

Propriedades Fotofísicas e Desempenho Fotocatalítico do Complexo *fac*-[Re(CO)₃(TPT)Cl], TPT= 2,4,6-tris-2-piridil-triazina, para Redução Seletiva de CO₂ em CO

Gabrielly Moreira ¹ (G), Marcos E. G. Carmo ² (PG), Antonio Otavio Patrocínio ³ (PQ)*

¹ Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 38400-902, Minas Gerais, Brasil
*otaviopatrocínio@ufu.br

RESUMO

Os complexos de Re(I) tricarbonil contendo ligantes polipiridínicos têm se destacado por suas propriedades fotofísicas e fotocatalíticas ajustáveis conforme o ligante polipiridínico empregado, sendo fotocatalisadores eficientes e seletivos na redução de CO₂ em CO. Neste trabalho foi sintetizado o complexo *fac*-[Re(CO)₃(TPT)Cl], sendo TPT= 2,4,6-tris-2-piridil-triazina, e realizada sua caracterização estrutural e eletrônica. Ensaios preliminares demonstraram atividade fotocatalítica promissora e alta seletividade na conversão de CO₂ em CO, incentivando investigações futuras sobre a inserção de um novo sítio de coordenação em outras regiões do ligante TPT, visando aprimorar a eficiência e seletividade do processo fotocatalítico.

Palavras-chave: complexo, de rênio(I), fotocatalisador, conversão de CO₂.

Introdução

A queima de combustíveis fósseis, principal fonte energética mundial nos dias de hoje, está intrinsecamente ligada ao aumento da concentração de CO₂ na atmosfera que já ultrapassa 400 ppm segundo o Global Monitoring Laboratory. Neste cenário, a conversão de CO₂ em produtos de valor agregado, por meio de processos fotocatalíticos, é uma estratégia interessante para mitigar o aumento da concentração de CO₂ no ar atmosférico. Os complexos Re(I) tricarbonil contendo ligantes polipiridínicos destacam-se como fotocatalisadores eficientes e com alta seletividade na redução de CO₂ em CO (1, 2) além de apresentar propriedades eletrônicas ajustáveis de acordo com o ligante polipiridínico empregado. Neste trabalho, foi sintetizado o complexo *fac*-[Re(CO)₃(TPT)Cl] (Re-TPT), sendo TPT= 2,4,6-tris-2-piridil-triazina. Sua estrutura química é mostrada na Figura 1.

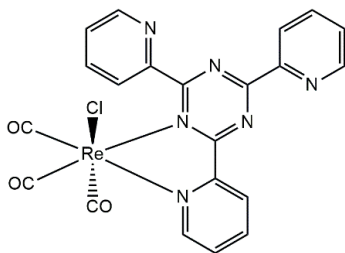


Figura 1. Estrutura do complexo *fac*-[Re(CO)₃(TPT)Cl]

Além das caracterizações estruturais, esse trabalho reporta caracterizações eletrônicas bem como estudos iniciais desta estrutura como fotocatalizador para a conversão de CO₂ em CO. Como perspectiva futura para este trabalho, pretende-se

investigar a coordenação de outros sítios de Re ao ligante TPT, como isso impactaria suas atividades fotofísicas e a eficiência dos processos fotocatalíticos.

Experimental

O complexo *fac*-[Re(CO)₃(TPT)Cl] foi sintetizado de acordo com procedimentos bem estabelecidos para estruturas similares onde 0,27 mmol do [Re(CO)₅Cl] e 0,33 mmol do ligante TPT foram refluxados em tolueno por 3h. A mistura foi filtrada a quente e lavada com éter etílico e o sólido vermelho formado foi seco sob vácuo. O complexo formado foi caracterizado com auxílio de espectroscopia de RMN (Bruker 400 MHz), FT-IR (Perkin Elmer) com acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR), UV-VIS (Shimadzu UV-2501) e Espectrômetro de Emissão (Fluoromax-4, HORIBA). Os experimentos de fotoredução de CO₂ foram conduzidos utilizando uma solução do complexo 0,1 mmol L⁻¹, 1,48 mmol L⁻¹ de 1,3-dimetil-2,3-dihidro-2-fenilbenzimidazol (BIH) usando dimetilformamida (DMF) como solvente. Uma lâmpada de Xe de 300 W equipada com um filtro de água e um filtro long pass de 370 nm e um cromatógrafo de gás (Shimadzu GC2014-FID) equipado com um metanizador foram usados para a reação fotocatalítica e monitoramento dos produtos formados, respectivamente.

Resultados e Discussão

Os espectros de ¹H RMN e FTIR mostraram resultados coerentes com as estruturas propostas. No ¹H RMN foram notados sinais entre 7 e 9 ppm condizentes com hidrogênios de anéis aromáticos como esperado para a estrutura do complexo Re-TPT assim como o somatório das integrais condiz com a quantidade de hidrogênios



presentes na estrutura do Re-TPT. Além disso, o FTIR (Figura 2) confirma a presença do isômero facial com o seguinte conjunto de sinais $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ s(2012, 1903, 1868) referente as simetrias E_1 e A_1 esperadas para uma geometria octaédrica.

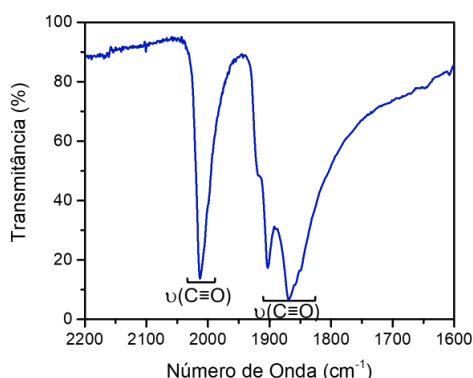


Figura 2. Espectro de FTIR do complexo *fac*-[Re(CO)₃(TPT)Cl] destacando as bandas referentes ao alongamento C≡O.

No espectro de absorção no UV-Vis (Figura 3a), medido em DMF, é possível observar a presença de duas bandas, uma de caráter MLCT ($\epsilon = 4,69 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) em 415 nm e outra de caráter ILCT ($\epsilon = 2,92 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) em 290 nm. Além disso, o espectro de emissão estacionário (Figura 3b), medido em DMF, revela uma banda larga característica de emissores ³MLCT com rendimento quântico de emissão (Φ_{em}) = 0,001.

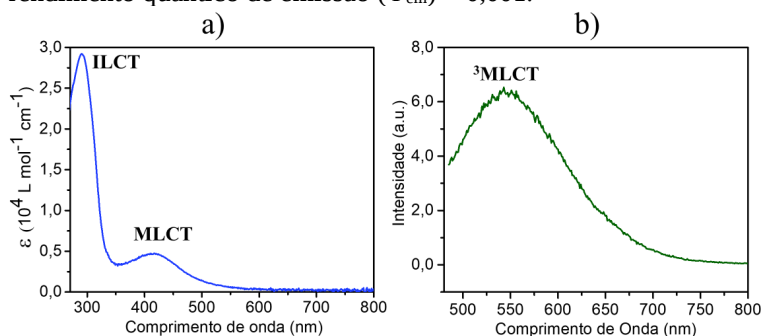


Figura 3. Espectro de absorção no UV-Vis (a) e espectro de emissão (b) do complexo *fac*-[Re(CO)₃(TPT)Cl] em DMF.

Nos experimentos fotocatalíticos o complexo Re-TPT exibiu atividade fotocatalítica na redução de CO₂ a CO, apresentando um Turnover Number (TON_{CO}) de 24,5 após 7h de irradiação sem formação de H₂ (Figura 4).

Neste experimento inicial pode-se destacar a aparente melhor estabilidade deste complexo frente a outras estruturas similares na literatura, como o *fac*-[Re(CO)₃(bpy)Cl], bpy – 2,2' bipyridina, cuja atividade é tipicamente observada entre 3 – 5 horas de reação. Além disso, sabe-se que o sítio de Re(I) é o sítio catalítico para esta reação, sendo assim almeja-se estudar o efeito da adição de outro sítio de Re(I) nesta estrutura já que o ligante TPT apresenta outros pontos de coordenação.

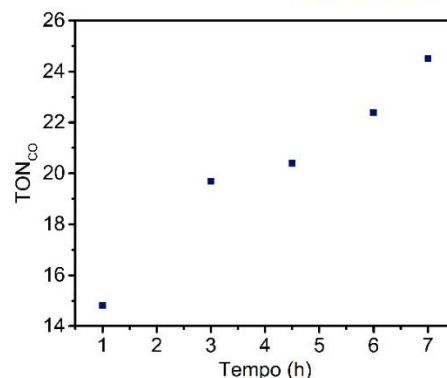


Figura 4. Dependência do tempo de irradiação da formação de CO fotocatalisado pelo complexo *fac*-[Re(CO)₃(TPT)Cl].

Durante o experimento de fotoredução de CO₂ acompanhou-se uma mudança na coloração da solução reacional, inicialmente laranja, tornando-se vermelha após 1h e, em seguida, amarelo-esverdeado após 3 h de reação. Tal será futuramente investigado por meio de espectrofotocatalítica acompanhada por UV-Vis, a fim de monitorar os intermediários formados.

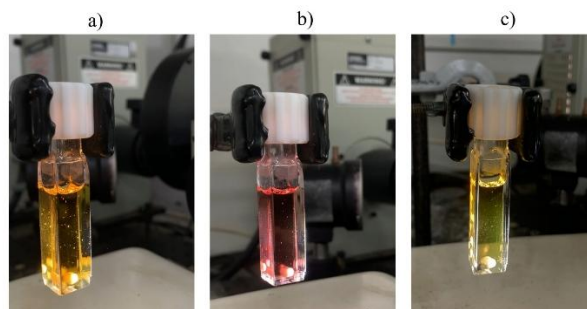


Figura 5. Mudança na coloração da mistura reacional após (a) 0h, (b) 1h e (c) 3h de reação.

Conclusões

O complexo foi devidamente sintetizado e caracterizado como sugere as técnicas de ¹H NMR e FTIR. As análises espectroscópicas indicaram propriedades fotofísicas promissoras para aplicação como fotocatalizador para redução de CO₂ e os experimentos fotocatalíticos de fato mostraram alta seletividade para a conversão de CO₂ em CO. Estes resultados, abrem caminhos para futuros estudos envolvendo a modulação da quantidade de sítios catalíticos na estrutura além do acompanhamento dos intermediários de reação por meio da técnica UV-Vis.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapemig e às demais agências de fomento.

Referências

1. A. V. Müller, Tese de Doutorado, Universidade Federal do ABC, 2021.
2. A. V. Müller, L. A. Faustino, K. T. Oliveira, A. O. T. Patrocinio, *ACS Catal.* **2023**, 13, 1, 633–646