



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
Trabalho de Conclusão de Curso | Bacharelado em Química

Júlia Frata Mamud

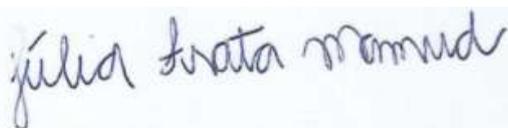
Uso de compostos polipiridínicos de Re(I) na
fotorredução do CO₂

Santo André
JULHO - 2020

Júlia Frata Mamud

Uso de compostos polipiridínicos de Re(I) na fotorredução do CO₂

Monografia de Trabalho de
Conclusão de Curso,
apresentado ao
Bacharelado em Química da
UFABC
para obtenção do título de
Graduado
em Química
Orientador: André Sarto Polo



Júlia Frata Mamud



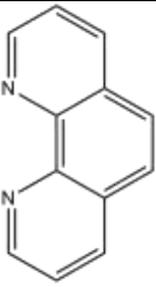
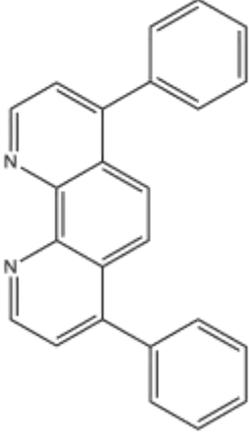
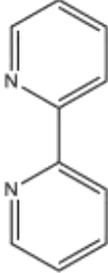
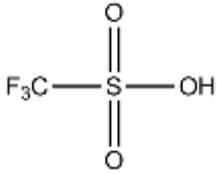
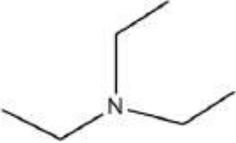
André Sarto Polo

Mamud, Júlia Frata

Uso dos compostos polipiridínicos de Rênio (I) na fotorredução do CO₂

Júlia Frata Mamud – Santo André: UFABC, 2020

28 f.

| Nome | Abreviatura | Estrutura |
|-------------------------------|-----------------------|---|
| 1,10- fenantrolina | Phen |  |
| 4,7-difenil-1,10-fenantrolina | Ph ₂ -phen |  |
| 2,2'-bipiridina | Bpy |  |
| Ácido trifílico | HTfms |  |
| Trietilamina | TEA |  |

Resumo

Os compostos de coordenação são bastante úteis para estudos na conversão de luz solar em energia elétrica ou química devido à possibilidade de modulação de suas propriedades, como a absorção e emissão de luz, os potenciais redox e a fotorreatividade, através de modificações nos componentes dos complexos. Tais compostos geralmente possuem absorção de luz na região visível do espectro, tornando-os adequados para o uso no desenvolvimento de sistemas de conversão de energia solar. Um processo conhecido de conversão desta energia em química é o da fotossíntese, realizado pela natureza há anos, e o qual vem sendo estudado para uma possível mimetização em laboratório. Uma das vertentes mais promissoras deste processo é a conversão da luz em energia química promovendo a fotorredução do CO₂, gerando um produto mais energético e diminuindo o efeito estufa causado por este gás. Neste contexto, compostos polipiridínicos de rênio(I) são bastante interessantes para esta aplicação, uma vez que as suas características são adequadas para tal. Um exemplo, é que estes compostos possuem tempo de vida longo no estado excitado e energia adequada para os processos reativos, além de absorver a luz visível e promover a catálise de reações de deslocamento de gases, possibilitando que uma mesma espécie atue como fotossensibilizador e catalisador para a fotorredução de CO₂. Neste trabalho, são apresentadas as sínteses de alguns compostos polipiridínicos de Rênio(I) e suas caracterizações, investigações sobre as propriedades eletroquímicas, tempos de vida de estado excitado e o comportamento no processo de fotorredução de CO₂ realizadas no período da pesquisa.

Palavras-chaves: Rênio, absorção de luz, fotorredução do CO₂, Espectro de massas

Abstract

Coordination compounds are very useful for studies on the conversion of sunlight into electrical or chemical energy due to the possibility of modulating their properties, such as light absorption and emission, redox potentials and photoreactivity, through modifications in the components of the complexes. Such compounds generally have light absorption in the visible region of the spectrum, making them suitable for use in the development of solar energy conversion systems. A known process of converting this energy into chemistry is that of photosynthesis, carried out by nature for years, and which has been studied for possible mimicry in the laboratory. One of the most promising aspects of this process is the conversion of light into chemical energy, promoting the photoreduction of CO₂, generating a more energetic product and reducing the greenhouse effect caused by this gas. In this context, rhenium (I) polypyridine compounds are quite interesting for this application, since their characteristics are suitable for this. An example is that these compounds have long life in the excited state and adequate energy for the reactive processes, in addition to absorbing visible light and promoting the catalysis of gas displacement reactions, enabling the same species to act as a photosensitizer and catalyst for CO₂ photoreduction. In this work, the syntheses of some rhenium (I) polypyridine compounds and their characterizations are presented, investigations on the electrochemical properties, excited state lifetimes and the behavior in the CO₂ photoreduction process carried out during the research period.

Keywords: Rhenium, light absorption, CO₂ photoreduction, mass spectrum

Sumário

| | |
|---|----|
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Objetivos | 4 |
| 2.1 Gerais | 4 |
| 2.2 Específicos..... | 4 |
| 3. Metodologia | 4 |
| 4. Resultados e discussão | 10 |
| 4.1 Caracterização e propriedades espectrais | 10 |
| 4.1.2 Espectros de emissão dos compostos <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (L)(X)] | 14 |
| 4.1.3 Voltametria de pulso diferencial dos complexos | 17 |
| 4.1.4 Voltamograma de pulso diferencial do doador de sacrifício | 20 |
| 4.1.5 Tempo de vida de emissão..... | 22 |
| 4.1.6 Fotorredução de CO ₂ | 23 |
| 5. Conclusão | 27 |
| 6. Referências | 28 |

1. Introdução

A energia solar é uma alternativa vantajosa quando pensada como fonte energética, uma vez que é limpa, renovável, inesgotável e abundante [1]. Ela pode ser utilizada de várias formas, sendo uma delas a conversão direta em energia elétrica, e outra em energia química, a qual é inspirada pelo processo natural fotossintético feito por alguns organismos vivos [2]. Para que este processo seja copiado, os sistemas utilizam fótons como reagente de reações que geram processos físicos e químicos, os quais são foco de uma área que vem ganhando relevância, denominada fotoquímica. Os compostos de coordenação são bastante utilizados para sistemas fotoquímicos uma vez que podem incorporar diferentes ligantes em seus centros metálicos, os quais irão responder as excitações de forma diferente, já que sofrem transições eletrônicas distintas. [2]

Os sistemas capazes de fazer esta conversão de energia solar em química são baseados no uso de compostos capazes de absorver luz na região visível do espectro solar, podendo assim iniciar a transferência de energia e elétrons [2]. Neste contexto, a fotorredução do gás carbônico aparece como uma alternativa interessante devido a possibilidade de ser convertido em produtos com maior conteúdo energético, como monóxido de carbono, ácido fórmico, metanol ou metano, permitindo que o principal gás responsável pelo efeito estufa seja removido da atmosfera e os produtos sejam usados para fins mais nobres, aumentando a sustentabilidade das reservas de combustíveis. [3]

O uso de compostos de coordenação como fotocatalisadores é bastante vantajoso, pois seus potenciais formais de redução podem ser ajustados para corresponder aos potenciais necessários para redução do CO_2 , além de contribuir para a estabilidade do estado de transição e favorecerem a cinética [4]. Com isso, sistemas fotocatalisadores que possuem complexos de metais de transição conseguem reduzir o gás carbônico com elevado rendimento quântico e alta seletividade dos produtos [5].

O mecanismo genérico seguido de uma fotorredução utilizando compostos de coordenação, os quais atuarão como fotossensibilizadores, tem início a partir da excitação do composto através da absorção de luz. Após isso

um doador de sacrifício irá reduzir o fotossensibilizador, o qual será capaz de transferir um elétron para o catalisador. Este, irá acelerar a formação do produto desejado a partir do CO_2 . Ao fim do processo, tanto o fotossensibilizador quanto o catalisador estarão como em seu estado inicial, sem ter sofrido transformações químicas permanentes [2].

Os compostos polipiridínicos de Re(I) chamam atenção nesta área pois todos absorvem intensamente na região do visível. Tais compostos possuem como estado excitado de mais baixa energia o $^3\text{MLCT}$, favorecendo assim os processos de transferência eletrônica necessária para que seja realizada a fotorredução [2]. Além disso, são bastante eficientes uma vez que não necessitam do uso de um catalisador e fotossensibilizador, pois eles atuam em ambas as funções [6]. Os complexos mais utilizados são os da forma $\text{Re(L)(CO)}_3\text{X}$, onde $\text{L} = 2,2'$ -bipiridina ou 1,10-fenantrolina e $\text{X} = \text{Cl}^-$ ou Br^- . Após a excitação através da luz, o complexo passa do seu estado fundamental para seu estado excitado $^3\text{MLCT}$, onde o centro metálico é oxidado Re^{II} e o elétron fica localizado no ligante L . Como citado anteriormente, é necessário a presença de um doador de sacrifício, que fará com que o centro metálico do composto em seu estado excitado seja reduzido, mantendo a espécie a $[\text{Re(L}^\bullet\text{)(CO)}_3\text{X}]^-$ [7]. O solvente (S) utilizado será responsável por substituir o ligante haleto e assim dar origem ao estado cataliticamente ativo. Alguns mecanismos propostos são apresentados na Figura 1.

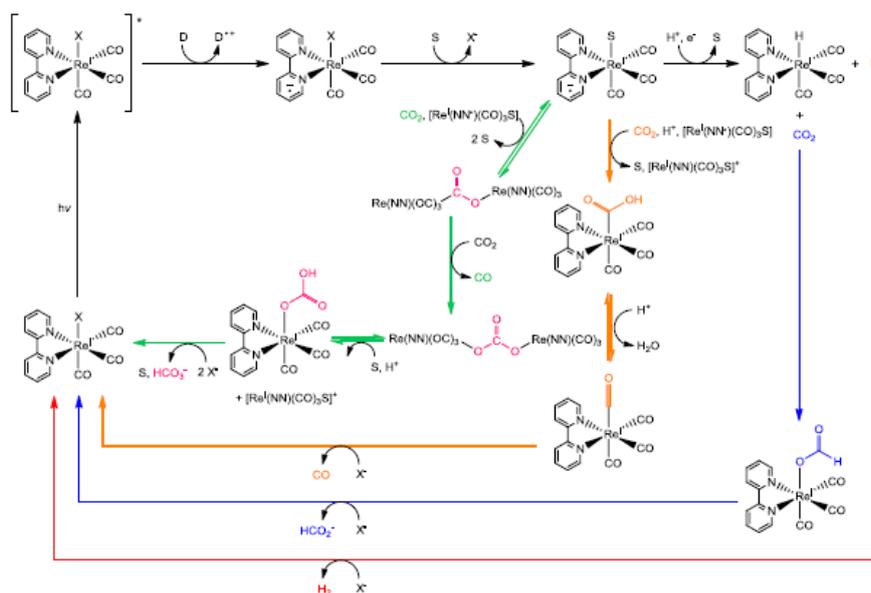


Figura 1. Mecanismos propostos para a formação de H₂ (vermelho), formiato (azul), CO (laranja) e CO e HCO₃⁻ (verde), utilizando compostos polipiridínicos de rênio (I) [8]

O mecanismo da rota azul, referente a formação de formiato, já é bastante compreendida. Nela, a partir do momento que o complexo reage com o solvente, é proposto que ocorra a reação com um próton, formando uma ligação rênio-hidreto, a qual com a inserção do CO₂ irá produzir o formiato. A fotorredução de CO₂ a formiato já possui seu mecanismo bem entendido, enquanto que o mecanismo para formação do CO ainda está sob investigação. [8]

Todos os mecanismos citados acima indicavam a necessidade de um doador sacrifício, pois é ele que irá suprimir redutivamente o íon rênio, permitindo que seu elétron possa ser transferido ao ligante polipiridínico. Comumente, é utilizado o trietanolamina (TEOA), mesmo havendo estudos que verificaram a fotorredução de CO₂ em formiato sem a presença do TEOA, entretanto com um número de ciclos catalíticos (TON) menor e com um tempo de irradiação muito mais alto que aquele em que há a presença do doador.[8]

Ainda que o TEOA seja o doador de sacrifício mais utilizado, há pesquisas realizadas com a trietilamina (TEA), o qual possui interação muito similar ao do TEOA com o complexo de rênio(I) fotoexcitado. Entretanto, há uma distinção entre as reatividades das espécies radicais derivadas das duas aminas. Isto foi constatado experimentalmente, onde foi observado que o TEOA, após realizar a supressão redutiva no rênio é capaz de continuar reagindo com o complexo, mesmo que sem a presença de luz. No caso do TEA, após a retirada da exposição a luz, as reações param de ocorrer. Essa diferença é refletida no rendimento global, o qual o do TEA acaba caindo cerca de 60% se comparado ao TEOA. [9]

Neste contexto, é foco deste trabalho de conclusão de curso sintetizar e caracterizar os compostos polipiridínicos de rênio(I), para utilizá-los como fotocatalisadores no processo de fotorredução de CO₂, buscando aplicá-los para desenvolver uma metodologia satisfatória que realize a fotorredução.

2. Objetivos

2.1 Gerais

O objetivo principal deste trabalho é sintetizar e caracterizar alguns compostos polipiridínicos de rênio(I) que possam realizar a conversão de luz em energia química através da fotorredução de CO₂, além de investigar as propriedades químicas, fotoquímicas e fotofísicas de compostos polipiridínicos de rênio(I) relacionando-as com sua aplicação na fixação de CO₂. Busca-se estabelecer a metodologia fotoquímica para investigar o processo de fotorredução do CO₂ usando os compostos como fotocatalisadores.

Por fim, também é objetivo deste trabalho evidenciar o conhecimento adquirido pela aluna em diversas áreas da química de maneira a compor este trabalho final.

2.2 Específicos

Sintetizar compostos polipiridínicos de rênio(I) do tipo *fac*-[Re(CO)₃(L)X], L = Phen, Bpy ou Ph₂-phen; X= Cl⁻ ou NCS⁻. Caracterizá-los através de análise elementar das amostras, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis e espectroscopia de luminescência.

Obter os valores de potencial redox dos compostos de coordenação e seus valores de tempo de vida. Desenvolver uma metodologia fotoquímica para investigar o processo de fotorredução do CO₂.

3. Metodologia

3.1. Aparelhagem e técnicas experimentais

3.1.1 Análise elementar

Os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos compostos preparados foram determinados por um analisador elementar Flash EA 1112 (Thermo Scientific) disponível na Central Experimental Multiusuário da UFABC.

3.1.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

As análises de ressonância magnética nuclear, RMN, de ¹H foram realizadas no espectrômetro de ressonância magnética nuclear Varian - 500

MHz, disponível na Central Experimental Multiusuário da UFABC. As amostras foram dissolvidas em CD_3CN e os picos de solvente residual foram usados como referência interna ($\delta = 1,94$ ppm).

3.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais dos compostos sintetizados foram obtidos no espectrômetro Perkin Elmer Spectrum Two L160000A, empregando-se acessório de reflectância total atenuada (ATR- *Attenuated Total Reflectance*), com varredura de 4000- 500 cm^{-1} .

3.1.4 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis foram obtidos em cubetas de quartzo fundido de 1,000 cm usando um espectrofotômetro modelo 8453 da Agilent. O equipamento realiza varreduras de 190 a 1100 nm utilizando um arranjo de diodos. O equipamento ainda conta com um sistema Peltier acoplado para termostatização da amostra, que pode ser usado quando necessário.

3.1.5 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de excitação e de emissão foram obtidos no espectrofluorímetro Cary Eclipse da Varian que utiliza uma lâmpada de Xenônio como fonte de radiação e realiza varreduras de 190 a 1100 nm tanto para a excitação como para a emissão e a velocidade de varredura pode ser ajustada entre 0,01 a 24.000 nm min^{-1} . As fendas desse espectrofluorímetro podem ser variadas para que a resolução obtida seja de 1,5 a 20 nm. Foi borbulhado argônio por 5 minutos em cada amostra antes que se obtivesse o espectro.

3.1.6 Voltametria cíclica e experimento eletroquímicos

As características eletroquímicas dos compostos preparados foram avaliadas pelos experimentos de voltametria cíclica e de pulso diferencial, utilizando um potenciostato/galvanostato μ autolab tipo III, usando um arranjo composto por um eletrodo de trabalho de carbono (Metrohm), um eletrodo auxiliar de platina (Metrohm) e um fio de prata como eletrodo de pseudo-referência. Os compostos foram dissolvidos em acetonitrila (50mmol).

Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (0,1 mol L⁻¹; TBAPF₆; FLUKA ≥ 99,0%) foi utilizado como eletrólito suporte. O par ferroceno/ferrocínio (Fc/Fc⁺; Aldrich, 98%) foi utilizado como padrão interno (1,0 mmol L⁻¹). As soluções foram previamente purgadas com argônio por 10 minutos e durante a realização da medida o fluxo de argônio foi mantido sobre a solução em análise. Todos os potenciais são reportados *versus* o eletrodo normal de hidrogênio (NHE), utilizando $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0,63 \text{ vs NHE a } 298 \text{ K. [10]}$

3.1.7 Tempo de vida de emissão

O decaimento do tempo da fosforescência dos compostos foi medido usando uma configuração de contagem de fótons individuais correlacionada no tempo (TCSPC) em um espectrômetro de fluorescência PicoQuant FluoTime 300 usando como fonte de excitação um laser de diodo de 375 nm (LDH-P-C-375B, taxa de repetição de 40 MHz, largura de pulso de 52 ps, PicoQuant GmbH), acionado por um controlador de computador PDL 820. Em uma cubeta de quartzo fundido de 1,000 cm foi preparada uma solução do composto dissolvido em acenotrila e sua absorvância foi ajustada para aproximadamente 0,2. A solução foi previamente purgada com argônio por 30 minutos, e então a cubeta é fechada para que o experimento fosse realizado.

3.1.8 Sistema de irradiação

As fotólises estacionárias foram conduzidas utilizando-se um sistema da Newport que consiste de uma fonte modelo 69907 e um *lamp-house* modelo 67005 e uma lâmpada modelo Oriel 200 W de mercúrio-xenônio (alta pressão). A luz quase-monocromática é obtida através da passagem do feixe colimado por um filtro de interferência apropriado. Desta maneira foi possível obter feixes de comprimentos de onda de 365 para realizar as fotólises estacionárias. O controle de tempo foi feito por um cronômetro. A intensidade luminosa foi determinada pelo procedimento descrito por Hatchard e Parker utilizando o actinômetro químico *tris*-(oxalato)ferrato(III).[11-13]

3.1.9 Cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) e espectrometria de massa

Um sistema de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) Agilent 1260 Infinity com um espectrômetro de massas Agilent 6130 quadrupolo acoplado. Foi empregado para análise dos produtos das reações de fotorredução de CO₂, sendo usada uma coluna C18 com fase móvel de acetonitrila e metanol, assim como de uma solução de tampão fosfato de KH₂PO₄ NaOH (0,05 mol L⁻¹, pH = 5,9)

3.2 Sínteses dos complexos

3.2.1 *fac*-[ClRe(CO)₃(L)]

Os compostos foram preparados segundo pequenas adaptações do procedimento relatado na literatura [14, 15]. Em um balão de 100 mL foram adicionados 60 mL de xileno e um equivalente do ligante L, L = Phen (Strem Chemicals, 99%), Ph₂-phen (Strem Chemicals, 99%) ou Bpy (Sigma Aldrich, 99%). Em seguida, foi adicionado o complexo [ClRe(CO)₅] (Aldrich 98%). A mistura reacional foi mantida sob refluxo durante 3 horas e monitorada por espectros eletrônicos. Após esse período, verificou-se a presença de um precipitado amarelo que foi sendo formado ao longo da síntese. Esse precipitado foi separado por filtração à vácuo e posteriormente lavado com éter. Quando necessário, o filtrado foi rotaevaporado até quase *secura*, formando um sólido, que foi recristalizado. A recristalização foi feita dissolvendo o sólido obtido na menor quantidade possível de diclorometano (Synth) sob agitação, seguido da adição lenta de n-pentano (Synth) até o turvamento da solução, a qual foi filtrada e lavada com éter. As duas frações sólidas obtidas foram unidas e secas na estufa a vácuo.

Desta forma, foram preparados os compostos *fac*-[ClRe(CO)₃(Phen)] (Rendimento = 88%. *Anal. Calc.* para ReC₁₅H₈N₂O₃Cl: C, 37,08%; N, 5,77%; H, 1,66%; obtido C, 37,88%; N, 5,86%; H, 1,82%), *fac*-[ClRe(CO)₃(Ph₂-phen)] (Rendimento = 80%. *Anal. Calc.* para ReC₂₇H₁₆N₂O₃Cl: C, 50,82%; N, 4,39%; H, 2,53%; obtido C, 52,07%, N, 4,38%; H, 2,78%). *fac*-[ClRe(CO)₃(Bpy)] (Rendimento = 94%. *Anal. Calc.* para ReC₁₃H₈N₂O₃Cl: C, 33,81%; N, 6,07%; H, 1,75%; obtido C, 34,47%; N, 6,21%; H, 1,90%.

3.2.2 *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(L)]

Os compostos foram preparados com pequenas modificações no procedimento relatado na literatura [16-18]. Em um balão de reação suspendeu-se o composto *fac*-[ClRe(CO)₃(L)], L= Phen, Ph₂-phen ou Bpy, em diclorometano (Synth) e manteve-se sob agitação e borbulhamento de argônio por cerca de 1 hora. Em seguida, adicionou-se dez equivalentes de ácido trifluorometanosulfônico (Aldrich), Htfms, e o sistema foi mantido sob agitação e borbulhamento de argônio por mais 1 hora. Ao fim deste período, adicionou-se éter etílico (Synth) à solução, obtendo-se a formação de um precipitado amarelo. Os sólidos foram separados por filtração à vácuo, lavados com éter e secos na estufa à vácuo.

Desta maneira, foram preparados os compostos *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(Phen)] (Rendimento = 90%. *Anal. Calc.* para C₁₆H₈F₃N₂O₆ReS: C, 32,06%; H, 1,35%; N, 4,67 %; obtido C, 33,06%; H, 1,43%; N, 4,70%), *fac*-[(tfms)-Re(CO)₃(Bpy)] (Rendimento = 83%. *Anal. Calc.* para C₁₄H₈F₃N₂O₆ReS: C, 29,22%; H, 1,40%; N, 4,87%; obtido C, 29,31%; H, 1,74%; N, 5,00%, *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(Ph₂-phen)] (Rendimento = 78%. *Anal. Calc.* para C₂₈H₁₆F₃N₂O₆ReS: C, 44,74%; H, 2,15%; N, 3,73%; obtidos C, 45,12 %; H, 2,19%; N, 3,65%).

3.2.3 *fac*-[Re(CO)₃(L)(NCS)]

O composto foi sintetizado com adaptações no procedimento presente na literatura [19, 20]. O composto *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(L)], L = Phen, Ph₂-phen ou Bpy foi dissolvido em metanol (Synth) e a solução foi levada ao refluxo, mantendo-se sob agitação. Foi adicionado gota a gota uma solução de Tiocianato de Sódio (Merck) dissolvida em álcool metílico. O sistema reacional ficou sob refluxo durante 4h. Foi observado a formação de um sólido amarelo, o qual foi separado por filtração à vácuo e lavado inicialmente com água e posteriormente com éter etílico (Synth).

Desta forma, foram preparados os compostos *fac*-[Re(CO)₃(Phen)(NCS)] (Rendimento = 78%. *Anal. Calc.* para C₁₆H₈N₃O₃ReS: C, 38%; N, 8,26%; H, 1,59%; obtido C, 37,34%; N, 7,87%; H, 1,42%), *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂-phen)(NCS)] (Rendimento = 72%. *Anal. Calc.* para C₂₈H₁₆N₃O₃ReS: C, 50,90%; N, 6,36%; H,

2,44%; obtido C, 49,98%, N, 5,93%; H, 1,70%). *fac*-[Re(CO)₃(Bpy)(NCS)] (Rendimento = 63,8%. *Anal. Calc.* para C₁₄H₈N₃O₃ReS: C, 34,71%; N, 8,67%; H, 1,66 %; obtido C, 33,17%; N, 8,01%; H, 1,42%.

3.3 Tratamento de dados

3.3.1. Espectroscopia de luminescência

O rendimento quântico de emissão foi determinado segundo a equação 1 [20].

$$\Phi_{em} = \frac{\int I_{em} \cdot A^S}{\int I_{em}^S \cdot A} \Phi_{em}^S \quad (1)$$

Em que:

Φ_{em} = rendimento quântico de emissão da amostra

$\int I_{em}$ = área da banda de emissão da amostra

A = absorvância da solução da amostra

Φ_{em}^S = rendimento quântico de emissão do composto utilizado como referência

$\int I_{em}^S$ = área da banda de emissão do composto utilizado como referência

A^S = absorvância da solução do composto utilizado como referência

Para a determinação do Φ_{em} utilizou-se sempre o mesmo solvente para amostra e referência, e as suas concentrações foram ajustadas de maneira que a absorvância no comprimento de onda de excitação fosse igual para ambas, e apresentassem até $A=0,02$ para evitar desvio de linearidade, como é recomendado pela literatura [20].

Como referência foi usado o composto [Ru(Phen)₃]²⁺ em CH₃CN, cujo $\Phi_{em} = 0,028$ [21]

3.3.2 Determinação do potencial redox do estado excitado

O potencial redox do estado excitado foi determinado utilizando os dados obtidos pelos voltamogramas de pulso diferencial, $E(S^+/S)$, e de energia de gap HOMO-LUMO, E_{0-0} , através dos *onsets* dos espectros de emissão, Figura 2. Através deles, calculou-se o potencial redox do estado excitado, $E(S^+/S^*)$, calculado de acordo com a Equação (1).

$$E(S^*/S^+) = E(S^*/S) - E_{0-0} \quad (1)$$

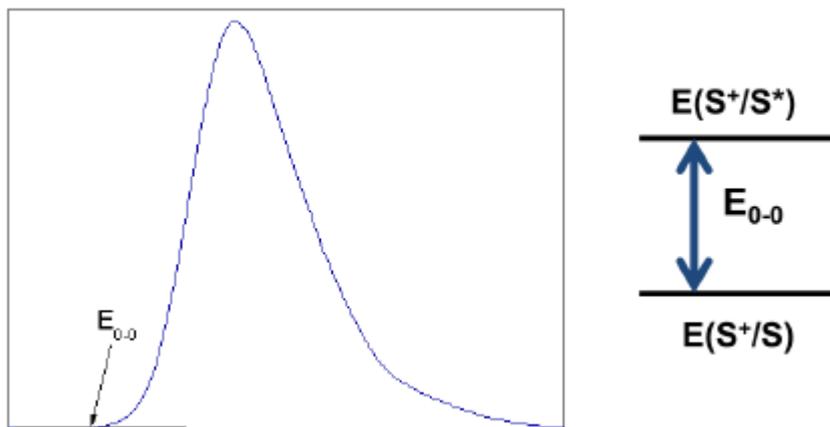


Figura 2. Esquemática da metodologia utilizada para determinação da energia de *gap* e do potencial redox do estado excitado

A energia do orbital molecular ocupado de maior energia, HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia), calculada de acordo com a Equação 2, na qual a medida redox utilizada foi aquela do potencial de oxidação do metal [22].

$$HOMO = -4,5 - E(S^+/S^+) \quad (2)$$

Vale ressaltar que o valor de -4,5 presente na Equação 2 equivale a conversão de unidade de NHE para eV.

3.3.3 Tempo de vida de emissão

Para a resolução da curva de decaimento no tempo, as curvas de contagem de fótons versus tempo foram ajustadas utilizando a Equação 3, na qual τ_1 equivale ao tempo de vida do composto analisado, x ao tempo e y a contagem de fótons incidentes.

$$y = y_0 + A \exp\left(\frac{-x}{\tau_1}\right) \quad (3)$$

4. Resultados e discussão

4.1 Caracterização e propriedades espectrais

Para verificação da pureza dos compostos, os espectros de infravermelho e de ressonância nuclear magnética são apresentados no Apêndice do trabalho.

4.1.1 Espectro eletrônico dos Complexos *fac*-[CIRe(CO)₃(L)] e *fac*-[Re(CO)₃(L)NCS]

Os espectros eletrônicos dos compostos *fac*-[CIRe(CO)₃(L)] em acetonitrila, Figura 3, apresentam bandas na região de 200 – 330 nm que são atribuídas às transições localizadas no ligante polipiridínico (transições intraligante). A banda observada na região de 350 - 430 nm, é atribuída a transição de transferência de carga do metal para o ligante, MLCT $Re \rightarrow L$ típica destes compostos [17].

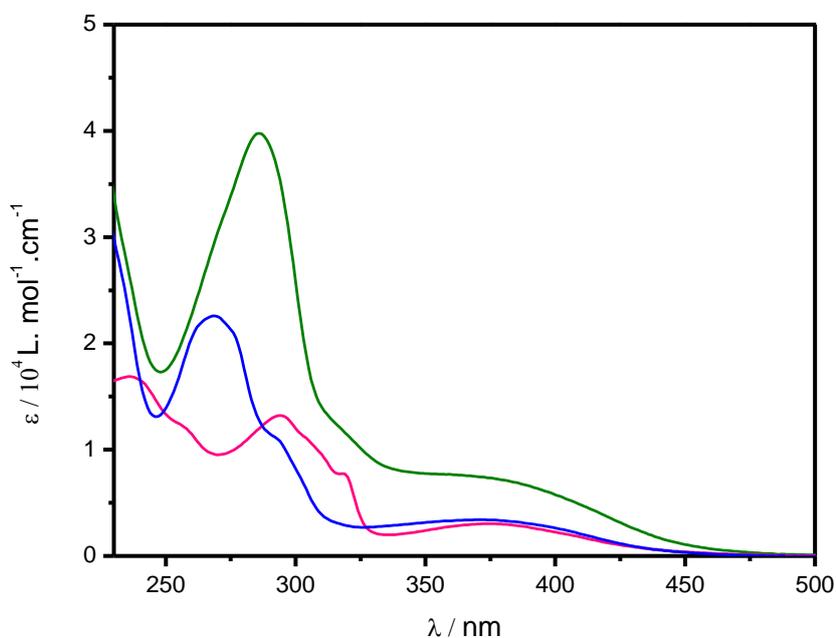


Figura 3. Espectros eletrônicos dos compostos *fac*-[CIRe(CO)₃Phen] (—), *fac*-[CIRe(CO)₃(Ph₂-phen)] (—), e *fac*-[CIRe(CO)₃(bpy)] (—) em acetonitrila.

Tabela 1. Máximos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) e absortividades molares (ϵ) dos compostos *fac*-[ClRe(CO)₃(L)], L=Phen, Ph₂-phen e Bpy e seus ligantes livres em acetonitrila

| Composto | $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) | Ref. |
|---|--|------|
| Phen | 225(4,2),250(4,9), 263(2,9), 275(1,6) | [23] |
| Ph ₂ -phen | 219(4,8),272(4,8),300(1,6) | [23] |
| <i>fac</i>-[ClRe(CO)₃(Bpy)] | 233(1,7), 291(1,3), 372(0,30)^a | |
| <i>fac</i>-[ClRe(CO)₃(Phen)] | 216(3,8), 265(2,2), 290(1,1) 365(0,34)^a | |
| <i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (Phen)] | 216(4,1), 265(2,4), 290(1,1), 365(0,34) | [23] |
| <i>fac</i>-[ClRe(CO)₃(Ph₂-phen)] | 220(4,6), 286(3,9), 350 (0,76)^a | |
| <i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (Ph ₂ phen)] | 220(4,8), 280(3,3), 350(0,63) | [23] |

a. MLCT

Os complexos de rênio estudados apresentam espectros eletrônicos similares. A absortividade molar é um valor específico de cada substância e indica a probabilidade da transição eletrônica ocorrer. Uma vez que os compostos estudados possuem este valor alto, as transições que ocorrem são totalmente permitidas e obedecem tanto a regra da seleção por spin, segundo a qual o estado inicial e o estado final da transição eletrônica devem possuir o mesmo momento de spin ($\Delta S=0$), como a regra de seleção de Laporte, na qual a transição é permitida se ocorrer variação do orbital $\Delta l = \pm 1$.

Na região de maior energia são vistas as transições internas do ligante polipiridínico, o que é confirmado ao comparar os espectros dos compostos aos seus respectivos ligantes com picos em comprimentos de ondas bem próximos do ligante coordenado. É perceptível também a maior absortividade dos compostos *fac*-[ClRe(CO)₃(Ph₂-phen)] em relação aos outros, que se deve a maior conjugação presente no ligante decorrente da presença dos substituintes fenilas. Assim como é visto a maior absortividade no composto *fac*-[ClRe(CO)₃(Phen)] que tem maior conjugação em relação ao *fac*-[ClRe(CO)₃(Bpy)].

Na região de 330 nm a 450 nm, onde é observado a absorção MLCT nota-se um deslocamento para região de maior energia do composto *fac*-[ClRe(CO)₃(Ph₂-phen)] se comparado aos outros compostos. Isso ocorre devido ao caráter doador de elétrons que as duas fenilas possuem, o qual contribui para

o aumento da densidade eletrônica no anel fenantrolínico, o que leva a necessidade de maior energia para que o elétron seja acomodado nesta região, como é previsto pela transição MLCT.

Na mesma região também é possível analisar a diferença de absorvidade molar entre os três compostos, sendo o *fac*-[ClRe(CO)₃(Ph₂-phen)] o que apresenta maior valor e o *fac*-[ClRe(CO)₃(Bpy)] o menor. Esta diferença de absorvidade é justificada pelas diferentes estruturas dos ligantes, onde o Ph₂-phen possui uma conjugação maior que a dos outros ligantes, e assim terá maior intensidade de absorção de luz, que é refletido no seu maior valor de absorvidade molar.

Os espectros eletrônicos dos compostos *fac*-[Re(CO)₃(L)NCS], L= Phen, Ph₂-phen ou Bpy, Figura 4, também apresenta bandas na região de maior energia e que são atribuídas das transições intraligante dos ligantes L, e que permanecem com seus picos nos mesmo comprimentos de onda. Nas regiões de menor energia, 330 a 450 nm, são também observada as bandas atribuídas às transições MLCT.

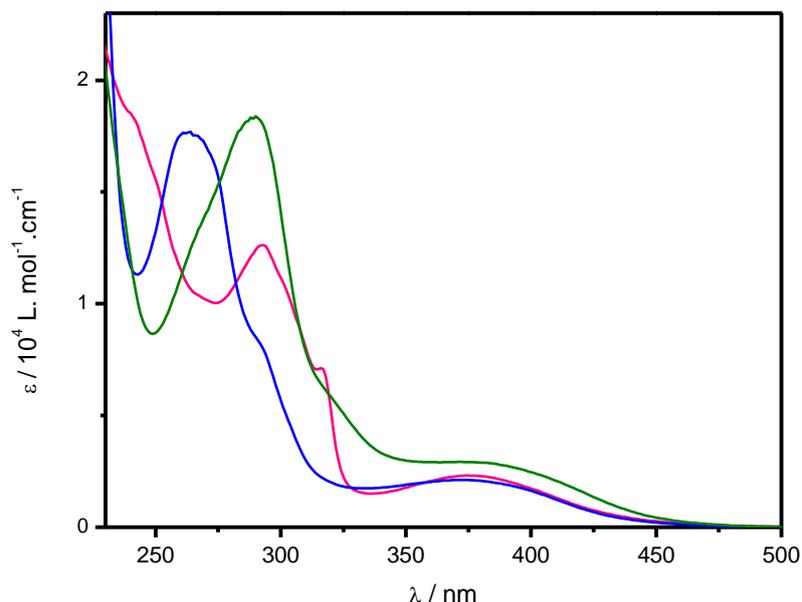


Figura 4. Espectros eletrônicos dos compostos *fac*-[Re(CO)₃(Phen)NCS] (—), *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂-phen)NCS] (—), *fac*-[Re(CO)₃(Bpy)NCS] (—) em acetonitrila.

Tabela 2. Parâmetros espectrais dos compostos $fac-[Re(CO)_3(L)(NCS)]$, L=Phen, Ph₂-phen e Bpy em acetonitrila

| Composto | $\lambda_{max} / nm (\epsilon / 10^4 L.mol^{-1}.cm^{-1})$ |
|----------------------------------|---|
| $fac-[Re(CO)_3(Bpy)(NCS)]$ | 233(3,3), 291(2,0), 372(0,38) ^a |
| $fac-[Re(CO)_3(Phen)(NCS)]$ | 222(4,4), 265(2,8), 290(1,4), 365(0,37) ^a |
| $fac-[Re(CO)_3(Ph_2-phen)(NCS)]$ | 220(5,3), 290(2,9), 350 (0,66) ^a |

a. MLCT

A substituição do ligante Cloro pelo Tiocianato não resultou em grandes alterações nas absorvidades molares dos compostos na região MLCT. Os valores de absorvidade molar continuam similares aos dos anteriores, o que confirma que a absorvidade depende, principalmente, dos ligantes polipiridínicos neste caso, os quais permaneceram os mesmos.

Nas regiões de maior e de menor energia não houve deslocamentos dos picos em seus comprimentos de onda máximos. Isso é devido a substituição de um haleto (Cl⁻) por um pseudo-haleto (NCS⁻), que possui características eletrônicas bastante próximas.

4.1.2 Espectros de emissão dos compostos $fac-[Re(CO)_3(L)(X)]$

Os espectros de emissão dos compostos $fac-[Re(CO)_3(L)(X)]$ em acetonitrila, Figuras 5 e 6, apresentam banda de emissão larga e não estruturada, que é típica de emissões provenientes do estado excitado de mais baixa energia ³MLCT. A luminescência é observada entre 500 e 700 nm, região com energia menor em comparação às bandas de máximo de absorção. O deslocamento observado entre os comprimentos de onda de absorção e de emissão é conhecido como deslocamento de Stokes e deve-se a diferença entre energia do fóton absorvido e do emitido devido a existência de processos não radiativos, que levam a perda de energia.

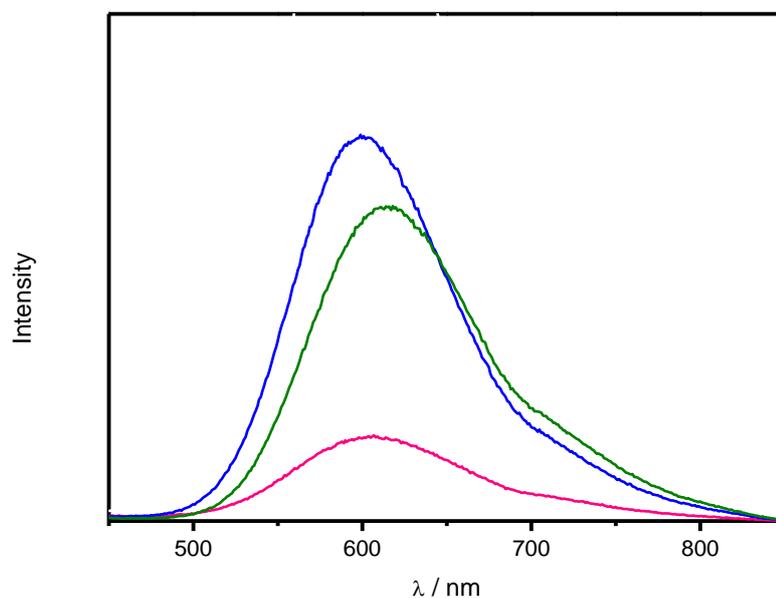


Figura 5. Espectros de emissão dos compostos *fac*-[ClRe(CO)₃(Phen)] (—), *fac*-[ClRe(CO)₃(Ph₂-phen)] e (—), *fac*-[ClRe(CO)₃(Bpy)] (—) em acetonitrila. $\lambda_{\text{exc}} = 370\text{nm}$; $\omega = 600\text{ nm min}^{-1}$, $T=298\text{K}$.

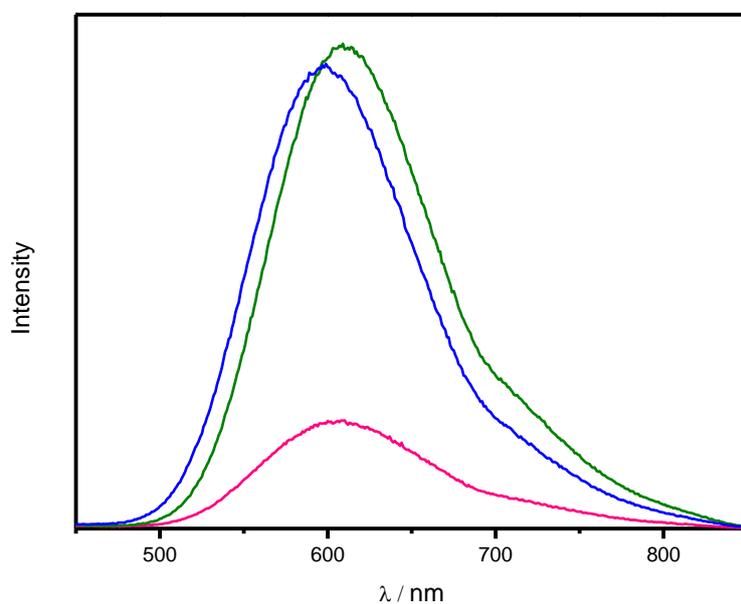


Figura 6. Espectros de emissão dos compostos *fac*-[Re(CO)₃(Phen)(NCS)] (—), *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂-phen)(NCS)] e (—), *fac*-[Re(CO)₃(Bpy)(NCS)] (—) em acetonitrila. $\lambda_{\text{exc}} = 370\text{nm}$; $\omega = 600\text{ nm min}^{-1}$, $T=298\text{K}$.

De acordo com o Diagrama de Jablonski, Figura 7, os compostos *fac*-[Re(L)(CO)₃(NN)] em seu estado fundamental singlete são excitados pela luz e atingem inicialmente o estado excitado de mesma multiplicidade. Em seguida, ocorre a conversão interna até o estado excitado singlete de menor energia, a partir do qual ocorre o cruzamento intersistema, que permite o acesso ao estado excitado tripleto. Neste estado excitado ocorre novamente o processo de conversão interna até que o composto atinja o estado excitado tripleto, ³MLCT, de mais baixa energia. O retorno do composto ao estado fundamental a partir desse estado é acompanhado pela emissão de fótons observada nos espectros de emissão, Figuras 3 e 4, através do processo de fosforescência.

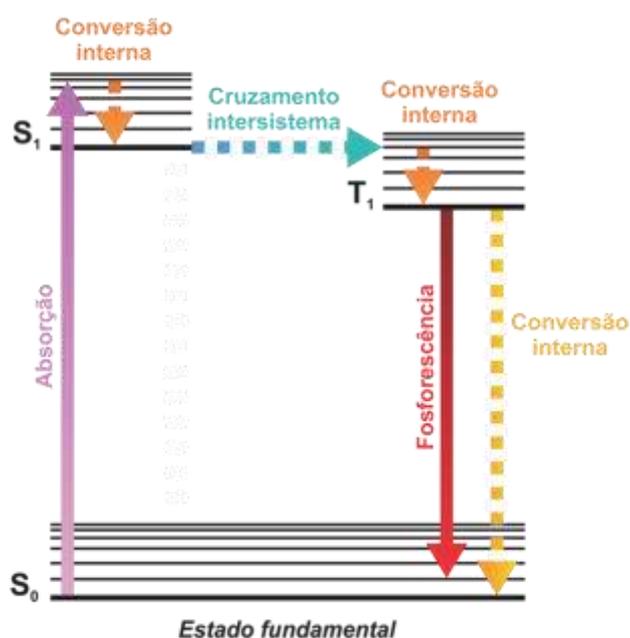


Figura 7. Representação esquemática do Diagrama de Jablonski. (adaptado de Müller et al.[2])

Tabela 3. Comprimento de onda de máxima emissão ($\lambda_{\text{máx}}$) e valores de rendimento quântico de emissão dos compostos $fac\text{-}[(X)\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L})]$, L=Phen, Ph₂-phen ou Bpy, e X= Cl ou NCS em acetonitrila.

| Compostos | $\lambda_{\text{máx}}$ / nm | ϕ |
|--|-----------------------------|--------|
| $fac\text{-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{Bpy})]$ | 606 | 0.0036 |
| $fac\text{-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{Phen})]$ | 599 | 0,016 |
| $fac\text{-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{-phen})]$ | 615 | 0,014 |
| $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Bpy})(\text{NCS})]$ | 602 | 0,0042 |
| $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Phen})(\text{NCS})]$ | 597 | 0,017 |
| $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{NCS})]$ | 609 | 0,018 |

Os máximos de emissão e os valores de rendimento quântico dos compostos $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L})(\text{NCS})]$, permaneceram bastante semelhantes aos seus equivalentes $fac\text{-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{L})]$. Dessa forma, conclui-se que a substituição do ligante Cl⁻ pelo ligante NCS⁻ também não gerou diferenças consideráveis no processo de emissão, o que está de acordo com as características destes ligantes.

Os compostos $fac\text{-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{Phen})]$ e $fac\text{-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{Bpy})]$ possuem seus máximos de emissão deslocados para regiões de maior energia em relação ao composto $fac\text{-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{-phen})]$. Isto ocorre devido à maior estabilização do estado excitado deste composto em decorrência dos grupos fenilas presente no ligante Ph₂-phen. Esta estabilização é decorrente da redução do ângulo de diedro formada entre os grupos fenila e o anel da fenantrolina, aumentando o efeito de ressonância no ligante, o que leva a uma maior estabilização do estado excitado e resulta no deslocamento observado para a região do vermelho se comparado aos outros compostos [24].

4.1.3 Voltametria de pulso diferencial dos complexos

O comportamento eletroquímico do complexo $fac\text{-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{Phen})]$ foi investigado através dos experimentos de voltametria cíclica e de pulso diferencial, Figura 8.

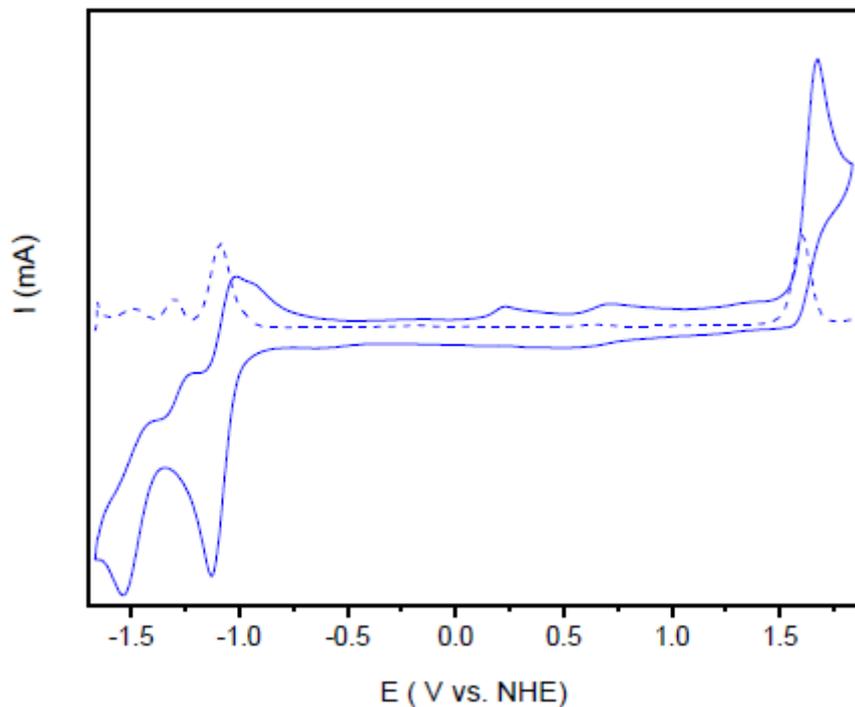


Figura 8. Voltamogramas cíclico (—) e de pulso diferencial (--) do composto *fac*-[ClRe(CO)₃(Phen)] em acetonitrila a 298 K ($\nu = 100\text{mV s}^{-1}$; [TBAPF₆] = 0,1 mol L⁻¹)

Os voltamogramas cíclicos dos complexos apresentam de 2 a 3 processos de redução associado aos ligantes polipiridínicos (Bpy, Phen e Ph₂-phen) entre -0,5 e -1,5 vs. NHE, e a primeira redução está relacionada ao processo do ligante L₀- L. O processo de oxidação irreversível no metal Re (I) – Re(II) é observado de +1,6 a +1,7 vs. NHE [25].

Tabela 4. Potencial de oxidação, $E_{1/2ox}$, potencial de redução, $E_{1/2red}$, energia determinada para o orbital molecular ocupado de mais alta energia, HOMO, energia de *gap*, E_{0-0} , potencial redox do estado excitado, $E(S^+/S^*)$, determinados para os compostos investigados em acetonitrila a 298 K ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; $[TBAPF_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

| Composto | $E_{1/2}^{ox}$ | $E_{1/2}^{red}$ vs. NHE (V) | HOMO (eV) | E_{0-0} (eV) | $E(S^+/S^*)$ |
|--|----------------|-----------------------------|-----------|----------------|--------------|
| | vs. NHE (V) | | | | vs. NHE (V) |
| $\text{Ph}_2\text{-phen}^-$ | --- | -1,79, -1,54 | --- | --- | --- |
| NCS^- | +0,93 | --- | --- | --- | --- |
| <i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (Bpy)] | +1,57 | -1,52, -1,13 | -6,07 | 2,61 | -1,04 |
| <i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (Phen)] | +1,60 | -1,48, -1,30, -1,08 | -6,1 | 2,64 | -1,04 |
| <i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (Ph ₂ -phen)] | +1,70 | -1,26, -1,07, -0,91 | -6,2 | 2,60 | -0,90 |
| <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Bpy)(NCS)] | +1,64 | -0,96 | -6,14 | 2,59 | -0,95 |
| <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Phen)(NCS)] | +1,56 | -1,03 | -6,06 | 2,68 | -1,12 |
| <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Ph ₂ -phen)(NCS)] | +1,63 | -1,32, -1,13, 0,91 | -6,13 | 2,59 | -0,96 |
| TEA | +1,49 | --- | --- | --- | --- |

O comportamento da voltametria de pulso diferencial foi bastante similar entre os cloro complexos e aqueles contendo tiocianato, Apêndice B. Ao comparar os potenciais de meia onda para os processos de oxidação, Tabela 4, observa-se que a natureza dos ligantes (Cl^- ou NCS^-) alteram as propriedades redox dos complexos. As informações a respeito dos valores de E_{0-0} dos compostos foram obtidas através dos espectros de emissão, apresentado no relatório anterior.

A diferença entre os valores de potenciais de redução e de oxidação são maiores nos cloro complexos do que aqueles apresentados pelos complexos contendo tiocianato, Tabela 4. Isso ocorre, pois de acordo com a série espectroscópica, o Cl^- é um ligante de campo fraco, conferindo a ele a característica de π -doador e σ -aceptor, enquanto o NCS^- é um ligante de campo intermediário. Dessa forma, nos complexos que possuem o cloro, a densidade

eletrônica sobre o metal diminui, garantindo a ele um maior valor de potencial de oxidação, uma vez que será mais difícil para que esta ocorra [25].

Além disso, os ligantes polipiridínicos também alteram as propriedades redox os complexos. Ao comparar os potenciais de oxidação, observa-se que os compostos que possuem o ligante Ph₂-phen exibem um valor mais positivo, uma vez que o ligante π -aceptor forte, fazendo com que a densidade eletrônica diminua sobre o metal [19].

4.1.4 Voltamograma de pulso diferencial do doador de sacrifício

O comportamento eletroquímico da trietilamina (TEA), que é o reagente de sacrifício empregado nos experimentos para fotorredução de CO₂, foi investigado através dos experimentos de voltametria cíclica e de pulso diferencial, Figura 9.

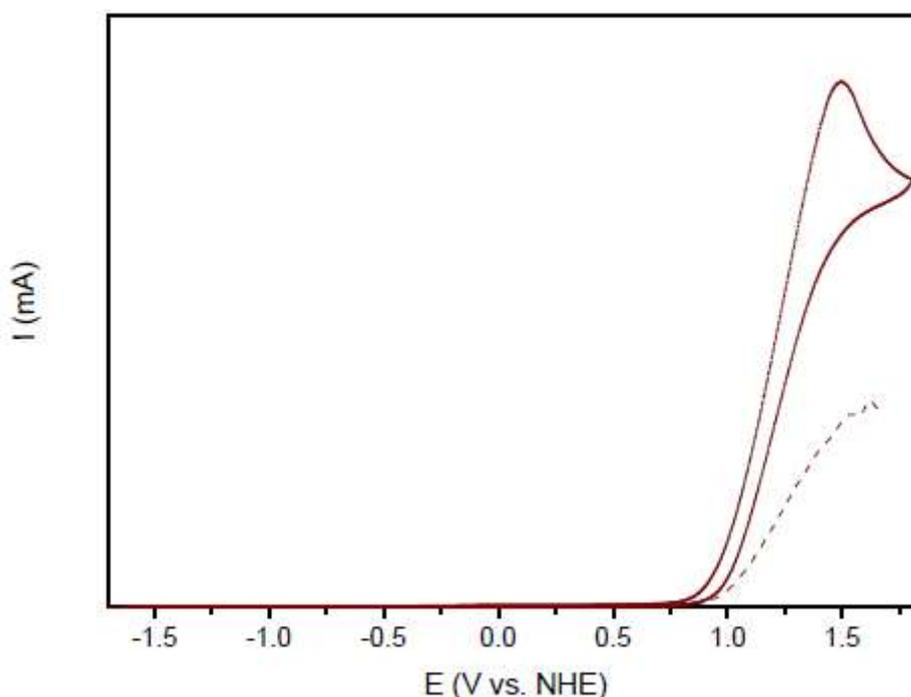


Figura 9. Voltamogramas cíclico (—) e de pulso diferencial (--) do TEA em acetonitrila a 298 K ($\nu = 100\text{mV s}^{-1}$; $[\text{TBAPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$)

Para que o TEA seja empregado como um doador de sacrifício na fotorredução do CO₂ catalisada pelos compostos de Re, os valores de potencial redox do estado fundamental dos complexos devem ser mais positivos que o do

TEA, para que assim o processo de supressão redutiva seja termodinamicamente favorável.

Após a absorção de luz pelos compostos de rênio(I), eles atingirão um estado eletronicamente excitado (4), ocorrendo a promoção de um elétron do orbital HOMO para um orbital denominado LUMO, deixando assim uma lacuna no HOMO, que é preenchida pelo elétron doado pelo TEA. Desta maneira, o estado excitado é suprimido redutivamente (5), produzindo um fotossensibilizador reduzido e um doador de sacrifício oxidado. O catalisador reduzido deve transferir este elétron eficientemente para o CO_2 , de maneira a formar o produto desejado (6). Com isso, o catalisador não sofre alterações químicas permanentes. [2]

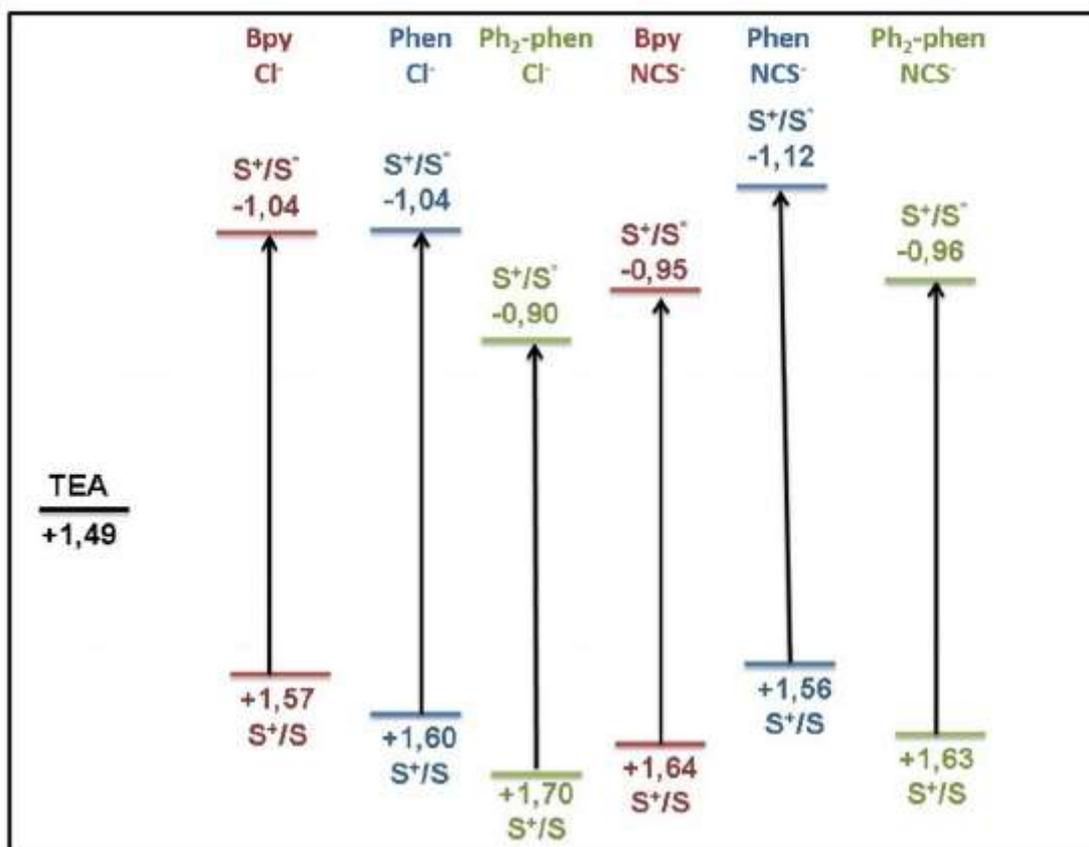
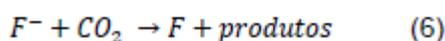
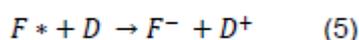
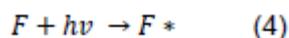


Figura 10. Diagrama de potencial redox do estado fundamental e excitado dos compostos preparados e do TEA, doador de sacrifício

Os cloro-complexos possuem valores de potencial de oxidação que seguem uma tendência, a qual $\text{Ph}_2\text{-phen} > \text{Phen} > \text{Bpy}$, como descrito anteriormente. É observado que o mesmo não acontece com os complexos contendo tiocianato, nos quais $\text{Bpy} > \text{Ph}_2\text{-phen} > \text{Phen}$. Para que a supressão redutiva seja termodinamicamente mais favorável, uma maior diferença entre os valores de potencial de oxidação entre o TEA e os complexos é necessária. Tais diferenças são vistas no complexo $\text{fac-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{-phen})]$ e no $\text{fac-}[(\text{NCS})\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Bpy})]$.

4.1.5 Tempo de vida de emissão

As curvas de decaimento de emissão em função do tempo dos cloros complexos são apresentadas na Figura 11. O tempo de vida dos complexos contendo o ligante polipiridínico $\text{Ph}_2\text{-phen}$ é maior que os determinados para os complexos contendo Phen ou Bpy.

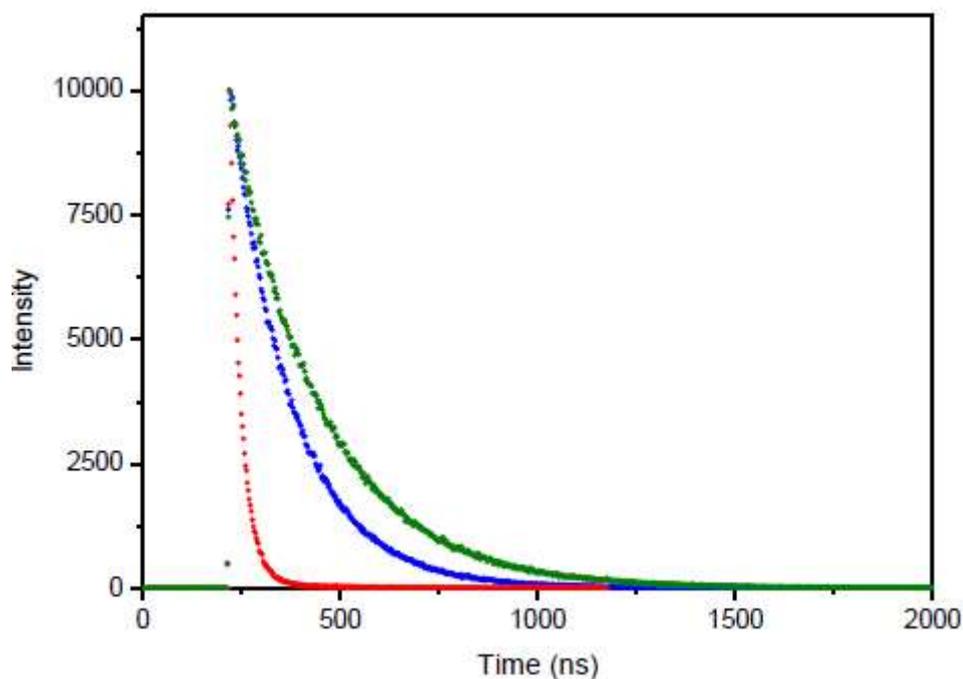


Figura 11. Curvas de decaimento de emissão em função do tempo do (•) $\text{fac-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{Bpy})]$, (•) $\text{fac-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{Phen})]$ e (•) $\text{fac-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{-phen})]$ acompanhadas no comprimento de onda de máxima emissão em solução de acetonitrila. ($\lambda_{\text{exc}} = 375\text{nm}$)

Os tempos de vida de emissão dos complexos são compatíveis com os valores reportados na literatura [19, 26] e seguem a tendência Ph₂-phen > Phen > Bpy, Tabela 2. Isso ocorre devido as diferenças em suas estruturas, as quais irão interferir na rigidez e estabilidade da molécula em seu estado excitado, contribuindo para o aumento do seu tempo de vida.

Tabela 5. Comprimentos de onda de emissão λ_{em} , valores de tempo de vida τ , dos compostos e os valores existentes na literatura. (solução em acetonitrila)

| Composto | $\lambda_{em}(nm)$ | $T_{média}(ns)$ | $T_{literatura}$ |
|--|--------------------|-----------------|----------------------|
| <i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (Bpy)] | 606 | 29 ± 1,4 | 29,0 ^[16] |
| <i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (Phen)] | 599 | 161 ± 7 | 160 ^[16] |
| <i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (Ph ₂ -phen)] | 615 | 230 ± 3 | - |
| <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Bpy)(NCS)] | 602 | 28 ± 0,3 | - |
| <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Phen)(NCS)] | 597 | 131 ± 1,6 | - |
| <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Ph ₂ -phen)(NCS)] | 609 | 188 ± 13 | - |

Os compostos com o Phen possuem tempo de vida maiores em comparação aos com Bpy, devido a maior conjugação presente no ligante Phen que no Bpy, o que contribuirá para o maior tempo de vida no estado excitado do composto com Phen.

Os complexos com o ligante polipiridínico Ph₂-phen possuem os maiores valores de tempo de vida da série, Tabela 5. Isso ocorre devido à redução do ângulo de diedro entre o ligante fenantrolina e seus substituintes fenilas, que ocorre no estado excitado, aumentando a coplanaridade do ligante, e consequentemente o tempo de vida da espécie no estado excitado ³MLCT [27].

4.1.6 Fotorredução de CO₂

Para determinar uma metodologia de investigação da fotorredução do CO₂ catalisada pelos compostos de rênio(I) preparados, foi realizada inicialmente a irradiação de uma solução contendo o complexo *fac*-[(tfms)ClRe(CO)₃(Bpy)], sob borbulhamento constante de CO₂, sem a presença do doador de sacrifício. Foram observadas variações nos espectros de absorção em função do tempo de irradiação, Figura 12.

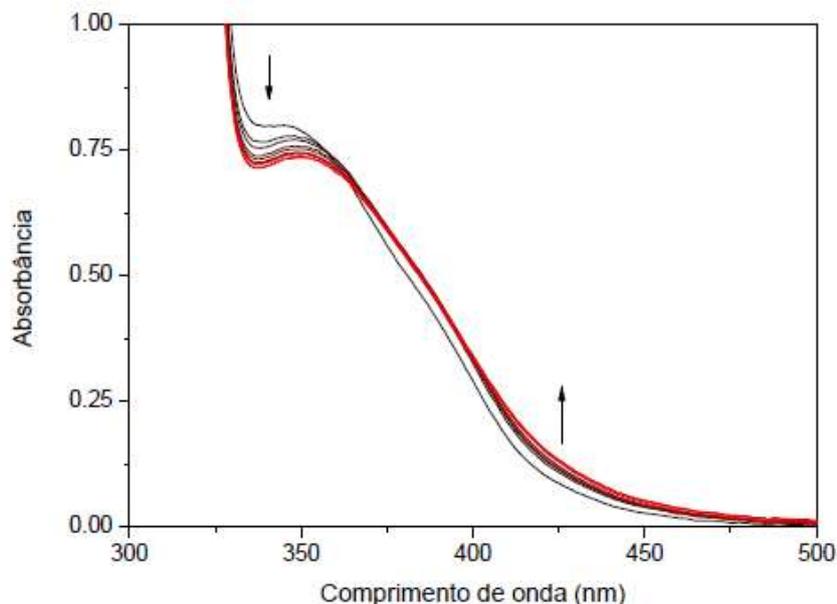


Figura 12. Espectros eletrônicos do composto *fac*-[(*tfms*)Re(CO)₃(Bpy)] registrados durante a irradiação de solução em DMF sob borbulhamento de CO₂ constante (t = 16min)

O mesmo experimento foi realizado na presença do doador de sacrifício, TEA, Figura 13. Para que fosse observada a importância da presença da luz no processo, o experimento foi feito com e sem irradiação de luz e também apenas na presença de CO₂.

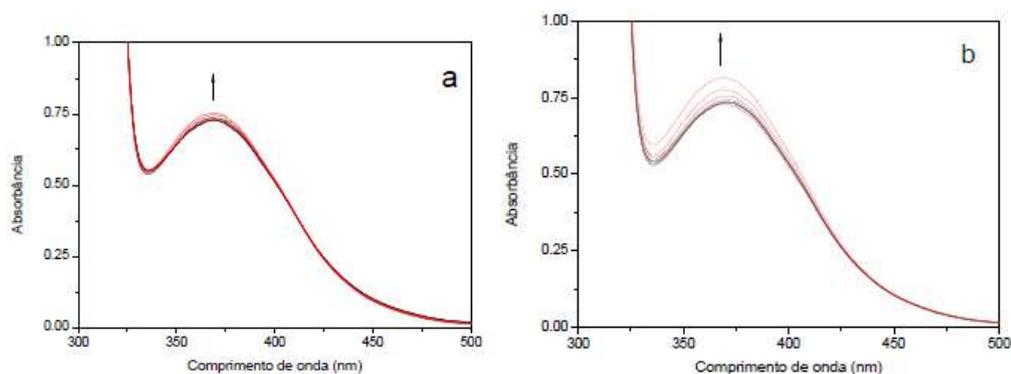


Figura 13. Espectros eletrônicos do composto *fac*-[(*tfms*)Re(CO)₃(Bpy)] em DMF/TEA (5:1 v/v) sob borbulhamento de CO₂ constante (a) Sem irradiar (t = 27min); (b) Irradiado (t = 10min, λ_{irr} =365 nm)

A variação do espectro na Figura 13-b é muito maior e em um tempo menor que a observada na Figura 13-a. Esta variação indica que o processo de fotorredução de CO₂ necessita da presença da luz para que ocorra. Logo, após

a absorção de luz, o complexo atingirá o estado excitado, que é suprimido redutivamente pelo TEA, disponibilizando elétron para redução de CO₂, como relatado nos mecanismos descritos pela literatura.[2]

Para os cloro-complexos e aqueles contendo tiocianato, o experimento foi realizado da mesma forma. Dentre todos os compostos investigados, o *fac*-[ClRe(CO)₃(Ph₂-phen)] apresentou maior variação dos espectros, Figura 14.

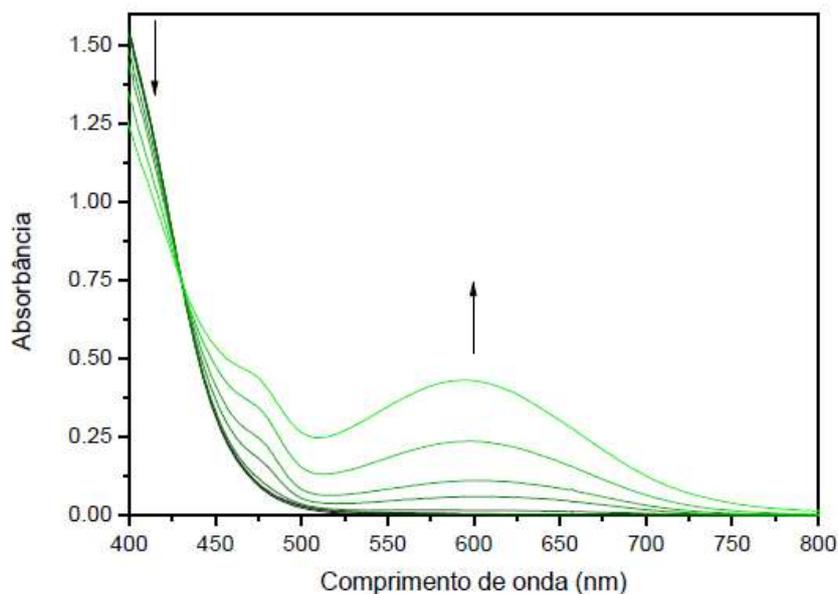


Figura 14. Variação espectral do composto *fac*-[ClRe(CO)₃(Ph₂-phen)] durante irradiação em DMF/TEA (5:1 v/v) sob borbulhamento de CO₂ constante (t = 4 min, $\lambda_{\text{irr}}=365$ nm)

O sistema que empregou o *fac*-[ClRe(CO)₃(Ph₂-phen)] apresentou um o ponto isobéptico claro e bem definido, em 430 nm, indicando que há apenas duas espécies no meio. [28]

Para todos os compostos com Cl⁻ ou NCS⁻ houve a formação de um ombro próximo de 600 nm, provavelmente devido a formação de um ânion radical, no ligante polipiridínico reduzido, NN^{•-}. Isso ocorre devido pois, no estado excitado a densidade eletrônica é deslocada para região do ligante, uma vez que trata-se de uma transição eletrônica MLCT. Após a alteração de densidade eletrônica para região do ligante, a supressão redutiva promovida pelo TEA preenche a lacuna formada no HOMO, permitindo que o elétron do LUMO permaneça na região do ligante, formando o ânion radical. [9]

A formação do ombro foi mais evidente quando utilizou-se os complexos que contém como ligante polipiridínico o Phen ou o Ph₂-phen, enquanto os que

continham Bpy apresentaram variação menos evidente. Os espectros registrados do composto na presença do TEA, mas sem exposição de luz, apenas saturação de CO₂, não apresentam variação.

Para que fossem identificados quais os produtos formados após irradiação, as soluções irradiadas foram analisadas em um espectrômetro de massa. A solução de *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(Bpy)] sem a presença do doador de sacrifício, apresentou sinais de quatro produtos de reação, Figura 15.

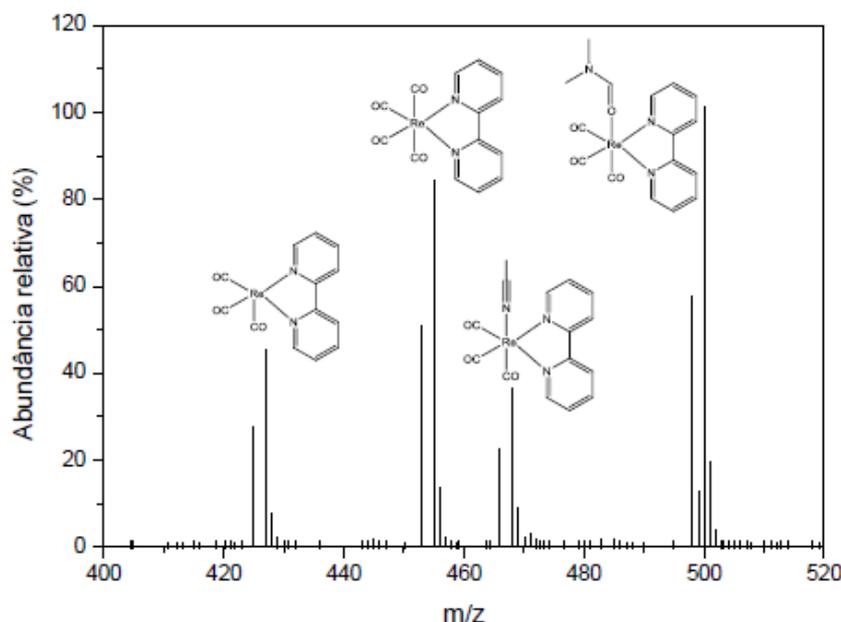


Figura 15. Espectro de massas de solução de *fac*- [Re(CO)₃(Bpy)(tfms)] em DMF saturado de CO₂ após irradiação por luz solar simulada por 10 minutos ($P_{\text{irr}}=100$ mW cm⁻²; AM = 1,5G)

Foram identificados alguns dos compostos que podem estar envolvidos no processo de fotorredução do CO₂. Um mecanismo descrito na literatura para esta redução é que o primeiro passo após supressão redutiva é a substituição do ligante X (no caso triflato), pelo solvente [2]. Espécies que podem corresponder a esta proposta foram observadas no espectro de massas, no qual os compostos *fac*- [Re(CO)₃(Bpy)(DMF)] em m/z = 500 e o *fac*- [Re(CO)₃(Bpy)(ACN)] em m/z = 468. A acetonitrila é proveniente da troca do ligante tfms pelo eluente usado na análise. Além destes sinais, também é observado o sinal da espécie *fac*-[Re(CO)₃(Bpy)] em m/z = 427, o qual pode ser devido a presença do complexo *fac*- [Re(CO)₃(Bpy)(tfms)], visto que o ligante tfms é bastante lábil, e pode ter sido removido durante ionização da amostra. Por

fim, é observado o pico em $m/z = 455$ relativo ao composto *fac*-[Re(CO)₃(Bpy)(CO)], que indica o produto da fotorredução, o CO, coordenado ao centro metálico.

Para a solução de *fac*-[Re(CO)₃(Bpy)(tfms)] irradiada na presença do TEA, também foi obtido o espectro de massa, Figura 16, no qual observa-se a presença de alguns produtos observados na reação sem o TEA.

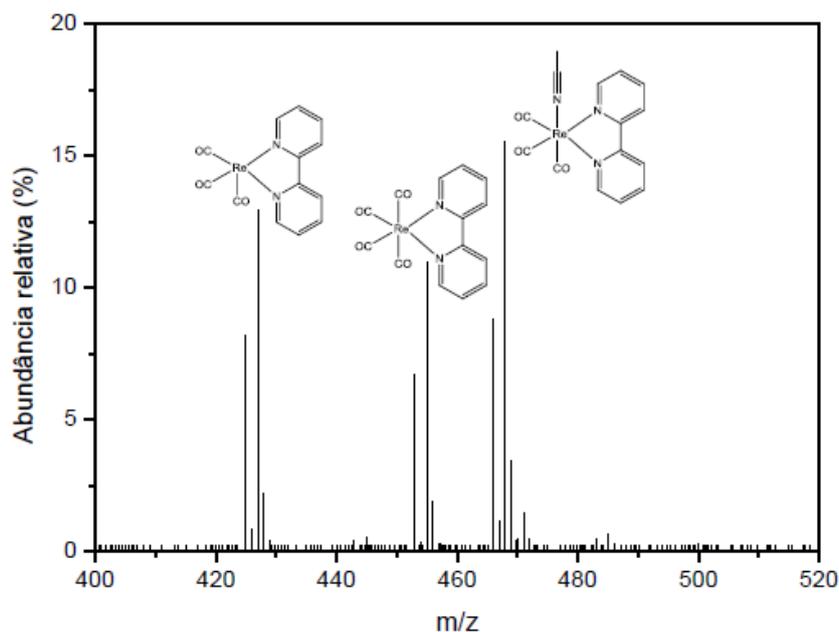


Figura 16. Espectro de massas de solução de *fac*-[Re(CO)₃(Bpy)(tfms)] em DMF/TEA (5:1 v/v) saturado de CO₂. ($\lambda = 365$ nm)

Ao comparar os espectros de massa (Figuras 15,16), observa-se que o composto *fac*-[Re(CO)₃(Bpy)(ACN)] teve uma abundância relativa maior que os outros produtos na presença de TEA, e não se observou sinais do composto *fac*-[Re(CO)₃(Bpy)(DMF)]. Esse resultado inesperado está sendo investigado mais profundamente, mas não houve tempo hábil para incluir neste relatório.

5. Conclusão

Os compostos *fac*-[ClRe(CO)₃(L)] e *fac*-[Re(CO)₃(L)(NCS)] foram sintetizados com sucesso, tendo obtido valores altos de rendimento. Para análise das suas purezas, técnicas como a análise elementar foram conduzidas e notou-se que a composição era a esperada e com grande pureza. A análise de ¹HRMN mostrou que os sinais observados são coerentes com a estrutura

proposta e com a técnica de FTIR foi possível verificar a presença do ligante CO e NCS^- nos compostos preparados.

O trabalho realizado permitiu investigar as mudanças nas propriedades espectrais dos compostos após a substituição de um ligante haleto por um ligante pseudo-haleto e avaliar o efeito dos diferentes substituintes nas propriedades dos compostos que serão importantes para avaliar o comportamento fotoquímico dos mesmos. As informações obtidas nesta etapa foram fundamentais para explicar a realização da fotorredução de CO_2 .

Os estudos eletroquímicos dos compostos foram realizados com sucesso, sendo determinados valores de potenciais redox condizentes com os descritos na literatura. Estes estudos, em conjunto com os experimentos realizados na primeira etapa do projeto, foram essenciais para que se confirmasse a possibilidade de uso destes complexos na fotorredução do CO_2 . Os valores de potenciais de oxidação do rênio(I) se mostraram mais positivos que aqueles do doador de sacrifício, TEA, o que é necessário para que o rênio seja suprimido redutivamente e o processo de fotorredução ocorra.

As curvas de decaimento de tempo de vida de estado excitado, contribuindo para a análise de quais compostos seriam mais eficientes que outros na metodologia que será futuramente desenvolvida. Foi observado que os compostos com o ligante polipirídínico $\text{Ph}_2\text{-phen}$ apresentaram maiores valores de tempo de vida, o que conseqüentemente os tornam melhores candidatos a catalisadores para a fotorredução.

Alguns procedimentos descritos na literatura para o processo de fotorredução do CO_2 foram avaliados. Foi possível identificar que a reação ocorreu através dos espectros de absorção, e alguns produtos foram identificados pelos espectros de massa.

6. Referências

- [1] J. Goldemberg, O. Lucon, *Estudos Avançados*, 21 (2007) 7-20.
- [2] A.V. Muller, M.R. Goncalves, L.D. Ramos, A.S. Polo, K.P.M. Frin, *Quim. Nova*, 40 (2017) 200-213.
- [3] C.D. Windle, R.N. Perutz, *Coord. Chem. Rev.*, 256 (2012) 2562-2570.
- [4] S.A. Akhade, W.J. Luo, X.W. Nie, N.J. Bernstein, A. Asthagiri, M.J. Janik, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 20429-20435.
- [5] H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 2023-2031.
- [6] S. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, O. Ishitani, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 52 (2013) 988-992.

- [7] MORELLI FRIN, KARINA P.; DA ROCHA, DENIS C.; MAMUD, JULIA F.; POLO, ANDRE S.. Photoisomerization of di-nuclear rhenium(I) bpe-based compounds. **PHOTOCHEMICAL & PHOTOBIOLOGICAL SCIENCES**, v. 17, n. 10, p. 1443-1449, OCT 1 2018. Citações Web of Science: 0. (17/18063-0, 17/07289-7, 16/21993-6).
- [8] A.J. Morris, G.J. Meyer, E. Fujita, *Accounts Chem. Res.*, 42 (2009) 1983-1994.
- [9] C. Kotal, A.J. Corbin, G. Ferraudi, *Organometallics*, 6 (1987) 553-557.
- [10] N.G. Connelly, W.E. Geiger, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 877-910.
- [11] H.J. Kuhn, S.E. Braslavsky, R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, 76 (2004) 2105-2146.
- [12] C.A. Parker, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 220 (1953) 104-116
- [13] C.G. Hatchard, C.A. Parker, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 235 (1956) 518-536.
- [14] M. Wrighton, D.L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 998-1003.
- [15] N.M. Iha, G. Ferraudi, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, (1994) 2565-2571
- [16] M.K. Itokazu, A.S. Polo, D.L.A. de Faria, C.A. Bigozzi, N.Y.M. Iha, *Inorg. Chim. Acta*, 313 (2001) 149-155.
- [17] M.K. Itokazu, A.S. Polo, N.Y.M. Iha, *Int. J. Photoenergy*, 3 (2001) 4.
- [18] K.M. Frin, N.Y.M. Iha, *J. Braz. Chem. Soc.*, 17 (2006) 1664-1671.
- [19] L. Wallace, D.P. Rillema, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 3836-3843.
- [20] J.N. Demas, G.A. Crosby, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 991-&.
- [21] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, T. Gandolfi, Taylor & Francis
- [22] A.G. Griesbeck, M. Oelgemöller, F. Ghetti, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC Press, 2012.
- [23] A.S. Polo, M.K. Itokazu, K.M. Frin, A.O.D. Patrocínio, N.Y.M. Iha, *Coord. Chem. Rev.*, 250 (2006) 1669-1680.
- [24] R.N. Sampaio, A.V. Müller, A.S. Polo, et al. , *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 39 (2017) 3344633454
- [25] M.R. Gonçalves, K.P.M. Frin, *Polyhedron*, 97 (2015) 112-117.
- [26] L.D. Ramos, H.M. da Cruz, K.P.M. Frin, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 16 (2017) 459-466
- [27] N.H. Damrauer, T.R. Bousie, M. Devenney, J.K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 8253-8268.
- [28] A.V. Muller, in, *Universidade Federal do ABC, Santo André*, 2017, pp. 150.

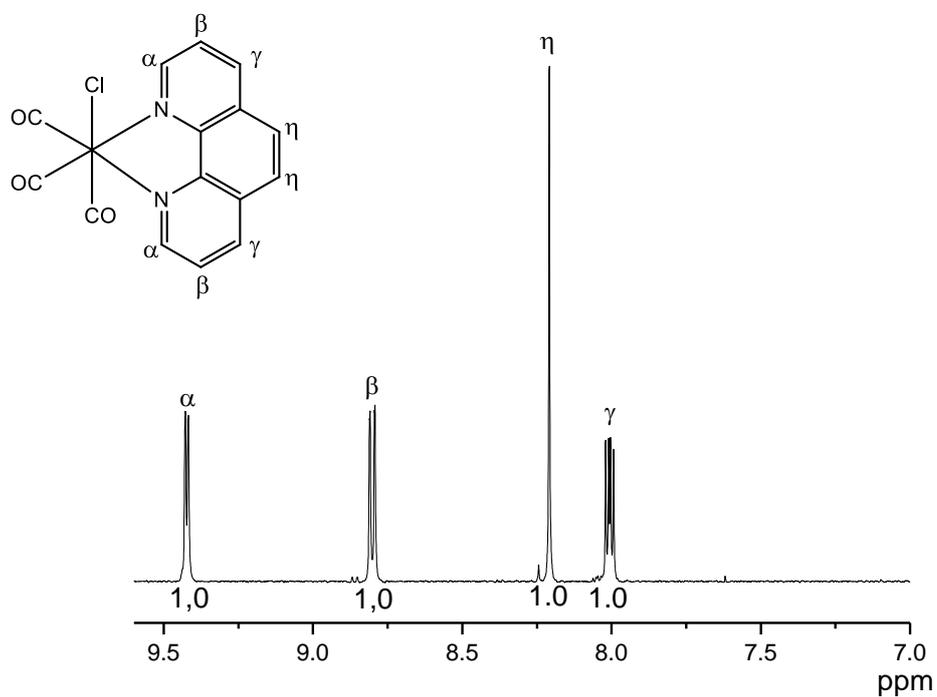
APÊNDICE A: Espectros de ressonância nuclear magnética de prótons

Figura A1. Espectro de ¹HRMN do composto *fac*-[ClRe(CO)₃(Phen)] em CD₃CN a 500 MHz, T = 300K.

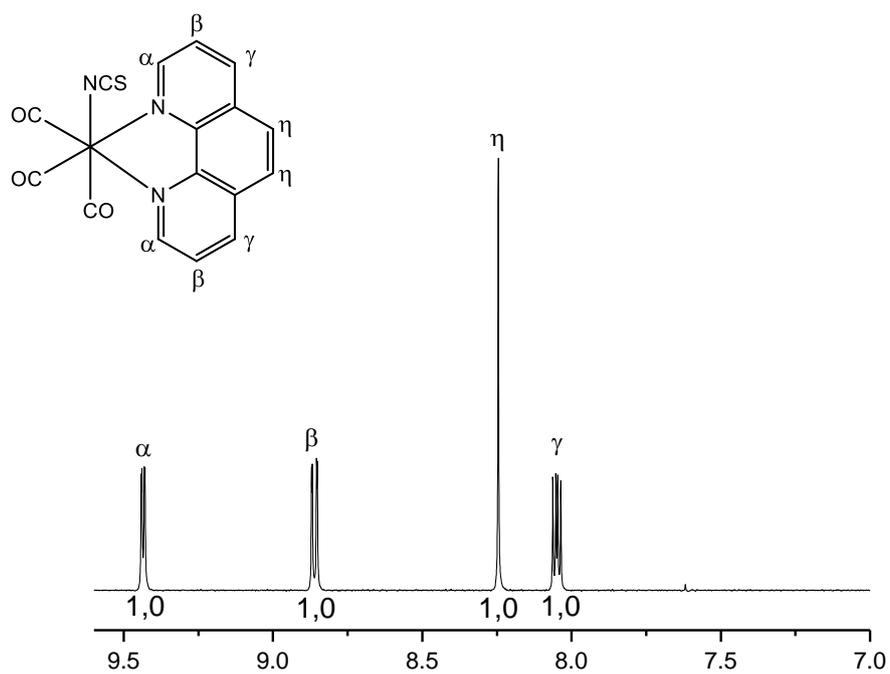


Figura A2. Espectro de ¹HRMN do composto *fac*-[Re(CO)₃(Phen)(NCS)] em CD₃CN a 500 MHz, T = 300K.

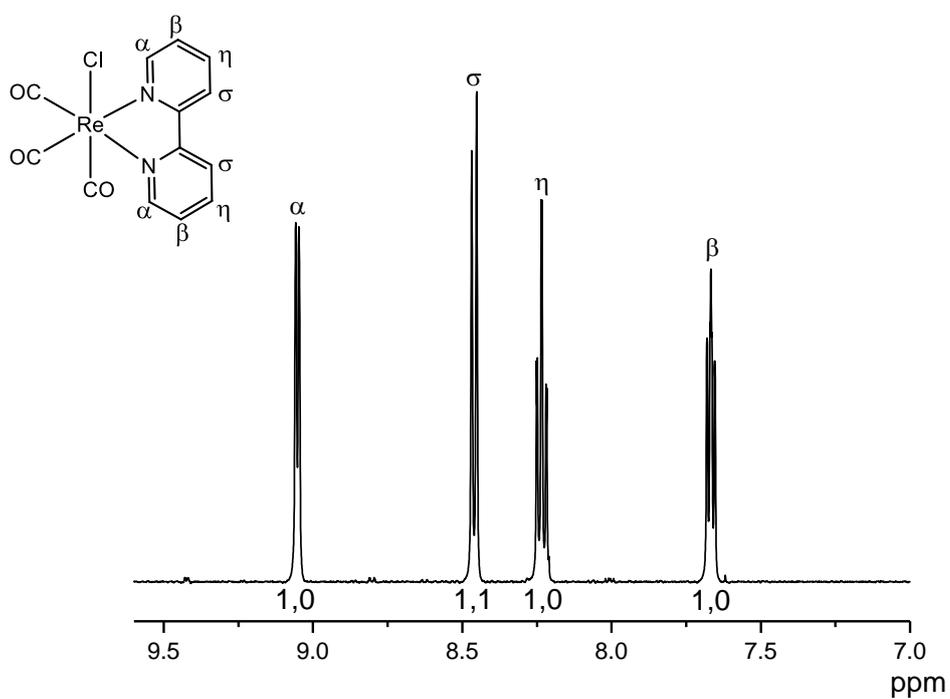


Figura A3. Espectro de $^1\text{HMRN}$ do composto $\text{fac-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{Bpy})]$ em CD_3CN a 500 MHz, $T = 300\text{K}$.

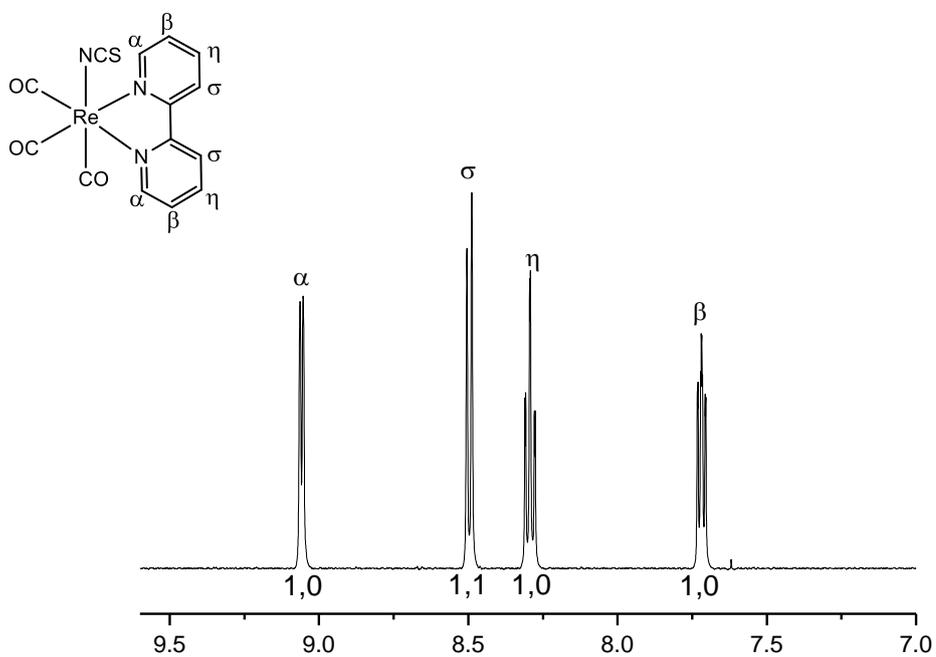


Figura A4. Espectro de $^1\text{HMRN}$ do composto $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Bpy})(\text{NCS})]$ em CD_3CN a 500 MHz, $T = 300\text{K}$.

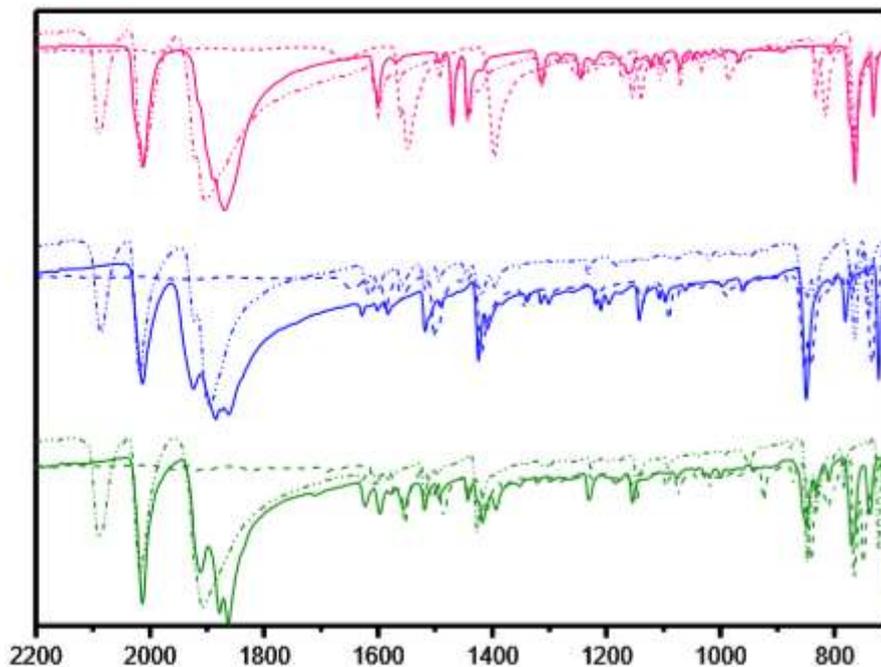


Figura A5. Espectros vibracionais dos compostos fac-[ClRe(CO)₃(Bpy)] (—), 2,2'bipiridina (---), fac-[Re(CO)₃(Bpy)(NCS)] (-·-), fac-[ClRe(CO)₃(Phen)] (—), 1,10fenantrolina (---), fac-[Re(CO)₃(Phen)(NCS)] (-·-), fac-[ClRe(CO)₃(Ph₂-phen)] (—), 4,7-Difenil-1,10- fenantrolina (---) e fac-[Re(CO)₃(Ph₂-phen)(NCS)] (-·-).

APÊNDICE B: Voltamogramas dos complexos

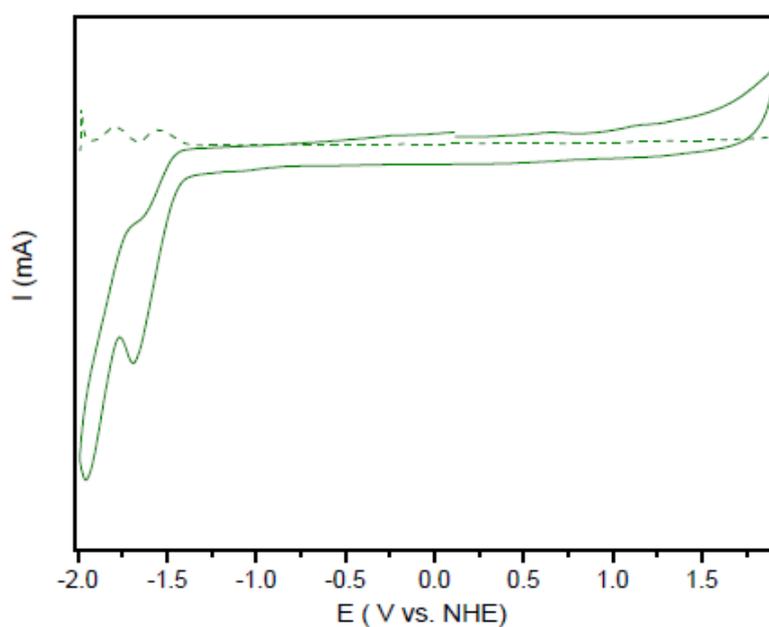


Figura 15. Voltamogramas cíclico (—) e de pulso diferencial (--) do composto ligante Ph₂-phen em acetonitrila a 298 K ($\nu = 100\text{mV s}^{-1}$; $[\text{TBAPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$)

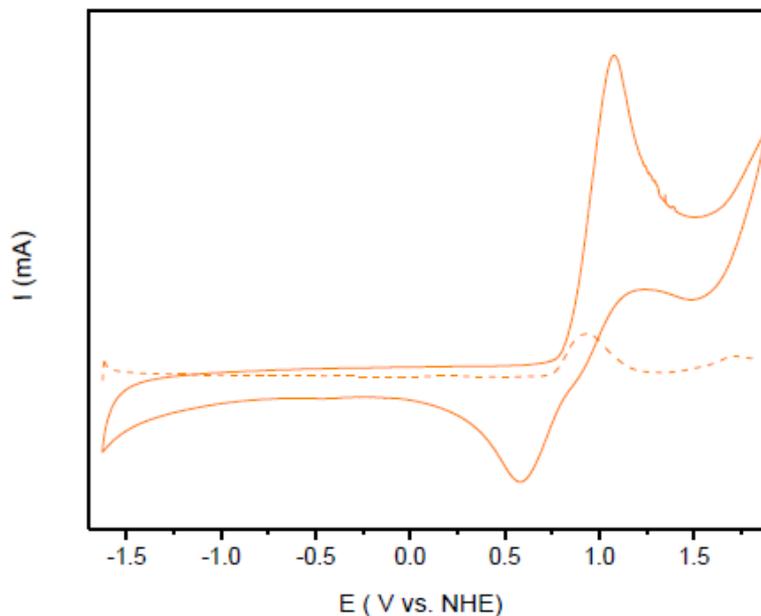


Figura 16. Voltametria cíclica (—) e de pulso diferencial (--) do ligante NCS em acetonitrila a 298 K ($\nu = 100\text{mV s}^{-1}$; $[\text{TBAPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$)

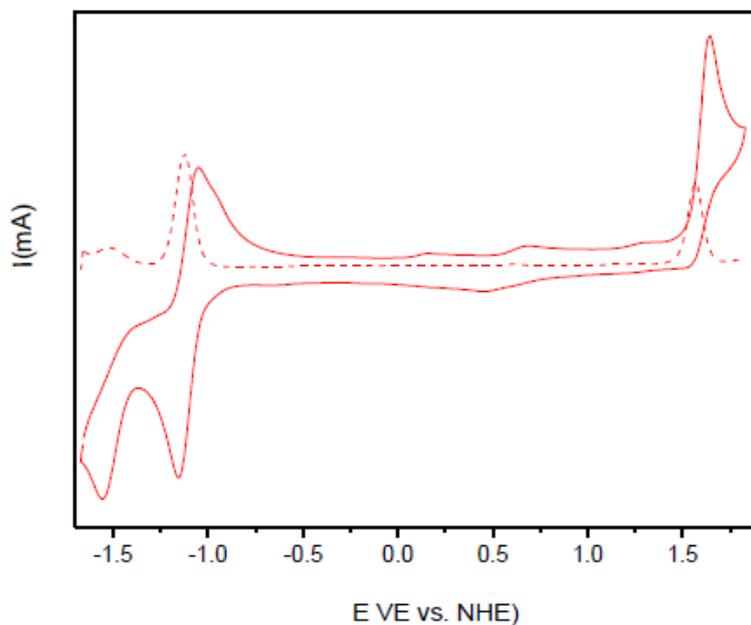


Figura 17. Voltametria cíclica (—) e de pulso diferencial (--) do composto *fac*-[ClRe(CO)₃(Bpy)] em acetonitrila a 298 K ($\nu = 100\text{mV s}^{-1}$; $[\text{TBAPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$)

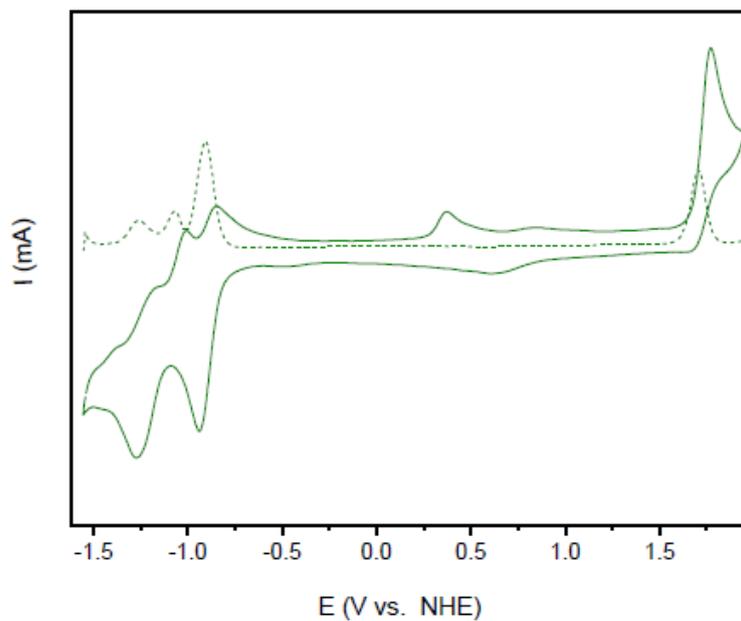


Figura 18. Voltametria cíclica (—) e de pulso diferencial (--) do composto *fac*-[ClRe(CO)₃(Ph₂-phen)] em acetonitrila a 298 K ($\nu = 100\text{mV s}^{-1}$; [TBAPF₆] = 0,1 mol L⁻¹)

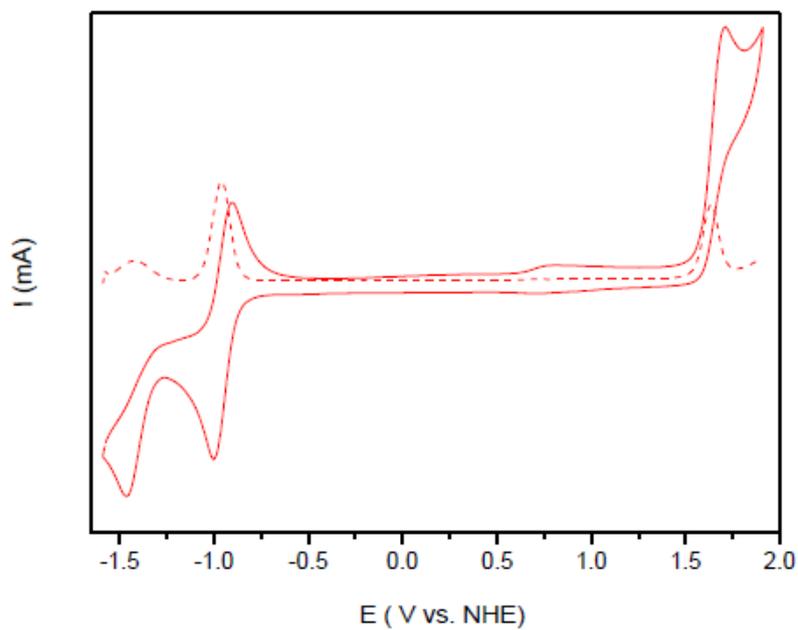


Figura 19. Voltametria cíclica (—) e de pulso diferencial (--) do composto *fac*-[Re(CO)₃(Bpy)(NCS)] em acetonitrila a 298 K ($\nu = 100\text{mV s}^{-1}$; [TBAPF₆] = 0,1 mol L⁻¹)

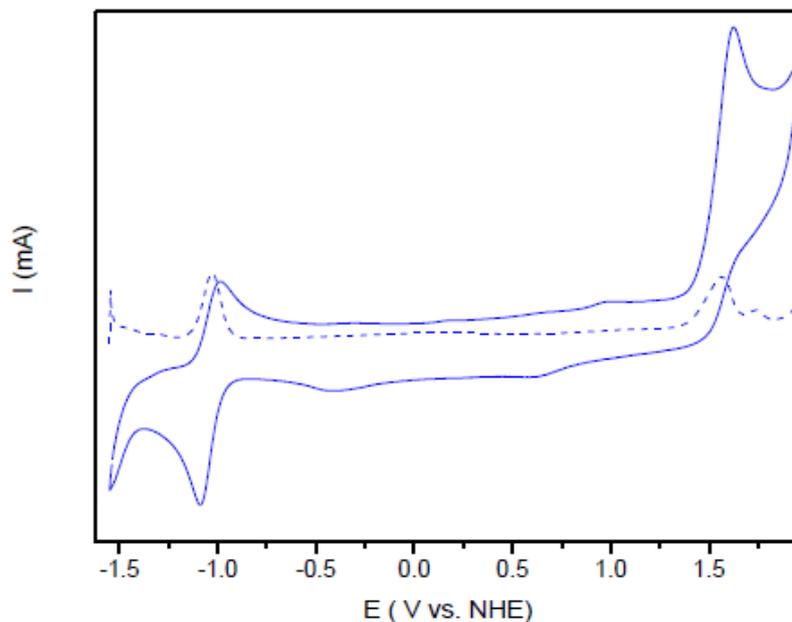


Figura 20. Voltametria cíclica (—) e de pulso diferencial (--) do composto *fac*-[Re(CO)₃(Phen)(NCS)] em acetonitrila a 298 K ($\nu = 100\text{mV s}^{-1}$; [TBAPF₆] = 0,1 mol L⁻¹)

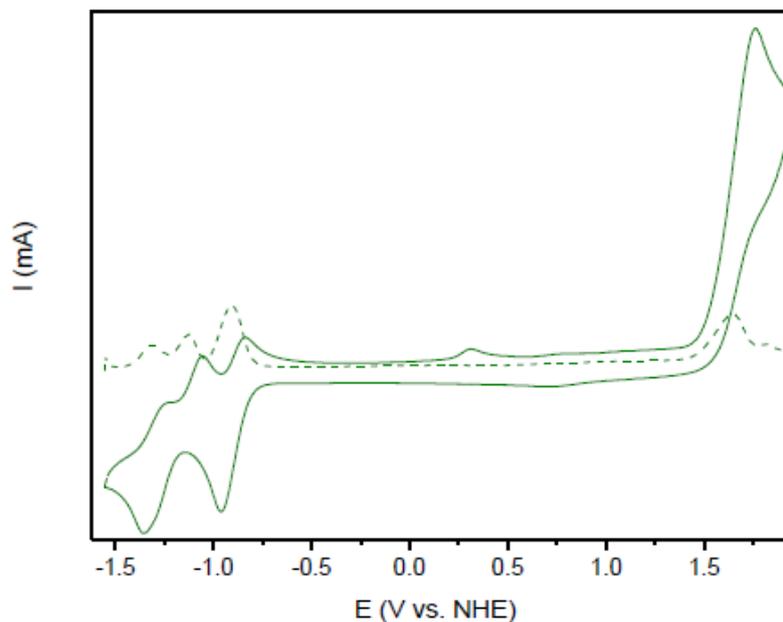


Figura 21. Voltametria cíclica (—) e de pulso diferencial (--) do composto *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂-phen)(NCS)] em acetonitrila a 298 K ($\nu = 100\text{mV s}^{-1}$; [TBAPF₆] = 0,1 mol L⁻¹)

APÊNDICE C: Curvas de decaimento resolvidas no tempo

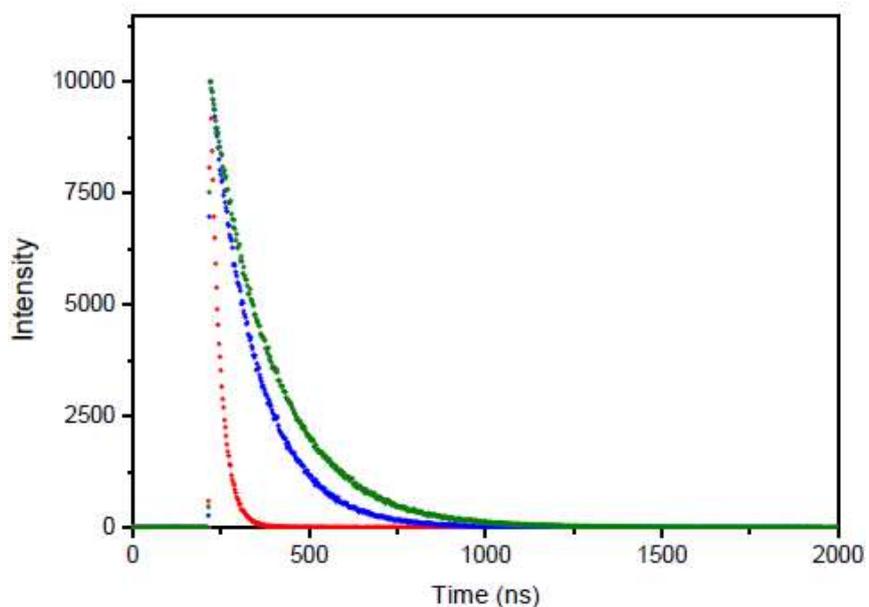


Figura 22. Curvas de decaimento resolvidas no tempo do (•) *fac*-[Re(CO)₃(Bpy)(NCS)], (•) *fac*-[Re(CO)₃(Phen)(NCS)] e (•) *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂phen)(NCS)] acompanhadas no comprimento de onda máximo em solução de acetonitrila ($\lambda_{\text{exc}}= 375 \text{ nm}$)

APÊNDICE D: Espectros de absorção de cloros complexos e dos contendo tiocianato

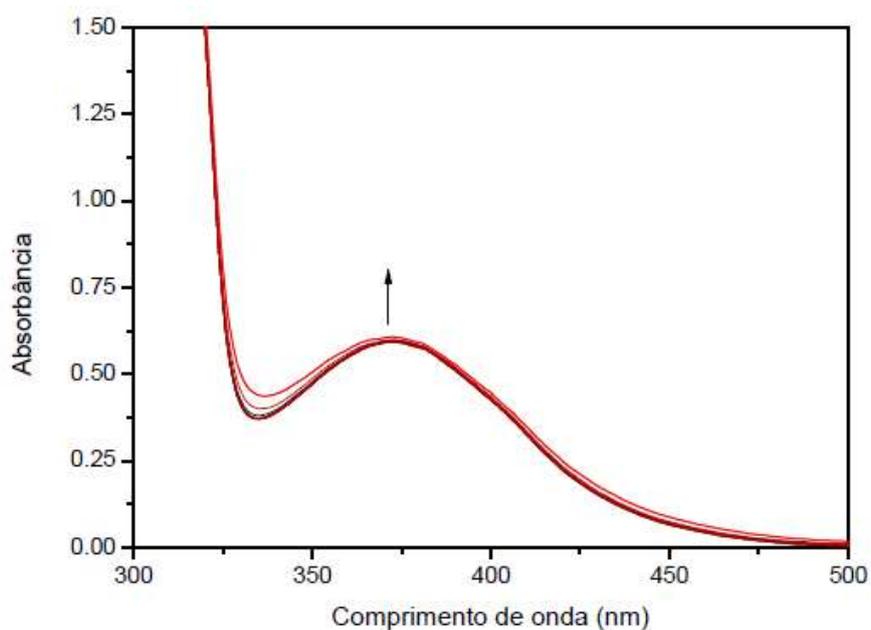


Figura 23. Variação espectral do composto *fac*-[ClRe(CO)₃(Bpy)] durante irradiação em DMF/TEA (5:1 v/v) sob borbulhamento de CO₂ constante (t = 16min, λ_{irr}= 365 nm))

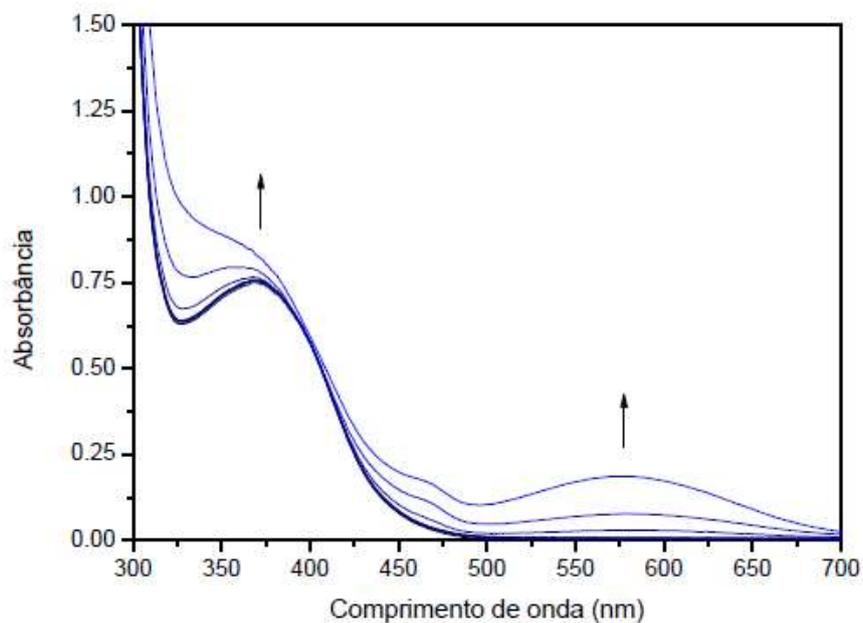


Figura 24. Variação espectral do composto *fac*-[ClRe(CO)₃(Phen)] durante irradiação em DMF/TEA (5:1 v/v) sob borbulhamento de CO₂ constante (t = 5min, λ_{irr}= 365 nm))

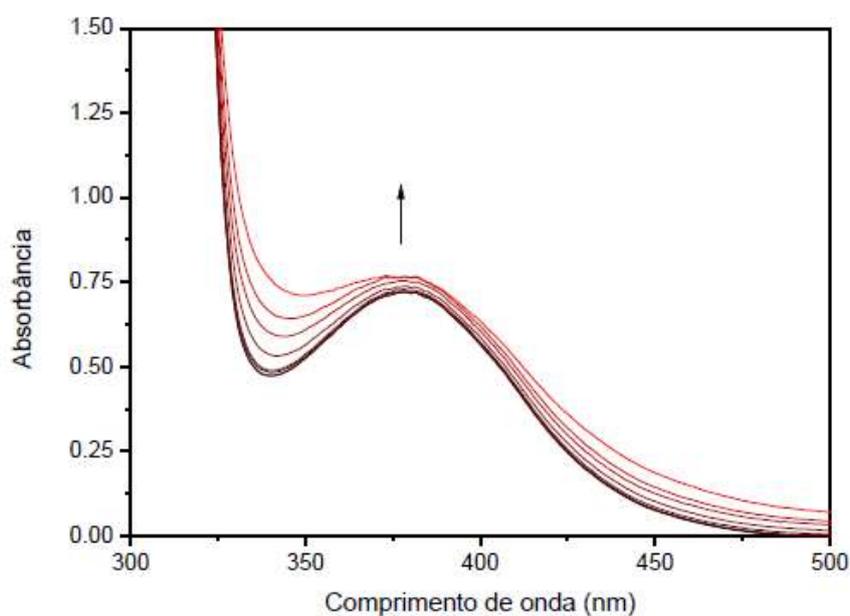


Figura 25. Variação espectral do composto *fac*-[(NCS)Re(CO)₃(Bpy)] durante irradiação em DMF/TEA (5:1 v/v) sob borbulhamento de CO₂ constante (t = 5min, λ_{irr}= 365 nm))

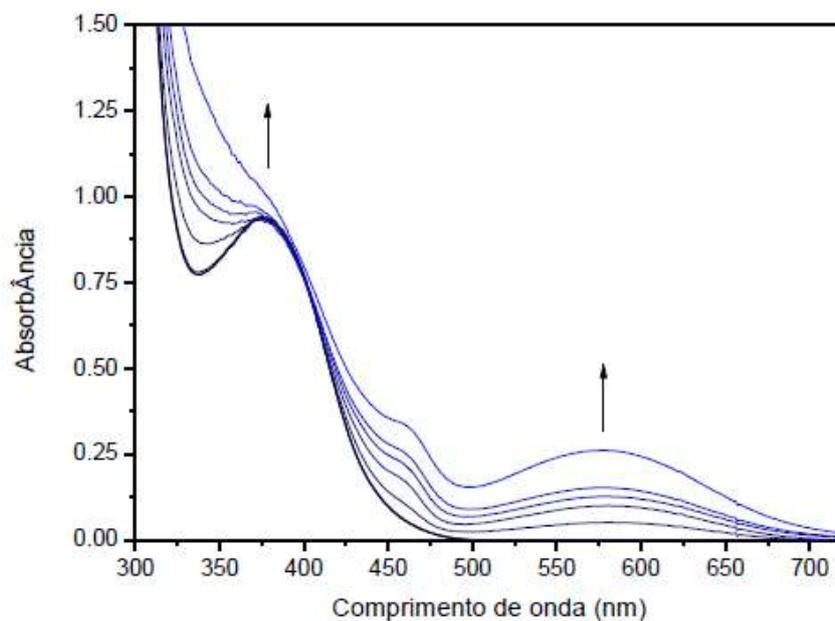


Figura 26. Variação espectral do composto *fac*-[(NCS)Re(CO)₃(Phen)] durante irradiação em DMF/TEA (5:1 v/v) sob borbulhamento de CO₂ constante (t = 5min, λ_{irr} = 365 nm)

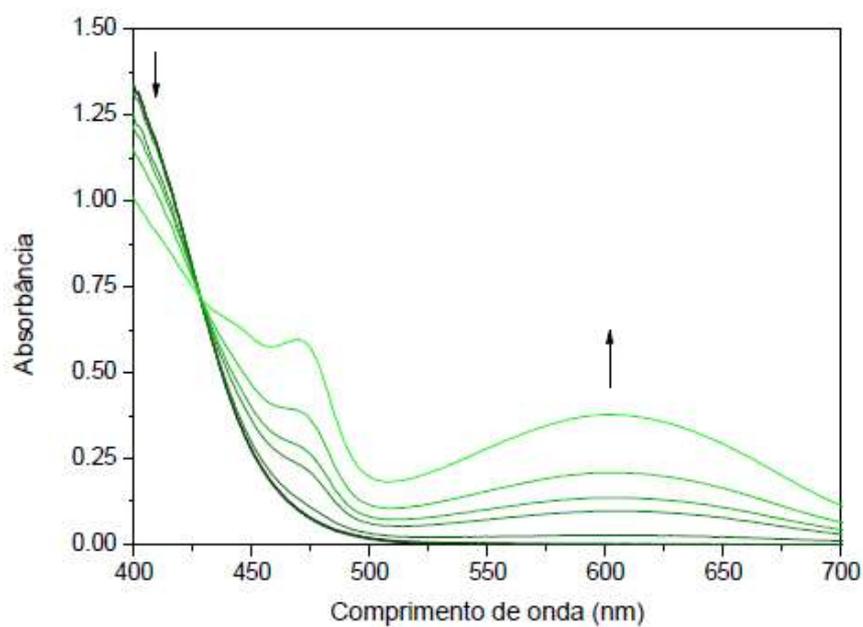


Figura 27. Variação espectral do composto *fac*-[(NCS)Re(CO)₃(Ph₂-phen)] durante irradiação em DMF/TEA (5:1 v/v) sob borbulhamento de CO₂ constante (t = 5min, λ_{irr} = 365 nm)

