em I. b)  $t=2 \rightarrow 25$  s, evolução do espectro de II para III. c)  $t=25 \rightarrow 180$  s, evolução do espectro de III para IV. d) Produção de oxigênio ( $\mu\text{mol}$ ) quando  $\text{NaIO}_4$  (20 equivalentes) são adicionados em uma solução de 1 OTf (0.25 mmol) em  $\text{H}_2\text{O}$  (2 mL) a 25 °C (•) e para a pré formação da “blue layer” por  $\text{NaIO}_4$  (20 equivalentes; ▪)

Os experimentos relataram que ao adicionar a solução de  $\text{NaIO}_4$ , (Figura 16 a), a absorção característica dos complexos situada em aproximadamente 305nm desaparece, formando um estado intermediário em 405nm. Tal banda começa a diminuir com o decorrer da reação e da formação de  $\text{O}_2$  em conjunto com o aumento da intensidade da banda situada em 590nm (Figura 16 b), cessando, com isso, a produção de  $\text{O}_2$  (Figura 16 c). Estes experimentos puderam demonstrar alguns fatos interessantes: i) durante o processo reacional, NPs de  $\text{IrOx}$  amorfo foram formadas, pois a absorção em 590nm está ligada a absorção sofrida por estas espécies, e confirmadas por análises de DLS; ii) a absorção situada em 405nm é formada imediatamente após a adição do agente oxidante, o que indica que esta banda está intimamente ligada a espécie intermediária, responsável pela catálise da oxidação da água. Outros experimentos também realizados por *Codolà e colaboradores* demonstraram que mesmo ao se

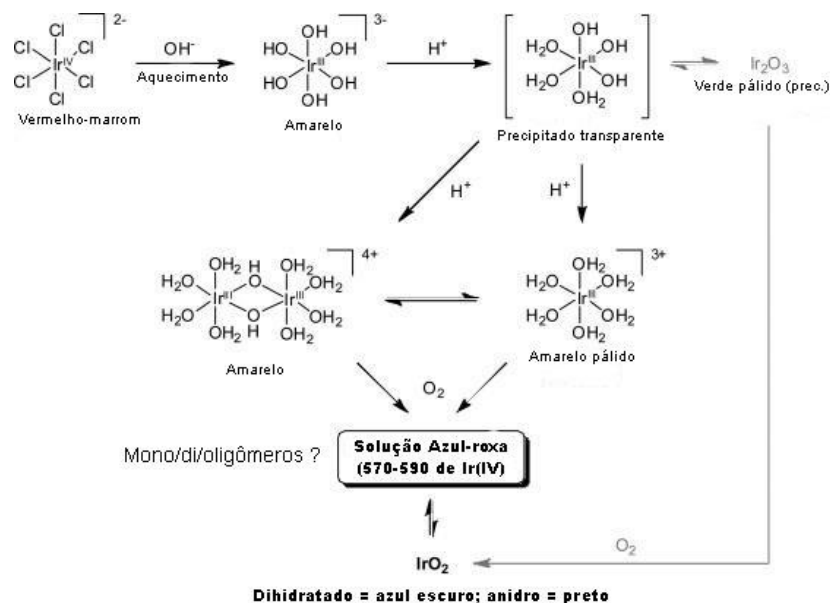
utilizar precursores como o  $\text{IrCl}_3$  a banda situada em 405nm também é formada, evidenciando que não são necessários a presença de ligantes orgânicos para a formação dos intermediários responsáveis pela oxidação da água. Os autores relataram que a banda situada em 405nm pode ser atribuída a espécies com estados de oxidação altos, possivelmente oxo espécies de  $\text{Ir}^{\text{V}}$  ou  $\text{Ir}^{\text{IV}}$ , e que a natureza destas espécies devem ser mais amplamente estudadas.<sup>[43]</sup>

Em outro estudo relatado por *Minguzzi e colaboradores*<sup>[44]</sup> foi possível identificar através de análises de XANES os estados de oxidação das espécies presentes durante a reação, utilizando eletrodos depositados com  $\text{IrO}_2$  como precursores catalíticos. Os resultados obtidos apresentaram os mesmos ciclos de oxidação previstos por *Codolá* durante o processo reacional.



**Esquema 5** – Modelo dos estados de oxidação do irídio e suas janelas de potenciais, considerando condições de oxidação da água. Modelo obtido através de dados de espectros XANES.<sup>[44]</sup>

O modelo apresentado no Esquema 5 descreve com clareza que as espécies de irídio (V) são responsáveis pela catálise da oxidação da água. Em virtude do recebimento dos elétrons providos da água, o  $\text{Ir(V)}$  reduz para o estado de oxidação (III) e posteriormente é convertido para  $\text{Ir(IV)}$ . Estas observações confirmam os resultados obtidos por *Codolá* em seus experimentos de UV-Vis (Figura 16) em que oxo-espécies de  $\text{Ir(V)}$  são formados absorvendo na região de 405nm.<sup>[43]</sup> Vale lembrar também que complexos octaédricos distorcidos de irídio (IV) apresentam a coloração azul, característica de absorções em aproximadamente 590nm. Deste modo, alguns trabalhos mais recentes tentaram buscar evidências para se descobrir a estrutura dos complexos que absorvem em 405nm e dos complexos que absorvem em 590nm. Tais estudos evidenciaram a formação de dímeros, trímeros e oligômeros durante a reação, conforme a Figura 17.<sup>[42]</sup>



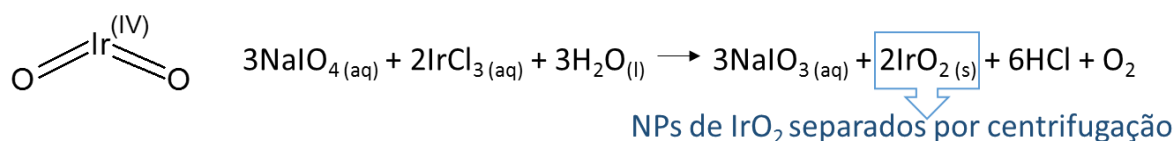
**Figura 17** - Mecanismo proposto para a formação de NPs de IrO<sub>2</sub> durante a reação de oxidação da água.<sup>[42]</sup>

Os estudos atualmente realizados por *Hintermain e colaboradores* indicam que este mecanismo é predominante durante a reação de oxidação da água. Contudo, alguns problemas ainda necessitam de respostas, como: qual a influência dos ligantes dos complexos de WOC na transformação em dímeros, trimeros e oligômeros? Já que as espécies que catalisam as reações são as mesmas, porque a produção é diferente entre elas? Como ocorre a gradual formação destes oligômeros no meio? Estas são algumas das perguntas que ainda precisam ser respondidas e investigadas mais a fundo, visando a completa compreensão deste complexo sistema.

## 4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.1. Catalisadores utilizados

Os catalisadores utilizados foram todos baseados no metal irídio: um óxido insolúvel em água, um sal e um sal complexo iônico, ambos solúveis em água, visando desta forma o entendimento da rota sintética realizada na oxidação da água. Foram utilizados como catalisadores o cloreto de irídio (III) (Vetec), óxido de irídio (IV) sintetizado através da reação descrita pelo Esquema 6.

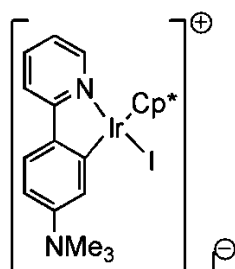


**Esquema 6** - Obtenção de NPs de IrO<sub>2</sub> a partir do cloreto de irídio(III)



O procedimento utilizado para tal síntese foi através da adição de periodato de sódio a uma solução contendo cloreto de irídio (III), havendo a formação de gás oxigênio e precipitando óxido de irídio (IV) vindo a ser separado posteriormente por centrifugação em uma centrífuga de Eppendorf® a uma velocidade de 10.000 rpm e seco em dessecador de sílica.

O complexo de irídio apresentado na Figura 18 foi sintetizado pelo grupo do professor Dr. Jean-Pierre Djukic da universidade de Strasburgo.<sup>[45]</sup>



**Figura 18** - Estrutura química do iridaciclo utilizado neste trabalho.<sup>[45]</sup>

O composto isolado apresenta-se como um sólido amarelo laranja com 85% de pureza. Análises de CHN indicaram a proporção de  $C_{24}H_{31}I_2IrN_2 \cdot C_3H_6O$ .  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.68 (s, 15 H,  $C_5Me_5$ ), 3.98 (s, 9 H,  $NMe_3$ ), 7.16 (ddd, 1 H,  $^4J = 1.3$ ,  $^3J = 5.8$ ,  $^3J = 5.8$  Hz), 7.53 (dd, 1 H,  $^4J = 2.5$ ,  $^3J = 8.6$  Hz), 7.74 (dd, 1 H,  $^3J = 7.5$ ,  $^3J = 8.34$  Hz), 7.79 (d, 1H,  $^4J = 2.7$  Hz), 7.86 (dd, 2 H,  $^3J = 6.4$ ,  $^3J = 8.4$  Hz), 8.71 (dd, 1 H,  $^4J = 1.3$ ,  $^3J = 5.8$  Hz).  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  164.5, 163.9, 152.6, 147.1, 145.5, 137.1, 125.4, 124.7, 123.2, 120.5, 112.7, 89.7, 57.15, 9.3.<sup>[45]</sup>

## 4.2. Agente oxidante

O agente oxidante escolhido foi o  $NaIO_4$  (periodato de sódio), por sua característica mais branda e por não possuir cor, possibilitando análises de UV-Vis sem a interferência de outros íons em comparação com CAN (nitrato de amônio e cério), muito utilizado em outros ensaios catalíticos para a oxidação da água.

## 4.3. Equipamentos e técnicas utilizadas

### 4.3.1. Transmissor de pressão.

O monitoramento da pressão interna do reator foi realizada utilizando um transmissor de pressão (TP-510 NOVUS) com uma faixa de medição de 0 a 5 bar e precisão de 0,5%. A análise foi realizada anexando o transmissor a um reator do tipo *Fischer-Porter* contendo 5 mL de solução com relação molar catalisador/agente oxidante ( $NaIO_4$ ) de 1:5. Durante a análise, a solução foi desaerada utilizando Argônio (99,999%) através de um selo de septo, eliminando gases solubilizados anteriormente na solução.

#### **4.3.2. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)**

O controle cinético foi realizado em um equipamento Varian Cary® 5000 UV-Visível. A reação foi conduzida em uma cubeta de quartzo contendo o catalisador, seguido de adição do agente oxidante e o início da aquisição dos dados, em intervalos de 1 minutos até a estabilização das absorbâncias.

#### **4.3.3. Cromatografia gasosa (CG)**

O gás produzidos a partir do processo foi identificado pela técnica de CG usando um equipamento da marca Shimadzu modelo GC-2014. O gás O<sub>2</sub> produzido foi analisado utilizando um detector de condutividade térmica (TCD) e Ar (99,999%) como gás de arraste utilizando uma coluna MS-5A. O gás gerado foi recolhido com uma seringa de gás estanque Hamilton com volume gasoso máximo de 100 µL.

#### **4.3.4. Condutimetria temporal**

As análises de condutimetria temporal foram realizadas em um medidor multiparâmetro modelo AKSO-AK88, medindo-se a condutância e o pH da solução em intervalos de um minuto até a estabilização do sistema.

#### **4.3.5. Difratomia de raios X (DRX)**

O produto final produzido pela reação foi analisado através de difração de Raio-X (DRX), possibilitando a identificação das substâncias produzidas. As análises de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas no difratômetro X'pert Philips, usando radiação de CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ). A análise ocorreu na região entre 10-90° (2 $\theta$ ) e estatística de 0,05 s por passo.

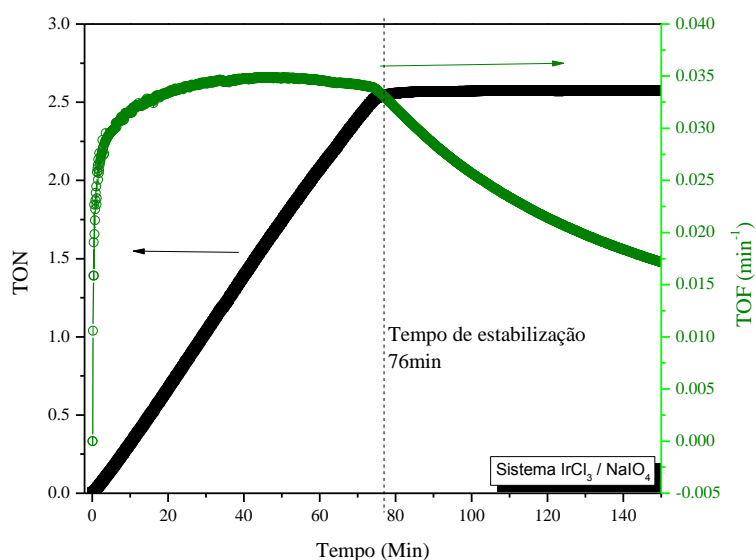
#### **4.3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As análises de MET foram realizadas em um equipamento Zeiss Libra operando a 120 kV instalado no Centro de Nanotecnologia (CNANO) da UFRGS. Para a realização das análises de MET, foram retiradas duas gotas do produto final da reação e adicionadas em um Eppendorf contendo 2 mL de acetona PA (1/20 v/v). A solução foi posteriormente imersa em banho ultrassônico por 30 min. Uma gota dessa solução foi adicionada em um grid de cobre com um filme de carbono de 400 mesh.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente observou-se o desenvolvimento da produção de gás oxigênio, utilizando o agente oxidante  $\text{NaIO}_4$  e os catalisadores apresentados neste trabalho: cloreto de irídio(III); óxido de irídio (IV) e um complexo iridacilo apresentado na Figura 18. Para isso, as proporções utilizadas de catalisador/agente oxidante ( $\text{NaIO}_4$ ) foram 1:5 (molar) em todos os ensaios.

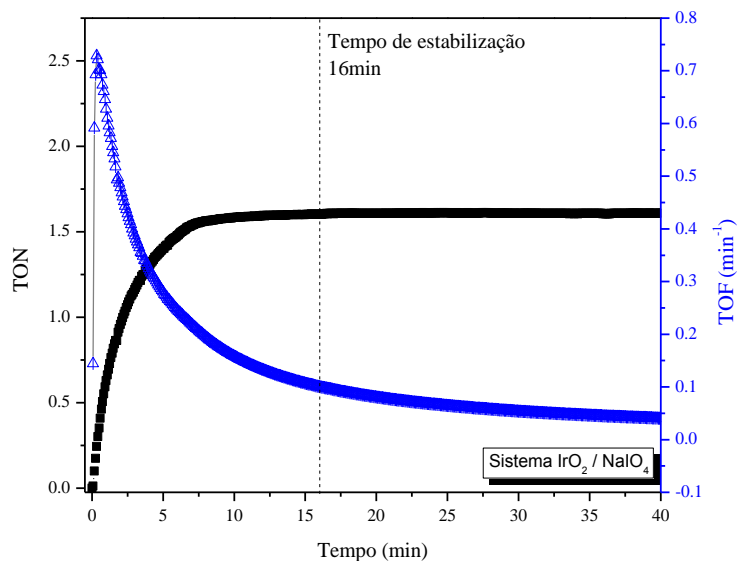
Primeiramente foram realizadas análises de produção de  $\text{O}_2$  através da diferença de pressão interna do reator, tal variação de pressão é convertido através da equação dos gases ideais ( $pV=nRT$ ) para quantidades molares. Ao se estabilizar o sistema o gás obtido foi analisado por CG visando a identificação do gás produzido. A produção foi unicamente de  $\text{O}_2$  para todos os diferentes catalisadores utilizados neste trabalho. Para o sistema  $\text{IrCl}_3$  a quantificação do  $\text{O}_2$  produzido é apresentado na Figura 19.



**Figura 19** - Produção de  $\text{O}_2$  por diferença de pressão utilizando 0.156mmol de  $\text{IrCl}_3$  e 0.780mmol de  $\text{NaIO}_4$  em 5mL de água deionizada.

O gráfico da Figura 19 apresenta-se como uma curva linear, em que aparentemente o estado de transição é formado rapidamente, sem um tempo de indução observável, apresentando um tempo de estabilização de 76min, isto é, o tempo em que se equilibra a produção de  $\text{O}_2$  e possivelmente a quantidade de agente oxidante disponível no meio.

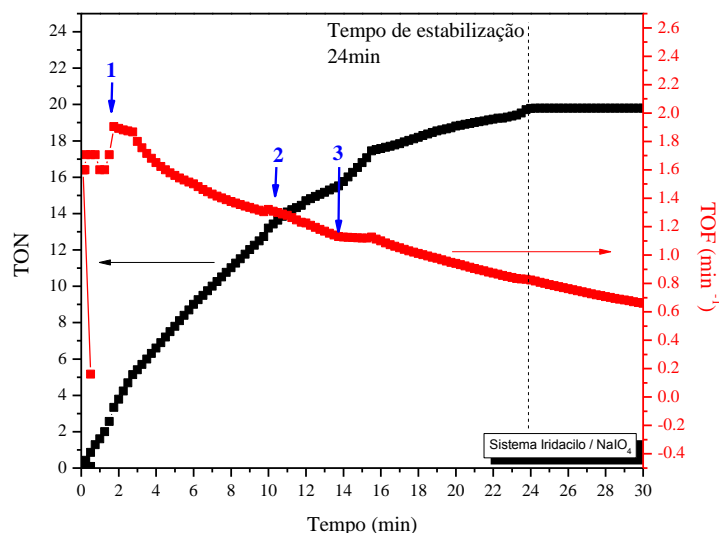
O sistema  $\text{IrO}_2 / \text{NaIO}_4$  apresentado na Figura 20 foi realizado sob as mesmas condições do experimento anterior.



**Figura 20** - Produção de  $O_2$  por diferença de pressão utilizando  $0.156\text{mmol}$  de  $IrO_2$  e  $0.780\text{mmol}$  de  $NaIO_4$  em  $5\text{mL}$  de água deionizada.

O gráfico apresentado na Figura 20 ilustra uma curva cinética bastante diferente da apresentada na Figura 19, o que indica que mecanismos reacionais distintos estão sendo formados nos dois sistemas. Outra observação importante está relacionado ao tempo de estabilização (isto é, tempo onde se finaliza a produção de  $O_2$ ) do sistema, muito menor do que para o  $IrCl_3$  levando a uma menor quantidade de  $O_2$  produzida. Esta característica advém da solubilidade do  $IrCl_3$  em solução e de sua facilidade de sofrer complexações e troca de ligantes cloro e aqua durante o processo redox. A característica da curva do  $IrO_2$  assemelha-se a uma cinética de primeira ordem por apresentar-se na forma de uma reta ao aplicar-se o logaritmo natural nas concentrações de  $O_2$ .

O mesmo processo de análise da produção de  $O_2$  foi realizado no sistema utilizando iridaciclo, cujo gráfico é apresentado na Figura 21



**Figura 21** - Produção de O<sub>2</sub> por diferença de pressão utilizando 0.0125mmol de iridacilo e 0.0625mmol de NaIO<sub>4</sub> em 5mL de água deionizada.

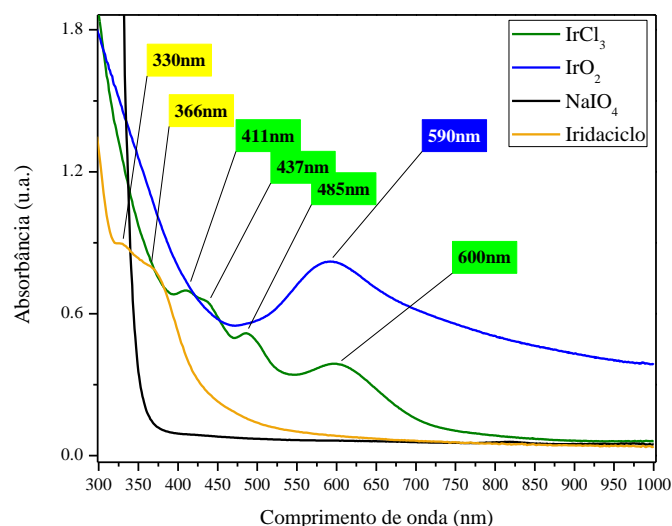
O gráfico de produção de O<sub>2</sub> apresentado na Figura 21 apresenta uma elevada produção de O<sub>2</sub> indicado através de um TON de 19. Este elevado TON em comparação com os outros sistemas pressupõe que a espécie ativa está disponível na reação por mais tempo do que nos outros sistemas, favorecendo uma maior produção. Outra observação importante é a presença de pontos de “quebra” na curva cinética identificados na Figura 21 através de setas azuis e, na Tabela 2; seus respectivos tempos.

**Tabela 2** - Tempos dos respectivos pontos em azul apresentados na **Figura 21**.

Ponto na Figura 21	Tempo (min)
1	1.5 min
2	10.5 min
3	14.0 min

Estes pontos podem indicar modificações nas espécies catalíticas ativas, ou uma deterioração do catalisador orgânico. Tal curva apresenta-se semelhante ao obtido por vários pesquisadores na literatura, como por exemplo os obtidos por *Jonathan e colaboradores em 2009* ao utilizar um complexo de irídio contendo um ligante Cp\* em sua estrutura e supondo que os complexos Cp\* Ir=O são as espécies catalíticas.<sup>[31]</sup>

Como a coloração do sistema varia com o andamento da reação, torna-se viável o estudo do meio reacional avaliando a sua absorção através de UV-Vis, sendo possível inferir quais espécies podem estar sendo formadas no decorrer da reação. Deste modo, a escolha do agente oxidante facilitou a análise por não apresentar absorção na região de 380 a 1000 nm, como indica a Figura 22.



**Figura 22** - Espectros de absorção UV-Vis das soluções de NaIO<sub>4</sub>, IrO<sub>2</sub> e IrCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O.

Tais soluções foram preparadas com a finalidade de se obter um padrão inicial a ser comparado com as soluções finais de cada catalizador utilizado. A absorção do IrO<sub>2</sub> apresentada na Figura 22 segue de acordo com o obtido por *Andrew Frame e colaboradores* [46]. Tal absorção no espectro de UV-Vis do IrO<sub>2</sub> entre 570 e 590 nm é associada a duas espécies: uma relacionada a ressonância plasmônica de superfície de uma solução de IrO<sub>2</sub> coloidal, semelhante aos obtidos por *Harriman e colaboradores* [47] possuindo 4 nm de diâmetro aproximadamente e outra relacionada a aquadímeros complexos de Ir(IV) [42]

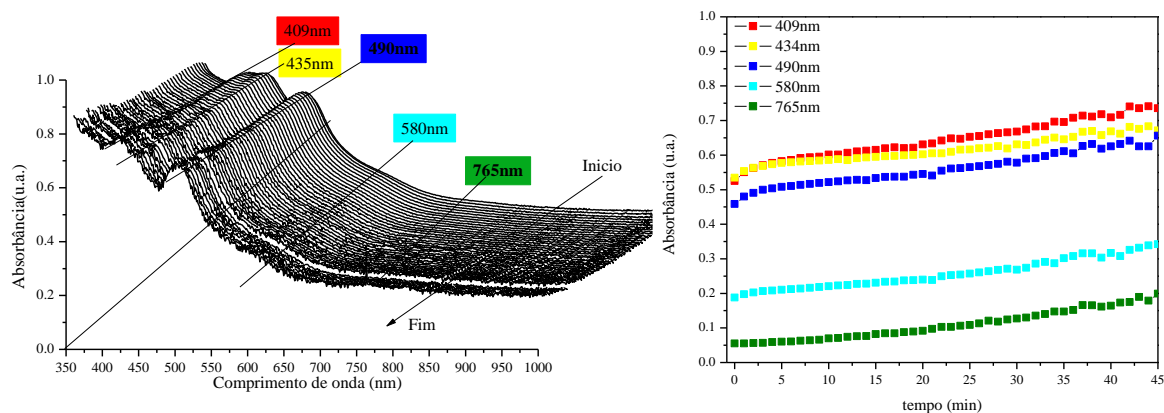
Uma busca na literatura sobre complexos de aquairídio mostrou que estes tornam-se estáveis em um sistema reacional aquoso. Tal suposição indica que ao adicionar os devidos reagentes em água, substituições dos ligantes começam a ocorrer. Aquacomplexos de irídio, dependendo de seu estado de oxidação, apresentam faixas de absorções bem características, como é apresentado na Tabela 3.

**Tabela 3** - Faixas de absorção relativas a aquacomplexos de irídio em diferentes estados de oxidação.

Estado de oxidação do irídio no aquacomplexo	Faixa de absorção (nm) / cor observada
III	200-350 / (amarelo pálido) <sup>[40]</sup>
IV	550-620 / (purpura – azul) <sup>[32, 43]</sup>
V	400-500 e ~630 / (laranja-marrom) <sup>[48]</sup>

As reações utilizando os três catalisadores foram analisadas *in-situ*, obtendo-se espectros a cada minuto de reação, visando acompanhar a formação de diferentes espécies durante o processo reacional

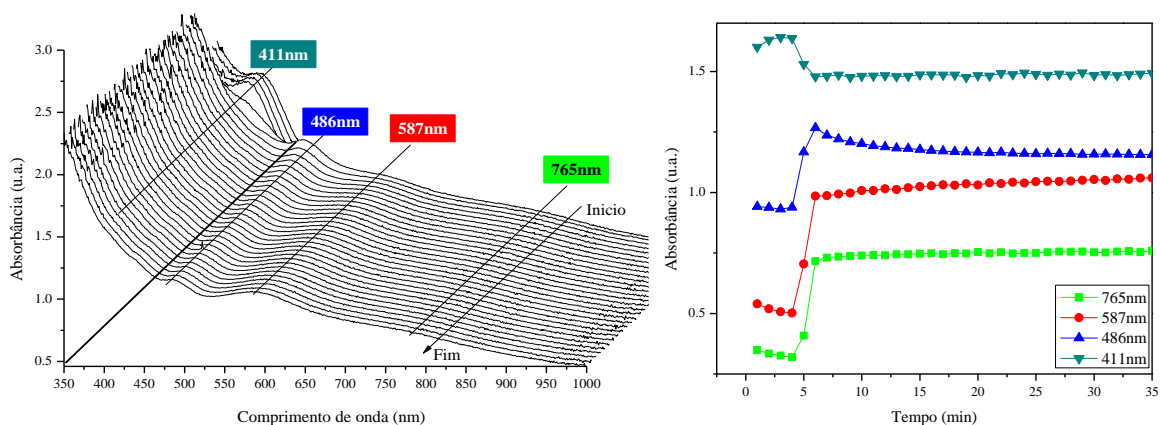
O acompanhamento do sistema reacional  $\text{IrCl}_3 / \text{NaIO}_4$  é apresentado na Figura 23. O gráfico à direita desta figura descreve a evolução das intensidades dos respectivos comprimentos de onda mais importantes.



**Figura 23** - Variação da absorção temporal através de UV-Vis do sistema  $\text{IrCl}_3/\text{NaIO}_4$ .

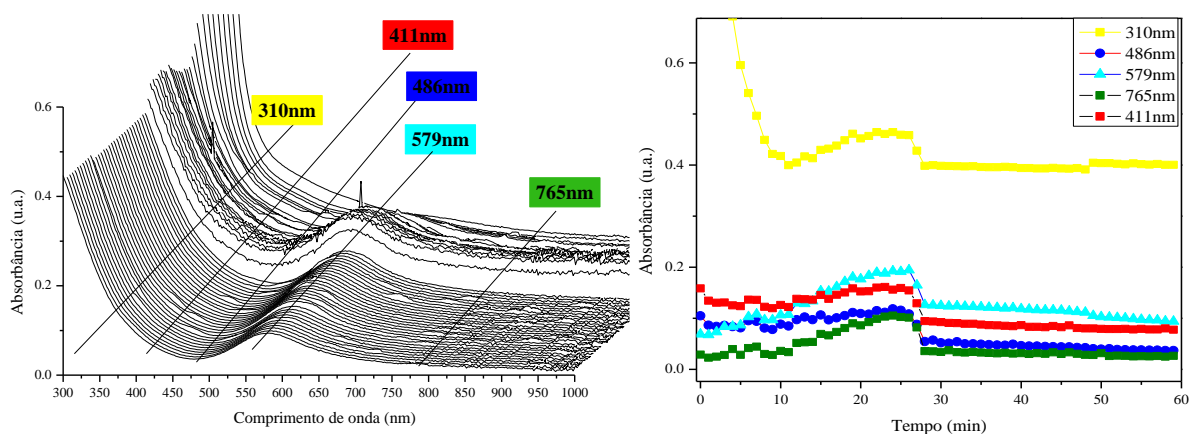
Dentre as absorções mais importantes apresentadas pela Figura 23, a evolução da absorção em 434nm (Figura 23 direita em amarelo) torna-se mais visível pela diminuição no decorrer da reação em relação as bandas situadas em 409nm e 435nm. Estas últimas bandas estão relacionadas a espécies de aquacomplexos de irídio (V). Este é um estado de oxidação necessário para que ocorra a oxidação da água podendo ser observado pelo consequente aumento da banda situada em 580nm, relacionada tanto a NPs de  $\text{IrO}_2$  quanto a aquacomplexos de irídio(IV) provindos da redução de espécies de irídio (V).

Ao adicionar a solução contendo o agente oxidante à solução com catalisador de óxido de irídio(IV), rapidamente a solução torna-se marrom. Essa mudança no sistema  $\text{IrO}_2/\text{NaIO}_4$  apresentada na Figura 24 resultou no aparecimento de duas bandas situadas em 410 e 490 nm, que estão também relacionadas à formação de um possível estado intermediário de irídio (V). Tais bandas aparecem no momento em que é adicionado o agente oxidante ( $\text{NaIO}_4$ ), acompanhadas do desaparecimento da banda em 591 nm. Com o desenvolvimento da reação, esta banda volta a aparecer acompanhada do desaparecimento das bandas em 410 e 490 nm, indicando que espécies de aquacomplexos de irídio (V) são as espécies catalíticas da reação de oxidação da água.



**Figura 24** - Variação da absorção temporal através de UV-Vis do sistema  $\text{IrO}_2/\text{NaIO}_4$ .

O iridacilo em solução aquosa apresenta-se com uma coloração amarelo-pálido. Este por sua vez, ao se adicionar a solução de agente oxidante, passa rapidamente para a coloração marrom semelhante ao que acontece no sistema  $\text{IrO}_2/\text{NaIO}_4$ . O acompanhamento por UV-Vis deste sistema é apresentado na Figura 25



**Figura 25** - Variação da absorção temporal através de UV-Vis do sistema iridacilo/ $\text{NaIO}_4$ .

O comportamento anormal do sistema iridacilo/ $\text{NaIO}_4$ , apresenta um ponto de queda de todas as absorções em aproximadamente 25min, podendo indicar um estado intermediário metaestável durante o processo redox.<sup>[49]</sup>

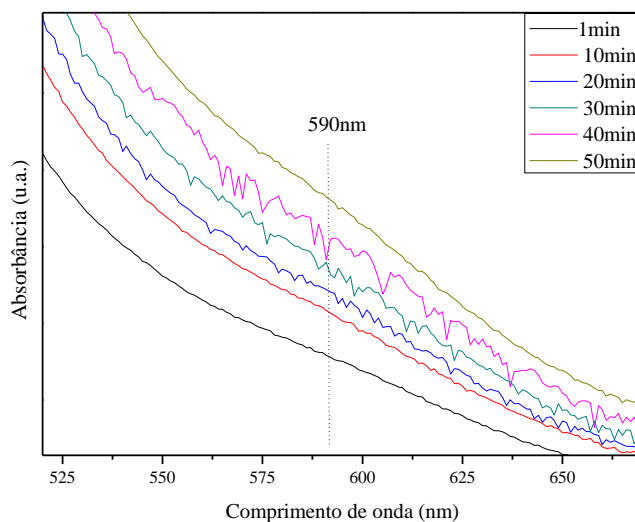
O desaparecimento da banda característica de complexos de Ir(III) (310nm) e o aparecimento gradual da banda situada 579nm indica que um complexo intermediário de irídio(V) mais estável foi alcançado. Este estado de transição mais estável contribui para a formação de  $\text{O}_2$ , diminuindo a formação de espécies que favorecem um mecanismo irreversível.

Ao se comparar os catalisadores de  $\text{IrO}_2$  e iridacilo, observa-se a formação instantânea de bandas equivalentes nos dois sistemas, situadas em 411 e 486nm que atribuem a coloração



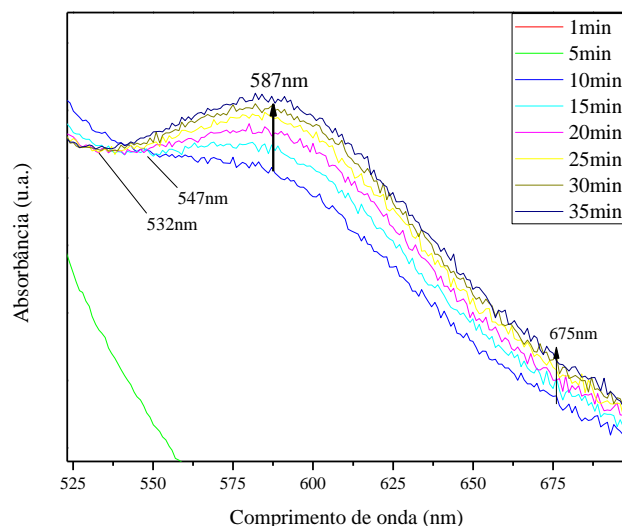
marrom ao se adicionar o agente oxidante ao sistema. A evolução temporal de tais bandas segue de acordo com os dados obtidos para a produção de  $O_2$ , desaparecendo no mesmo tempo em que se finaliza a produção de  $O_2$  nos dois sistemas. Isto indica que as espécies catalíticas da reação são os complexos de irídio (V) contendo ligantes aqua.

Como dito anteriormente, a banda situada entre 520-580nm em todos os sistemas, faz referência tanto a NPs de  $IrO_2$  quanto a aquacomplexos e oligômeros de Ir(IV). O acompanhamento tanto da largura, quanto do ponto de maior intensidade deste pico no dá indícios da estabilização do crescimento de NPs e da formação de aquacomplexos oligomerizados de Ir(IV), uma vez que o crescimento da largura deste pico, indica a formação de dímeros em solução.



**Figura 26** - Acompanhamento do pico em 580nm do sistema  $IrCl_3/NaIO_4$

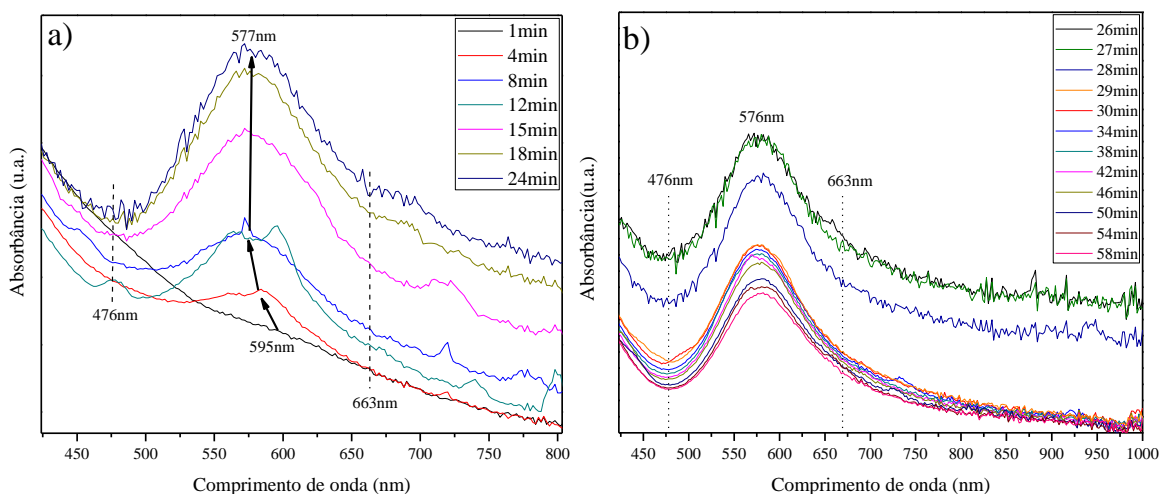
A Figura 26 indica a evolução da banda em 590nm durante a reação mas a baixa intensidade da absorção não torna viável a análise do deslocamento. A mesma banda pode ser comparada no sistema  $IrO_2/NaIO_4$  e Iridaciclo/ $NaIO_4$ .



**Figura 27** - Acompanhamento do pico em 587nm do sistema  $\text{IrO}_2/\text{NaIO}_4$

Após cessar a produção de  $\text{O}_2$  pelo sistema  $\text{IrO}_2/\text{NaIO}_4$ , inicia-se o aparecimento da banda situada em 587nm, como apresenta a Figura 27, seguida de um leve aumento da largura do pico de 128nm (relacionado ao início do pico em 547nm e fim em 675nm) para 143nm (relacionado a início em 532nm e final também em 675nm). Este aumento indica inicialmente uma formação de oligômeros em virtude do aumento da largura do pico seguido de uma estabilização do mesmo, provável etapa onde se dá início a condensação destes oligômeros e formação de NPs de  $\text{IrO}_2$ .

O sistema Iricacilo/ $\text{NaIO}_4$  apresenta um comportamento diferenciado dos outros, como ilustra a Figura 28.

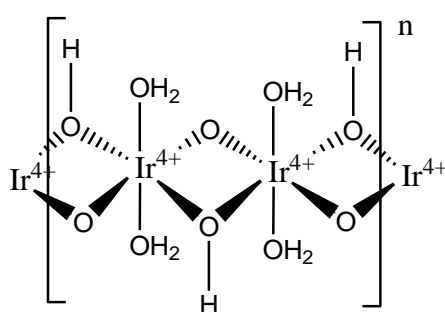


**Figura 28** - Acompanhamento do pico em 577nm do sistema Iridacilo/ $\text{NaIO}_4$ . a) Antes do fim da produção de  $\text{O}_2$ ; b) Depois do fim da produção de  $\text{O}_2$ .

Inicialmente ao se adicionar o agente oxidante há um inicial aumento de uma banda situada em 595nm. Com o decorrer do tempo, este aumento é seguido de seu deslocamento para 577nm e aumento da largura do pico, se estabilizando entre 476-663nm. Uma observação interessante é de que após o fim da produção de O<sub>2</sub> pelo sistema, o mesmo não modifica sua largura nem sua posição, diferente do sistema IrO<sub>2</sub>/NaIO<sub>4</sub> que após a estabilização há o aumento da largura do pico. Esta manutenção da largura do pico, pode estar relacionada a estabilidade destas espécies, que podem ser tanto NPs de IrO<sub>2</sub> quanto oligômeros de Ir(IV).

Entretanto, se as mesmas bandas são formadas, e aparentemente as mesmas espécies também, por que a diferença de produção de O<sub>2</sub> é tão diferente? Alguns artigos apresentam que a formação de dímeros, trímeros e oligômeros no meio reacional pode ser favorecida durante o processo de oxidação da água. Um artigo da década de 80 publicado por *Castillo e colaboradores* <sup>[48]</sup> indica que em solução aquosa, aquacomplexos de irídio oxidados por agentes oxidantes, tendem a formar espécies “polimerizadas” em solução. A Figura 17 apresenta um esquema simplificado para estas modificações. As análises espectrométricas até aqui realizadas não conseguiram identificar quais são estas espécies, nem como elas são formadas, apenas consegue-se obter dados dos estados de oxidação da espécie ativa e quais os complexos que possuem ligantes aqua.

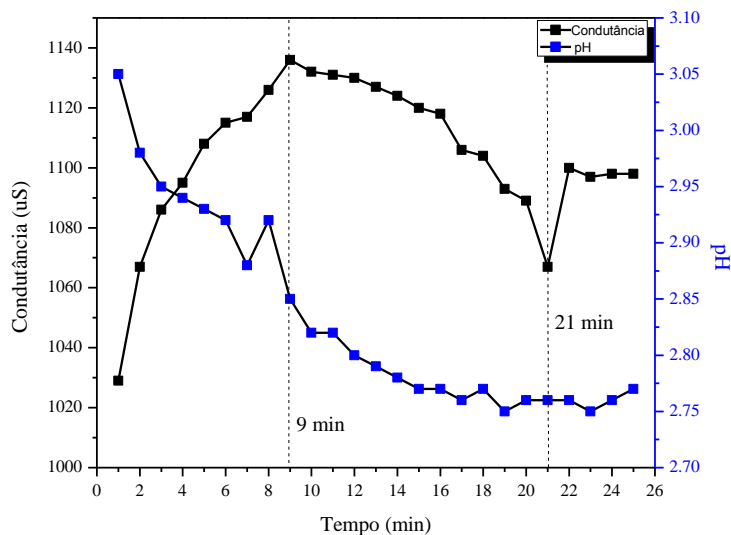
A formação de complexos em uma forma oligomerizada, isto é, com a repetição de monômeros ligados por pontes oxo conforme a Figura 29, influencia na condutância do meio reacional.



**Figura 29** - Estrutura de prováveis oligômeros formados no meio reacional.

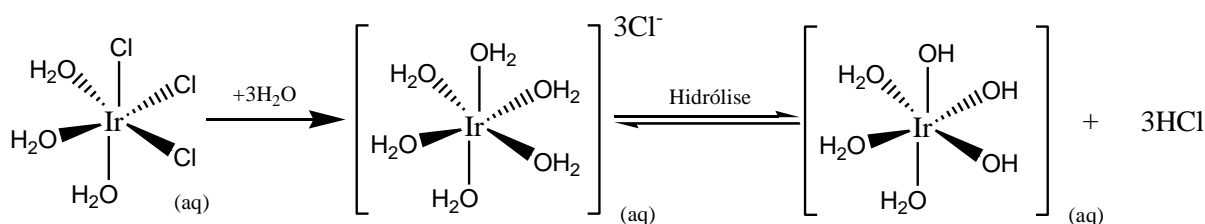
Uma boa estratégia para a compreensão da formação destas espécies oligomerizadas seria o acompanhamento das condutâncias temporais, desta forma uma formação de oligômeros no meio reacional poderia ser identificada pela diminuição da condutividade do meio.

Foram realizados ensaios de condutometria, consistindo no acompanhamento dos sistemas reacionais através da variação de suas condutâncias aquosas comparando-se também a variação do pH do meio.



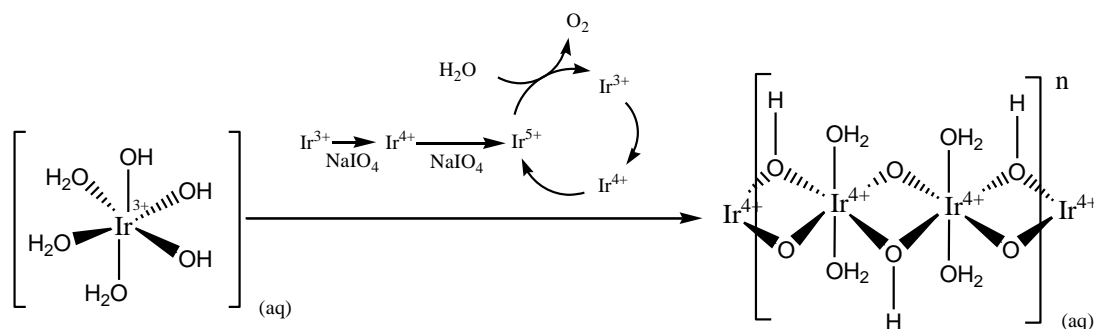
**Figura 30** - Codutometria temporal do sistema  $\text{IrCl}_3/\text{NaIO}_4$

Logo ao adicionar-se o cloreto de irídio em água, seu pH passa de 6.89 para 3.92, indicando uma possível troca iônica por ligantes aqua no sal inorgânico e uma diminuição do pH em virtude da hidrólise e da retirada de prótons dos ligantes aqua, como apresenta a Figura 31.<sup>[50]</sup>



**Figura 31** - Troca de ligantes em solução aquosa de  $\text{IrCl}_3$

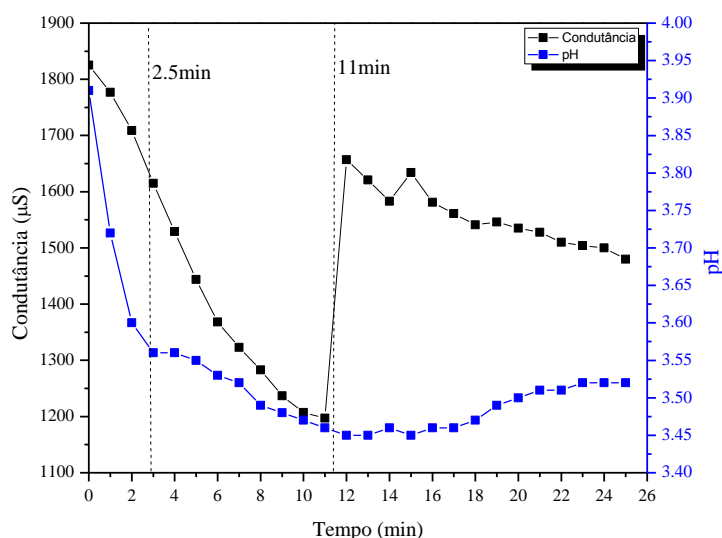
Na Figura 30, é possível observar de 0 a 9min um aumento inicial da condutância, possivelmente em virtude das trocas de ligantes favorecida pela oxidação do Ir(III) à Ir(V) pelo agente oxidante e uma diminuição do pH em virtude do produto da produção de  $\text{O}_2$  ( $\text{H}^+$ ). O segundo momento de 9 a 21min indica que o ciclo de oxidação e redução apresentado pelo Esquema 5, favorece múltiplas hidrólises e a formação de espécies polinucleares no meio, o que explicaria a diminuição da condutância.<sup>[50]</sup> Um exemplo destas polinucleações pode ser apresentado pelo Esquema 7.



**Esquema 7** - Polinucleações nos sistemas inorgânicos de WOC baseados em irídio.

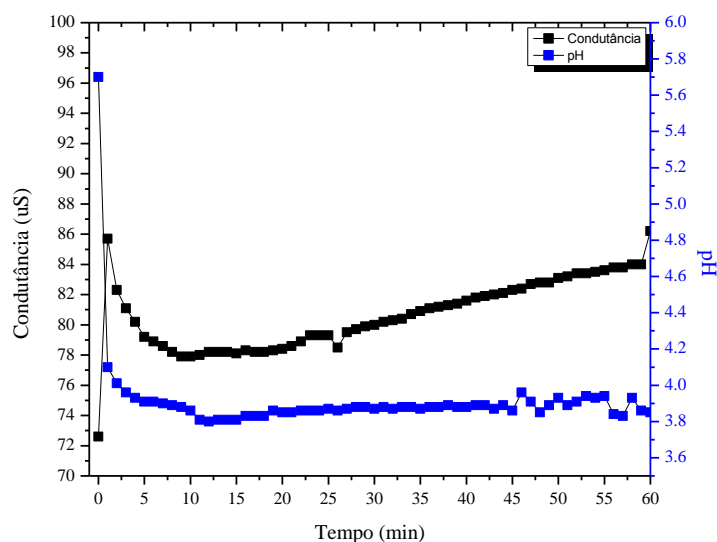
O terceiro momento apresentado pela Figura 30 apresenta um aumento brusco da condutância e um equilíbrio do meio reacional. Este aumento brusco indica uma maior disponibilidade de íons em solução, o que pode vir a ocorrer em virtude do fim da disponibilidade de agente oxidante ( $\text{NaIO}_4$ ) liberando íons  $\text{IO}_3^-$  em solução ou um ponto de saturação das espécies de oligômeros, condensando-se em NPs de irídio (IV) e disponibilizando íons livres de  $\text{IO}_3^-$  e  $\text{IO}_4^-$  no meio reacional.

A condutância temporal do sistema  $\text{IrO}_2/\text{NaIO}_4$  é apresentada na Figura 32. Este sistema contém basicamente três momentos: de 0 a 2.5min, de 2.5 a 11min e de 11 a 26min. O primeiro momento apresenta uma diminuição da condutividade do meio em conjunto com uma diminuição acentuada do pH da solução, indicando uma possível hidrólise forçada do óxido de irídio (IV) em decorrência do ataque dos íons fortemente oxidantes  $\text{IO}_4^-$  em sua superfície. Este ataque libera no meio reacional aquacomplexos de irídio (V) que, com a oxidação da água, retornam a irídio (III) e se estabilizam em Ir(IV) conforme o Esquema 7. O segundo momento pode ser explicado pela oligomerização destas espécies de Ir(IV) em complexos polinucleares apresentados no Esquema 7. O terceiro momento indica a estabilização do meio em virtude do fim do agente oxidante, pois o ponto situado em 11min corresponde ao tempo em que inicia-se a estabilização do meio reacional e o fim da produção de  $\text{O}_2$  como é ilustrado pela Figura 20. O aumento gradual do pH em paralelo com a diminuição da condutividade do meio pode ser explicada pela condensação dos oligômeros em nanopartículas de óxido de irídio (IV), bastante evidente neste sistema em decorrência de um aumento da banda situada em 590nm apresentado na Figura 24.



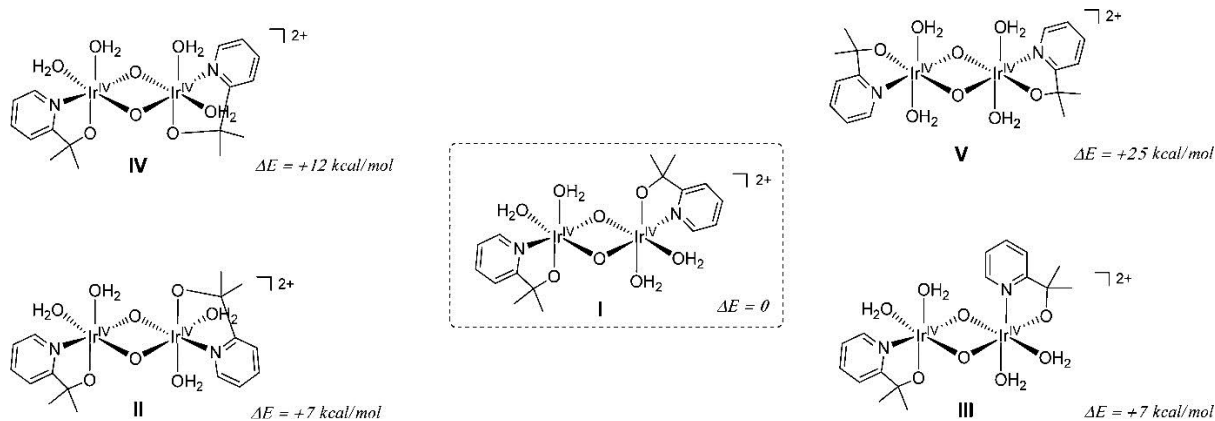
**Figura 32** - Condutometria temporal do sistema  $\text{IrO}_2/\text{NaIO}_4$

O complexo orgânico aqui chamado de iridacilo apresenta uma condutância em solução bastante baixa, em virtude de possuir ligantes grandes o que dificulta sua difusão no meio. Uma diminuição da condutância do sistema apresentada pela Figura 33 indica que espécies maiores do que o próprio complexo de partida estão sendo formadas.



**Figura 33** - Condutometria temporal do sistema Iridacilo/ $\text{NaIO}_4$

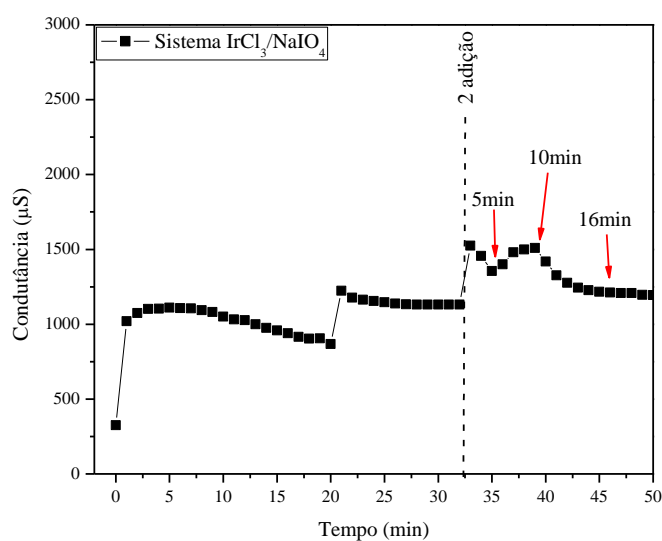
Modelos com outros complexos semelhantes foram obtidos recentemente por *Hintermair e colaboradores*<sup>[51]</sup> que apresentaram através de cálculos DFT (Density Functional Theory) a perda inicial do ligante  $\text{Cp}^*$  (pentametilciclopentadienil) no complexo seguido da substituição por um ligante água, favorecendo a formação de espécies dimerizadas e protegidas pelo ligante 2-(2'piridil)-2-propanolato) como ilustra a Figura 34.



**Figura 34** - Modelos de isômeros das espécies formadas em solução durante o processo reacional. Tais dados foram obtidos por cálculos de DFT.<sup>[51]</sup>

A formação dos complexos da Figura 34 no sistema iridaciclo/ $\text{NaIO}_4$  não pode ser descartada, em virtude da pequena diminuição da condutância do sistema, evidenciando pouca modificação dos compostos e a ausência de um ponto de aumento brusco da condutância, o que indica a baixa formação de NPs decorrentes da condensação de oligômeros. Outra observação importante deste sistema é a alta produção de  $\text{O}_2$ , quase 13 vezes maior do que o  $\text{IrO}_2$  e 8 vezes maior que a produção do  $\text{IrCl}_3$ . Esta observação indica que tais espécies dimerizadas são as espécies mais ativas para a catálise da oxidação da água, o que explicaria a alta produção de  $\text{O}_2$  por este sistema.

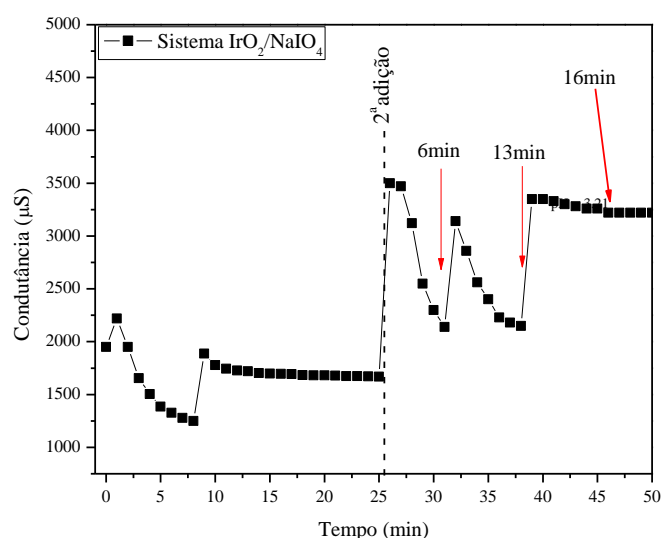
Foram realizadas duas adições de agente oxidante em todos os sistemas e acompanhados pela medição da condutometria, visando uma melhor compreensão dos pontos em que se observa um aumento brusco da condutância.



**Figura 35** - Condutância temporal do sistema  $\text{IrCl}_3/\text{NaIO}_4$  com posterior adição de mais uma alíquota de mesma quantidade de  $\text{NaIO}_4$ . O primeiro ponto identificado no gráfico (5min) indica o tempo do primeiro aumento da

condutância; o segundo ponto (10min) indica o início da estabilização do sistema e o último ponto (16min) a estabilização do sistema.

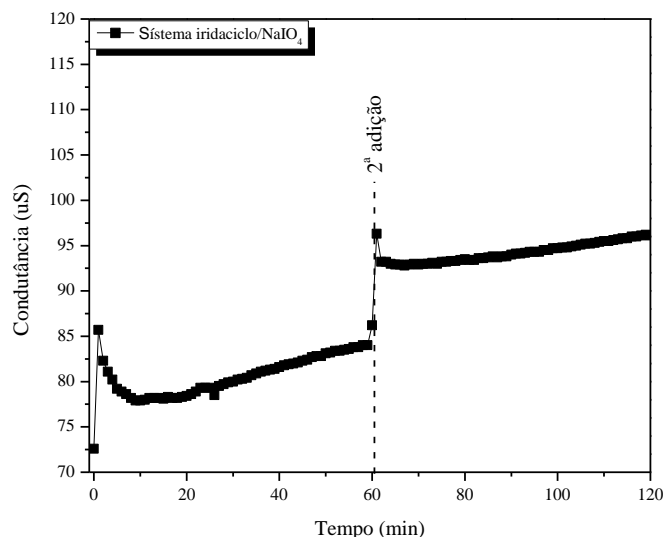
O gráfico apresentado pela Figura 35 reflete a mudança ocorrida no sistema, em virtude da modificação da curva de condutância temporal. O ponto de aumento da condutância é mais brando se comparado com a primeira adição de agente oxidante. Os pontos de estabilização do sistema apresentam um comportamento bastante semelhante ao sistema  $\text{IrO}_2/\text{NaIO}_4$  e tempos de estabilização nos mesmos momentos de equilíbrio da produção de  $\text{O}_2$  apresentado pela Figura 20. A segunda adição ao sistema  $\text{IrCl}_3/\text{NaIO}_4$  assume um comportamento mais parecido com o sistema  $\text{IrO}_2$  do que com o sistema contendo  $\text{IrCl}_3$  o que salienta a formação de NPs de Irídio (IV) no meio.



**Figura 36** - Condutância temporal do sistema  $\text{IrO}_2/\text{NaIO}_4$  com posterior adição de mais uma alíquota de mesma quantidade de  $\text{NaIO}_4$ . O primeiro ponto identificado no gráfico (6min) indica o tempo do primeiro aumento da condutância; o segundo ponto (13min) indica o segundo aumento da condutância e o terceiro ponto (16min) indica o tempo de estabilização do sistema.

O gráfico apresentado pela Figura 36 indica a modificação das espécies no sistema  $\text{IrO}_2/\text{NaIO}_4$ . A presença de dois pontos de aumento de condutância descarta a ideia de que este ponto seria referente ao fim de moléculas do agente oxidante, que liberaria os íons  $\text{IO}_3^-$  em solução. Esta constatação só vem a reforçar que estes pontos de aumento brusco da condutância são resultados de um ponto de saturação da quantidade de oligômeros no sistema, condensando estes na forma de NPs de  $\text{IrO}_2$ .

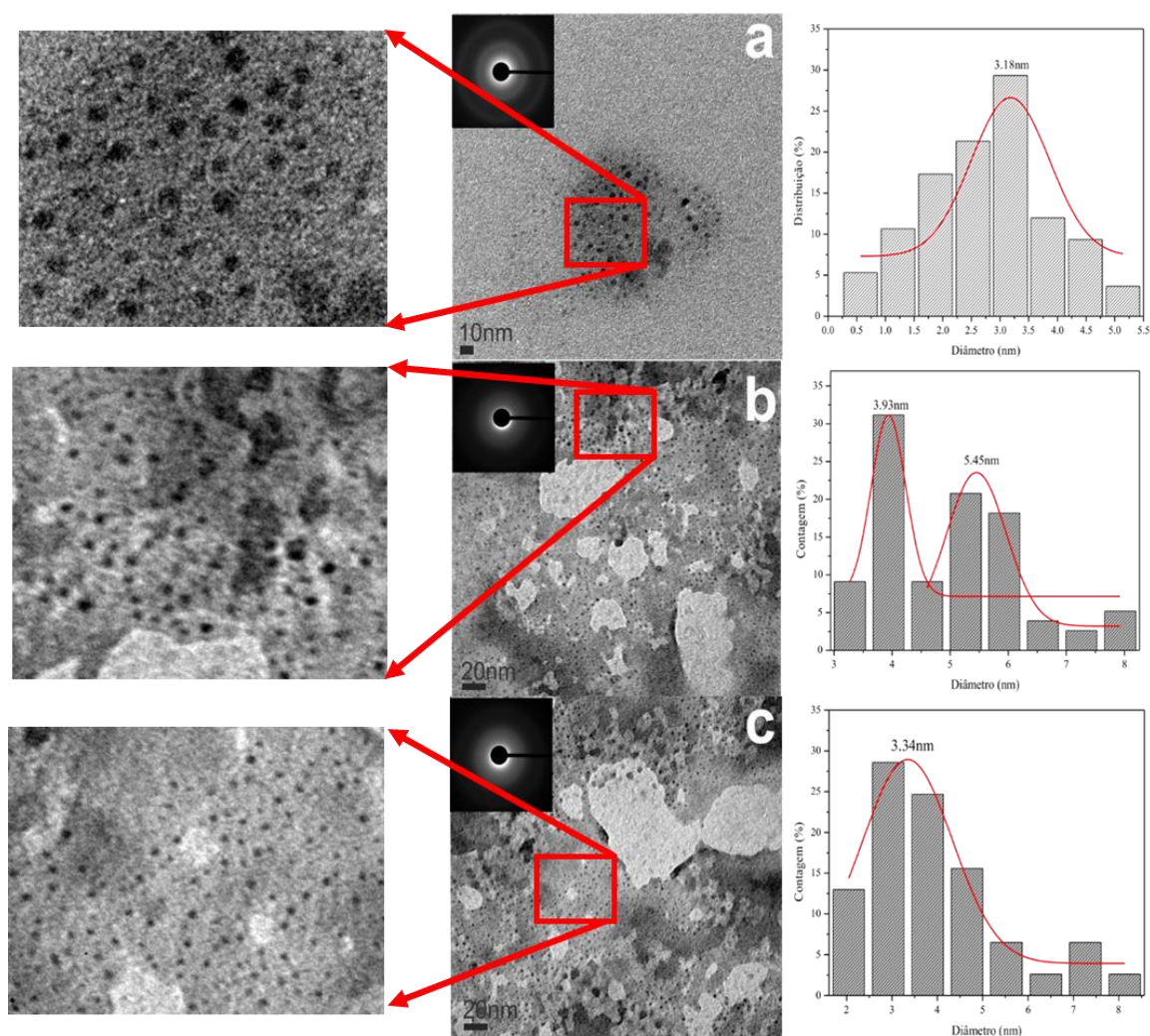




**Figura 37** - Condutância temporal do sistema Iridaciclo/ $\text{NaIO}_4$  com posterior adição de mais uma alíquota de mesma quantidade de  $\text{NaIO}_4$ .

A Figura 37 apresenta a alteração do sistema mediante a adição de mais uma alíquota de  $\text{NaIO}_4$ . A característica principal deste sistema é a permanência de uma curva aparentemente igual a relacionada na primeira adição. Isto contribui com o observado nos gráficos de produção de  $\text{O}_2$ , UV-Vis e condutometria do sistema, de que o ligante fenilpiridínio estaria protegendo com maior eficiência o complexo contra a trimerização e oligomerização excessiva desencadeando um processo de condensação e formação de NPs de  $\text{IrO}_2$ . Este contribui para a definição de que as espécies formadas no meio reacional de complexos binucleares, dimerizados de irídio, são as espécies catalíticas do sistema.

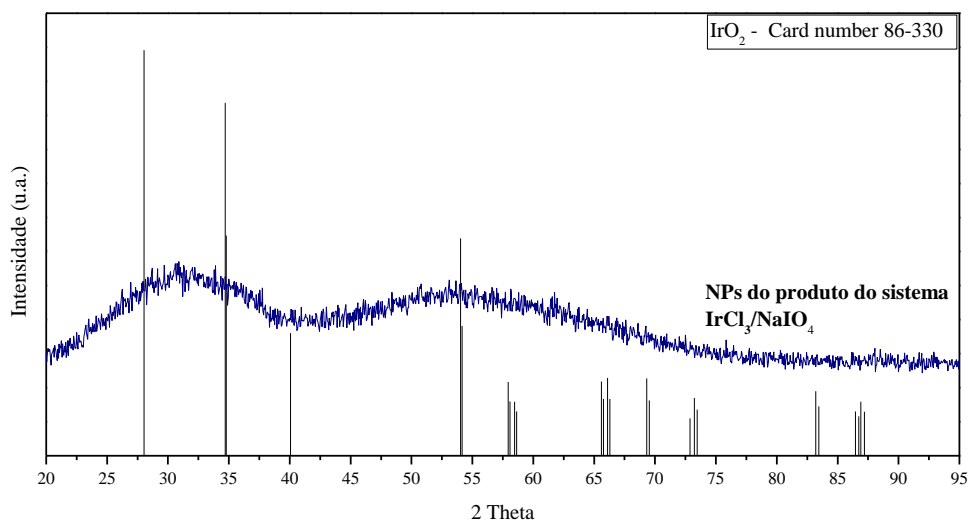
Foram obtidas imagens de MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) das soluções finais destes sistemas, visando comprovar a formação de NPs de  $\text{IrO}_2$ . Tais dados são apresentados na Figura 38.



**Figura 38** - Imagens de MET das soluções finais de reação dos sistemas utilizando os catalisadores: IrCl<sub>3</sub> (a), IrO<sub>2</sub> (b) e iridacyclo(c).

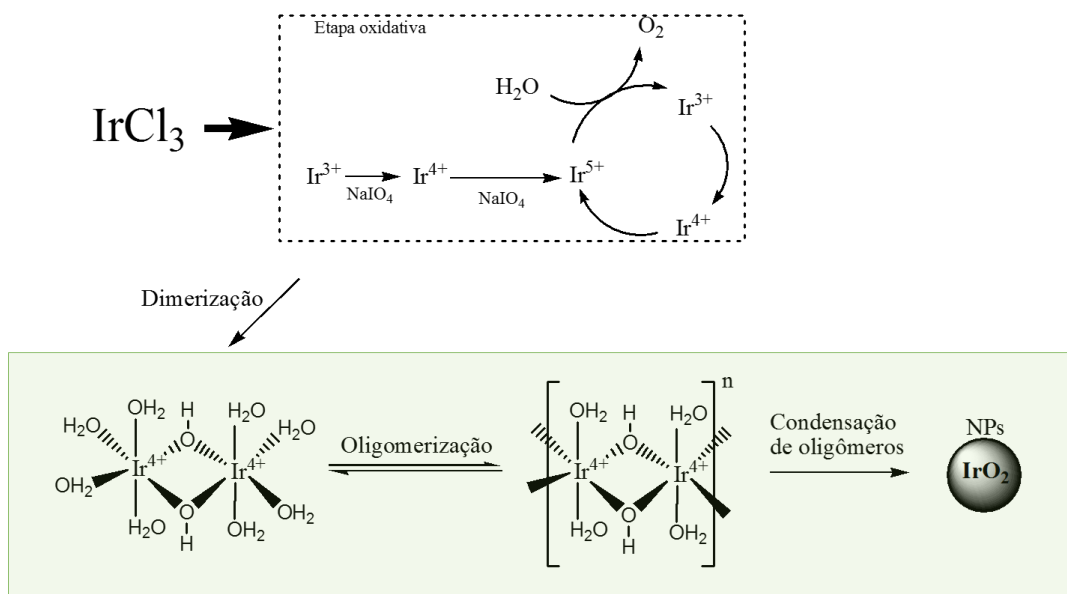
As imagens de MET apresentadas pela Figura 38 indicam a formação de nanopartículas de forma esférica e com tamanho uniformemente distribuído. A morfologia e o tamanho das nanopartículas são praticamente iguais e devido a isto é possível sustentar a ideia de que mecanismos semelhantes agem ao se utilizar diferentes WOCs baseados em irídio. Os dois diâmetros de NPs presentes no sistema IrO<sub>2</sub>/NaIO<sub>4</sub> podem ser explicado pela presença de NPs de IrO<sub>2</sub> no material precursor. Este material, como explicado anteriormente, é produto da reação do sistema IrCl<sub>3</sub>/NaIO<sub>4</sub>, onde essas NPs são separadas por centrifugação. A presença de NPs maiores indica que o material precursor atua como um facilitador da nucleação destas espécies, pois a condensação de oligômeros de complexos de aquairídio ocorre mais facilmente na superfície das NPs de IrO<sub>2</sub>. A presença destas NPs vem a contribuir com os dados obtidos por UV-Vis, em que o aumento da banda situada em aproximadamente 590nm está intimamente ligada à formação de NPs de IrO<sub>2</sub> amorfo.

O catalisador de  $\text{IrO}_2$  utilizado no sistema  $\text{IrO}_2/\text{NaIO}_4$ , obtido do subproduto da reação do sistema  $\text{IrCl}_3/\text{NaIO}_4$ , foi analisado por difração de raio-X apresentado na Figura 39, visando a confirmação da estrutura amorfa presente nestas NPs.



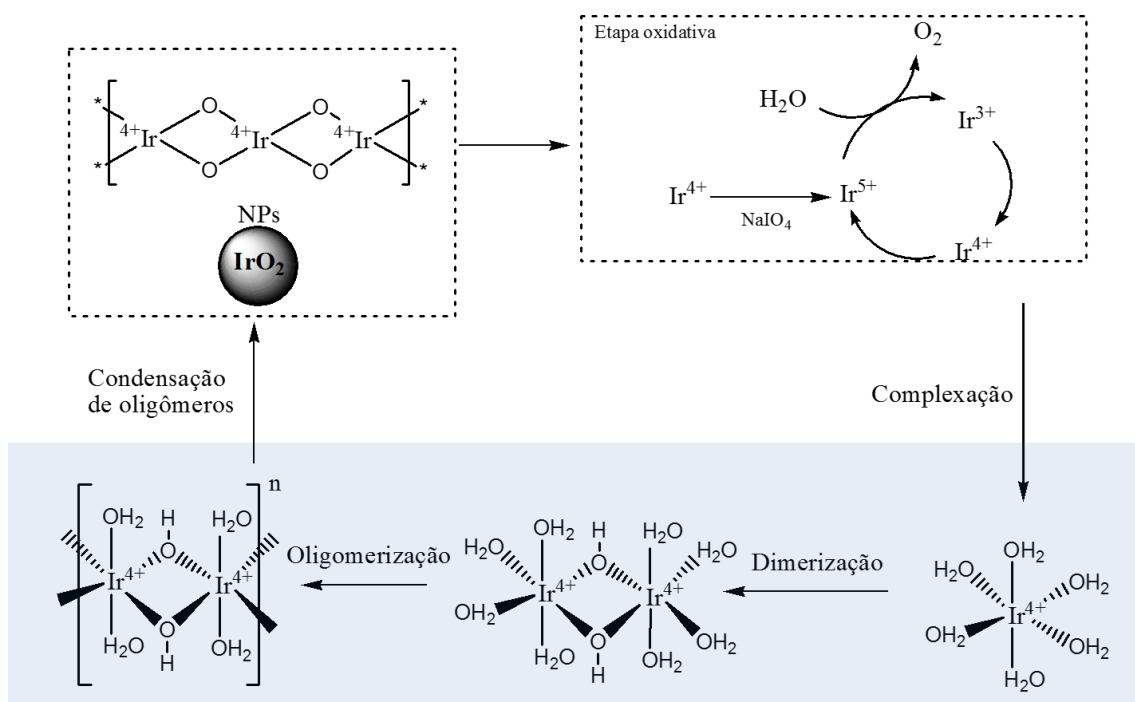
**Figura 39** - Difração de raio-X de NPs do sistema  $\text{IrCl}_3/\text{NaIO}_4$ .

A partir dos resultados aqui apresentados e da comparação com dados obtidos da literatura, principalmente baseados nos trabalhos de *Hintermair e Grotjahn*<sup>[39, 42, 51]</sup>, torna-se possível uma proposta para o mecanismo catalítico dos sistemas catalíticos aqui analisados.



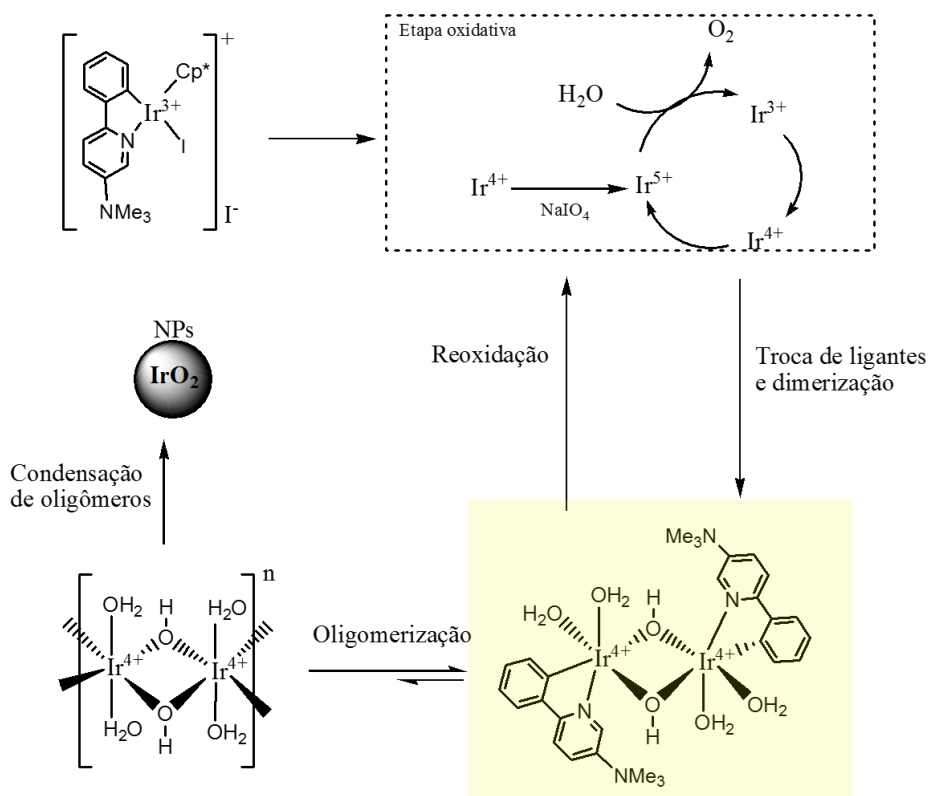
**Esquema 8** - Proposta de mecanismo para o sistema  $\text{IrCl}_3/\text{NaIO}_4$ .

O Esquema 8 ilustra a modificação do cloreto de irídio(III) frente a ação oxidante do  $\text{NaIO}_4$  e a redução oriunda da oxidação da água. Conforme apresentado pela Figura 31 a troca de ligantes no cloreto de irídio e sua entrada no ciclo redox proporciona o início da oligomerização deste aquacomplexo formado que conforme o aumento deste oligômero, condensa-se, formando NPs de óxido de irídio (IV).



**Esquema 9** - Proposta de mecanismo para o sistema  $\text{IrO}_2/\text{NaIO}_4$ .

O processo descrito pelo Esquema 9 indica que o  $\text{NaIO}_4$  ataca a superfície da NP de  $\text{IrO}_2$  liberando em solução aquacomplexos de Irídio. Estes complexos formados retornam ao processo redox, favorecendo a formação de oligômeros, e posteriormente retornando ao estado inicial de NP.



**Esquema 10** - Proposta de mecanismo para o sistema Iridaciclo/NaIO<sub>4</sub>

O Esquema 10 ilustra a dimerização do complexo após sua passagem pelo processo redox. Os ligantes fenil-piridínio, de certa forma protegem o complexo contra oligomerizações excessivas, favorecendo uma maior produção de O<sub>2</sub>. Uma pequena parte do complexo presente no sistema, perde este ligante, favorecendo um início de uma oligomerização, e posteriormente a formação de NPs de IrO<sub>2</sub>.

O processo aqui apresentado, indica a possibilidade de espécies dimerizadas, sejam as espécies mais ativas para este processo, e a facilitação e estabilização destas espécies durante o processo, pode ser o caminho para maiores e mais rápidas produções de O<sub>2</sub> através do uso de complexos baseados em irídio.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados aqui obtidos demonstram a complexibilidade dos sistemas baseados em irídio para oxidação da água. Os dados referentes a produção de O<sub>2</sub> apresentaram uma diferença na produção ao se utilizar catalisadores com propriedades diferentes. A rápida produção de O<sub>2</sub> pelas nanopartículas de IrO<sub>2</sub> tendem a supor que estas seriam as espécies catalíticas da reação. Entretanto, com a análise do comportamento do sistema utilizando iridaciclo, isto torna-se duvidoso. As análises de UV-Vis apresentaram dados indicando que nanopartículas não eram

as espécies catalíticas da solução, pois logo ao adicionar-se o agente oxidante, as bandas de absorções referentes a NPs de IrO<sub>2</sub> desapareceram completamente. A análise das bandas que se originavam após a adição de agente oxidante identificou a formação de espécies iguais em todos os sistemas catalíticos (411 e 480nm) referentes a aquacomplexos de irídio (V). Tais espécies neste caso, são as espécies catalíticas da reação, e o desaparecimento destas bandas acontece juntamente com o fim da produção de O<sub>2</sub>. Relatos da literatura apresentaram que estas bandas poderiam ser referentes a dímeros e trímeros de irídio (V).<sup>[42]</sup> Tais oligômeros seriam formados por ligantes aqua interligados por pontes de hidróxido. A diferenciação de espécies monoméricas e oligomerizadas no meio torna-se impossível por UV-Vis, uma vez que as bandas de absorção tanto para monômeros como para espécies oligomerizadas são iguais. A consequente formação de espécies oligomerizadas favorece uma diminuição nas condutâncias aquosas destas solução, provando que tais espécies seriam formadas durante a reação. A verificação da diminuição da condutância do sistema provou que oligômeros são formados durante o processo reacional, se condensando posteriormente devido a nucleação destas espécies na forma de NPs de Ir(IV). Análises de MET provaram a formação de nanopartículas esféricas, de diâmetro aproximado de 3,5nm em todos os sistemas. Tais espécies foram analisadas por difração de raio-X, provando que tais NPs são referentes a óxidos de irídio (IV). A proposta do mecanismo baseou-se não só nos dados obtidos neste trabalho, bem como com uma comparação com dados obtidos da literatura. Tal mecanismo propõe que as espécies catalíticas são binucleares contendo ligantes aqua em sua estrutura. A ideia principal ao analisar este mecanismo é que todos os sistemas para WOCs baseados em irídio tendem a formar espécies semelhantes, e que sua eficiência catalítica se dá principalmente pela proteção de alguns ligantes contra a oligomerização excessiva, condensando tais espécies e diminuindo sua eficiência catalítica.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Tinker, L.L., N.D. McDaniel, and S. Bernhard, *Progress towards solar-powered homogeneous water photolysis*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(21): p. 3328-3337.
2. Fujishima, A. and K. Honda, *ELECTROCHEMICAL PHOTOLYSIS OF WATER AT A SEMICONDUCTOR ELECTRODE*. Nature, 1972. **238**(5358): p. 37-+.

3. Sahaym, U. and M.G. Norton, *Advances in the application of nanotechnology in enabling a 'hydrogen economy'*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(16): p. 5395-5429.
4. Tarasov, B.P., M.V. Lototskii, and V.A. Yartys', *Problem of hydrogen storage and prospective uses of hydrides for hydrogen accumulation*. Russian Journal of General Chemistry, 2007. **77**(4): p. 694-711.
5. Fillol, J.L., et al., *Efficient water oxidation catalysts based on readily available iron coordination complexes*. Nat Chem, 2011. **3**(10): p. 807-813.
6. Kudo, A., *Photocatalyst Materials for Water Splitting*. Catalysis Surveys from Asia, 2003. **7**(1): p. 31-38.
7. Poater, A., *Environmental friendly Fe substitutive of Ru in water oxidation catalysis*. Catalysis Communications, 2014. **44**(0): p. 2-5.
8. Cogdell, R.J., et al., *The use and misuse of photosynthesis in the quest for novel methods to harness solar energy to make fuel*. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2013. **371**(1996).
9. Gersten, S.W., G.J. Samuels, and T.J. Meyer, *Catalytic oxidation of water by an oxo-bridged ruthenium dimer*. Journal of the American Chemical Society, 1982. **104**(14): p. 4029-4030.
10. Diril, H., et al., *BINUCLEAR MANGANESE COMPLEXES AS CATALYSTS FOR THE OXIDATION OF WATER TO MOLECULAR-OXYGEN*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1986. **192**: p. 205-INOR.
11. Altabef, A.B., et al., *Syntheses and characterization of new mononuclear and dinuclear complexes derived from ruthenium polypyridines*. Inorganica Chimica Acta, 1991. **188**(1): p. 67-70.
12. Blankenship, R.E., *The Basic Principles of Photosynthetic Energy Storage*, in *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. 2008, Blackwell Science Ltd. p. 1-10.
13. Allen, J.F. and W. Martin, *Evolutionary biology: Out of thin air*. Nature, 2007. **445**(7128): p. 610-612.
14. Guskov, A., et al., *Cyanobacterial photosystem II at 2.9-Å resolution and the role of quinones, lipids, channels and chloride*. Nat Struct Mol Biol, 2009. **16**(3): p. 334-342.
15. Umena, Y., et al., *Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å*. Nature, 2011. **473**(7345): p. 55-60.

16. Ferreira, K.N., et al., *Architecture of the Photosynthetic Oxygen-Evolving Center*. Science, 2004. **303**(5665): p. 1831-1838.
17. Balzani, V., et al., *Designing Dendrimers Based on Transition-Metal Complexes. Light-Harvesting Properties and Predetermined Redox Patterns*. Accounts of Chemical Research, 1998. **31**(1): p. 26-34.
18. Balzani, V., A. Credi, and M. Venturi, *Photochemical Conversion of Solar Energy*. ChemSusChem, 2008. **1**(1-2): p. 26-58.
19. Tada, H., et al., *All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO<sub>2</sub> three-component nanojunction system*. Nat Mater, 2006. **5**(10): p. 782-786.
20. Maeda, K., *Z-Scheme Water Splitting Using Two Different Semiconductor Photocatalysts*. ACS Catalysis, 2013. **3**(7): p. 1486-1503.
21. Larminie, J. and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*. 2003: J. Wiley.
22. Napoli, L., et al., *Conductivity of Nafion® 117 membrane used in polymer electrolyte fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(16): p. 8656-8660.
23. Mauritz, K.A. and R.B. Moore, *State of Understanding of Nafion*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4535-4586.
24. Hernández-Alonso, M., R. Portela, and J. Coronado, *Turning Sunlight into Fuels: Photocatalysis for Energy*, in *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*, J.M. Coronado, et al., Editors. 2013, Springer London. p. 67-84.
25. García-Rodríguez, S., *Alternative Metal Oxide Photocatalysts*, in *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*, J.M. Coronado, et al., Editors. 2013, Springer London. p. 103-122.
26. Kaveevivitchai, N., et al., *Further Observations on Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear Ru(II) Complexes*. Inorganic Chemistry, 2012. **51**(5): p. 2930-2939.
27. Deng, Z., et al., *Preparation and Study of a Family of Dinuclear Ru(II) Complexes That Catalyze the Decomposition of Water*. Inorganic Chemistry, 2008. **47**(6): p. 1835-1848.
28. Tseng, H.-W., et al., *Mononuclear Ruthenium(II) Complexes That Catalyze Water Oxidation*. Inorganic Chemistry, 2008. **47**(24): p. 11763-11773.
29. Zong, R. and R.P. Thummel, *A New Family of Ru Complexes for Water Oxidation*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(37): p. 12802-12803.



30. McDaniel, N.D., et al., *Cyclometalated Iridium(III) Aquo Complexes: Efficient and Tunable Catalysts for the Homogeneous Oxidation of Water*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **130**(1): p. 210-217.
31. Hull, J.F., et al., *Highly Active and Robust Cp\* Iridium Complexes for Catalytic Water Oxidation*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(25): p. 8730-8731.
32. Blakemore, J.D., et al., *Half-Sandwich Iridium Complexes for Homogeneous Water-Oxidation Catalysis*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(45): p. 16017-16029.
33. Lalrempuia, R., et al., *Water Oxidation Catalyzed by Strong Carbene-Type Donor-Ligand Complexes of Iridium*. Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**(50): p. 9765-9768.
34. Schley, N.D., et al., *Distinguishing Homogeneous from Heterogeneous Catalysis in Electrode-Driven Water Oxidation with Molecular Iridium Complexes*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(27): p. 10473-10481.
35. Zuccaccia, C., et al., *Transformation of a Cp\*-Iridium(III) Precatalyst for Water Oxidation when Exposed to Oxidative Stress*. Chemistry – A European Journal, 2014. **20**(12): p. 3446-3456.
36. Nakamura, R. and H. Frei, *Visible Light-Driven Water Oxidation by Ir Oxide Clusters Coupled to Single Cr Centers in Mesoporous Silica*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(33): p. 10668-10669.
37. Nakagawa, T., N.S. Bjorge, and R.W. Murray, *Electrogenerated IrOx Nanoparticles as Dissolved Redox Catalysts for Water Oxidation*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(43): p. 15578-15579.
38. Crabtree, R.H., *Resolving Heterogeneity Problems and Impurity Artifacts in Operationally Homogeneous Transition Metal Catalysts*. Chemical Reviews, 2011. **112**(3): p. 1536-1554.
39. Grotjahn, D.B., et al., *Evolution of Iridium-Based Molecular Catalysts during Water Oxidation with Ceric Ammonium Nitrate*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(47): p. 19024-19027.
40. Hong, D., et al., *Efficient water oxidation by cerium ammonium nitrate with [IrIII(Cp\*)(4,4[prime or minute]-bishydroxy-2,2[prime or minute]-bipyridine)(H2O)]2+ as a precatalyst*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(2): p. 5708-5716.

41. Marquet, N., et al., *Simple and Efficient Iridium(III)-Catalyzed Water Oxidations*. ChemSusChem, 2011. **4**(11): p. 1598-1600.
42. Hintermair, U., et al., *Particle Formation during Oxidation Catalysis with Cp\* Iridium Complexes*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(23): p. 9785-9795.
43. Codolà, Z., et al., *Highly Effective Water Oxidation Catalysis with Iridium Complexes through the Use of NaIO<sub>4</sub>*. Chemistry – A European Journal, 2013. **19**(22): p. 7203-7213.
44. Minguzzi, A., et al., *Observing the oxidation state turnover in heterogeneous iridium-based water oxidation catalysts*. Chemical Science, 2014. **5**(9): p. 3591-3597.
45. Iali, W., et al., *The inhibition of iridium-promoted water oxidation catalysis (WOC) by cucurbit[n]urils*. Dalton Transactions, 2012. **41**(39): p. 12233-12243.
46. Frame, F.A., et al., *Photocatalytic Water Oxidation with Nonsensitized IrO<sub>2</sub> Nanocrystals under Visible and UV Light*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(19): p. 7264-7267.
47. Harriman, A., J.M. Thomas, and G. Millward, New J. Chem., 1987(11): p. 757.
48. Castillo-Blum, S.E., D.T. Richens, and A.G. Sykes, *New aqua ions of iridium in oxidation states (III), (IV), and (V)*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1986(14): p. 1120-1121.
49. Haynes, A., *The Use of High Pressure Infrared Spectroscopy to Study Catalytic Mechanisms*, in *Mechanisms in Homogeneous Catalysis*. 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 107-150.
50. Baes, C.F. and R.E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*. 1976: Wiley.
51. Hintermair, U., et al., *Precursor Transformation during Molecular Oxidation Catalysis with Organometallic Iridium Complexes*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(29): p. 10837-10851.