

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“Desenvolvimento de Processos Químicos seguindo os
Princípios Adotados pela Química Verde: Redução e
Conversão de CO₂ usando Compostos de Mn(I)”**

Mariana Romano Camilo Casale*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientadora: Profa. Dra. Rose Maria Carlos

***bolsista FAPESP (Processo n° 2011/06244-3)**

**São Carlos – SP
2014**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

C334dp

Casale, Mariana Romano Camilo.

Desenvolvimento de processos químicos seguindo os princípios adotados pela química verde : redução e conversão de CO₂ usando compostos de Mn(I) / Mariana Romano Camilo Casale. -- São Carlos : UFSCar, 2014. 82 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Química inorgânica. 2. Manganês. 3. Complexos carbonílicos. 4. Fotoquímica. 5. Eletroquímica. I. Título.

CDD: 546 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de Doutorado da candidata **Mariana Romano Camilo Casale**, realizada em 09 de outubro de 2014:*



Prof.a. Dra. Rose Maria Carlos



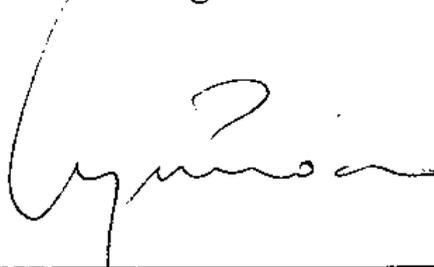
Dr. Luiz Alberto Colnago



Prof. Dr. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio



Prof.a. Dra. Regina Célia Galvão Frem



Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda

Dedico esta Tese de Doutorado aos meus pais, Jacinta e João Roberto, à minha irmã Débora e ao meu esposo Midson. Obrigada pelo apoio e incentivo. Amo muito vocês!

*Amadurecer significa
decidir-me entre
aguentar e fugir,
prender e soltar,
e aprender
quando o que é adequado.*

*Só assim
não irei me desgastar
nem exigir menos de mim.
Assim permaneço desperto
entre contração e distensão.*

*Amadurecer e crescer significa
tornar-se capaz
de lidar com o ritmo
entre felicidade e infelicidade.
Amadurecer significa
suportar
o movimento que sempre volta
entre leve e pesado,
entre alto e baixo,
entre avanço e recuo.
Eu não quero desistir
quando estiver indo mal,
e não decolar para o inalcançável
quando estiver feliz.*

*Amadurecer significa
atribuir a mim próprio
o que consigo fazer,
empenhar toda a minha energia
em alcançá-lo.
Nem mais, nem menos.*

Ulrich Schaffer

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a **Deus** pelo dom da minha vida e pela presença constante...

Meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado, em especial:

À **Profa. Dra. Rose Maria Carlos** pela orientação, amizade, confiança, ensinamentos, paciência e incentivo ao longo de todos os anos de convivência;

Ao **Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima-Neto** do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP) pelas vezes que me recebeu em seu laboratório, no qual carinhosamente fui recebida todas as vezes que lá estive;

Ao **Prof. Dr. Amando Suiti Ito** da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP/USP) pela colaboração em todos estes anos;

À **Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos** pela amizade e apoio;

Ao **Prof. Dr. Tiago Venâncio** da Universidade Federal de São Carlos (DQ/UFSCar) pelo apoio e colaboração, sempre que necessário, nos experimentos no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal de São Carlos;

Ao **Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago** da Embrapa Instrumentação Agropecuária (Embrapa / São Carlos) pelo uso de equipamentos disponíveis em seu laboratório;

Ao **Prof. Dr. A. B. P. Lever** do Department of Chemistry da York University (Toronto/Canadá) pela colaboração nos cálculos computacionais;

Aos colegas que fizeram e fazem parte do Laboratório de Fotoquímica Inorgânica e Bioinorgânica – LaFIB/DQ da Universidade Federal de São Carlos (**Bruno, Carolina, Débora Eduarda, Edjane, Eldevan, Herisson, Inara, Jonatas, Márcia, Mariana Cali, Paulo, Rafael, Thais**) pela ajuda e convivência;

Aos colegas do **Grupo de Química Inorgânica e Analítica** do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP) pelo apoio;

Aos amigos do DQ/UFSCar, **Renata, Poliana, Wesley, Bruno Perlatti, José Vinícius, Angélica e Claudia** pela amizade;

À minha amiga e comadre **Mônica Assumpção**, pela amizade e apoio nos momentos mais difíceis nesta jornada;

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, em especial **Dorai Periotto Zandonai**, **Luciana Vizotto** e **Ademir Aparecido Sertori** pelo apoio e incentivo;

Ao **Departamento de Química** e ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de São Carlos pelo apoio institucional e facilidades oferecidas;

Aos **professores** do Departamento de Química e do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos que contribuíram para minha formação acadêmica desde o início da minha graduação;

Aos **membros da banca** por aceitarem o convite para participar da avaliação desta tese de doutorado;

Aos meus pais, **Jacinta e João Roberto**, pelo amor, incentivo, força, confiança e exemplos de vida;

À minha irmã **Débora** pela paciência, incentivo e carinho;

Ao meu esposo **Midson** pelo companheirismo, carinho, paciência e por me fazer feliz e fazer acreditar que eu sou mais forte do que eu possa pensar (Te amo!);

A toda a **minha família** pelo respeito, admiração, união e amor;

À **Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo** (FAPESP) pela concessão da bolsa de doutorado no país (Processo nº 2011/06244-3).

A todos aqueles que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho;

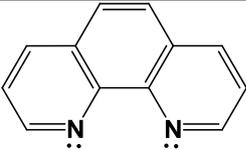
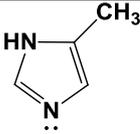
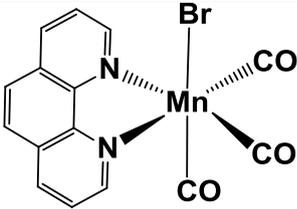
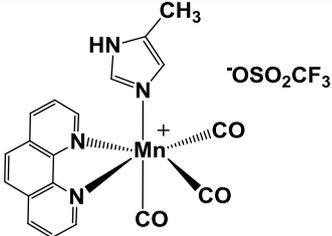
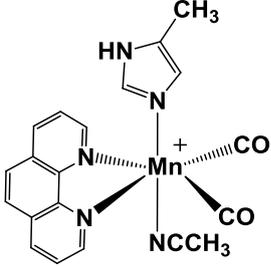
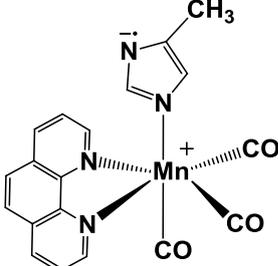
MUITO OBRIGADA!!!

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Adjacente
R	Remoto
[MnBr(CO) ₅]	Manganês pentacarbonil bromo
¹³ CO ₂	Gás carbônico marcado com ¹³ C
4MeImH	4-metil-imidazol
4MeImH ⁻	Ligante imidazolato
A _{inf}	Absorbância no tempo infinito
A _t	Absorbância no tempo t
bpy	2,2'-bipiridina
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
CH ₃ CN	Acetonitrila
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Gás carbônico
CT	Cinética Térmica
CV	Voltametria cíclica
δ	Deslocamento químico (em ppm) nos espectros de RMN
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, <i>Density Functional Theory</i>)
ε	Coeficiente de extinção molar ou absorvidade molar
eV	Elétron-volt
HOMO	Orbital Molecular ocupado de mais alta energia (do inglês, <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
IV	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
λ	Comprimento de onda
LLCT	Transferência de Carga do Ligante para o Ligante (do inglês, <i>Ligand to Ligand Charge Transfer</i>)
λ _{máx}	Comprimento de onda máximo
LMCT	Transferência de Carga do Ligante para o Metal (do inglês, <i>Ligand to Metal Charge Transfer</i>)
LUMO	Orbital Molecular não ocupado de mais baixa energia (do inglês, <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MC	Centrada(o) no metal (do inglês, <i>Metal Centre</i>)
MHz	Megahertz
MLCT	Transferência de carga do metal para o ligante (do inglês, <i>Metal to Ligand Charge Transfer</i>)
Mn(I)	Manganês com estado de oxidação +1
Mn(II)	Manganês com estado de oxidação +2
MV ⁺⁺	Metil viologênio reduzido
v	Estiramento

nm	Nanômetro
π	Ligação pi
phen	1,10'-fenantrolina ou fenantrolina
phen ⁻	Fenantrolina reduzida
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de próton
RPE	Ressonância paramagnética eletrônica
σ	Ligação sigma
TD-DFT	Teoria do Funcional da Densidade-Dependente do tempo (do inglês, <i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>)
TE	Transferência de elétrons
™	Do inglês, <i>trademark</i> (marca registrada)
UV-Vis	Espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível
vs	Versus

Estrutura dos ligantes e complexos:

 <p>1,10'-fenantrolina (phen)</p>	 <p>4-metil-imidazol (4MeImH)</p>
 <p><i>fac</i>-[Mn(phen)(CO)₃Br] (<i>fac</i>-Br)</p>	 <p><i>fac</i>-[Mn(phen)(CO)₃(4MeImH)](SO₃CF₃) (<i>fac</i>-1)</p>
 <p>[Mn(phen)(CO)₂(4MeImH)(CH₃CN)]⁺ (<i>cis-bis-carbonil</i>)</p>	 <p><i>fac</i>-[Mn(phen)(CO)₃(4MeIm⁻)]⁰ (imidazolato)</p>

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Potenciais de redução da molécula de CO ₂ vs NHE (pH 7,0, 25 °C, 1 atm)	8
TABELA 2 - Potenciais de oxi/red* e dados no UV-Vis para complexos carbonílicos de Mn(I) em acetonitrila sob atmosfera de N ₂ e CO ₂	42
TABELA 3 - Dados de IV e UV-Vis para complexos carbonílicos de Mn da literatura* e para os complexos deste trabalho obtidos em CH ₃ CN e atmosfera de N ₂	49
TABELA 4 - Valores de comprimento de onda (λ) em nm, força de oscilador (f), transições predominantes (% de contribuição) e atribuições das transições para os isômeros <i>fac-1A</i> e <i>fac-1R</i> (H = HOMO e L = LUMO, atribuições das transições: M = metal, L = phen, L' = CO, L'' = 4MeImH).....	66
TABELA 5 - Valores de comprimento de onda (λ) em nm, força de oscilador (f), transições predominantes (% de contribuição) e atribuições das transições para o complexo <i>cis-bis-carbonil</i> [Mn(phen)(CO) ₂ (4MeImH)(CH ₃ CN)] ⁺ (H = HOMO e L = LUMO, atribuições das transições: M = metal, L = phen).....	70
TABELA 6 - Valores de comprimento de onda (λ) em nm, força de oscilador (f), transições predominantes (% de contribuição) e atribuições das transições para o complexo <i>fac</i> -[Mn ^I (phen)(CO) ₃ (4MeIm ^{•-})] ⁰ (H = HOMO e L = LUMO, atribuições das transições: M = metal, L = phen, L' = CO, L'' = 4MeIm ^{•-})	73

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Possíveis aplicações em sínteses químicas: (A, B) em que alguns produtos são obtidos pela incorporação de toda a molécula de CO ₂ ; e (C, D) a molécula de CO ₂ é reduzida a outras moléculas com uso de energia (por exemplo, a solar).....	7
FIGURA 2 - Espectro de massas do complexo <i>fac-1</i> em CH ₃ CN.....	9
FIGURA 3 - Estruturas representativas do ligante 4MelmH coordenado ao metal Mn para os isômeros A e R.	9
FIGURA 4 - Espectro de RMN de ¹ H obtido para o complexo <i>fac-1</i> em solução de CD ₃ CN (inserido: região dos prótons do ligante 4MelmH).	10
FIGURA 5 - Espectro de infravermelho (número de onda vs % transmitância) do complexo <i>fac-1</i> em solução de CH ₃ CN.	11
FIGURA 6 - Espectro de absorção eletrônica UV-Vis para o complexo <i>fac-1</i> em solução de CH ₃ CN.	11
FIGURA 7 - Cella espectroeletróquímica usada nos experimentos acompanhados por A) UV-Vis e B) IV	16
FIGURA 8 - Espectros UV-Vis e IV obtidos durante fotólise contínua com irradiação em 350 nm do complexo <i>fac-Br</i> ($[fac-Br] = \sim 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $I_0 = 1 \times 10^{-9} \text{ einstein s}^{-1}$) durante 1,5 min (medidas de 3 em 3 segundos) em acetonitrila sob atmosfera de N ₂ e CO ₂	23
FIGURA 9 - Espectros no UV-Vis obtidos durante fotólise contínua com irradiação em 350 nm do complexo <i>fac-1</i> ($[fac-1] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $I_0 = 1 \times 10^{-9} \text{ einstein s}^{-1}$) durante 1,0 min e 30 s (medidas de 3 em 3 segundos) em acetonitrila sob atmosfera de N ₂ e CO ₂	24
FIGURA 10 - Espectros no UV-Vis obtidos durante fotólise contínua com irradiação em 350 nm do complexo <i>fac-Br</i> ($[fac-Br] = \sim 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $I_0 = 1 \times 10^{-9} \text{ einstein s}^{-1}$) durante 1,5 min (medidas de 3 em 3 segundos) em metanol sob atmosfera de N ₂ e CO ₂	25
FIGURA 11 - Espectros no UV-vis obtidos durante fotólise contínua com irradiação em 350 nm do complexo <i>fac-1</i> ($[fac-1] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $I_0 = 1 \times 10^{-9} \text{ einstein s}^{-1}$) durante 1 min e 30 s (medidas de 3 em 3 segundos) em metanol sob atmosfera de CO ₂ e N ₂	26

- FIGURA 12 - Espectros de massas subtraídos obtidos antes e após a fotólise *in situ* e em fluxo para o complexo *fac-1* em solução de acetonitrila sob atmosfera de N₂.27
- FIGURA 13 - Espectros de m/z totais (sem subtração de reagentes e produtos) obtidos durante experimento fotoquímico *in situ* e em fluxo em CH₃CN do complexo *fac-1* no ESI-MS.....28
- FIGURA 14 - Espectros de absorção UV-Vis obtidos para uma solução do complexo *fac-1* em acetonitrila na presença de MV²⁺ em atmosfera de N₂: **A)** cinética da formação fotoquímica do MV^{•+}; **B)** Cinética térmica do consumo do MV^{•+} formado. Inserido: gráficos de tratamento cinético de $\ln[(A_{inf} - A_t) / (A_{inf} - A_{t0})]$ vs tempo em s, considerando um processo de primeira ordem.29
- FIGURA 15 – Exemplo de interação π - π *stacking* intermolecular.....30
- FIGURA 16 - Espectros de massas obtidos antes e após a fotólise *in situ* e em fluxo para o complexo *fac-1* na presença de MV²⁺ em acetonitrila sob atmosfera de N₂.30
- FIGURA 17 - Espectros de RMN de ¹H do complexo *fac-1* em solução de CD₃CN em atmosfera de ¹³CO₂ obtidos no equipamento de 600 MHz, antes e após irradiação de 120 s em 350 nm.34
- FIGURA 18 - Espectros de RMN de ¹³C do complexo *fac-1* em solução de CD₃CN em atmosfera de ¹³CO₂ obtidos no equipamento de 600 MHz antes e após irradiação de 120 s em 350 nm (221 ppm = carbonilas equatoriais, 218 ppm = carbonila axial do complexo *fac-1*).35
- FIGURA 19 - Espectros de RMN de ¹³C do complexo *fac-1* em solução de CD₃CN em atmosfera de N₂ obtidos no equipamento de 600 MHz, antes e após irradiação de 120 s em 350 nm.36
- FIGURA 20 - Espectros de absorção UV-Vis obtidos para uma solução do complexo *fac-1* em acetonitrila na presença de MV²⁺ em atmosfera de CO₂: **A)** cinética da formação fotoquímica do MV^{•+}; **B)** Cinética térmica do consumo do MV^{•+} formado. Inserido: gráficos de tratamento cinético de $\ln[(A_{inf} - A_t) / (A_{inf} - A_{t0})]$ vs tempo em s, considerando um processo de primeira ordem.37
- FIGURA 21 - Espectros de absorção UV-Vis obtidos para uma solução do complexo *fac-1* em água na presença de MV²⁺ em atmosfera de CO₂: **A)** cinética da formação fotoquímica do MV^{•+}; **B)** Cinética térmica do consumo do MV^{•+} formado.

<u>Inserido</u> : gráficos de tratamento cinético de $\ln[(A_{inf} - A_t) / (A_{inf} - A_{t0})]$ vs tempo em s, considerando um processo de primeira ordem.	38
FIGURA 22 - Variação de valores de pH de uma solução aquosa do complexo <i>fac-1</i> com MV^{2+} em função do tempo de irradiação e cinética térmica (CT) após a irradiação em 350 nm em atmosfera de: A) N_2 e B) CO_2	39
FIGURA 23 - Voltamogramas cíclicos (região de -2,0 a +2,0 V) em acetonitrila vs Ag/AgCl dos complexos em atmosfera de N_2 e CO_2	40
FIGURA 24 - Voltamogramas cíclicos (região de 0,3 a -2,0 V) em acetonitrila vs Ag/AgCl dos complexos em atmosfera de N_2 e CO_2 (linha preta = 1° scan, linha vermelha = 2° scan)	41
FIGURA 25 - Espectroeletrólise anódica em CH_3CN em atmosfera de N_2 ([complexo] = ~1,09 mM, 0,1M $TBAPF_6$) do complexo <i>fac-Br</i> (t = 0 a 50 min, medidas de 30 em 30 s no UV-Vis e t = 0 a 30 min, medidas de 1 em 1 min no IV).	46
FIGURA 26 - Espectroeletrólise anódica em CH_3CN em atmosfera de N_2 ([complexo] = ~1,09 mM, 0,1M $TBAPF_6$) do complexo <i>fac-1</i> (t = 0 a 50 min, medidas de 30 em 30 s no UV-Vis e t = 0 a 30 min, medidas de 1 em 1 min no IV).	47
FIGURA 27 - Espectroeletrólise catódica em CH_3CN em atmosfera de N_2 ([complexo] = ~1,09 mM, 0,1M $TBAPF_6$) do complexo <i>fac-Br</i> (t = 0 a 50 min, medidas de 30 em 30 s no UV-Vis e t = 0 a 30 min, medidas de 1 em 1 min no IV).	50
FIGURA 28 - Espectroeletrólise catódica em CH_3CN em atmosfera de N_2 ([complexo] = ~1,09 mM, 0,1M $TBAPF_6$) do complexo <i>fac-1</i> (t = 0 a 50 min, medidas de 30 em 30 s no UV-Vis e t = 0 a 30 min, medidas de 1 em 1 min no IV).	51
FIGURA 29 - Efeito sinérgico entre os orbitais do metal Mn e do ligante CO, $M-C\equiv O \leftrightarrow M^+=C=O^-$	52
FIGURA 30 - Espectroeletrólise anódica em CH_3CN em atmosfera de CO_2 ([complexo] = ~1,09 mM, 0,1M $TBAPF_6$) do complexo <i>fac-Br</i> (t = 0 a 50 min, medidas de 30 em 30 s no UV-Vis e t = 0 a 30 min, medidas de 1 em 1 min no IV).	56
FIGURA 31 - Espectroeletrólise anódica em CH_3CN em atmosfera de CO_2 ([complexo] = ~1,09 mM, 0,1M $TBAPF_6$) do complexo <i>fac-1</i> (t = 0 a 50 min,	

medidas de 30 em 30 s no UV-Vis e t = 0 a 30 min, medidas de 1 em 1 min no IV).....	57
FIGURA 32 - Espectroeletrólítica catódica em CH ₃ CN em atmosfera de CO ₂ ([complexo] = ~1,09 mM, 0,1M TBAPF ₆) do complexo <i>fac-Br</i> (t = 0 a 50 min, medidas de 30 em 30 s no UV-Vis e t = 0 a 30 min, medidas de 1 em 1 min no IV).....	58
FIGURA 33 - Espectroeletrólítica catódica em CH ₃ CN em atmosfera de CO ₂ ([complexo] = ~1,09 mM, 0,1M TBAPF ₆) do complexo <i>fac-1</i> (t = 0 a 50 min, medidas de 30 em 30 s no UV-Vis e t = 0 a 30 min, medidas de 1 em 1 min no IV).....	59
FIGURA 34 - Geometrias otimizadas pelo método de TD-DFT e principais comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em °) para o complexo <i>fac-1</i> em solução de acetonitrila nas formas: A) Adjacente e B) Remoto. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização da molécula.....	62
FIGURA 35 - Espectro de infravermelho para o complexo <i>fac-1</i> , isômeros A e R obtidos em solução de acetonitrila: A) simulado e B) experimental.	63
FIGURA 36 - Modos de estiramento de carbonilas do complexo <i>tris-carbonil fac-1</i> no estado fundamental.....	63
FIGURA 37 - Espectros de absorção eletrônica para os isômeros A e R do complexo <i>fac-1</i> em solução de acetonitrila obtidos: A) simulado pelo método TD-DFT e B) experimental.....	65
FIGURA 38 - A) Geometria otimizada pelo método de TD-DFT para o complexo <i>cis-bis-carbonil</i> [Mn(phen)(CO) ₂ (4MeImH)(CH ₃ CN)] ⁺ em solução de acetonitrila e principais comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em °). Espectros teóricos de B) IV e C) absorção eletrônica para os complexos <i>fac-1</i> (linha preta) e <i>cis-bis-carbonil</i> (linha vermelha; gráfico de barras em vermelho representa a força do oscilador obtidas) em solução de acetonitrila.....	68
FIGURA 39 - Espectros no: A) IV e B) UV-Vis observados durante experimento fotoquímico de uma solução do complexo <i>fac-1</i> em acetonitrila sob atmosfera de N ₂ no tempo 0 (amostra não irradiada, linha preta) e tempo final de fotólise (amostra irradiada, linha vermelha).....	69
FIGURA 40 - A) Geometria otimizada pelo método de TD-DFT para o complexo com o ligante imidazolato <i>fac</i> -[Mn ^I (phen)(CO) ₃ (4MeIm ^{•-})] ⁰ em solução de acetonitrila e principais comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em °). Espectros teóricos	

de **B)** IV e **C)** UV-Vis com gráfico de barras mostrando os valores de força de oscilador das transições (inserido: região ampliada, de 450 a 700 nm).72

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1 - Etapas de síntese para o complexo <i>fac-1</i> e equações.....	14
ESQUEMA 2 - Mecanismo proposto para o comportamento fotoquímico do complexo <i>fac-1</i> em acetonitrila em atmosfera de N ₂	31
ESQUEMA 3 - Mecanismo fotoquímico proposto para o complexo <i>fac-1</i> na presença de MV ²⁺ em meio aquoso.....	38
ESQUEMA 4 - Mecanismo de oxi/redução proposto na literatura ^{52,90} para os complexos de Mn-bpy em meio orgânico.....	48
ESQUEMA 5 - Mecanismo proposto para a eletrólise redutiva e oxidativa do complexo <i>fac-1</i> em acetonitrila em atmosfera de N ₂	55

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS SEGUINDO OS PRINCÍPIOS ADOTADOS PELA QUÍMICA VERDE: REDUÇÃO E CONVERSÃO DE CO₂ USANDO COMPOSTOS DE Mn(I)

Devido a sua química versátil e habilidade em estabilizar metais com baixos estados de oxidação, os complexos carbonílicos de metais de transição desempenham um papel importante em vários campos da química organometálica. No nosso grupo de pesquisa complexos carbonílicos de manganês (I) vêm sendo estudados ao longo do tempo e suas propriedades espectroscópicas e fotoquímicas investigadas. Neste trabalho estudos fotoquímicos, eletroquímicos (voltametria cíclica e espectroeletroquímica acompanhada por UV-Vis e IV) e de reações de transferência de elétrons (TE) intermoleculares fotoinduzidas (com o receptor de elétrons MV²⁺, metilviologênio) foram realizados para o complexo *fac*-[Mn(phen)(CO)₃(4MeImH)](SO₃CF₃) (*fac*-1) em que phen = 1,10-fenantrolina, 4MeImH = 4-metil-imidazol e SO₃CF₃ = íon triflato, complexo já sintetizado e caracterizado pelo grupo. *fac*-1 apresenta bandas de absorção eletrônica no UV-Vis em 380 (MLCT) e 270 nm (LLCT) em CH₃CN e bandas intensas no IV entre 2200 e 1800 cm⁻¹, consistentes com o arranjo facial dos três ligantes CO na esfera de coordenação do metal. O complexo é estável no estado sólido e em solução e se apresenta como uma mistura de dois isômeros, o adjacente (**A**) e o remoto (**R**) em relação ao átomo de nitrogênio (N) do ligante 4MeImH que se coordena ao metal Mn. Estimulados pelos resultados anteriormente obtidos pelo grupo em que o complexo *fac*-1 sob irradiação de luz em solução aquosa e na ausência de agentes oxidantes no meio reacional foi capaz de clivar a molécula de água produzindo oxigênio molecular (O₂) detectado por eletrodo de Clark, nesta etapa do nosso trabalho investigamos a redução da molécula de gás carbônico (CO₂) a CO usando o complexo de Mn em solução orgânica, por via fotoquímica e eletroquímica em atmosfera de N₂ e CO₂. Através do desenvolvimento de processos químicos, a indústria petroquímica tem realizado grandes contribuições para a humanidade, mas ao mesmo tempo, a liberação de grandes quantidades de CO₂ na atmosfera tem prejudicado o ambiente. A captura deste gás, emitido principalmente pela queima de combustíveis fósseis, é uma estratégia necessária para minimizar o efeito estufa. Nos nossos estudos fotoquímicos, o complexo foi capaz de reduzir CO₂ a CO, produto detectado por RMN ¹³C em 185 ppm, e os mecanismos das reações

fotoquímicas e eletroquímicas na presença de CO₂ foram averiguados. Cálculos computacionais do tipo DFT foram realizados para corroborar os dados experimentais e os resultados mostram a concordância nos espectros de UV-Vis e IV para os produtos propostos. A comparação dos resultados mostra a importância do ligante 4MeImH nas reações fotoinduzidas de transferência de elétrons múltiplas assistidas por prótons e o grande potencial do complexo *fac-1* em participar de processos fotocatalíticos de interesse, como a conversão do CO₂ a produtos de interesse da indústria química.

Palavras-chave: manganês(I), complexos carbonílicos, fotoquímica, eletroquímica, 4-metil-imidazol, transferência de elétrons, redução de CO₂

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF CHEMICAL PROCESSES FOLLOWING PRINCIPLES ADOPTED BY GREEN CHEMISTRY: REDUCTION AND CONVERSION OF CO₂ USING Mn(I) COMPOUNDS

Due to its versatile chemistry and ability to stabilize metals with low oxidation states, carbonyl compounds of transition metals play an important role in various fields of organometallic chemistry. In our research group, we have studied carbonyl compounds of manganese (I) over time and investigated their photochemical and spectroscopic properties. We carried out studies in photochemistry, electrochemistry (cyclic voltammetry and spectroelectrochemistry accompanied by UV-Vis and IR) and photoinduced intermolecular electron transfer (ET) reactions (with the electron acceptor MV²⁺, methylviologen) for the compound *fac*-[Mn(phen)(CO)₃(4MeImH)](SO₃CF₃) (*fac*-1) where phen = 1,10-phenanthroline, 4MeImH = 4-methyl-imidazol and SO₃CF₃ = triflate ion, compound already synthesized and processed by the group. *fac*-1 shows electronic absorption bands in the UV-Vis at 380 (MLCT) and 270 nm (LLCT) in CH₃CN and intense bands in IR between 2200 and 1800 cm⁻¹, consistent with the facial arrangement of the three CO ligands in the sphere of coordination of the metal. The complex is stable in solid state and is a mixture of two isomers while in solution, the adjacent (**A**) and remote (**R**) isomers relative to the nitrogen atom (N) of the 4MeImH ligand which coordinates to the metal Mn. Encouraged by the results obtained by the group before, in which the compound *fac*-1 under irradiation of light in aqueous solution and in the absence of oxidizing agents in the reaction medium was able to cleave a molecule of water to produce molecular oxygen (O₂) detected by a Clark electrode, we investigated the reduction and conversion of carbon dioxide molecules (CO₂) to CO using this compound of Mn in organic solution, by photochemical and electrochemical means in N₂ and CO₂ atmosphere. Through the development of chemical processes, the petrochemical industry has made great contributions to mankind but at the same time the release of large amounts of CO₂ in the atmosphere has harmed the environment. Capturing this gas emitted into the atmosphere primarily by the burning fossil fuels is a necessary strategy to minimize the greenhouse effect. In our photochemical studies, the complex was able to reduce CO₂ to CO, product detected by ¹³C NMR (185 ppm), and the mechanisms of photochemical and electrochemical reactions of *fac*-1 in the presence of CO₂ were checked. We carried out DFT calculations to

corroborate experimental data and the results show the agreement of the UV-Vis and IR spectrum for the proposed product. A comparison of results shows the importance of ligand 4MeImH in the multiple photoinduced electron transfer reactions assisted by protons and the great potential of the *fac-1* compound to participate in photocatalytic processes of interest, such as the reduction and conversion of CO₂ to products of interest to the chemical industry.

Keywords: manganese (I), carbonyl complexes, photochemistry, electrochemistry, 4-methyl-imidazol, electron transfer, reduction of CO₂

SUMÁRIO

MOTIVAÇÃO	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Fotoquímica	2
1.2. Energia e CO ₂ : Desafios	5
1.3. O complexo <i>fac-1</i>	8
2. OBJETIVOS	12
2.1. Objetivo Geral	12
2.2. Objetivos Específicos	12
3. PARTE EXPERIMENTAL	12
3.1. Reagentes e Solventes	12
3.2. Sínteses	13
3.3. Materiais e Métodos	14
3.3.1. Instrumentação e Condições Experimentais	14
3.3.1.1. Atmosfera Inerte	14
3.3.1.2. Eletroquímica	15
3.3.1.2.1. Voltametria Cíclica	15
3.3.1.2.2. Espectroeletroquímica	15
3.3.1.3. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	16
3.3.1.4. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (IV)	16
3.3.1.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	17
3.3.1.6. Fotólise Contínua	17
3.3.1.7. Actinometria	17
3.3.1.8. Espectrometria de Massas	19
3.3.1.9. Reações de transferência de elétrons intermoleculares	20
3.3.1.10. Cálculos Computacionais do Tipo TD-DFT (<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>)	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
4.1. Considerações Estruturais e de Estabilidade do Complexo de Mn(I)	21
4.2. Estudos fotoquímicos	22
4.2.1. Espectroscopia no UV-Vis e IV em atmosfera de N ₂ e CO ₂	22
4.2.2. Espectrometria de Massas e Reações de Transferência de Elétrons em atmosfera de N ₂	26
4.2.3. Proposta de um mecanismo fotoquímico para o complexo <i>fac-1</i> em atmosfera de N ₂	31
4.2.4. RMN de ¹ H e ¹³ C em atmosfera de ¹³ CO ₂	33
4.2.5. Reações de Transferência de Elétrons em atmosfera de CO ₂	36

4.2.6.	Considerações Finais dos Estudos Fotoquímicos	39
4.3.	Estudos Eletroquímicos.....	40
4.3.1.	Voltametria Cíclica.....	40
4.3.2.	Espectroeletroquímica	45
4.3.2.1.	Eletrólise a Potencial Constante Acompanhada por Espectroscopia no UV-Vis e IV em Atmosfera de N ₂	45
4.3.2.1.1.	Comportamento Anódico.....	45
4.3.2.1.2.	Comportamento Catódico	47
4.3.2.2.	Eletrólise a Potencial Constante Acompanhada por Espectroscopia no UV-Vis e IV em Atmosfera de CO ₂	55
4.3.2.2.1.	Comportamento Anódico.....	55
4.3.2.2.2.	Comportamento Catódico	57
4.3.3.	Considerações Finais dos Estudos Eletroquímicos	60
4.4.	Estudos de cálculo computacional do tipo TD-DFT (<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>).....	61
4.4.1.	Otimização das Estruturas A e R do complexo <i>fac-1</i>	61
4.4.2.	Infravermelho.....	62
4.4.3.	Análise da Composição dos Orbitais Moleculares e Espectros de Absorção Eletrônica	64
4.4.4.	Avaliação dos resultados experimental e teórico dos produtos de fotólise propostos no mecanismo de reação fotoquímica do complexo <i>fac-1</i> em solução de CH ₃ CN.....	67
4.4.4.1.	[Mn(phen)(CO) ₂ (4MeImH)(CH ₃ CN)] ⁺ (<i>cis-bis-carbonil</i>)	67
4.4.4.2.	<i>fac</i> -[Mn ^I (phen)(CO) ₃ (4MeIm ⁻)] ⁰ (imidazolato).....	70
5.	CONCLUSÕES	73
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

MOTIVAÇÃO

A indústria petroquímica tem feito grandes contribuições para a humanidade, mas ao mesmo tempo, ela prejudica o ambiente liberando altas quantidades de gás carbônico (CO_2) na atmosfera e quantidades significativas de resíduos tóxicos e poluentes produzidos nos processos químicos. Do ponto de vista econômico e ambiental há uma demanda urgente por métodos “mais verdes” e mais eficientes para a captura e conversão do CO_2 liberado e processos químicos que usem oxidantes limpos tais como O_2 e H_2O_2 ; catalisadores “preferencialmente” recicláveis e que operem usando fontes renováveis de energia como a energia solar. Tais métodos buscam preencher os doze princípios guias da química verde proposto por Anastas e Warner.¹ Estes requisitos foram alcançados com sucesso pelo nosso grupo de pesquisa com o desenvolvimento de complexos de manganês capazes de clivar a molécula de água com geração de $\text{O}_{2(g)}$ e $\text{H}_{2(g)}$ após a absorção de luz visível, esta como única fonte de energia que é abundante e inesgotável. Estes resultados nos motivaram a explorar o enorme potencial fotocatalítico destes complexos para o desenvolvimento de processos químicos, produtos e combustíveis que contribuam para um ambiente saudável visando à redução da molécula de CO_2 a CO.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem-se assistido a um crescente interesse da nossa sociedade por questões ligadas à proteção ao ambiente, na necessidade urgente de minimizar o uso de combustíveis fósseis e da procura por novos processos químicos, não poluentes.^{2,3,4} Para alcançarmos o desenvolvimento menos poluente, precisamos estabelecer novas tecnologias que assegurem um ambiente limpo, seguro e sem grandes gastos energéticos, sem recorrer às fontes fósseis de energia tais como petróleo, carvão e gás natural. Neste contexto, a indústria petroquímica tem realizado grandes contribuições para a humanidade, mas ao mesmo tempo ela prejudica o ambiente liberando: 1) altas quantidades de CO_2 e outros gases tóxicos na atmosfera e 2) subprodutos indesejáveis, produzidos em vários processos químicos.^{5,6}

Em geral, na indústria, muitas reações são conduzidas em solventes que prejudicam o ambiente e a altas temperaturas e pressões empregando quantidades estequiométricas de compostos doadores de oxigênio (tais como: KMnO_4 , MnO_2 , CrO_3 , SeO_2 , etc.), que, além do alto custo, geram também quantidades estequiométricas de sais inorgânicos (frequentemente tóxicos) como resíduos.^{7,8,9}

Do ponto de vista econômico e ambiental há uma demanda por métodos “mais verdes” e mais eficientes para estes processos industriais que empreguem oxidantes limpos tais como O_2 e H_2O_2 , um catalisador “preferencialmente” reciclável que atue em condições mais amenas como, por exemplo, pelo uso de fontes de energia como a energia solar. Tais métodos buscam preencher os doze princípios guias da química verde proposto por Anastas e Warner.¹

A catálise homogênea parece ser uma boa alternativa, uma vez que, em geral, usa oxidantes brandos, que permitem uma boa sintonia com o catalisador, resultando em reações mais seletivas.¹⁰⁻¹²

Torna-se necessário também a busca por métodos que envolvam condições medianas de temperatura e pressão minimizando o consumo de energia. Uma alternativa é a fotocatalise. Além de reduzir as emissões de CO_2 para a atmosfera, os métodos fotocatalíticos podem também produzir produtos químicos que fazem tais abordagens uma opção atraente aos métodos convencionais de remoção e conversão do CO_2 .¹³ Além disso, a fotocatalise¹⁴ ocorre sob condições relativamente amenas, especialmente quando a reação é ativada pela energia solar. Esta última, por sua vez, tem a vantagem de ser um suprimento contínuo de energia, prontamente disponível e ambientalmente saudável.

1.1. Fotoquímica

A fotoquímica¹⁵ usa as diferenças de energia entre os estados excitados eletronicamente para produzir moléculas altamente energéticas, que podem ultrapassar a barreira de ativação de reagentes (R) para produtos (P) com menor gasto energético e, assim, levar a reações específicas e seletivas as quais, muitas vezes, não ocorrem no estado fundamental. Uma das vantagens desta nova

reatividade química é que a molécula excitada pode estocar a energia de excitação por períodos longos convertendo esta radiação visível em energia química. Em geral, o tempo de vida nos estados excitados são muito curtos, da ordem de pico- a nano- segundos, por isso as transformações químicas realizadas nos estados excitados devem ser muito rápidas.

As reações de transferência de elétrons (TE) fotoinduzidas são exemplos típicos de tais reações e que podem ser exploradas para a conversão da energia solar em energia química.^{16,17,18,19}

Um exemplo específico de conversão de energia solar que se baseia em reações de TE induzidas pela luz é a fotossíntese que ocorre nas plantas e ciano-bactérias.

Na fotossíntese natural,^{20,21,22} as plantas utilizam a energia solar para a produção de glicose. Neste processo, a luz solar é convertida em “combustível” através de uma série de reações de transferência de elétrons usando a água como fonte de elétrons. Atuando como receptores e doadores de elétrons, para a fixação de CO₂, as plantas, algas e ciano-bactérias são capazes de gerar glicose e oxigênio a partir do CO₂ atmosférico e da água, usando a luz do sol como força motora, equações 1, 2 e 3.



O sistema fotossintético é composto por várias unidades sendo que cada componente apresenta propriedades específicas. No fotossistema II, PSII, a clorofila P680 atua como um fotossensibilizador responsável pela absorção da luz solar e transferência da energia luminosa para a enzima responsável pela etapa química. Esta enzima, um cluster de manganês, realiza uma das reações mais importantes da natureza: a clivagem da molécula de água para obter os elétrons necessários para reduzir o CO₂, e produzir O₂, H₂ e biomassa. Este processo fornece à biosfera uma fonte de elétrons, fazendo o processo de clivagem da molécula de água um dos processos mais importantes e vitais para a manutenção da vida no nosso planeta.²³

Na fotossíntese natural, a necessidade de estocar energia para ser usada no metabolismo das plantas e animais ocorre por um processo complexo com várias etapas reacionais com gasto de energia luminosa em cada uma das etapas. No final, são obtidas moléculas estáveis a partir de oxidantes e redutores radicalares muito reativos.

O desenvolvimento de sistemas fotossintéticos artificiais²⁴ os quais mimetizam a fotossíntese natural é uma das soluções para o problema energético mundial e tem sido o desafio de muitos cientistas ao redor do mundo os quais direcionaram suas pesquisas para esta linha de pesquisa.²⁵

O desenvolvimento de um catalisador químico capaz de mimetizar as propriedades do cluster de manganês, presente no PSII, em sua habilidade de clivar a molécula de água usando condições de potencial baixo, poderia melhorar a eficiência da eletrólise e fotólise da água e promover de maneira eficiente e sustentável vários processos químicos industriais.

Os sistemas desenvolvidos até o momento^{26,27,28,29,30,31,32,33} podem ser subdivididos em duas categorias: aqueles em que um fotossensibilizador é ligado a um doador e a um receptor de elétrons (mimetizando o processo primário de separação de cargas) e aqueles consistindo de um cluster de manganês(II) servindo como modelos para a etapa química de oxidação da água e redução do CO₂.

Nosso grupo de pesquisa vem trabalhando no desenvolvimento de sistemas moleculares e bimoleculares capazes de atuar em fotossíntese artificial tanto na etapa química, mimetizando o cluster de Mn(II), quanto do lado doador da fotossíntese, mimetizando a etapa doadora de elétrons, a clorofila P680. Nossos projetos relacionados à etapa química do PSII têm como pressuposto que se a espécie responsável pela etapa química puder por si só absorver a luz sem a necessidade da molécula fotossensibilizadora, a eficiência do processo fotocatalítico pode ser aumentada.

Com esta ideia direcionamos nossas pesquisas para o desenvolvimento de complexos de manganês buscando espécies radicalares estáveis e com tempos de vida longo o suficiente para participar de reações de TE fotoinduzidas intra- e intermoleculares.

Estudos recentes³⁴ no nosso laboratório, baseados nesta proposta, vêm demonstrando que os complexos de Mn estudados apresentam propriedades foto-redox comparáveis àquelas observadas na natureza para o cluster de Mn(II)

presente no PSII. Nossos estudos mostram que a irradiação com luz visível no complexo de manganês resulta na formação de um intermediário radicalar apresentando um estado excitado com separação de cargas. Cabe salientar que a formação de espécies apresentando estados excitados com separação de cargas na mesma unidade molecular (${}^*F-A^-$, F = fotossensibilizador e A = receptor de elétrons) tem sido o objetivo de muitos grupos de pesquisa que desenvolvem métodos para a conversão e estocagem química da energia solar.^{26,35}

Para demonstrar a viabilidade dos estados excitados deste complexo participar de reações de transferência de elétrons intermoleculares usamos como receptor de elétrons externo o composto metil-viologêneo (MV^{2+}).³⁶ Em experimentos já realizados em nosso laboratório, a excitação do complexo de Mn(I) com luz em 350 nm na presença de MV^{2+} leva a alteração da cor da solução originalmente amarela para azul devido a formação do radical MV^{*+} . O aspecto mais relevante deste experimento é que a reação de volta ($MV^{*+} \rightarrow MV^{2+}$) é lenta levando mais de três dias para retornar a espécie original. O sistema é capaz de ser reproduzido até três vezes dependendo da concentração do complexo. Outro requisito necessário para que um composto possa atuar em fotossíntese artificial, é participar em processos químicos. Este requisito foi alcançado com sucesso para os complexos de Mn estudados pelo nosso grupo quando aplicados a clivagem da molécula de água com geração de $O_{2(g)}$ e $H_{2(g)}$. Esta reação fotoquímica ocorre em uma série de etapas que levam a produção quantitativa de oxigênio molecular, regenerando o catalisador no final do processo.

Estes estudos nos motivaram a investigar o uso destes complexos de Mn que são fortes absorvedores de luz e produzem oxigênio molecular (quando irradiados em solução aquosa) na redução do CO_2 para produtos de interesse da indústria química.

1.2. Energia e CO_2 : Desafios

Na humanidade, cada geração é confrontada com novos desafios e novas oportunidades. Estes, por sua vez, podem causar muitas instigações para as gerações subsequentes. Combustíveis fósseis têm oferecido oportunidades surpreendentes desde o século XX para muitos países, porém a humanidade atualmente enfrenta desafios decorrentes da exploração destes combustíveis. Suas

reservas estão em constante diminuição, e o seu uso continuado produz efeitos nocivos, tais como a poluição que ameaça gases de efeito estufa e de saúde humana associados com o aquecimento global.

Questões sobre as mudanças climáticas têm sido reconhecidas como sérios desafios para o desenvolvimento sustentável. Dado que a maior parte das emissões de carbono são advindas do setor de consumo de energia e esta também é o elemento chave para o desenvolvimento econômico, a emissão de CO₂, o consumo de energia fóssil e o crescimento econômico caminham juntos.³⁷ Os efeitos no clima causados pelo efeito estufa por gases como o CO₂ estão sendo alvo de várias discussões.³⁸ No entanto, apesar de todos os esforços para reduzir as emissões deste gás, a crescente demanda de energia pela humanidade é incessante e não há dúvida de que a emissão de gás carbônico na atmosfera não vai estagnar, mas crescer ainda mais. Muitas pesquisas científicas estão focadas no fato da molécula de CO₂ poder ser utilizada para produzir outros produtos de interesse para a indústria como mostra a FIGURA 1.³⁹

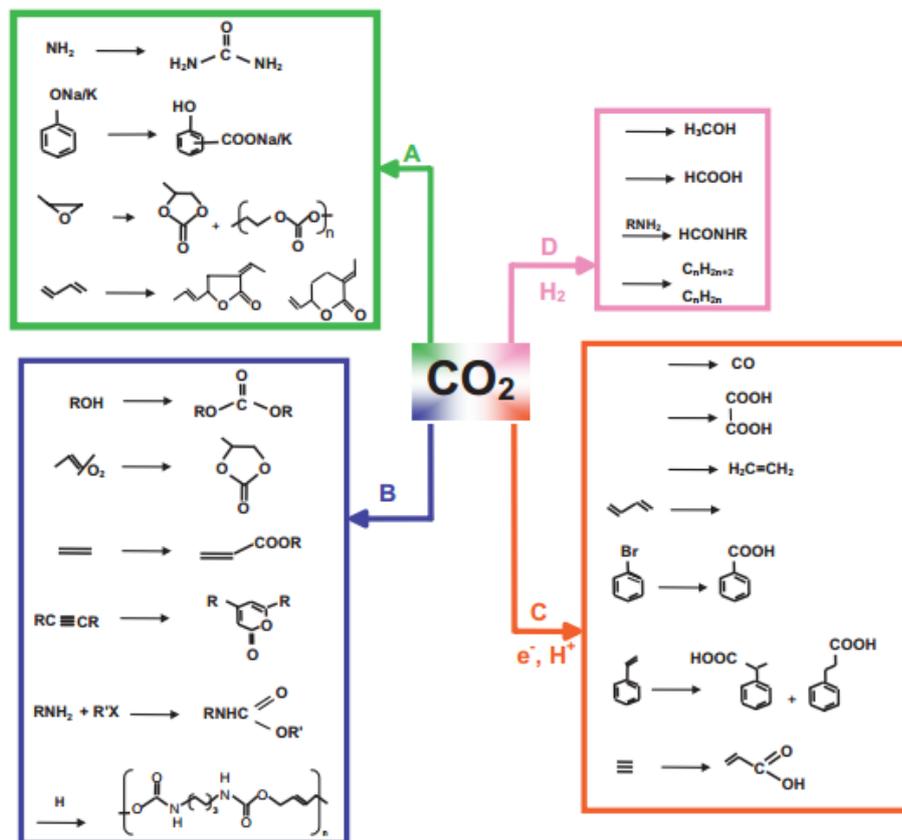


FIGURA 1 - Possíveis aplicações em sínteses químicas: (A, B) em que alguns produtos são obtidos pela incorporação de toda a molécula de CO₂; e (C, D) a molécula de CO₂ é reduzida a outras moléculas com uso de energia (por exemplo, a solar). Fonte: Carbon Dioxide as Chemical Feedstock (Ed.: Aresta, M.), Wiley-VCH, Weinheim, Cap. 1, pág. 11, 2010.

A utilização de CO₂ como uma matéria-prima certamente não reduzirá significativamente a sua concentração na atmosfera. Todavia, pode favorecer a produção de produtos de alto valor agregado a partir de recursos não-tóxicos, renováveis e de baixo custo.

Dentro deste contexto, há grande interesse em utilizar a fotossíntese artificial para reduzir a molécula de CO₂.^{40,41,42,43} Por meio deste processo alguns produtos de interesse podem ser gerados, como o ácido fórmico, o monóxido de carbono (CO) e o metano (CH₄).^{44,45}

Do ponto de vista termodinâmico, a redução da molécula de CO₂ por um único elétron produzindo CO₂^{•-} é desfavorável (E⁰ = -1,90 V vs NHE, Eletrodo Normal de Hidrogênio).⁴⁶ Dessa forma, a reação precisa, por exemplo, ser

promovida por meio de transferências de elétrons múltiplas na presença de prótons,⁴⁷ o que requer menos energia do que o processo com a participação de um único elétron, TABELA 1. Este fato sugere que é uma grande vantagem empregar rotas de transferência de elétrons para a redução da molécula de CO₂ utilizando complexos de metais de transição, conforme também discutido na seção anterior.^{48,49}

TABELA 1 - Potenciais de redução da molécula de CO₂ vs NHE (pH 7,0, 25 °C, 1 atm)

Reação	E ⁰
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0,61 V
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,53 V
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,38 V
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49 V
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,48 V

Vários estudos de fotorredução da molécula de CO₂ usando compostos de coordenação estão sendo investigados uma vez que os mesmos apresentam alta atividade catalítica e os produtos obtidos serem seletivos.^{40,50} Centros metálicos reduzidos, por exemplo, podem apresentar sítios de coordenação que podem se ligar ao CO₂. E ainda, o uso de solventes doadores de prótons^{51,52,53} como H₂O e MeOH também podem facilitar a redução do CO₂.

1.3. O complexo *fac-1*

O complexo *fac-1* foi sintetizado e caracterizado pelo grupo²⁰ por análise elementar (CHN), espectrometria de massas (ESI-MS), RMN, IV, UV-Vis e os dados são apresentados a seguir.

O espectro de massas do complexo *fac-1* (FIGURA 2), em CH₃CN, apresenta os picos referentes ao complexo m/z : 401 [Mn(phen)(CO)₃(4MeImH)]⁺ e aos fragmentos m/z : 373 [Mn(phen)(CO)₂(4MeImH)]⁺ e 181 (phen). Os resultados de análise elementar CHN (Teórico: C, 43,65; H, 2,56; N, 10,18 %. Experimental: C, 44,06; H, 2,58; N, 10,21 %) confirmam a fórmula molecular proposta.

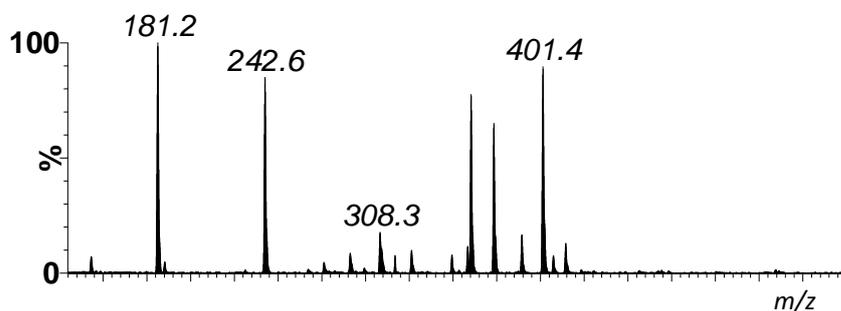


FIGURA 2 - Espectro de massas do complexo *fac-1* em CH₃CN.

O espectro de RMN de ¹H em solução de CH₃CN (FIGURA 4) mostra a formação de dois isômeros, o adjacente (**A**) e o remoto (**R**), em relação ao átomo de nitrogênio (N) do ligante 4MeImH que se coordena ao metal Mn (FIGURA 3).

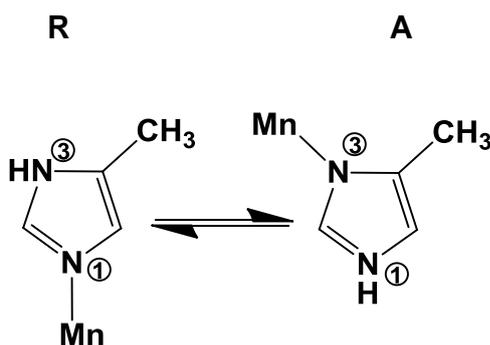


FIGURA 3 - Estruturas representativas do ligante 4MeImH coordenado ao metal Mn para os isômeros A e R.

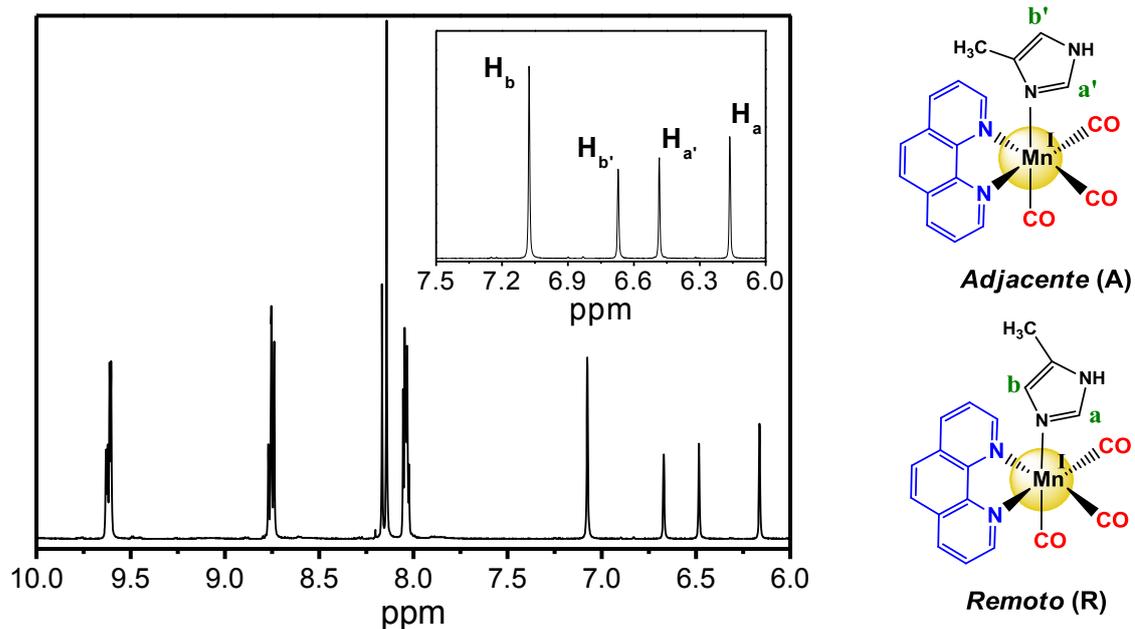


FIGURA 4 - Espectro de RMN de ^1H obtido para o complexo *fac-1* em solução de CD_3CN (inserido: região dos prótons do ligante 4MelmH).

O espectro de infravermelho obtido em solução de CH_3CN para o complexo *fac-1* é mostrado na FIGURA 5, região das três carbonilas. A presença de bandas intensas entre 2050 e 1940 cm^{-1} é consistente com o arranjo facial dos três ligantes CO na esfera de coordenação do manganês, como o esperado para simetria C_s , típica de complexos tricarbônicos.⁵⁴ No complexo, as duas vibrações (simétrica e assimétrica) dos ligantes CO equatoriais aparecem sobrepostas sendo observadas na região de menor frequência (1943 cm^{-1}) e a banda em 2038 cm^{-1} é referente as vibrações do CO axial.

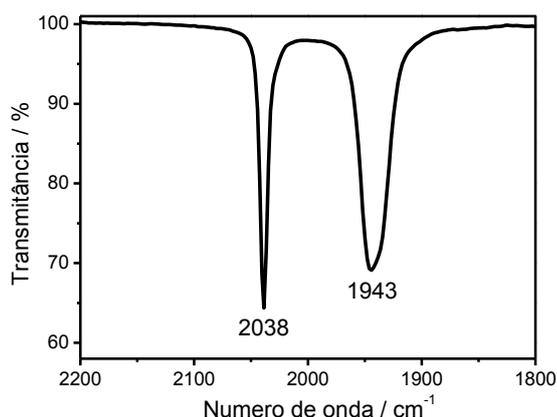


FIGURA 5 - Espectro de infravermelho (número de onda vs % transmitância) do complexo *fac-1* em solução de CH₃CN.

A FIGURA 6 apresenta o espectro de absorção eletrônica no UV-Vis para o complexo *fac-1* em CH₃CN. O espectro é caracterizado por bandas intensas na região de 250-500 nm (ϵ (380nm) = 2300, (266 nm) = 18300 mol⁻¹ L cm⁻¹), similar a outros complexos de Mn(I).⁵⁵ A transição de menor energia encontrada é atribuída a uma transferência de carga do metal para o ligante (MLCT), $d_{Mn} \rightarrow \pi^*_{phen}$. Essa atribuição foi realizada baseando-se na intensidade da banda, efeitos solvatocrômicos, além dos cálculos teóricos do tipo DFT, discutidos no item 4.4 deste trabalho. As bandas de maior energia observadas em 260 e 300 nm são atribuídas às transferências de carga do ligante para o ligante (LLCT), $\pi \rightarrow \pi^*$.

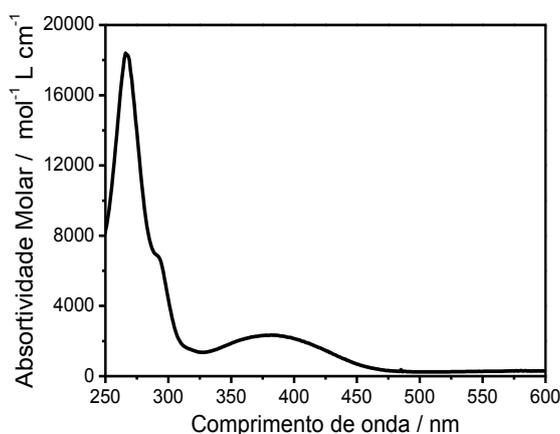


FIGURA 6 - Espectro de absorção eletrônica UV-Vis para o complexo *fac-1* em solução de CH₃CN.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral desta etapa do nosso trabalho foi investigar a redução da molécula de CO₂ a CO usando o complexo *fac-1* em solução orgânica e a luz como fonte de energia, sem a adição de agentes oxidantes/redutores externos que gerem produtos tóxicos e resíduos danosos ao ambiente.

2.2. Objetivos Específicos

- Investigar e comparar os mecanismos: fotoquímico (por UV-Vis e IV) e eletroquímico (por voltametria cíclica e espectroeletroquímica por UV-Vis e IV) do complexo de manganês (I) *fac*-[Mn(phen)(CO)₃(4MeImH)](OSO₂CF₃) (*fac-1*), complexo já conhecido e caracterizado no nosso laboratório durante o doutorado da Dra. Inara de Aguiar,²⁰ em solução de acetonitrila e atmosfera de N₂ e CO₂ visando o processo químico de interesse de redução do CO₂ a CO;
- Comparar os estudos fotoquímicos e eletroquímicos do complexo *fac-1* com os estudos para o complexo precursor *fac*-[Mn(phen)(CO)₃Br] (*fac-Br*) com intuito de investigar o papel do ligante 4-metil-imidazol na redução do CO₂ a CO;
- Acompanhar as reações fotoquímicas pelas técnicas espectroscópicas UV-Vis, IV e RMN em alto campo;
- Analisar a viabilidade do complexo *fac-1* em participar de reações fotoinduzidas de transferência de elétrons intermoleculares em meio orgânico e aquoso usando como receptor de elétrons o composto hexafluorofosfato de metilviologênio hidratado (MV(PF₆)₂).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e Solventes

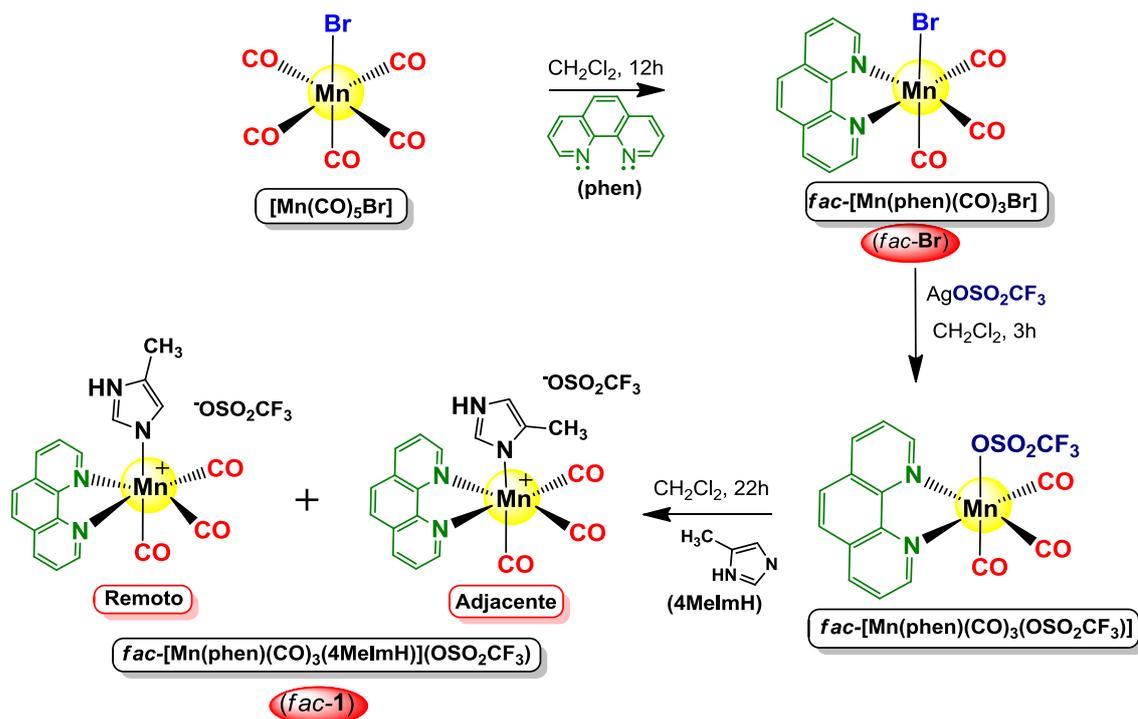
Na síntese do complexo de Mn(I), *fac-1*, de coloração amarelo radiante, realizada em etapas, foi usado: [MnBr(CO)₅], 1,10-fenantrolina (phen), 4-Metil-Imidazol (4MeImH, sem purificação prévia), todos de procedência Aldrich e Ag(SO₃CF₃) de procedência StremChemicals. Diclorometano (CH₂Cl₂) e éter etílico

(C₄H₁₀O) foram tratados em linha de Schlenk sob vácuo e nitrogênio (N₂) antes do uso nas sínteses (ciclos de congelamento). Dicloreto de metil viologênio hidratado (C₁₂H₁₄Cl₂N₂•xH₂O ou MVCl₂), de procedência Aldrich, foi usado como receptor de elétrons nas reações de TE em solução aquosa. Em CH₃CN utilizou-se hexafluorofosfato de metilviologênio hidratado (C₁₂H₁₄P₂F₁₂N₂•xH₂O ou MV(PF₆)₂), obtido a partir do MVCl₂ de acordo com o procedimento descrito na literatura.⁵⁶ Para o preparo de soluções aquosas foi utilizada água Milli-Q, obtida do sistema de purificação de água modelo Simplicity, da Millipore.

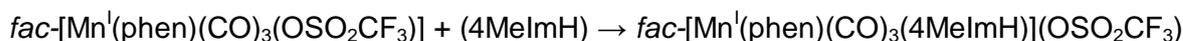
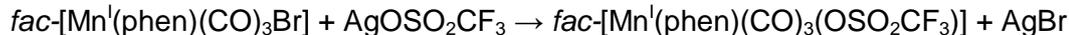
Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆), de procedência Fluka, foi usado como eletrólito suporte para os procedimentos de análise eletroquímica (voltametria cíclica e espectroeletroquímica) em acetonitrila anidra 99,8% (CH₃CN) de procedência Aldrich.

3.2. Sínteses^{17,20,55,57,58}

Numa primeira etapa da síntese do complexo *fac-1* já caracterizado (item 1.3) pelo grupo, duas moléculas de CO do complexo precursor [MnBr(CO)₅] foram substituídas por um ligante quelato (phen). Em seguida, em uma solução deste complexo obtido (*fac*-[Mn(phen)(CO)₃Br], *fac-Br*), já sintetizado e caracterizado por análise elementar e com suas propriedades espectroscópicas definidas, adicionamos o reagente trifluorometanosulfônico de prata (AgOSO₂CF₃) promovendo a substituição do íon brometo pelo íon triflato (OSO₂CF₃⁻), formando o complexo amarelo claro *fac*-[Mn(phen)(CO)₃(OSO₂CF₃)] e o precipitado branco de brometo de prata (AgBr) o qual foi filtrado. Devido à labilidade do íon trifluorometanosulfônico, na sequência, foi promovida a troca do mesmo pelo ligante nitrogenado 4-metil-imidazol (4MeImH), formando, por fim, o complexo *fac-1* nas formas adjacente (**A**) e remoto (**R**) do ligante 4MeImH. O ESQUEMA 1 mostra as etapas de síntese do mesmo e equações.



Equações:



ESQUEMA 1 - Etapas de síntese para o complexo *fac-1* e equações.

3.3. Materiais e Métodos

3.3.1. Instrumentação e Condições Experimentais

3.3.1.1. Atmosfera Inerte

As sínteses, os estudos de fotólise contínua, espectroscopia de absorção eletrônica (UV-Vis), eletroquímica (VC e espectroeletroquímica) foram realizados sob atmosfera de nitrogênio super puro (UP, concentração 99,99%, procedência White Martins). Nos experimentos sob atmosfera de CO_2 foi usado CO_2 comercial com grau de pureza de 99,9% (procedência AGA, Oximatação Gases Industriais) ou $^{13}\text{CO}_2$ (99,9%, ^{13}C , <1% de ^{18}O , procedência *Cambridge Isotope Laboratories, Inc.* - CIL).

3.3.1.2. Eletroquímica

3.3.1.2.1. Voltametria Cíclica

Os estudos de voltametria cíclica foram realizados utilizando-se o potenciostato/galvanostato μ AUTOLAB, modelo *Type III*, usando cela eletroquímica de vidro, com capacidade para 5 mL, e três eletrodos: um fio de Ag/AgCl armazenado em solução 3,0 mol L⁻¹ de KCl (solução saturada) como eletrodo de pseudo-referência; um eletrodo de trabalho de carbono vítreo com 3,0 mm de diâmetro (Área = 0,071 cm²), e um eletrodo auxiliar constituído de disco de platina (Pt) de 5,0 mm de diâmetro. Usou-se solução 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆ como eletrólito suporte nos solventes orgânicos e a concentração dos complexos foi de 10⁻³ mol L⁻¹.

3.3.1.2.2. Espectroeletroquímica

Os estudos espectroeletroquímicos acompanhados por UV-Vis foram realizados em cela de quartzo de 2,0 mm de espessura utilizando o potenciostato μ AUTOLAB, modelo *Type III*, e o espectrofotômetro de feixe simples UV-Vis-HP KAIK XA (HP Hewlett Packard 8453) no solvente CH₃CN com 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆ como eletrólito suporte. Esta cela é constituída de redes de platina como eletrodos de trabalho e auxiliar e um fio de Ag/AgCl como eletrodo de pseudo-referência. O eletrodo auxiliar foi separado dos outros dois eletrodos por um compartimento de vidro. A FIGURA 7A mostra a cela espectroeletroquímica usada nos experimentos. Nos estudos espectroeletroquímicos acompanhados por IV foi usada uma cela com janelas de fluoreto de cálcio (CaF₂) e três eletrodos (FIGURA 7B): um eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar constituídos de uma rede de platina e um fio de Ag/AgCl como eletrodo de pseudo-referência, todos num mesmo compartimento.

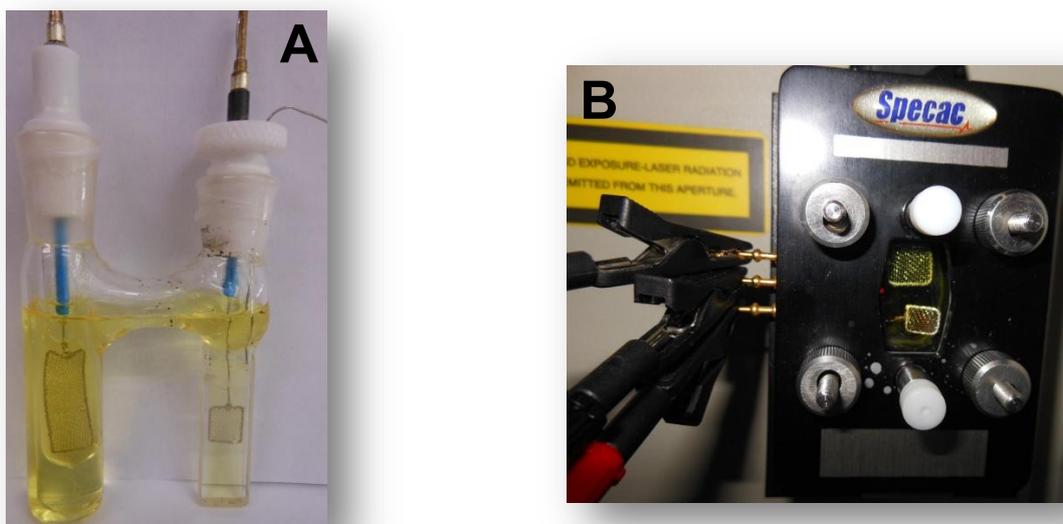


FIGURA 7 - Cella espectroeletroquímica usada nos experimentos acompanhados por **A) UV-Vis** e **B) IV**.

3.3.1.3. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis foram obtidos utilizando um espectrofotômetro de feixe simples UV-Vis-HP KAIK XA (*HP Hewlett Packard* 8453) na região de 200 - 800 nm. Celas de quartzo de caminho ótico de 1,0 cm e 3,5 mL de capacidade foram usadas nos experimentos fotoquímicos. As medidas de absorção foram efetuadas pela leitura direta dos espectros sendo utilizado como branco o próprio solvente da amostra.

3.3.1.4. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais na região do IV foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo IRPrestige-21, na região de 4000 – 400 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em solução na concentração de $\sim 2 \text{ mmol L}^{-1}$ e utilizou-se cela com janelas de CaF_2 .

3.3.1.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos utilizando um espectrômetro BRUKER, modelo AVANCE III (14,1 Tesla: 600 MHz para frequência do hidrogênio) equipado com trocador automático de amostra, cryo-sonda TCI ($^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$) de 5,0 mm com ATMA[®] (Automatic Tuning MAtching), gradiente de campo na coordenada z, pertencente ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear⁵⁹ do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (DQ/UFSCar). Estes experimentos foram realizados em parceria com o Prof. Dr. Tiago Venâncio do DQ/UFSCar. As amostras foram preparadas sob atmosfera inerte e analisadas a temperatura ambiente utilizando o solvente deuterado CD_3CN de procedência CIL. Todos os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em ppm com relação ao padrão interno tetrametilsilano (TMS).

3.3.1.6. Fotólise Contínua

Os experimentos de fotólise contínua foram realizados utilizando um reator fotoquímico do tipo circular confeccionado em nosso laboratório. Este reator consiste de um sistema carrossel com 8 lâmpadas com irradiação em comprimento de onda específico (350 nm). Este comprimento de onda foi escolhido de acordo com o máximo de absorção do complexo *fac-1* em CH_3CN observado no UV-Vis (banda de MLCT). As soluções dos complexos foram preparadas sob atmosfera inerte e analisadas a temperatura ambiente.

3.3.1.7. Actinometria

As intensidades de luz incidente nos experimentos de fotólise contínua em 350 nm foram medidas através da actinometria usando o actinômetro Ferrioxalato de Potássio, $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. O ferrioxalato de potássio é um actinômetro bastante sensível para a faixa de comprimento de ondas de 253 até 577 nm. O actinômetro foi preparado de acordo com Calvert e Pitts.⁶⁰ A preparação do sal $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi realizada pela mistura de três volumes de uma solução de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e um volume de uma solução $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de FeCl_3 sob

agitação e na ausência de luz. O precipitado de $[K_3Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ foi recristalizado em água morna e posteriormente colocado sob banho de gelo para precipitação, seco e armazenado em um dessecador na ausência de luz. Para a determinação da intensidade de luz na irradiação no comprimento de onda 350 nm, previamente preparou-se uma solução de $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do actinômetro ferrioxalato de potássio e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Pipetou-se 3,0 mL da solução do actinômetro com a concentração adequada para o comprimento de onda de irradiação e a solução foi irradiada em uma cela de 1,0 cm de caminho ótico por 3 min. Uma alíquota de 2,0 mL da solução de actinômetro irradiada foi adicionada a um balão volumétrico de 10 mL contendo 2,5 mL de tampão acetato (obtido pela mistura de 600 mL de uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $NaCH_3COO$ e 360 mL de uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , e essa mistura foi diluída para o volume final de um litro), e 1,0 mL de uma solução 0,1% de 1,10'-fenantrolina. A solução foi diluída para 10 mL com água destilada. Preparou-se um branco seguindo o mesmo procedimento. As duas soluções foram mantidas no escuro por uma hora e após esse tempo foram medidas as suas respectivas absorvâncias no comprimento de onda de 510 nm.

A intensidade da luz incidente (I_i) foi calculada pela equação 4:

$$I_i = \frac{V_1 \times V_3 \times \Delta Abs}{\phi_{Fe^{2+}} \times t \times V_2 \times l \times \epsilon_{Fe^{3+}} \times f} \quad (4)$$

em que,

V_1 = volume da solução de actinômetro irradiada (mL);

V_2 = volume da alíquota de solução de actinômetro irradiada para análise (mL);

V_3 = volume final, ou seja, volume do balão volumétrico o qual V_2 foi diluído (mL);

ΔAbs = diferença da absorvância a 510 nm da solução irradiada e da absorvância a 510 nm da solução não irradiada;

$\phi_{Fe^{2+}}$ = rendimento quântico de formação de Fe^{2+} no comprimento de onda da luz irradiada ($1,11 \text{ mol einstein}^{-1}$);

f = fração da luz absorvida pela solução irradiada no comprimento de onda de irradiação (0,615 a $\sim 420 \text{ nm}$);

t = tempo de irradiação da solução do actinômetro (s);

l = caminho ótico da cela fotolisada usada (cm);

$\epsilon_{\text{Fe}^{2+}}$ = coeficiente de extinção molar do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ a 510 nm ($1,11 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$);

I_i = intensidade da luz incidente (einstein s^{-1}).

Quando a solução de $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ é irradiada, os íons Fe^{3+} são reduzidos a Fe^{2+} , sofrendo as seguintes reações representadas pelas equações 5 a 7:



O produto $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ não absorve a luz incidente e os íons Fe^{2+} são determinados pela absorvância em 510 nm, correspondente ao complexo produzido pela adição de 1,10'-fenantrolina. Os íons Fe^{3+} também formam um complexo com a 1,10'-fenantrolina, mas este não absorve em 510 nm.

3.3.1.8. Espectrometria de Massas

Estudos fotoquímicos ($\lambda_{\text{irradiação}} = 350 \text{ nm}$) *in situ* e em fluxo do complexo *fac-1* ($[\text{complexo}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em solução de acetonitrila em atmosfera de N_2 e estudos de reações de transferência de elétrons usando o íon metilviologênio (MV^{2+}) foram acompanhados por Espectrometria de Massas utilizando um espectrômetro de massas QP5000 da Shimadzu, usando uma fonte de ionização com ionização por impacto de elétrons no modo positivo (ESI^+). As amostras foram analisadas qualitativamente com analisador por triplo quadrupolo API™ 2000 (AB/MDS Sciex, Framingham, MA, USA) operando com uma fonte de ionização por *electrospray* – ESI-MS) e inseridas “em fluxo” através de uma seringa de vidro a uma vazão de $10 \mu\text{L min}^{-1}$. Inicialmente, as amostras foram inseridas em seu estado natural (sem irradiar, $t = 0$) e após a irradiação diretamente na seringa de vidro, sem interrupção da vazão. Estes estudos foram realizados juntamente com o

aluno de doutorado Bruno Perlatti do grupo do Prof. Dr. Moacir Rossi Forim (Química dos Produtos Naturais do DQ/UFSCar).

3.3.1.9. Reações de transferência de elétrons intermoleculares

As reações de transferência de elétrons intermoleculares fotoinduzidas para o complexo *fac-1* foram avaliados usando o receptor de elétrons metilviologênio (MV^{2+}).^{61,62,63} MV^{2+} é incolor em solução, mas na sua forma reduzida (radical $MV^{•+}$) apresenta coloração azul intensa, é estável, e apresenta no UV-Vis espectro de absorção característico em 607 nm em acetonitrila.³⁶

Para estes experimentos foram preparadas soluções em CH_3CN do complexo a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} contendo $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} de MV^{2+} . As soluções foram irradiadas em 350 nm por 51 s, sob agitação e temperatura ambiente, constantes. Na sequencia fez-se o acompanhamento da cinética térmica (CT) de oxidação e/ou redução do MV^{2+} por espectroscopia.

3.3.1.10. Cálculos Computacionais do Tipo TD-DFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*)

Para corroborar os resultados fotoquímicos e eletroquímicos apresentados neste trabalho para o complexo *fac-1* em solução de acetonitrila foram realizados cálculos computacionais usando o método de TD-DFT (Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo). Os estudos de cálculos computacionais foram realizados em parceria com o Professor A. B. P. Lever da York University, Toronto/ON, Canadá, o qual realiza os cálculos computacionais por um sistema de cluster através do SHARCNET (*Shared Hierarchical Academic Research Computing Network*, www.sharcnet.ca). Nosso laboratório vem a longo tempo realizando estudos teóricos dos complexos de metais de transição e atualmente contamos com dois computadores formatados para cálculos teóricos. O método teórico DFT foi usado para analisar a estrutura eletrônica dos complexos.⁶⁴ Todos os cálculos foram realizados usando o programa Gaussian 09.⁶⁵ Inicialmente foram desenvolvidos cálculos das geometrias dos complexos no estado fundamental no estado gasoso em nível de teoria DFT utilizando o funcional híbrido B3LYP com o conjunto de base LanL2DZ.^{66,67,68,69} Com as estruturas otimizadas no estado gasoso,

realizou-se cálculos levando-se em consideração o efeito do solvente acetonitrila usando o modelo de polarização contínua (*Polarized Continuum Model* - PCM).^{70,71} Esse modelo define a cavidade como a união de uma série de esferas atômicas entrelaçadas. O efeito da polarização do solvente é representado numericamente e computado por uma integração numérica. Os cálculos teóricos foram realizados sem imposição de simetria. Cabe salientar que toda a análise dos resultados obtidos foi realizada em nosso laboratório, apesar de não dominarmos a metodologia DFT. As análises eletrônicas, como a obtenção do espectro de absorção eletrônica UV-Vis teórico, foram avaliados utilizando-se a aproximação da Teoria do Funcional de Densidade Dependente do tempo (TD-DFT).^{72,73,74,75,76} Os perfis de absorção UV-Vis e IV dos complexos foram calculados usando o programa SWIZARD.⁷⁷ Para a análise de decomposição de carga (*Extended Charge Decomposition Analysis*, ECDA) usou-se o programa AOMIX-CDA.⁷⁸ As estruturas das moléculas foram feitas usando o programa GaussView 5.0.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Considerações Estruturais e de Estabilidade do Complexo de Mn(I)

O complexo *fac-1* já caracterizado por diferentes técnicas tais como análise elementar (CHN), espectrometria de massas (ESI-MS), UV-Vis, IV e RMN²⁰ apresenta dois isômeros (em relação a forma de coordenação do ligante 4-metilimidazol) presentes tanto em amostra no estado sólido (obtida a partir da síntese) quanto em soluções de CH₃CN, diclorometano (CH₂Cl₂) e água (H₂O), por exemplo. O ligante 4-metilimidazol (4MelmH) no complexo pode se coordenar ao centro metálico por um de seus dois átomos de nitrogênio presentes no anel imidazólico, o que leva a formação de dois isômeros: o isômero adjacente (**A**) e o remoto (**R**), observados por RMN de ¹H e ¹³C. A proporção de ambos em amostra líquida é alterada em função do solvente usado ser aquoso ou orgânico e no estado sólido a proporção é de 57% para **R** e 43% para **A**. Em meio orgânico (CH₃CN ou CH₂Cl₂), por exemplo, a proporção é de 64% para **R** e 36% para **A**. Como no isômero adjacente o ligante 4MelmH apresenta um efeito estérico pronunciado aliado a

desprotonação do mesmo que ocorre em solução aquosa, observa-se uma conversão total do adjacente para o aquo-complexo (troca do ligante 4MelmH por uma molécula de H₂O na esfera de coordenação do metal) em apenas nove minutos após a dissolução do complexo. Portanto, em solução aquosa observamos a proporção de 68% para **R**, 19 % para **A** e 13% para o aquo-complexo. Durante esta dissolução, o isômero **R** permanece estável. Essas características são importantes para a investigação do mecanismo da reação fotoquímica em meio orgânico do complexo *fac-1*.

4.2. Estudos fotoquímicos

4.2.1. Espectroscopia no UV-Vis e IV em atmosfera de N₂ e CO₂

Os espectros de absorção eletrônica (UV-Vis) e vibracionais (IV) obtidos durante fotólise contínua com irradiação em 350 nm (Intensidade da lâmpada, $I = 1,0 \times 10^{-9}$ einstein s⁻¹) dos complexos *fac-Br* e *fac-1* em solução de CH₃CN sob atmosfera de N₂ e CO₂ são apresentados nas FIGURAS 8 e 9.

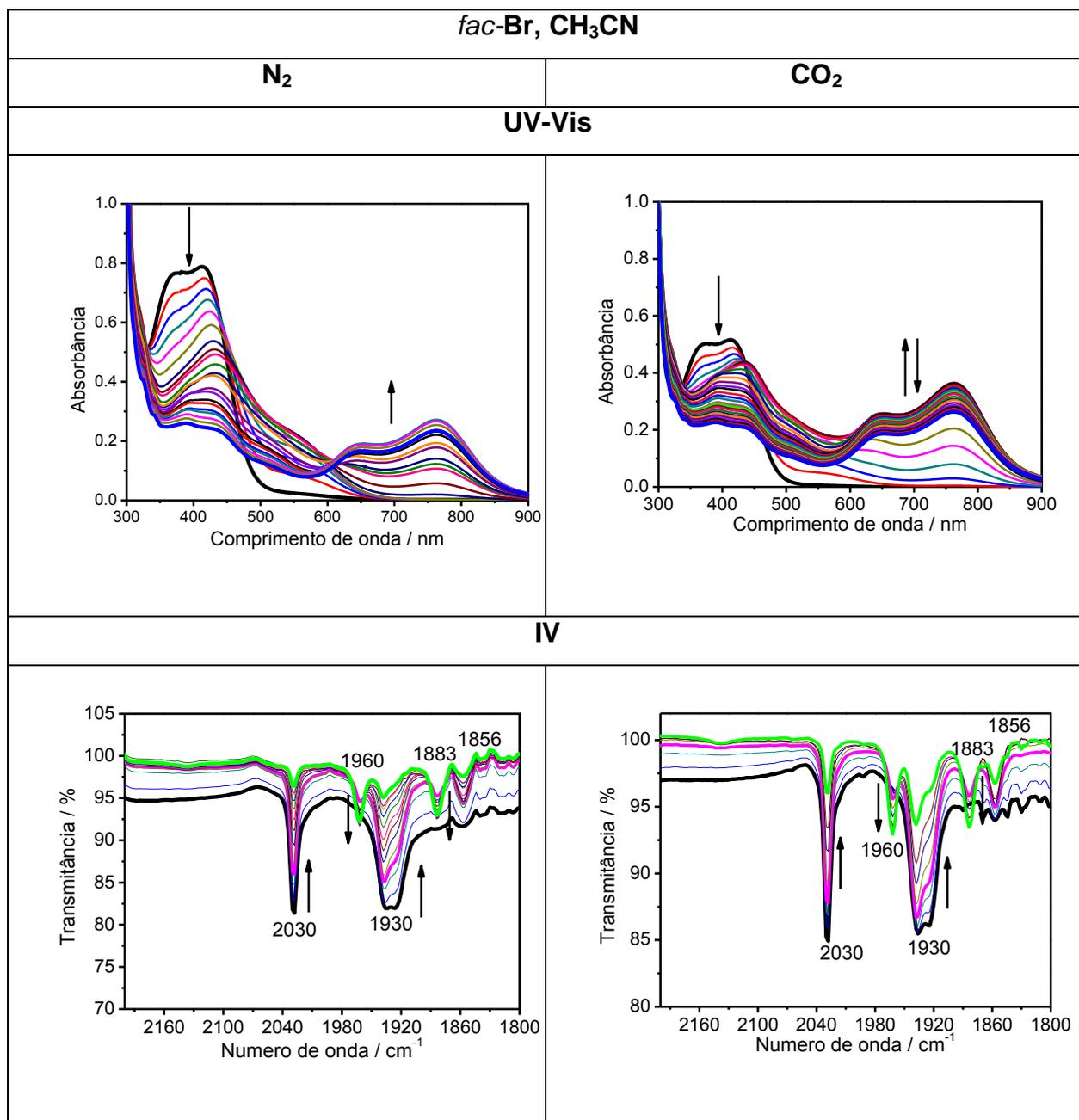


FIGURA 8 - Espectros UV-Vis e IV obtidos durante fotólise contínua com irradiação em 350 nm do complexo *fac*-Br ($[fac\text{-Br}] = \sim 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $I_0 = 1 \times 10^{-9} \text{ einstein s}^{-1}$) durante 1,5 min (medidas de 3 em 3 segundos) em acetonitrila sob atmosfera de N₂ e CO₂.

Os dados para o complexo *fac*-Br (FIGURA 8) sugerem a saída do ligante brometo da esfera de coordenação acompanhada pela subsequente formação de um dímero, o $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]_2$, conforme discutido também na seção de eletroquímica, em ambas as atmosferas. As absorções na região de 800 nm no visível, em geral, são características de formação de dímeros do tipo M-M (M =

metal), de acordo com a descrição na literatura^{79,80} para complexos mononucleares de Mn com ligantes quelatos.

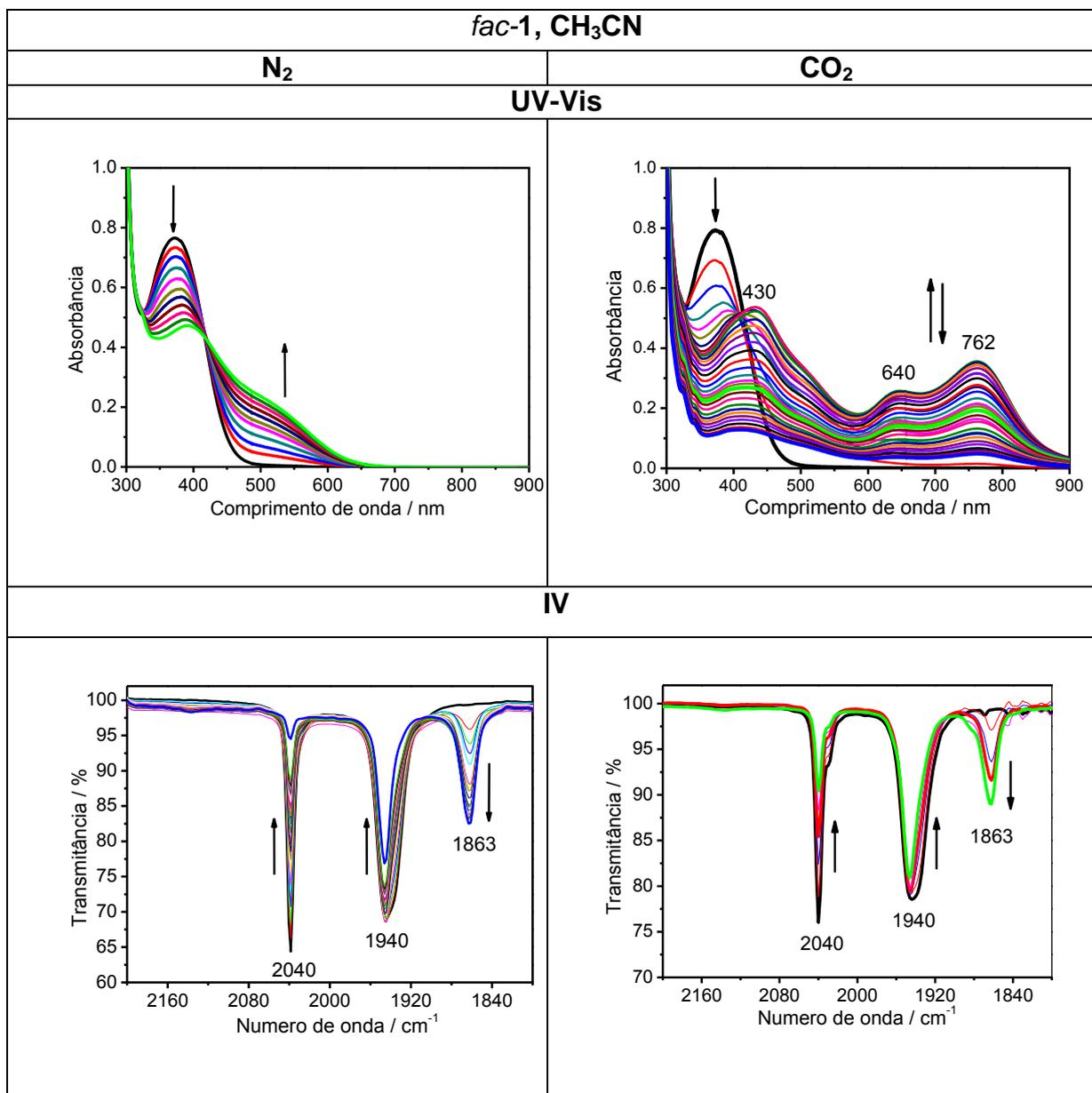


FIGURA 9 - Espectros no UV-Vis obtidos durante fotólise contínua com irradiação em 350 nm do complexo *fac-1* ($[fac-1] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $I_0 = 1 \times 10^{-9} \text{ einstein s}^{-1}$) durante 1,0 min e 30 s (medidas de 3 em 3 segundos) em acetonitrila sob atmosfera de N₂ e CO₂.

Para *fac-1* os espectros no UV-Vis sugerem que um produto gerado em 520 nm é favorecido em atmosfera de N₂ em relação ao produto que absorve em 800 nm, um dímero, formado na presença de CO₂. O espectro deste dímero formado

é muito similar ao produto formado na espectroeletrólise redutiva em atmosfera de CO_2 , conforme será discutido posteriormente (FIGURA 33). No IV, tanto em N_2 quanto em CO_2 , há a formação de uma espécie com estiramento $\nu(\text{CO})$ em 1863 cm^{-1} , estável. Isto mostra que um mesmo equilíbrio é identificado em ambas as atmosferas na fotólise contínua e uma quantidade de CO livre em 2132 cm^{-1} no IV é observada.

Também realizamos estudos fotoquímicos no solvente prótico metanol (MeOH). Os espectros no UV-Vis obtidos durante fotólise contínua com irradiação em 350 nm ($I = 1,0 \times 10^{-9}\text{ einstein s}^{-1}$) dos complexos *fac-Br* e *fac-1* em solução de MeOH sob atmosfera de N_2 e CO_2 são apresentados nas FIGURAS 10 e 11.

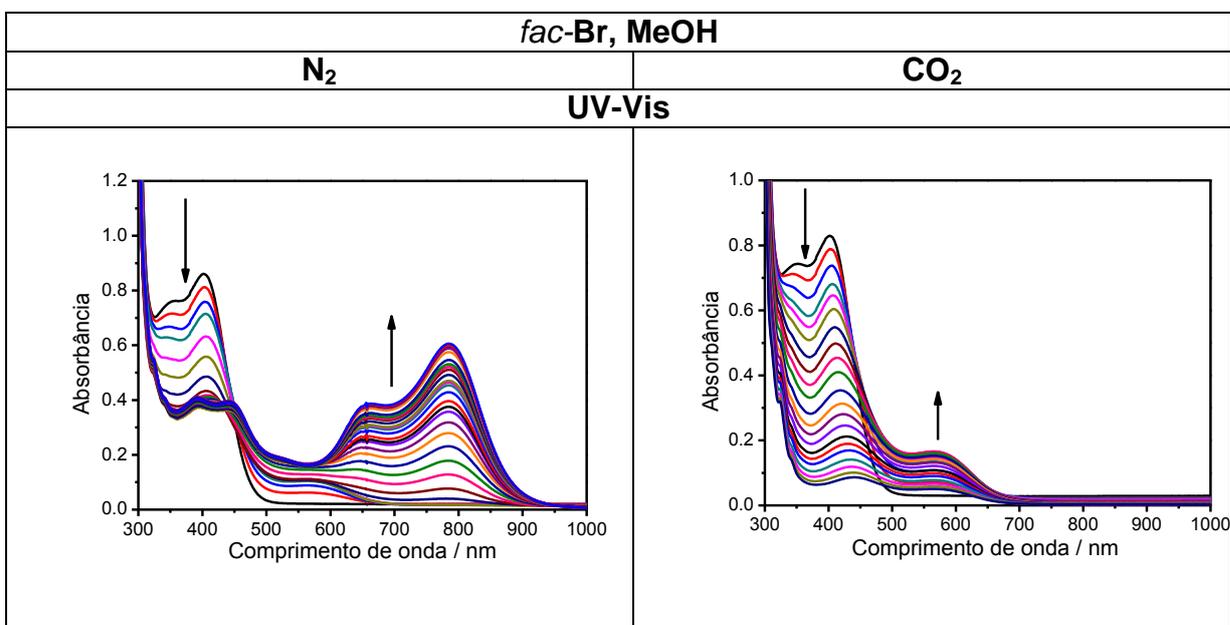


FIGURA 10 - Espectros no UV-Vis obtidos durante fotólise contínua com irradiação em 350 nm do complexo *fac-Br* ($[\text{fac-Br}] = \sim 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$, $I_0 = 1 \times 10^{-9}\text{ einstein s}^{-1}$) durante $1,5\text{ min}$ (medidas de $3\text{ em }3\text{ segundos}$) em metanol sob atmosfera de N_2 e CO_2 .

Os resultados observados para o complexo *fac-Br* em atmosfera de N_2 mostram que a saída do ligante brometo da esfera de coordenação é acompanhada pela subsequente formação do dímero, Mn-Mn , também observado em CH_3CN (FIGURA 8). Na presença de CO_2 a formação deste dímero é em grande parte inibida, provavelmente devido a uma coordenação de uma molécula de CO_2 à

alguma espécie produzida no meio reacional. Estes resultados indicam o envolvimento do metanol na presença de CO₂.

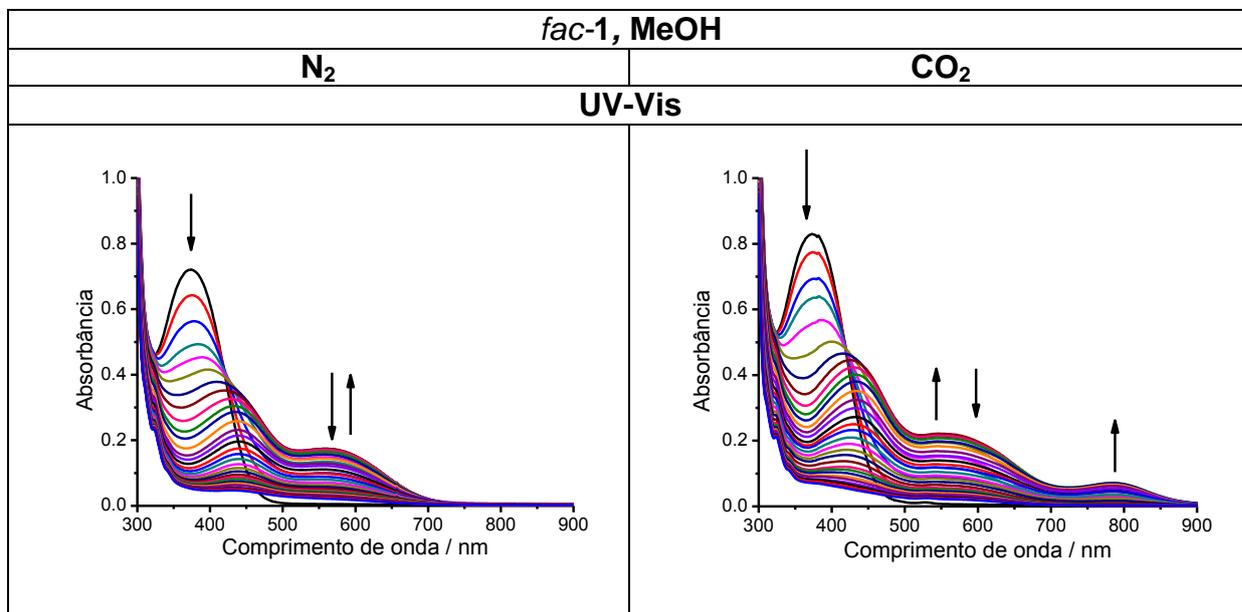


FIGURA 11 - Espectros no UV-vis obtidos durante fotólise contínua com irradiação em 350 nm do complexo *fac-1* ($[fac-1] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $I_0 = 1 \times 10^{-9} \text{ einstein s}^{-1}$) durante 1 min e 30 s (medidas de 3 em 3 segundos) em metanol sob atmosfera de CO₂ e N₂.

Para *fac-1* os espectros no UV-vis sugerem que um complexo com absorção a ~560 nm é estabilizado em atmosfera de N₂ enquanto que em atmosfera de CO₂ um dímero é favorecido (região de 800 nm). Este dímero é diferente do formado nos experimentos com o complexo *fac-Br*. Isto mostra que a molécula de CO₂ tem alguma participação na formação deste composto em MeOH e este fato pode favorecer a redução da molécula de CO₂ a CO.

4.2.2. Espectrometria de Massas e Reações de Transferência de Elétrons em atmosfera de N₂

Para avaliar tanto a estabilidade dos isômeros **R** e **A** do complexo *fac-1* em solução de acetonitrila quanto os produtos formados durante a irradiação com luz em 350 nm acompanhamos a fotólise em acetonitrila por espectrometria de massas

com ionização por ESI⁺. As amostras foram avaliadas qualitativamente e em fluxo, durante o tempo de fotólise contínua.

A FIGURA 12 mostra os espectros de massas subtraídos [isto é, espectro do reagente (t=0) menos o espectro do produto (t=irradiado)] obtidos antes e após 1 minuto de fotólise do complexo *fac-1* em acetonitrila sob atmosfera de N₂ (os espectros não subtraídos obtidos são mostrados na FIGURA 13). Antes da fotólise o pico de maior intensidade corresponde ao íon *fac*-[Mn(phen)(CO)₃(4MeImH)]⁺, m/z = 401 e este dado confirma a estabilidade dos isômeros em acetonitrila também observadas pela técnica de RMN ¹H a ser discutido posteriormente.

Após 1 minuto de fotólise observam-se picos a m/z = 414 (intenso) que pode ser atribuído a formação do íon complexo [Mn(phen)(CO)₂(4MeImH)(CH₃CN)]⁺ (*cis-bis*-carbonil) e sinais fracos em 644 e 564 atribuídos aos dímeros [Mn(phen)(CO)₃]₂⁺ e [Mn₂(CO)₃(phen)₂]⁺, respectivamente.

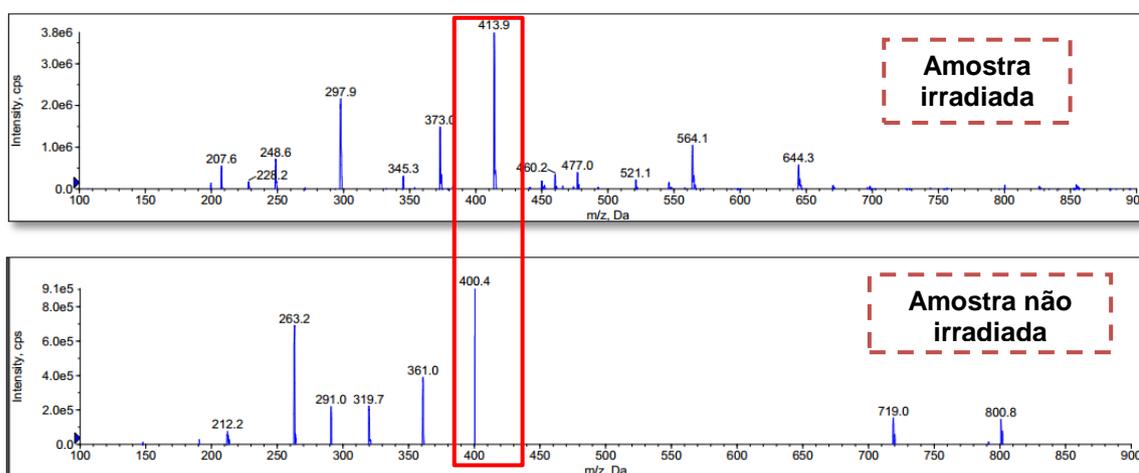


FIGURA 12 - Espectros de massas subtraídos obtidos antes e após a fotólise *in situ* e em fluxo para o complexo *fac-1* em solução de acetonitrila sob atmosfera de N₂.

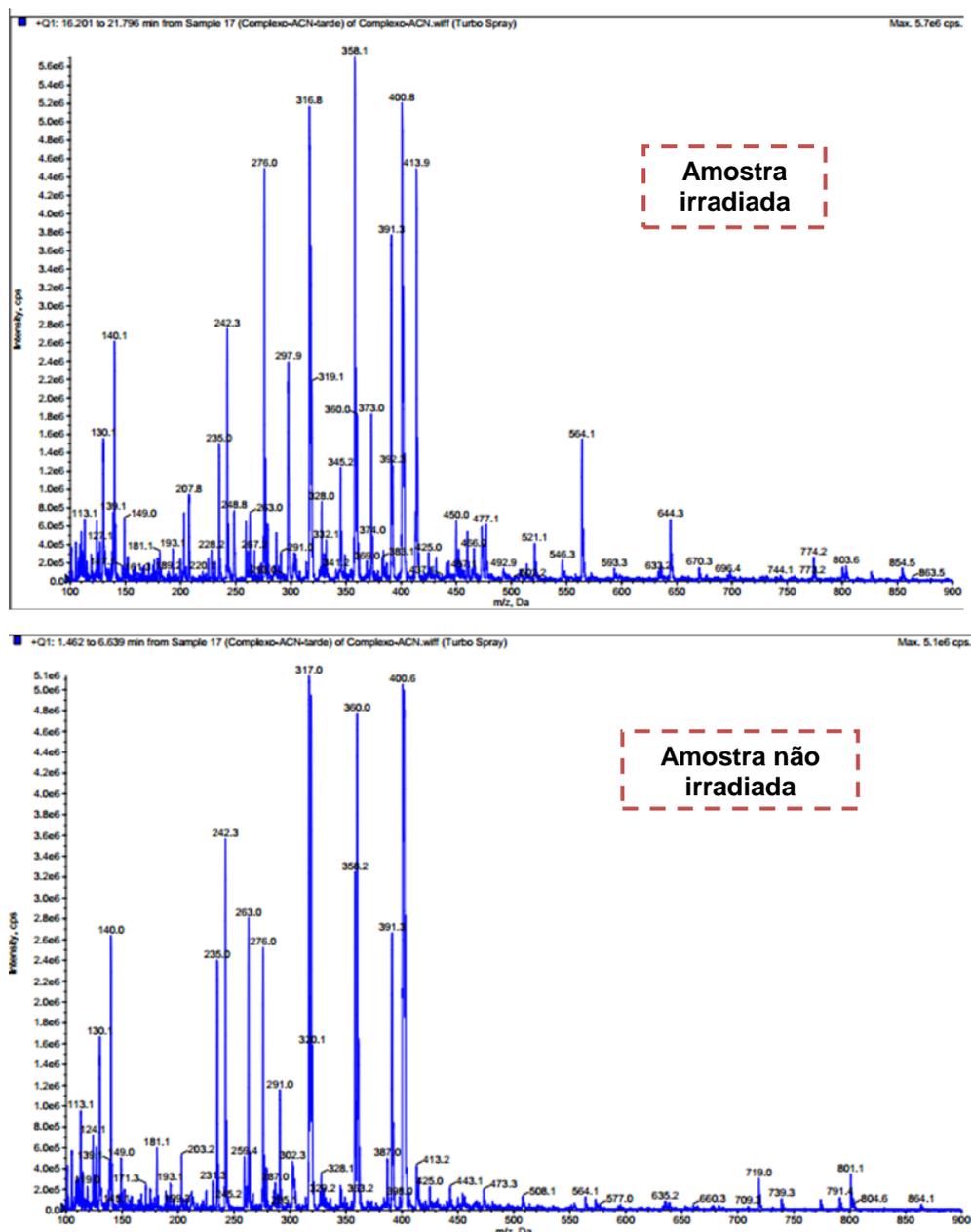


FIGURA 13 - Espectros de m/z totais (sem subtração de reagentes e produtos) obtidos durante experimento fotoquímico *in situ* e em fluxo em CH₃CN do complexo *fac-1* no ESI-MS.

Para confirmar que o complexo é capaz de participar de reações de transferência de elétrons (TE) fotoinduzidas fizemos experimentos usando o íon metilviologênio (MV²⁺) como receptor de elétrons. MV²⁺ é incolor em solução, mas na sua forma reduzida (radical MV^{•+}) apresenta coloração azul intensa e é estável.

Antes da irradiação, os espectros de absorção da mistura em CH₃CN em atmosfera de N₂ mostram absorção do complexo *fac-1* em 370 nm. Após 51 s

de irradiação em 350 nm, observou-se que a solução ficou azul com a formação de absorções em 390 nm e 605 nm atribuídas a redução do MV^{2+} para $MV^{\bullet+}$, FIGURA 14.

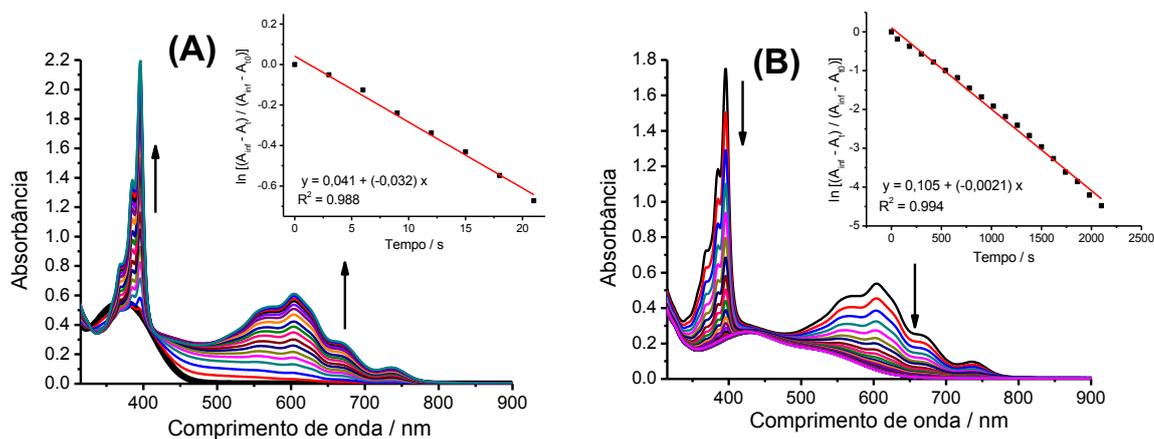


FIGURA 14 - Espectros de absorção UV-Vis obtidos para uma solução do complexo *fac-1* em acetonitrila na presença de MV^{2+} em atmosfera de N_2 : **A)** cinética da formação fotoquímica do $MV^{\bullet+}$; **B)** Cinética térmica do consumo do $MV^{\bullet+}$ formado. Inserido: gráficos de tratamento cinético de $\ln[(A_{inf} - A_t) / (A_{inf} - A_{t0})]$ vs tempo em s, considerando um processo de primeira ordem.

A análise dos gráficos de cinética em atmosfera de N_2 inseridos na FIGURA 14 mostram que tanto a cinética fotoquímica de formação do radical $MV^{\bullet+}$ ($MV^{2+} + e^- \rightarrow MV^{\bullet+}$) quanto a cinética térmica do consumo desta espécie ($MV^{\bullet+} \rightarrow MV^{2+} + e^-$) resultam em valores de k_{obs} (constante de velocidade = coeficiente angular das retas obtidas) de 0,032 e 0,002 s^{-1} , respectivamente. Isto mostra que a cinética térmica é mais lenta que a cinética fotoquímica de formação da espécie radicalar $MV^{\bullet+}$.

A reação de TE fotoinduzida do complexo *fac-1* em acetonitrila sob atmosfera de N_2 também foi acompanhada por ESI-MS qualitativamente (FIGURA 16). Em comparação com os dados da FIGURA 12, com a adição do íon MV^{2+} o espectro de massas obtido se mostrou mais “limpo”, sugerindo que o MV^{2+} estabilizou as espécies carregadas presentes no meio. Isto também foi confirmado pela energia do massas a qual pouco variou em relação ao experimento realizado

em CH₃CN pura. Esta estabilização é provavelmente devido à formação de uma forte interação π - π *stacking*^{81,82} entre o íon MV²⁺ e as espécies formadas no meio reacional.

Interações favoráveis π - π *stacking* intermoleculares⁸³ ocorrem entre sistemas aromáticos e isto pode conduzir a uma estabilização molecular pela transferência de carga no espaço. É um tipo de interação não-covalente, sendo responsável pela formação de um sistema de transferência de carga entre uma molécula π rica em elétrons e outra π deficiente em elétrons, levando a uma maior estabilidade do dímero. A FIGURA 15 exemplifica uma interação π - π *stacking* intermolecular.

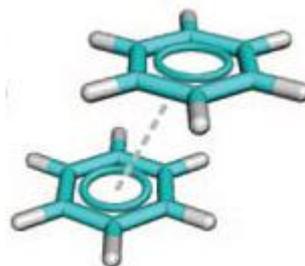


FIGURA 15 – Exemplo de interação π - π *stacking* intermolecular.

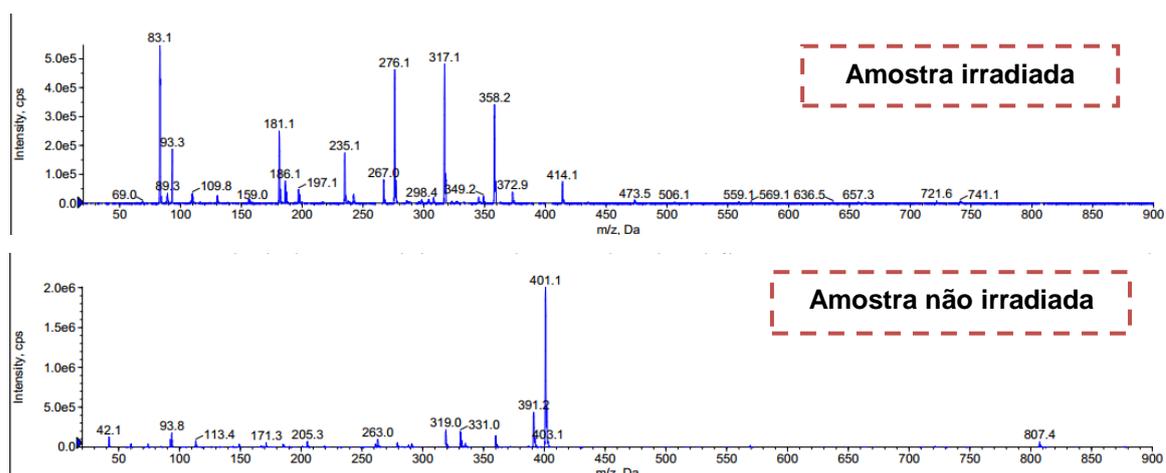
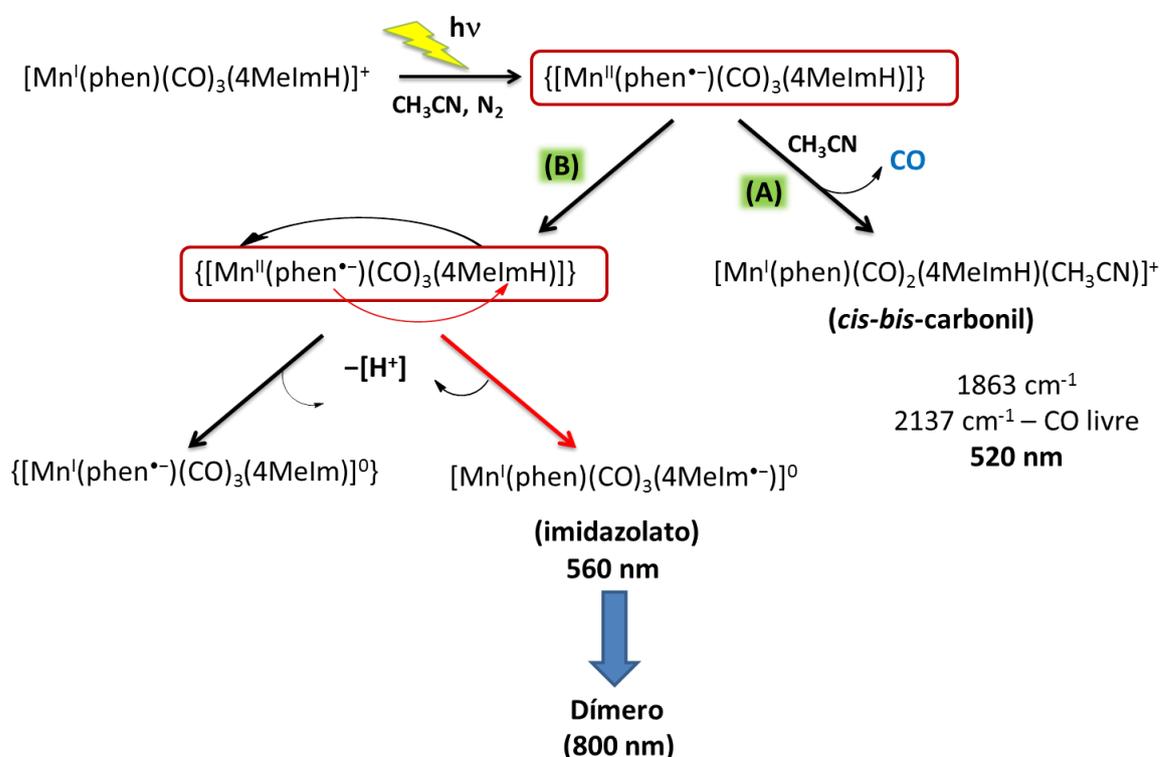


FIGURA 16 - Espectros de massas obtidos antes e após a fotólise *in situ* e em fluxo para o complexo *fac-1* na presença de MV²⁺ em acetonitrila sob atmosfera de N₂.

Estes experimentos confirmam a presença de um sítio reduzido que pode ser proveniente dos ligantes phen ou 4MeImH.

4.2.3. Proposta de um mecanismo fotoquímico para o complexo *fac-1* em atmosfera de N₂

Baseando-se em todos os resultados espectroscópicos (UV-Vis, IV, ESI⁺, RMN de ¹H e ¹³C) obtidos até o momento, tanto por este trabalho quanto por resultados anteriores do grupo,²⁰ propomos a sequência de reações mostradas no ESQUEMA 2 para a reação fotoquímica do complexo *fac-1* em acetonitrila sob atmosfera de N₂.



ESQUEMA 2 - Mecanismo proposto para o comportamento fotoquímico do complexo *fac-1* em acetonitrila em atmosfera de N₂.

A participação do complexo *fac-1* em processos fotoredox sugere a população de estados excitados que propiciam estas reações como MLCT (Mn→phen). Nos experimentos de RPE²⁰ foram observadas cinco linhas quando o complexo *fac-1* em acetonitrila foi irradiado e o espectro transiente observado no espectro de absorção resolvido no tempo são coerentes com a presença de núcleos

de Mn(II) e phen⁻.²⁰ Neste caso a população dos estados excitados MLCT leva a formação do intermediário {[Mn^{II}(phen⁻)(CO)₃(4MeImH)]} (a partir do isômero remoto) o qual pode sofrer rearranjo liberando uma carbonila da esfera de coordenação (caminho **(A)** no ESQUEMA 2) produzindo o complexo de Mn(I): [Mn^I(phen)(CO)₂(4MeImH)(CH₃CN)]⁺ (*cis-bis-carbonil*) ao contrário do comportamento observado para o complexo *fac-Br* (FIGURA 8) o qual leva a formação do dímero de Mn–Mn. O complexo *cis-bis-carbonil* é identificado pela absorção no IV em 1863 cm⁻¹ (conforme também discutido a seguir no item 4.4 de cálculos computacionais) e pela presença de CO livre em 2137 cm⁻¹ e um pico de intensidade baixa em 185 ppm observado no RMN de ¹³C referente a CO livre (conforme discutido a seguir no item 4.2.4). Observa-se também a formação de um ponto isobéstico no espectro UV-Vis em 418 nm e formação da banda em 520 nm (FIGURA 9) típica de um complexo de Mn(I), d⁶ baixo spin, indicando pelo menos um equilíbrio (reação direta) presente.

Um caminho competitivo (caminho (B) no ESQUEMA 2) a partir do isômero adjacente do complexo *fac-1* surge pela necessidade do centro metálico em procurar recuperar estabilidade. Imidazol é um bom σ-doador para centros metálicos e em particular para aqueles com número de oxidação (nox) alto. Esta propriedade faz com que o aumento do nox do Mn(I) para Mn(II) desloque densidade eletrônica do imidazol tornando este ligante mais ácido e assim pode produzir um complexo neutro Mn(I)–(phen⁻). Aliado a isso, a proximidade da phen reduzida faz com que ocorra um deslocamento de densidade eletrônica da phen para o imidazol favorecendo a formação do complexo imidazolato neutro, {[Mn^I(phen)(CO)₃(4MeIm⁻)]⁰, também discutido e proposto no mecanismo de eletrólise redutiva apresentado no ESQUEMA 5.

É importante notar que a fotólise acompanhada por RMN por estudos anteriores no nosso grupo mostrou que todas as reações fotoquímicas em acetonitrila ocorrem com o isômero adjacente e que o isômero remoto permanece estável durante todo o processo fotoquímico. Estes dados são importantes para entendermos a capacidade de redução do CO₂ do complexo a partir dos experimentos em atmosfera de CO₂ utilizando esta técnica discutidos no próximo item. Por exemplo, na fotoquímica em atmosfera de CO₂, a formação de uma espécie binuclear (a partir do *fac-1*) apresentando possivelmente moléculas de CO₂ como ligantes ponte com participação do complexo imidazolato.⁸⁷

Ainda, os estudos eletroquímicos discutidos posteriormente respaldam estes resultados. A eletrólise oxidativa com potencial de +1,18 V acompanhada por UV-Vis leva a oxidação do centro metálico. No espectro de absorção no UV-Vis a oxidação do Mn(I) para Mn(II) leva a uma diminuição contínua da intensidade de absorção em 370 nm sem alterar a intensidade das três carbonilas coordenadas em posição facial do complexo no IV (FIGURA 25, ESQUEMA 5) e sem decomposição do complexo formado.

4.2.4. RMN de ^1H e ^{13}C em atmosfera de $^{13}\text{CO}_2$

Com o intuito de observarmos o potencial do complexo em participar da redução da molécula de CO_2 via fotoquímica realizamos estudos da fotólise do complexo *fac-1* acompanhados por RMN de ^1H e ^{13}C (FIGURAS 17 e 18) em CD_3CN sob atmosfera de $^{13}\text{CO}_2$. Cabe ressaltar que também realizamos estes estudos em atmosfera de N_2 , sob mesmas condições tanto da amostra preparada (massa do complexo, quantidade de solvente usada) quanto condições estabelecidas no equipamento de RMN de 600 MHz (tempo de medida, número de scans), com objetivo de compararmos os resultados obtidos.

O espectro de RMN de próton e de carbono em atmosfera de CO_2 é similar ao observado em atmosfera de N_2 (FIGURA 19), apesar da presença de um sinal intenso a 127 ppm devido a presença de $^{13}\text{CO}_2$.

Após 120 s de irradiação em 350 nm observa-se um “consumo” do isômero **A** enquanto que o isômero **R** permanece “estável” em solução no espectro de ^1H . O consumo do isômero **A** é concomitante com a formação de novos sinais nas regiões da phen, FIGURA 17, $t = 120$ s. Estes novos sinais sugerem a formação de um novo composto, produto da fotólise, cuja atribuição é dificultada pela sobreposição dos sinais deste produto com os sinais ao isômero **R**. Sinais do ligante 4MeImH livre também são observados.

Em relação aos espectros de ^{13}C (FIGURA 18) após 120 s de irradiação um pico em 185 ppm é observado indicando a formação de CO livre (área do CO livre = 0,03, mediante comparação com o padrão interno TMS, área 1,0). Quando o mesmo experimento foi reproduzido sob mesmas condições tanto de amostra quanto de equipamento, porém em atmosfera de N_2 , também se observou a presença do sinal em 185 ppm devido a formação do CO livre (FIGURA 19), mas em

menor quantidade (pico menos intenso) de acordo com a análise dos valores das integrais (em N₂: área do CO livre = 0,01 – tudo que foi consumido de CO axial em 218 ppm foi detectado em 185 ppm). Este último é proveniente do processo dissociativo conforme apresentado no caminho A do ESQUEMA 2. A redução do CO₂ a CO é confirmada pela maior área do pico em 185 ppm observada na presença de ¹³CO₂.

Este resultado mostra que o complexo *fac-1* possui capacidade em participar da redução da molécula de CO₂ a CO como proposto neste trabalho. O resultado também é amparado com estudos da literatura^{84,85,86,87} propostos recentemente para a redução do CO₂ a partir de complexos carbonílicos de Re(I) investigados por RMN de ¹³C e cálculos computacionais.

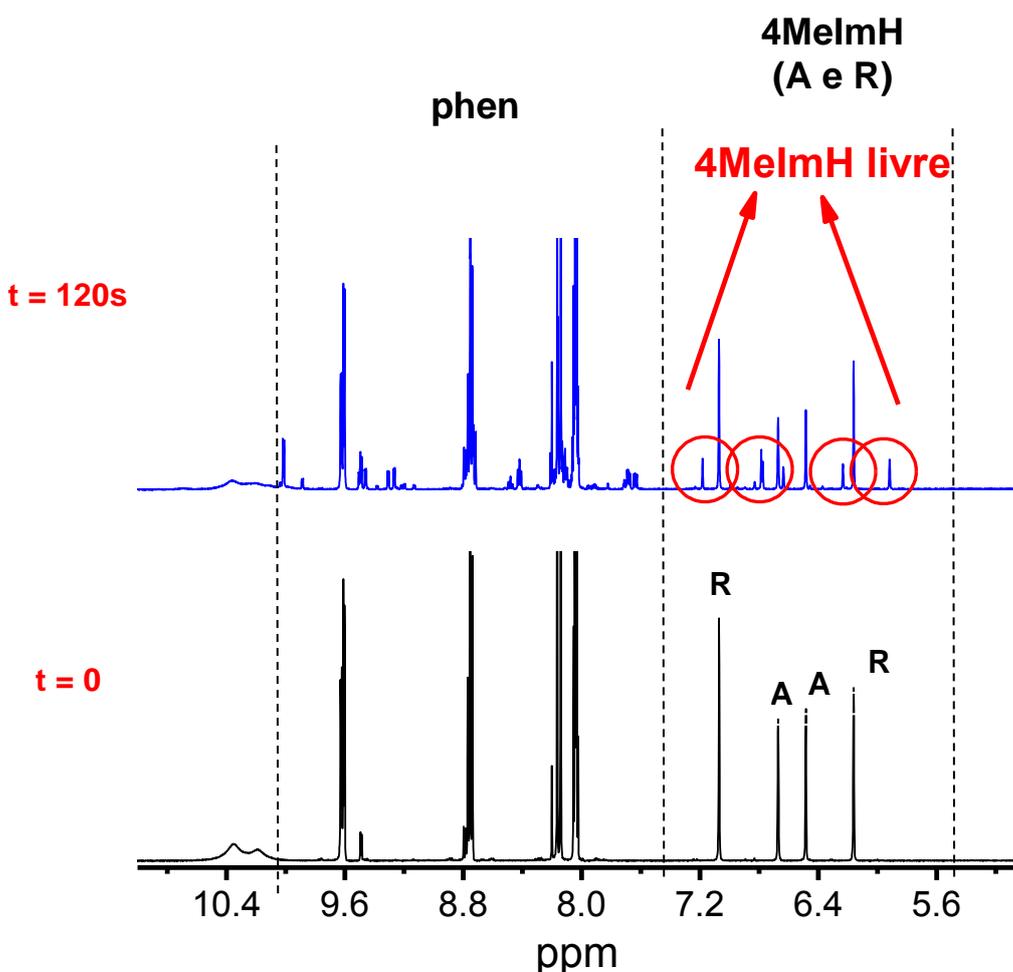


FIGURA 17 - Espectros de RMN de ¹H do complexo *fac-1* em solução de CD₃CN em atmosfera de ¹³CO₂ obtidos no equipamento de 600 MHz, antes e após irradiação de 120 s em 350 nm.

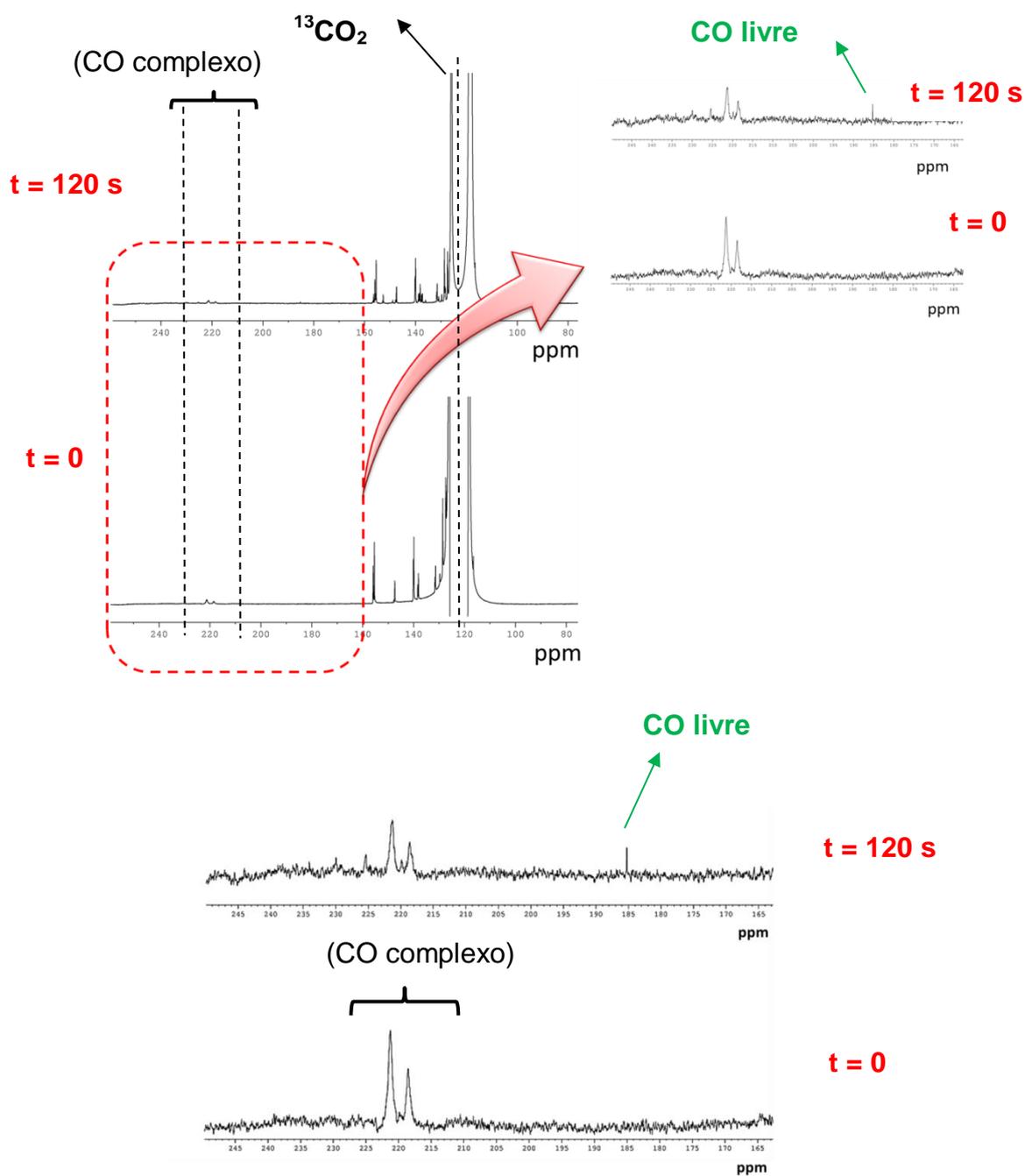


FIGURA 18 - Espectros de RMN de ^{13}C do complexo *fac-1* em solução de CD_3CN em atmosfera de $^{13}\text{CO}_2$ obtidos no equipamento de 600 MHz antes e após irradiação de 120 s em 350 nm (221 ppm = carbonilas equatoriais, 218 ppm = carbonila axial do complexo *fac-1*).

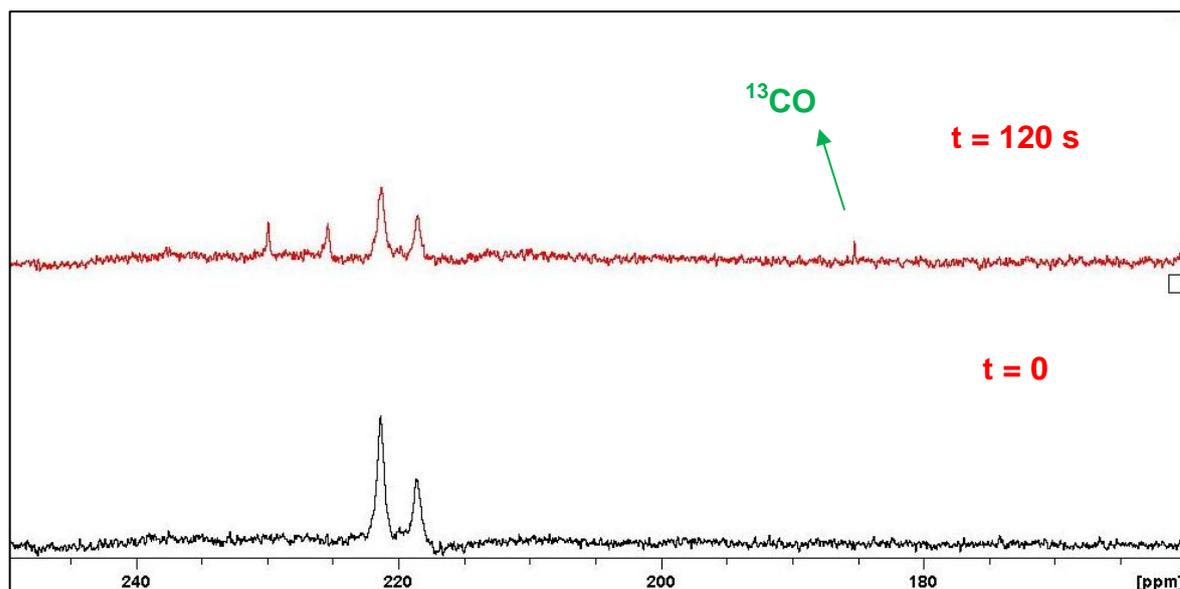


FIGURA 19 - Espectros de RMN de ^{13}C do complexo *fac-1* em solução de CD_3CN em atmosfera de N_2 obtidos no equipamento de 600 MHz, antes e após irradiação de 120 s em 350 nm.

4.2.5. Reações de Transferência de Elétrons em atmosfera de CO_2

Os experimentos de transferência de elétrons fotoinduzidos do complexo *fac-1* usando MV^{2+} como receptor de elétrons foram repetidos em atmosfera de CO_2 (FIGURA 20). O comportamento é similar ao observado em atmosfera de N_2 (FIGURA 14), o que mostra que mesmo em atmosfera de CO_2 o MV^{2+} estabilizou as espécies carregadas presentes no meio reacional devido à interação π - π *stacking* *fac-1*/ MV^{2+} antes da irradiação.

Estes experimentos foram realizados também em solução aquosa, FIGURA 21. Os espectros de absorção foram similares aos obtidos em acetonitrila. A diferença é que em água observamos a formação de grandes quantidades de bolhas provavelmente por causa da viabilidade de redução do próton pelo MV^{2+} como mostrado no ESQUEMA 3.⁸⁸

Em meio aquoso, na presença de CO_2 , o valor de pH da solução permanece ácido durante todo o processo fotoquímico (FIGURA 22B) o que impede a formação do intermediário imidazolato e, portanto, uma possível interação imidazolato- CO_2 . Esta interação pode formar uma espécie binuclear com a molécula de CO_2 como ligante ponte e posterior liberação do CO .⁸⁷

Este resultado mostra a importância do pH do meio no processo de redução do CO_2 . Para o complexo *fac-1* o meio deve estar preferencialmente básico para favorecer a formação do intermediário imidazolato e, portanto a ligação do CO_2 como ligante ponte.

A análise dos gráficos de cinética em atmosfera de CO_2 inseridos nas FIGURAS 20 e 21 mostram que tanto a cinética fotoquímica de formação do radical $\text{MV}^{\bullet+}$ ($\text{MV}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{MV}^{\bullet+}$) quanto a cinética térmica do consumo desta espécie ($\text{MV}^{\bullet+} \rightarrow \text{MV}^{2+} + \text{e}^-$) resultam em valores de k_{obs} (constante de velocidade = coeficiente angular das retas obtidas) de 0,051 e $1,36 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ em acetonitrila e 0,014 e $3,71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ em água, respectivamente para as duas reações. Comparando-se os valores de k_{obs} obtidos em acetonitrila sob atmosfera de N_2 (apresentados no item 4.2.2.) e CO_2 , nesta última atmosfera a cinética de formação da espécie $\text{MV}^{\bullet+}$ foi mais rápida, porém o consumo desta espécie foi muito mais lento.

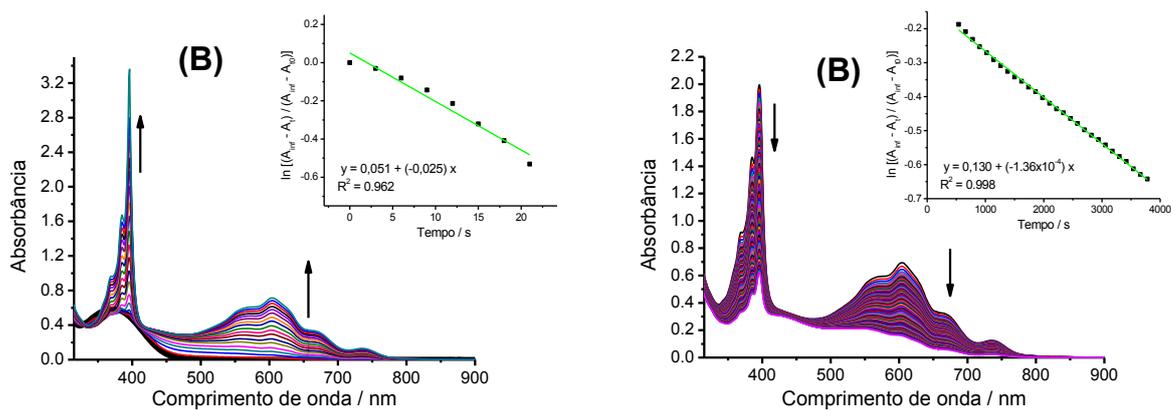


FIGURA 20 - Espectros de absorção UV-Vis obtidos para uma solução do complexo *fac-1* em acetonitrila na presença de MV^{2+} em atmosfera de CO_2 : **A)** cinética da formação fotoquímica do $\text{MV}^{\bullet+}$; **B)** Cinética térmica do consumo do $\text{MV}^{\bullet+}$ formado. Inserido: gráficos de tratamento cinético de $\ln[(A_{\text{inf}} - A_t) / (A_{\text{inf}} - A_0)]$ vs tempo em s, considerando um processo de primeira ordem.

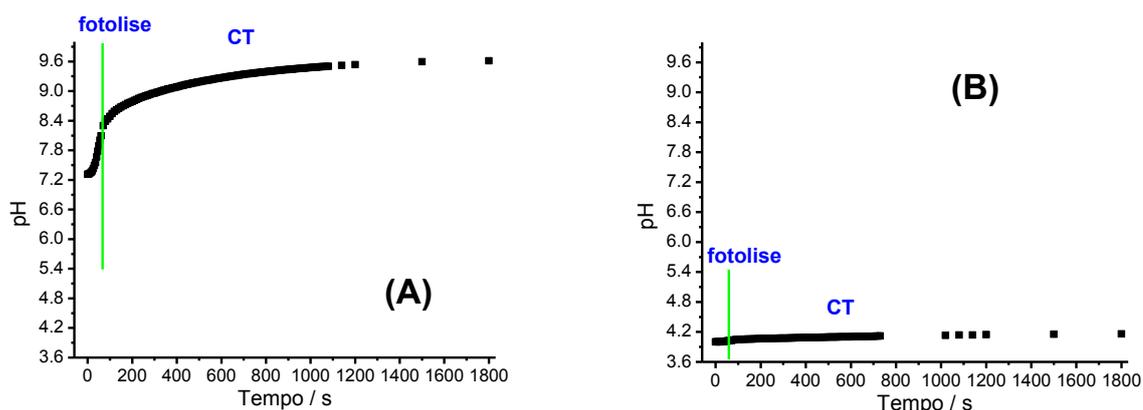


FIGURA 22 - Variação de valores de pH de uma solução aquosa do complexo *fac-1* com MV^{2+} em função do tempo de irradiação e cinética térmica (CT) após a irradiação em 350 nm em atmosfera de: **A)** N_2 e **B)** CO_2 .

4.2.6. Considerações Finais dos Estudos Fotoquímicos

A fotólise do complexo *fac-1* em acetonitrila (FIGURA 9) sob atmosfera de CO_2 mostrou a formação de uma banda larga e muito intensa (absortividade molar alta) em 800 nm característica de um complexo binuclear ao contrário do comportamento observado em atmosfera de N_2 . Vale ressaltar que estudos fotoquímicos com o complexo *fac-1* em meio aquoso, em experimentos anteriores realizados no nosso grupo de pesquisa, também observamos a formação de uma absorção em 800 nm característica de dímero, a qual é seguida pela formação de oxigênio molecular e íons H^+ .

Conforme já explicitado, estes dados são coerentes com a presença de núcleos de $Mn(II)$ e $phen^{\cdot-}$ no meio reacional após a fotólise do complexo de $Mn(I)$, isto é, um processo simultâneo de oxidação do metal e redução do ligante bidentado *phen*. Assim, estudos eletroquímicos (espectroeletroquímica anódica e catódica) foram realizados com o complexo *fac-1* em acetonitrila com o intuito de observarmos tanto o seu comportamento perante uma eletrólise oxidativa (visando o centro metálico) quanto redutiva (visando o ligante *phen*). Para isso, os potenciais aplicados foram definidos por voltametrias cíclicas. A comparação com os resultados com o complexo *fac-Br* também foi realizada. Os dados são descritos a seguir.

4.3. Estudos Eletroquímicos

4.3.1. Voltametria Cíclica

As FIGURAS 23 e 24 mostram os voltamogramas cíclicos em acetonitrila sob atmosfera de N_2 e CO_2 dos complexos *fac-Br* e *fac-1* nas regiões de -2,0 a +2,0 V e de 0,3 a -2,0 V, respectivamente. Na TABELA 2 estão os valores de potenciais de oxidação/redução (oxi/red) e dados no UV-Vis em acetonitrila tanto para os referidos complexos quanto para complexos carbonílicos de Mn(I) da literatura.

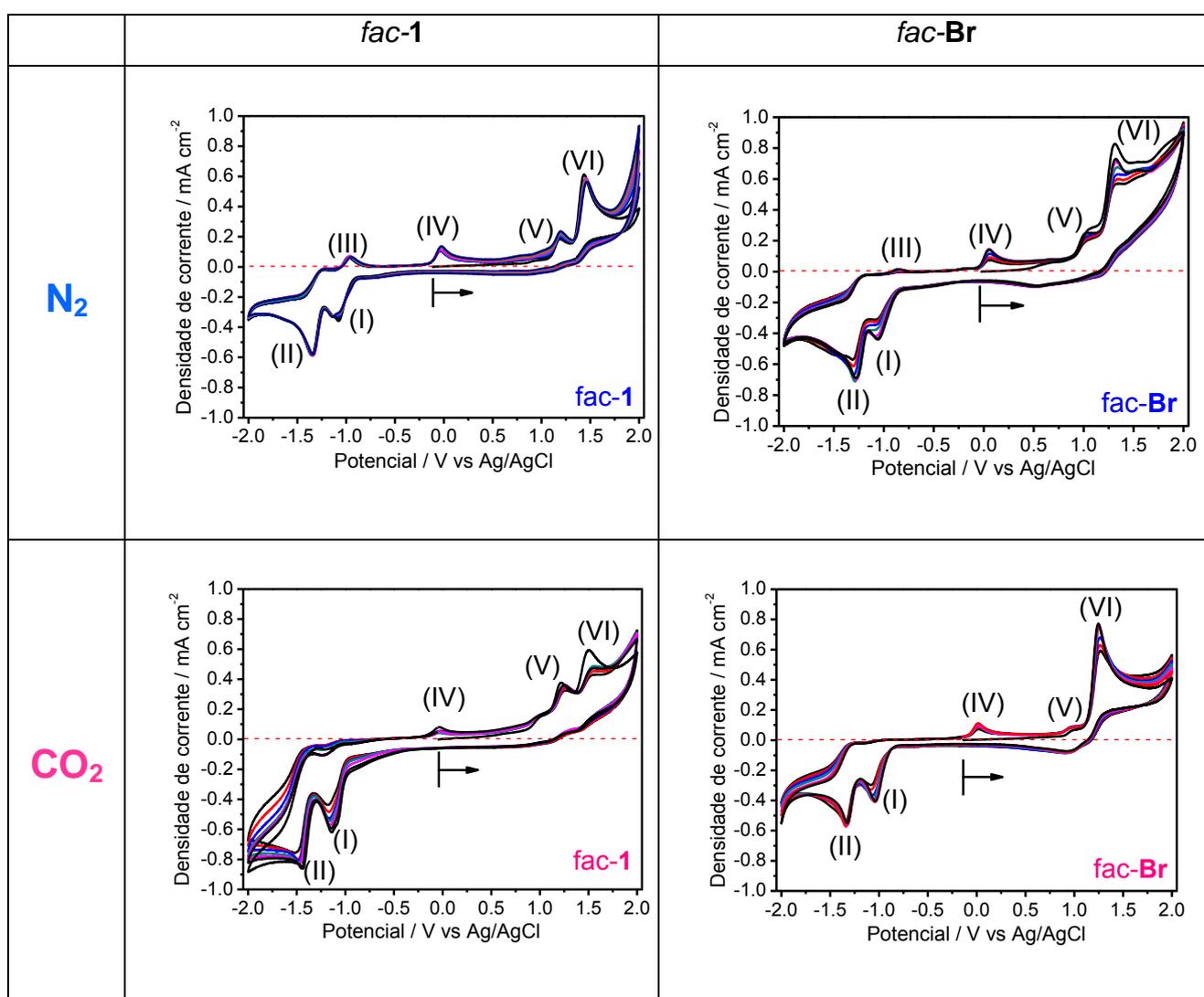


FIGURA 23 - Voltamogramas cíclicos (região de -2,0 a +2,0 V) em acetonitrila vs Ag/AgCl dos complexos em atmosfera de N_2 e CO_2 .

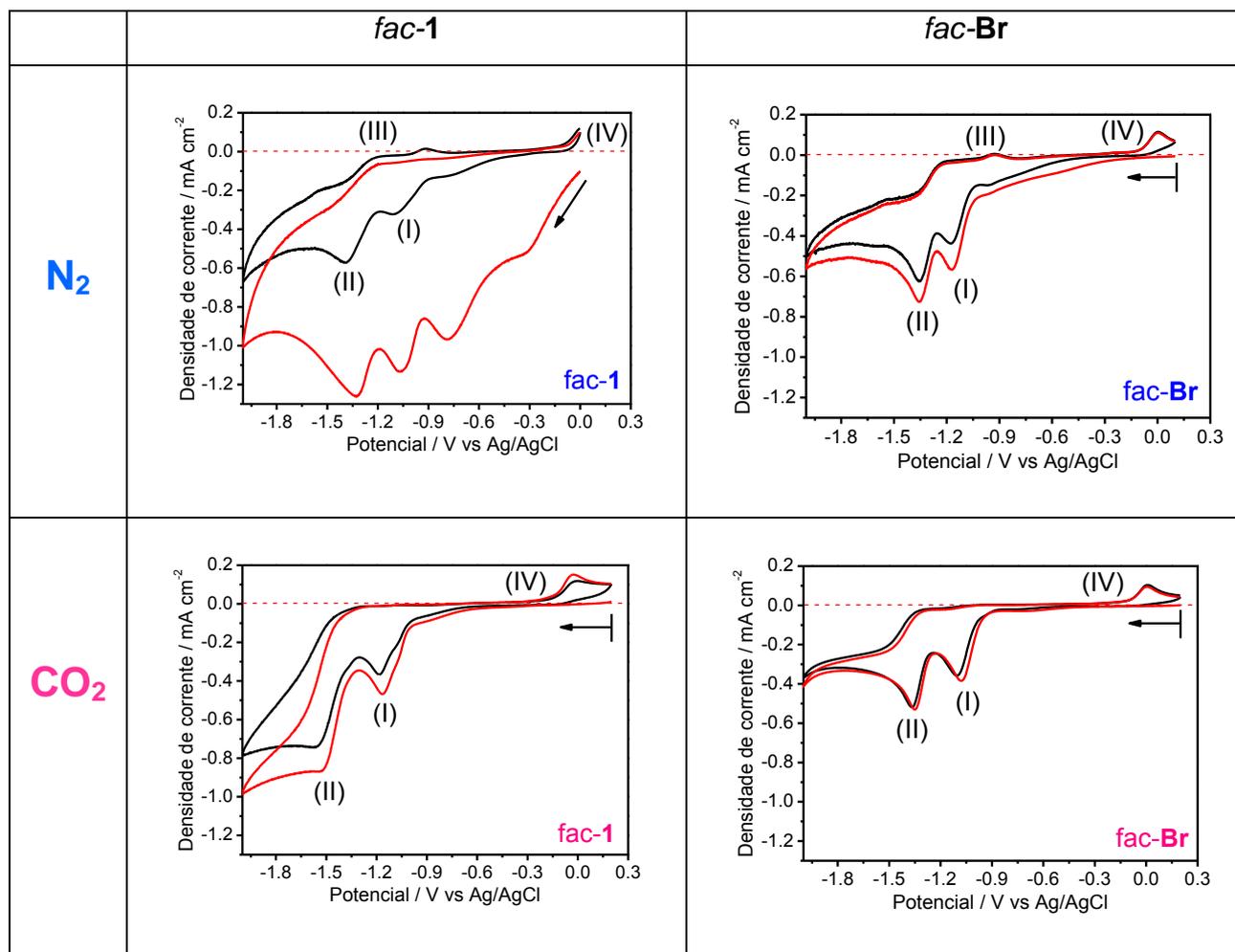


FIGURA 24 - Voltamogramas cíclicos (região de 0,3 a -2,0 V) em acetonitrila vs Ag/AgCl dos complexos em atmosfera de N_2 e CO_2 (linha preta = 1° scan, linha vermelha = 2° scan)

TABELA 2 - Potenciais de oxi/red* e dados no UV-Vis para complexos carbonílicos de Mn(I) em acetonitrila sob atmosfera de N₂ e CO₂

Complexos	E(Red _I) / V	E(Oxi _{III ou IV}) / V	E(Red _{II}) / V	λ / nm
	N₂			
[Mn(phen)(CO) ₃ Br], <i>fac-Br</i>	-1,06	-	-1,29	-
[Mn(phen)(CO) ₃ (4MelmH)](SO ₃ CF ₃), <i>fac-1</i>	-1,08	-	-1,35	-
[Mn(phen)(CO) ₃] ₂	-1,29/-1,35 (Br/4MelmH)	+0,05/-0,04 (Br/4MelmH)	-	640 (sh), 763
[Mn(phen)(CO) ₃] ⁻	-	-0,86/-0,96 (Br/4MelmH)	-	-
[Mn(bpy)(CO) ₃ Br]**	-1,56	-	-1,80	366 (sh), 416
[Mn(bpy)(CO) ₃] ₂ **	-1,80	-0,51	-	394, 461, 633, 806
[Mn(bpy)(CO) ₃] ⁻ **	-	-1,39	-	370, 560, 626 (sh)
CO₂				
[Mn(phen)(CO) ₃ Br], <i>fac-Br</i>	-1,04	-	-1,32	-
[Mn(phen)(CO) ₃ (4MelmH)](SO ₃ CF ₃), <i>fac-1</i>	-1,17	-	-1,45	-
[Mn(phen)(CO) ₃] ₂	-1,32/-1,45 (Br/4MelmH)	+0,02/-0,04 (Br/4MelmH)	-	-
[Mn(phen)(CO) ₃] ⁻	-	-	-	-

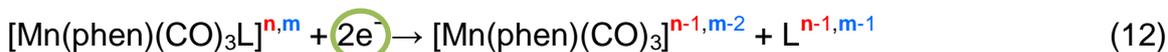
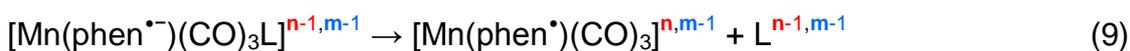
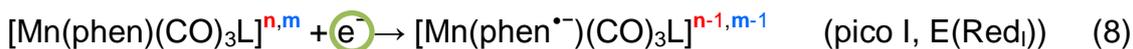
*Potenciais de pico sucessivos catódicos (Red_x) e anódicos (Oxi_x) vs Ag/Ag⁺ ([TBAPF₆] = 10 mmol L⁻¹) dos sistemas redox determinados por voltametria cíclica (v = 100 mV s⁻¹); [complexos] = 1,0 mmol L⁻¹;

**complexos da literatura⁹⁰ sob mesmas condições, (bpy) = 2,2'-bipiridina.

O comportamento eletroquímico na voltametria cíclica redutiva (região de 0,3 a -2,0 V) em acetonitrila sob atmosfera de N₂ dos complexos *fac-1* e *fac-Br* são similares aos complexos com o ligante quelato bpy da literatura^{89,52} apresentando dois processos redutivos a aproximadamente -1,1 (pico I) e -1,4 V (pico II) seguidos por dois processos oxidativos a -0,9 V (pico III) e 0,0 V (pico IV). O voltamograma cíclico obtido após sete ciclos redox consecutivos para o complexo *fac-1* reproduz a primeira varredura o que mostra uma estabilidade das espécies

formadas. Comportamento oposto ocorre para o complexo *fac-Br* em que uma diminuição da corrente nos 4 picos (I a IV) é observada sugerindo que as espécies formadas são instáveis. Já na região de 0,3 a +2,0 V, em potenciais mais positivos, observa-se oxidações irreversíveis (picos V e VI) similares a outros complexos estudados no nosso grupo de pesquisa.⁵⁸ Essas oxidações são referentes ao metal Mn (Mn(I)→Mn(II), Mn(II)→Mn(III)) as quais não serão discutidas neste trabalho. Cabe ressaltar que os picos (I) a (IV) são independentes dos picos (V) e (VI).

Os estudos eletroquímicos das espécies $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{L}]^{n,m}$ em atmosfera de N_2 ($n = 0$ para $\text{L} = \text{Br}^-$ e $m = +1$ para $\text{L} = 4\text{MelmH}$ adjacente) indicam que o primeiro processo de redução (pico I) se refere à redução do ligante fenantrolina (phen) (formação da espécie $[\text{Mn}(\text{phen}^{\cdot-})(\text{CO})_3\text{L}]^{n-1,m-1}$) o tornando um bom doador sigma (σ). Quando $\text{L} = \text{Br}^-$ ou 4MelmH adjacente acontece uma dissociação rápida destes ligantes após esta primeira redução e o radical pentacoordenado neutro $[\text{Mn}(\text{phen}^{\cdot})(\text{CO})_3]^0$ é formado seguido por uma dimerização levando a formação do complexo binuclear $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]_2$. O ligante 4MelmH remoto coordenado permanece estável no complexo *fac-1* em solução. O segundo processo de redução (pico II) resulta na formação do ânion pentacoordenado $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]^-$, a partir da redução do complexo binuclear (dímero) já formado no primeiro processo de redução. O pico oxidativo III refere-se à oxidação do ânion pentacoordenado $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]^-$ formado em II, regenerando o complexo binuclear $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]_2$ o qual sofre oxidação (pico IV) retornando novamente ao ânion pentacoordenado. Este ânion, por sua vez, pode se ligar a moléculas de solvente, ao ligante L novamente presentes no meio ou outras moléculas de interesse presentes no meio (por exemplo, a molécula de CO_2). Nas equações de 8 a 11 estão sumarizados as etapas dos dois processos redutivos, a equação 12 mostra a equação global redutiva e as equações 13 e 14 mostram os dois processos oxidativos ($n = 0$ para $\text{L} = \text{Br}^-$ e $m = +1$ para $\text{L} = 4\text{MelmH}$ adjacente).



Os voltamogramas cíclicos em acetonitrila obtidos sob atmosfera de CO₂ para ambos os complexos são semelhantes aos obtidos sob atmosfera de N₂. Em CO₂ há um pequeno aumento na corrente catódica no pico redutivo II e o pico oxidativo III não aparece. Isto sugere que o ânion pentacoordenado formado em II pode ser uma espécie ativa para a redução do CO₂ (substrato) e que está sendo consumido no meio reacional. Isto concorda com resultados da literatura^{53,90,52,91} em que é proposto dois caminhos de redução eletroquímica da molécula de CO₂ e em ambos um aduto do tipo M-CO₂ (M = metal) considerado como um intermediário é formado em solução homogênea via:

1) redução com 1e⁻ envolvido em que intermediários radicalares do tipo [M(L''')(CO)₃(L)] e [M(L'')(CO)₃] (L e L' = ligante monodentado e quelato, respectivamente, vide equações 1 e 2) reagem com a molécula de CO₂; e

2) redução com 2e⁻ envolvidos em que o ânion pentacoordenado [M(L')(CO)₃]⁻ é formado (vide equação 4) e pode reagir com o CO₂. Este segundo caminho com a formação deste ânion juntamente com outros dados obtidos neste trabalho fortalece os resultados alcançados para o complexo *fac-1* nos nossos estudos de redução de CO₂ conforme apresentados nos itens a seguir.

4.3.2. Espectroeletróquímica

4.3.2.1. Eletrólise a Potencial Constante Acompanhada por Espectroscopia no UV-Vis e IV em Atmosfera de N₂

4.3.2.1.1. Comportamento Anódico

A eletrólise oxidativa ($E > +1,0$ V) dos complexos *fac-1* e *fac-Br* em solução de acetonitrila em atmosfera de N₂ acompanhadas por UV-Vis e por IV (FIGURAS 25 e 26) levam a uma diminuição de intensidade de absorção em 373 nm. Isto é consistente com a oxidação do Mn(I) para Mn(II) uma vez que complexos de Mn(II), d⁵ alto spin, não apresentam absorção na região do visível. É interessante notar que as intensidades nas frequências de estiramento da carbonila ($\nu(\text{CO})$) em 2040 e 1930 cm⁻¹ são levemente diminuídas durante a eletrólise, indicando a formação de produtos que ainda retém, na esfera de coordenação, as três carbonilas. Mesmo com a eletrólise oxidativa exaustiva o complexo de Mn(II) formado não é decomposto, ou seja, não observa-se a formação de precipitados de coloração marrom atribuídos a formação de óxidos de Mn. Somente para o complexo *fac-Br* observa-se a formação de novas bandas de absorções da carbonila sendo os processos mais pronunciados quando o potencial aplicado é alto, +1,32 V. Neste caso observa-se também a presença de CO livre a 2137 cm⁻¹. Vale ressaltar que os potenciais aplicados na eletrólise oxidativa foram escolhidos de acordo com os picos de oxidação (picos V e VI) observados na voltametria cíclica (FIGURA 23).

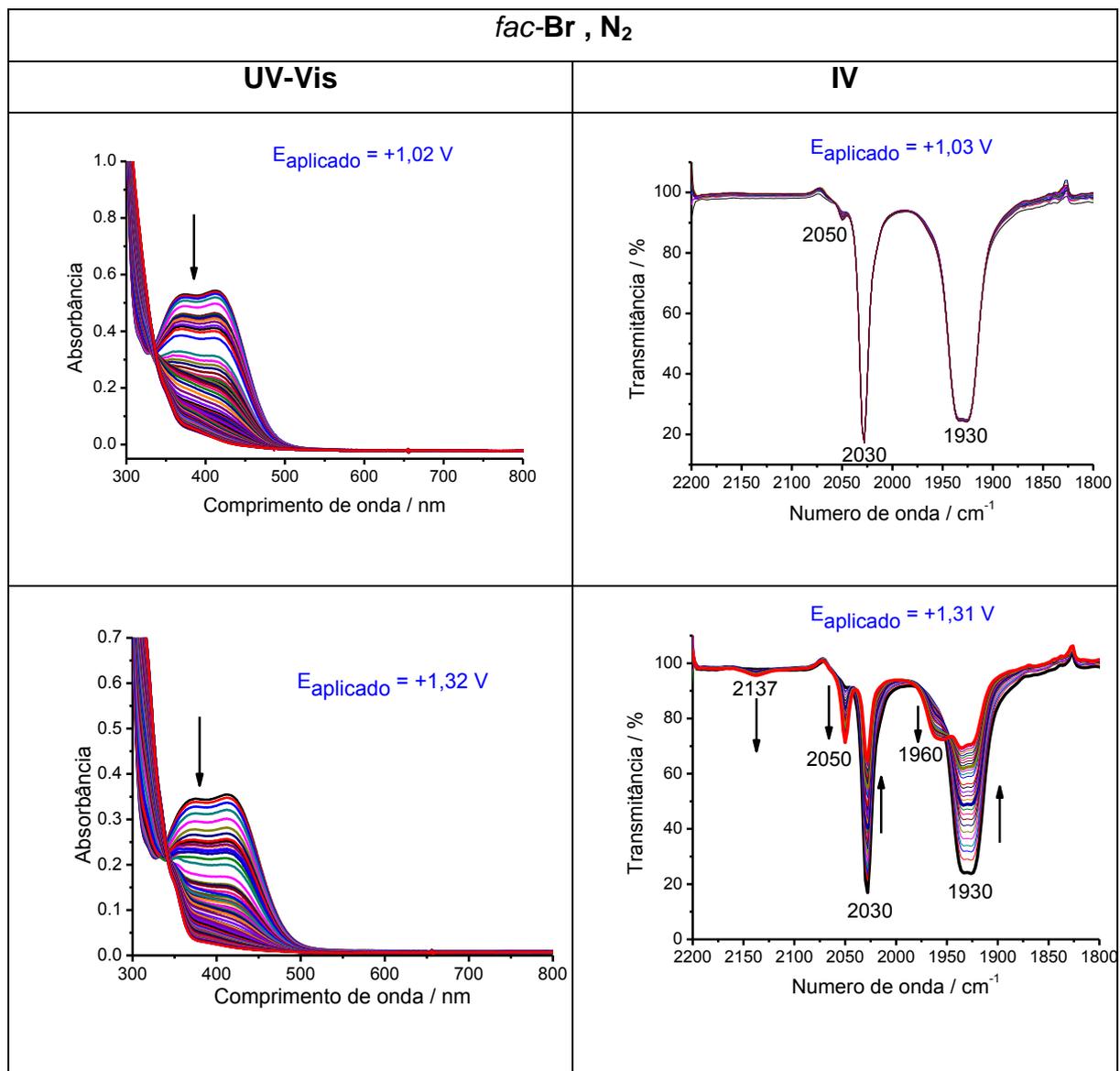


FIGURA 25 - Espectroeletróquímica anódica em CH₃CN em atmosfera de N₂ ([complexo] = ~1,09 mM, 0,1M TBAPF₆) do complexo *fac*-Br (t = 0 a 50 min, medidas de 30 em 30 s no UV-Vis e t = 0 a 30 min, medidas de 1 em 1 min no IV).

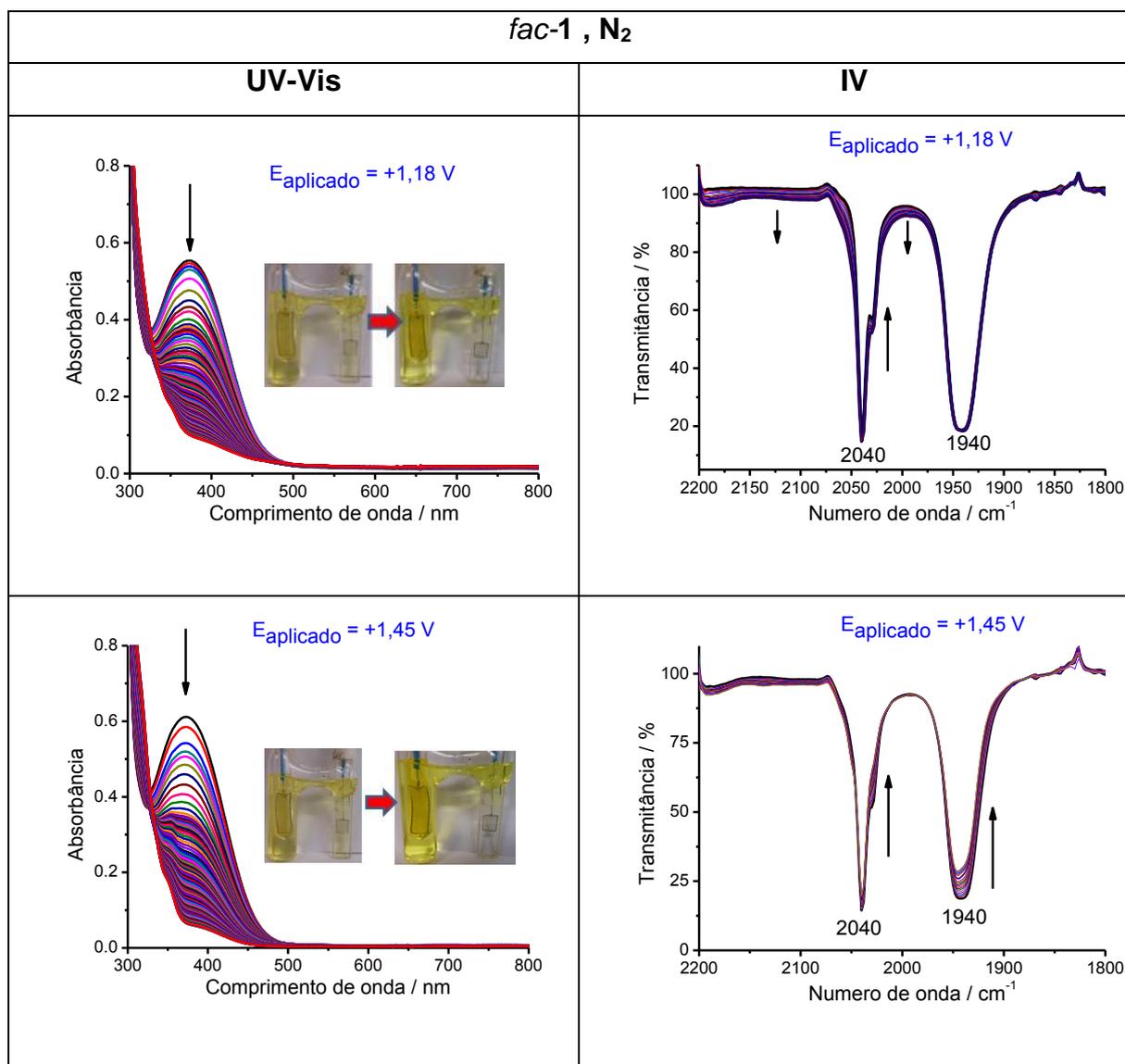
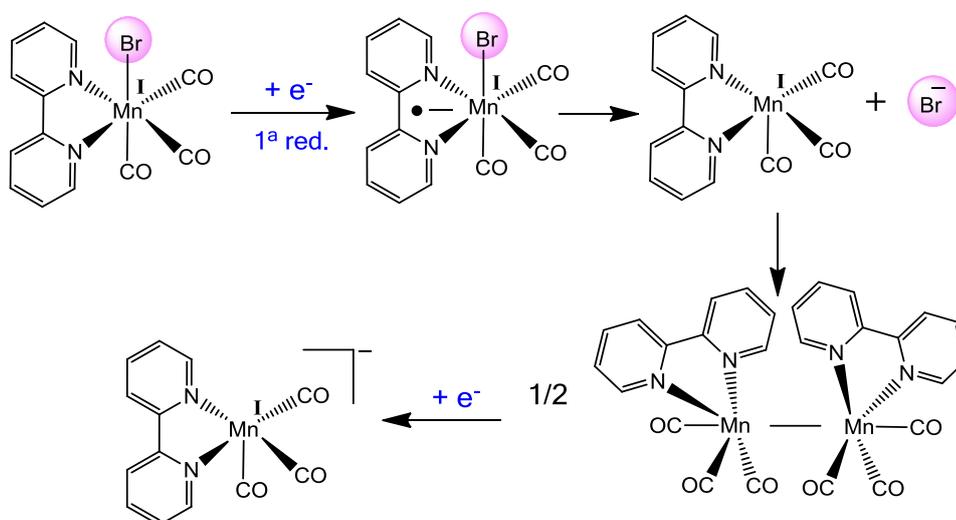


FIGURA 26 - Espectroeletróquímica anódica em CH₃CN em atmosfera de N₂ ([complexo] = ~1,09 mM, 0,1M TBAPF₆) do complexo *fac-1* (t = 0 a 50 min, medidas de 30 em 30 s no UV-Vis e t = 0 a 30 min, medidas de 1 em 1 min no IV).

4.3.2.1.2. Comportamento Catódico

O comportamento catódico do complexo *fac*-[Mn(bpy)(CO)₃Br] (bpy = 2,2-bipiridina) é muito discutido na literatura^{52,90} e a sequência reacional sugerida usando como solvente o tetrahydrofurano (THF) é sumarizada no ESQUEMA 4, TABELA 3, equações 15 a 19. No esquema proposto a redução deste complexo leva inicialmente a formação do ânion *fac*-[Mn(bpy⁻)(CO)₃Br] seguido da eliminação do

brometo produzindo o complexo pentacoordenado $\{[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3]\}$ seguido pela dimerização parcial levando a formação do complexo binuclear $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2$. A redução eletroquímica por tempos longos leva a formação do ânion pentacoordenado $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3]^-$ o qual é o produto final da reação. Algumas das espécies propostas foram caracterizadas e os dados no UV-Vis são mostrados na TABELA 3.



ESQUEMA 4 - Mecanismo de oxi/redução proposto na literatura^{52,90} para os complexos de Mn-bpy em meio orgânico.

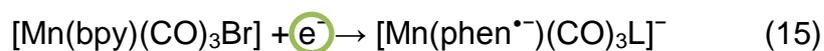


TABELA 3 - Dados de IV e UV-Vis para complexos carbonílicos de Mn da literatura* e para os complexos deste trabalho obtidos em CH₃CN e atmosfera de N₂

Complexo	$\nu(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$
<i>fac</i> -[Mn(bpy)(CO) ₃ Br]*	2023 (s), 1935 (m), 1914 (m)	375, 430
<i>fac</i> -[Mn(phen)(CO) ₃ Br] (<i>fac</i> -Br)	2030, 1930	370, 411
[Mn(bpy)(CO) ₃] ₂ *	1975 (m), 1963 (w), 1936 (s), 1886 (m), 1866 (m)	395, 455, 650, 740 (sh), 840
[Mn(phen)(CO) ₃] ₂	1976, 1960, 1895	640 (sh), 763
[Mn(bpy)(CO) ₃] ⁻ *	1916 (s), 1815 (s, br)	213, 273, 352, 466 (sh), 548, 607 (sh), 676 (sh), 761 (sh)
[Mn(bpy)(CO) ₃] ⁻	1812	-

*THF a 20 °C, Hartl, F., Mahabiersing, T. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4442-4455.

Considerando a maior rigidez do ligante phen em relação a bpy, com a formação de complexos quelatos mais estáveis, diferenças tanto no comportamento eletroquímico redutivo quanto fotoquímico podem ser relevantes. Por este motivo também realizamos os estudos fotoquímicos e espectroeletroquímicos do complexo *fac*-Br o qual pode nos auxiliar na investigação dos mecanismos de reação fotoquímica e eletroquímica do complexo *fac*-1. Alguns dados obtidos para o complexo *fac*-Br já estão inseridos na TABELA 3.

As FIGURAS 27 e 28 mostram os espectros no UV-Vis e IV obtidos durante eletrólise redutiva em solução de acetonitrila em atmosfera de N₂ aplicando-se os potenciais da primeira e da segunda redução (na região do ligante phen, picos I e II da FIGURA 23) para cada um dos complexos em estudo. É interessante notar que os espectros obtidos no UV-Vis são muito diferentes dos observados na eletrólise oxidativa (FIGURAS 25 e 26).

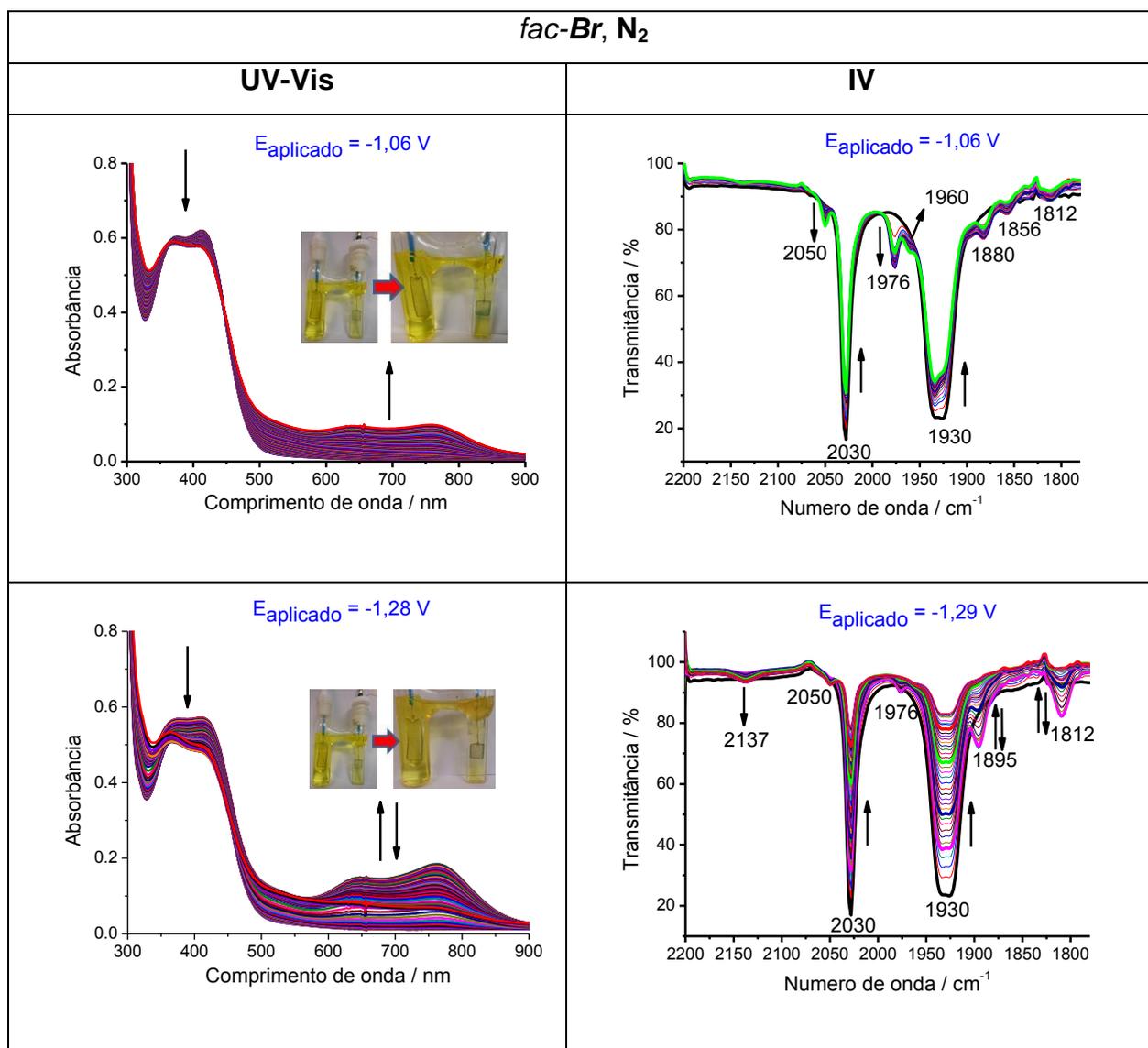


FIGURA 27 - Espectroeletróquímica catódica em CH₃CN em atmosfera de N₂ ([complexo] = ~1,09 mM, 0,1M TBAPF₆) do complexo *fac-Br* (t = 0 a 50 min, medidas de 30 em 30 s no UV-Vis e t = 0 a 30 min, medidas de 1 em 1 min no IV).

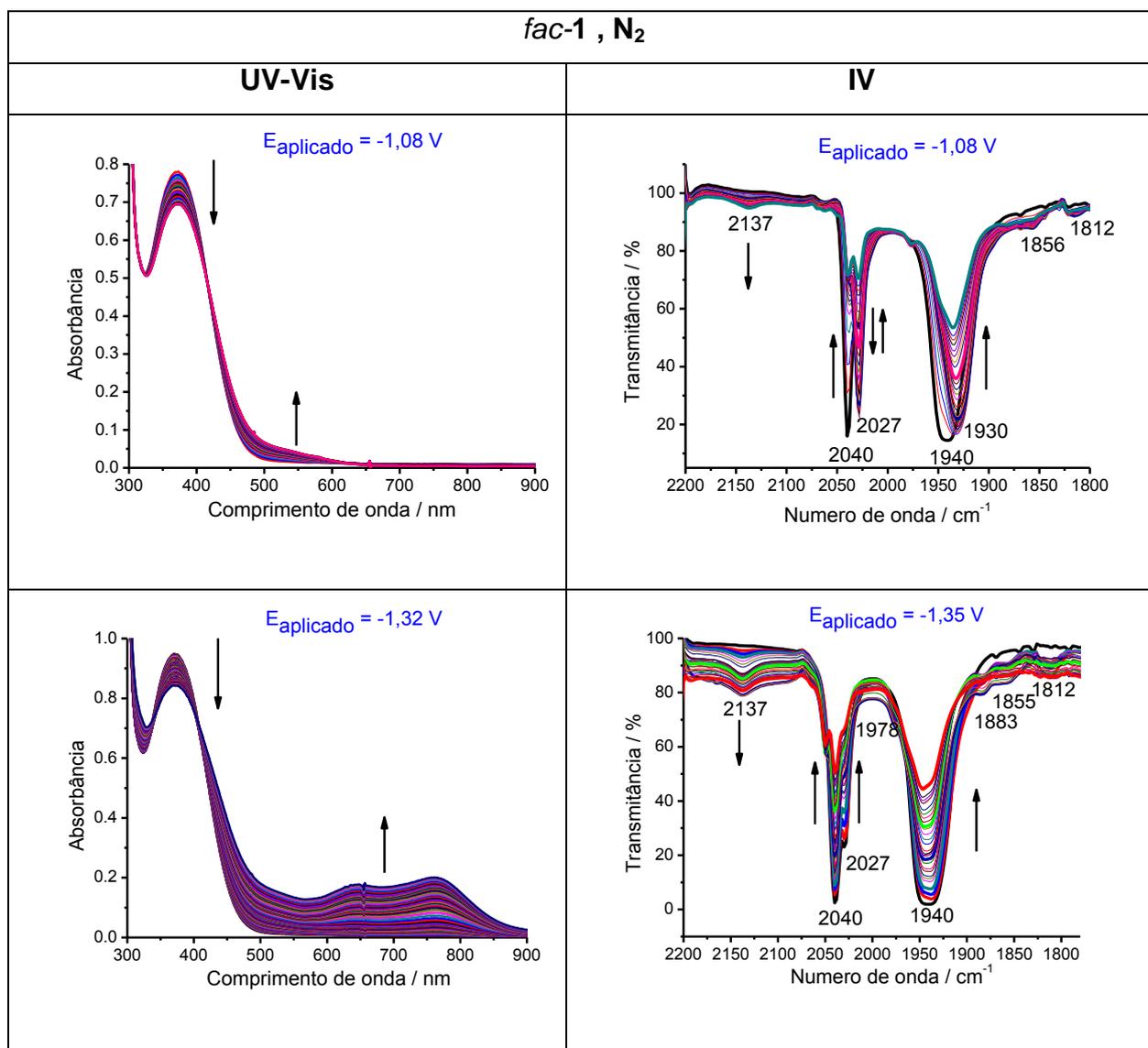


FIGURA 28 - Espectroeletróquímica catódica em CH₃CN em atmosfera de N₂ ([complexo] = ~1,09 mM, 0,1M TBAPF₆) do complexo *fac-1* (t = 0 a 50 min, medidas de 30 em 30 s no UV-Vis e t = 0 a 30 min, medidas de 1 em 1 min no IV).

Os espectros eletrônicos nas FIGURAS 27 e 28 mostram a formação de absorções em 560 nm bem como bandas largas e intensas em 800 nm característica da formação de um complexo binuclear. Alterações significativas também são observadas no IV. A diferença mais evidente em relação ao comportamento anódico é o deslocamento dos sinais das carbonilas ($\nu(\text{CO})$) para menores números de onda. Em geral, considera-se que as $\nu(\text{CO})$ se desloquem para menores números de onda quando o metal torna-se mais rico em elétrons e a

extensão da doação π -, $d_{\pi}(\text{Mn}) \rightarrow p_{\pi^*}(\text{CO})$ aumente, isto é, o efeito sinérgico (retrodoação) é bastante pronunciado como mostra a FIGURA 29.

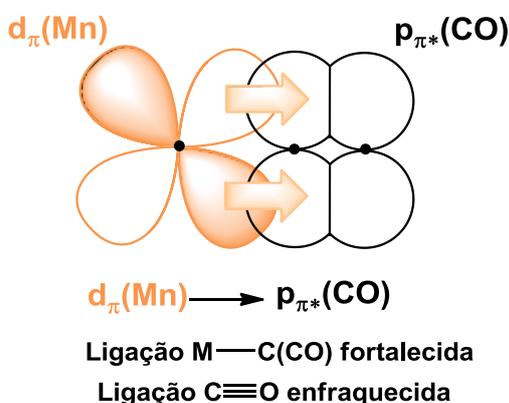


FIGURA 29 - Efeito sinérgico entre os orbitais do metal Mn e do ligante CO, $\text{M}-\text{C}\equiv\text{O} \leftrightarrow \text{M}^+=\text{C}=\text{O}^-$.

Nos espectros de absorção eletrônica mostrados nas FIGURAS 27 e 28 observa-se inicialmente a formação de uma absorção na região de 560 nm seguida rapidamente pela formação da absorção em 800 nm, com exceção do *fac-1* quando aplicado potencial de -1,08 V em que somente se forma a absorção na região de 560 nm. Por outro lado, o espectro de IV mostra a formação imediata da absorção na região de menor frequência, em 1812 cm^{-1} para o complexo *fac-Br* (TABELA 3). A potencial de redução mais negativo (-1,29 V para *fac-Br*) a absorção eletrônica em 800 nm e o estiramento em 1812 cm^{-1} tornam-se mais intensos, ou seja, a formação do dímero $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]_2$ é mais favorecida.

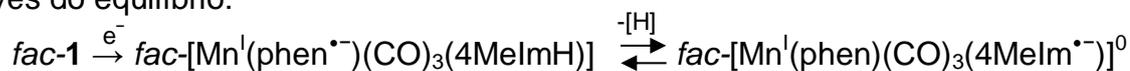
A presença de absorções eletrônicas a 560 nm como também na região de 800 nm, de ponto isobéstico a $\sim 400 \text{ nm}$ e estiramento no IV em 1812 cm^{-1} é consistente com a presença de pelo menos uma reação de equilíbrio envolvendo duas espécies durante a eletrólise redutiva do complexo *fac-Br* com participação de $2 e^-$: $\{[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]^- \} \rightleftharpoons \frac{1}{2} [\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]_2$.

A adição de um elétron ao centro metálico de Mn(I) no complexo *fac-Br* produziria o complexo *fac*- $[\text{Mn}^0(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Br}]^-$ com $19 e^-$, o qual não seria estável de acordo com a regra dos $18 e^-$. Neste caso o produto da reação com a adição de um elétron deve ser $\{[\text{Mn}(\text{phen}^{\cdot-})(\text{CO})_3\text{Br}]^-\}$ ($19 e^-$) o que é bastante razoável uma

vez que o centro metálico continuará sendo Mn(I) com configuração d^6 , $(t_{2g})^6$ baixo-spin, e qualquer elétron extra adicionado irá popular o orbital de maior energia vazio. Vale ressaltar que phen reduzida é um melhor σ -doador que phen neutra (π -receptor) estabilizando mais o centro metálico. Com base nos dados da literatura⁹⁰ o produto $\{[\text{Mn}(\text{phen}^{\bullet-})(\text{CO})_3\text{Br}]^-\}$ deve apresentar uma reação química associada (dissociação) que leva a saída do ligante brometo com a formação do solvento complexo $\{[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})]^{+1}\}$. No entanto, se CH_3CN coordenar ao centro metálico, o número de oxidação formal do complexo aumentaria, e novamente teríamos a formação de um complexo instável, com $17 e^-$. O mais razoável seria um sistema d^7 $\{[\text{Mn}(\text{phen}^{\bullet})(\text{CO})_3]^0\}$ (radical) com $16 e^-$ em equilíbrio com o dímero $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]_2$, com $18 e^-$ e este último, por sua vez, também pode estar em equilíbrio com o ânion $\{[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]^-$ com $17 e^-$. Também não temos evidências da coordenação da acetonitrila a qual levaria a alteração da absorção no IV perto de 2300 cm^{-1} .

Comportamento diferente e bem comportado foi observado para a eletrólise redutiva do complexo *fac-1* (FIGURA 28). Aplicando-se o potencial referente a primeira redução ($-1,08 \text{ V}$) observa-se somente a formação de uma absorção em 560 nm com ponto isobéstico em 400 nm . Quando o potencial aplicado foi maior ($-1,35 \text{ V}$) observa-se claramente uma diminuição da intensidade de absorção em 560 nm e a formação de um composto binuclear (absorção na região de 800 nm). Interessante é a observação do ponto isobéstico a 400 nm durante toda a redução eletroquímica, o que indica a presença de um equilíbrio envolvendo a formação deste binuclear.

Reduções eletroquímicas de complexos análogos ao nosso em estudo são discutidas na literatura⁹², porém com outro metal (rênio(I)), ligante bpy e imidazol e mostram um caminho de redução via desprotonação química parcial do ligante imidazol quando o ligante bpy se reduz. Partindo deste princípio, a absorção no UV-Vis na região de 560 nm observada após a aplicação do potencial de $-1,08 \text{ V}$ pode estar relacionada a alguma transição no complexo imidazolato (já observado nos estudos fotoquímicos) *fac*- $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{phen})(\text{CO})_3(4\text{MeIm}^{\bullet-})]^0$ com $18 e^-$, estável, formado através do equilíbrio:



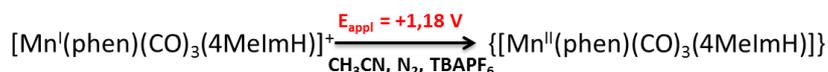
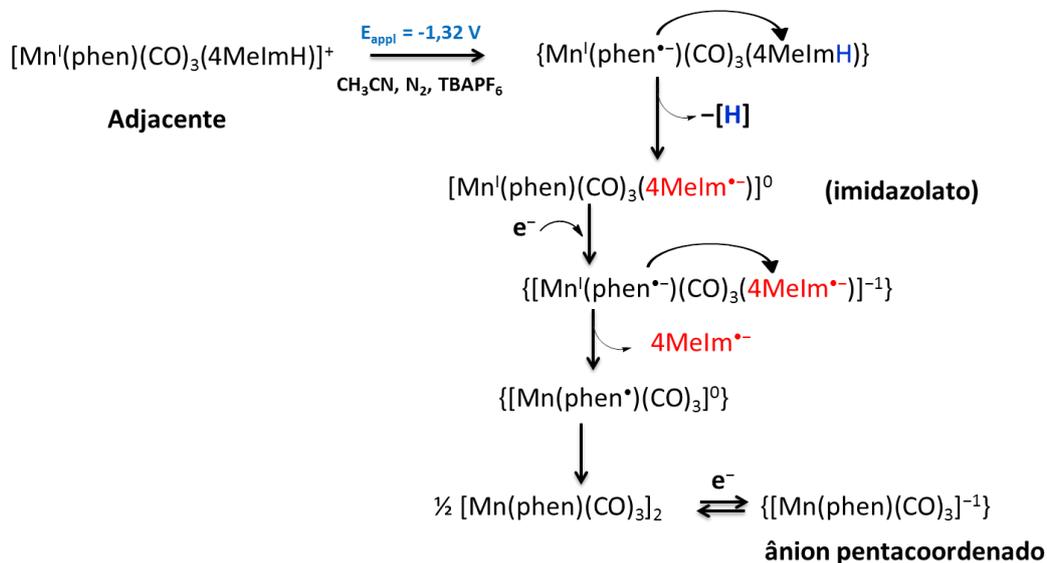
A estabilidade deste complexo justifica o ponto isobéstico observado e a absorção a 560 nm concorda com o espectro teórico no UV-Vis obtido através de cálculos computacionais de TD-DFT, conforme discutido no item 4.4.

Também, é importante notar que o aparecimento de absorções na região de 1900-1800 cm^{-1} para *fac-1*, ainda no decorrer do tempo de eletrólise redutiva, indicam que o complexo imidazolato (neutro) e o dímero formado apresentam $\nu(\text{CO})$ próximos e existem em equilíbrio.

Assumindo que o elétron está localizado principalmente sobre o ligante fenantrolina, o deslocamento da $\nu(\text{CO})$ para menores energias indica o fortalecimento da ligação Mn-C(CO). Isto só é possível se os orbitais π^* da carbonila estiverem com energias próximas aos orbitais da phen reduzida, levando ao deslocamento de carga para o orbital π^* da carbonila o que conseqüentemente levaria ao enfraquecimento da ligação C \equiv O, conforme a FIGURA 29.

O ESQUEMA 5 mostra a sequencia reacional proposta para a eletrólise oxidativa e redutiva para o complexo *fac-1* em acetonitrila sob atmosfera de N_2 . A proximidade do ligante 4MelmH a phen reduzida faz com que ocorra o deslocamento de carga da phen para o 4MelmH formando o complexo imidazolato neutro. A formação deste complexo também foi proposta nos estudos fotoquímicos descritos anteriormente (item 4.2). Uma segunda redução na phen no decorrer do tempo de eletrólise redutiva e um novo deslocamento de carga da phen para o ligante imidazolato leva ao deslocamento do ânion ($4\text{Melm}^{\cdot-}$) produzindo o radical pentacoordenado neutro $\{[\text{Mn}(\text{phen}^{\cdot})(\text{CO})_3]^0\}$ o qual pode dimerizar formando o dímero $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]_2$.

Este mecanismo é ainda respaldado pelo comportamento espectroeletróquímico redutivo do complexo *fac-Br*. Conforme discutido anteriormente, para este complexo, a redução da phen leva a liberação do brometo (bom doador π^-) com a formação do dímero $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]_2$.

ELETRÓLISE OXIDATIVA:**ELETRÓLISE REDUTIVA:**

ESQUEMA 5 - Mecanismo proposto para a eletrólise redutiva e oxidativa do complexo *fac-1* em acetonitrila em atmosfera de N_2 .

4.3.2.2. Eletrólise a Potencial Constante Acompanhada por Espectroscopia no UV-Vis e IV em Atmosfera de CO_2

4.3.2.2.1. Comportamento Anódico

Como pode ser observado nas FIGURAS 30 e 31, o comportamento eletroquímico nos processos oxidativos dos complexos *fac-1* e *fac-Br* não são alterados pela presença de CO_2 em relação ao observado em atmosfera de N_2 (FIGURAS 25 e 26).

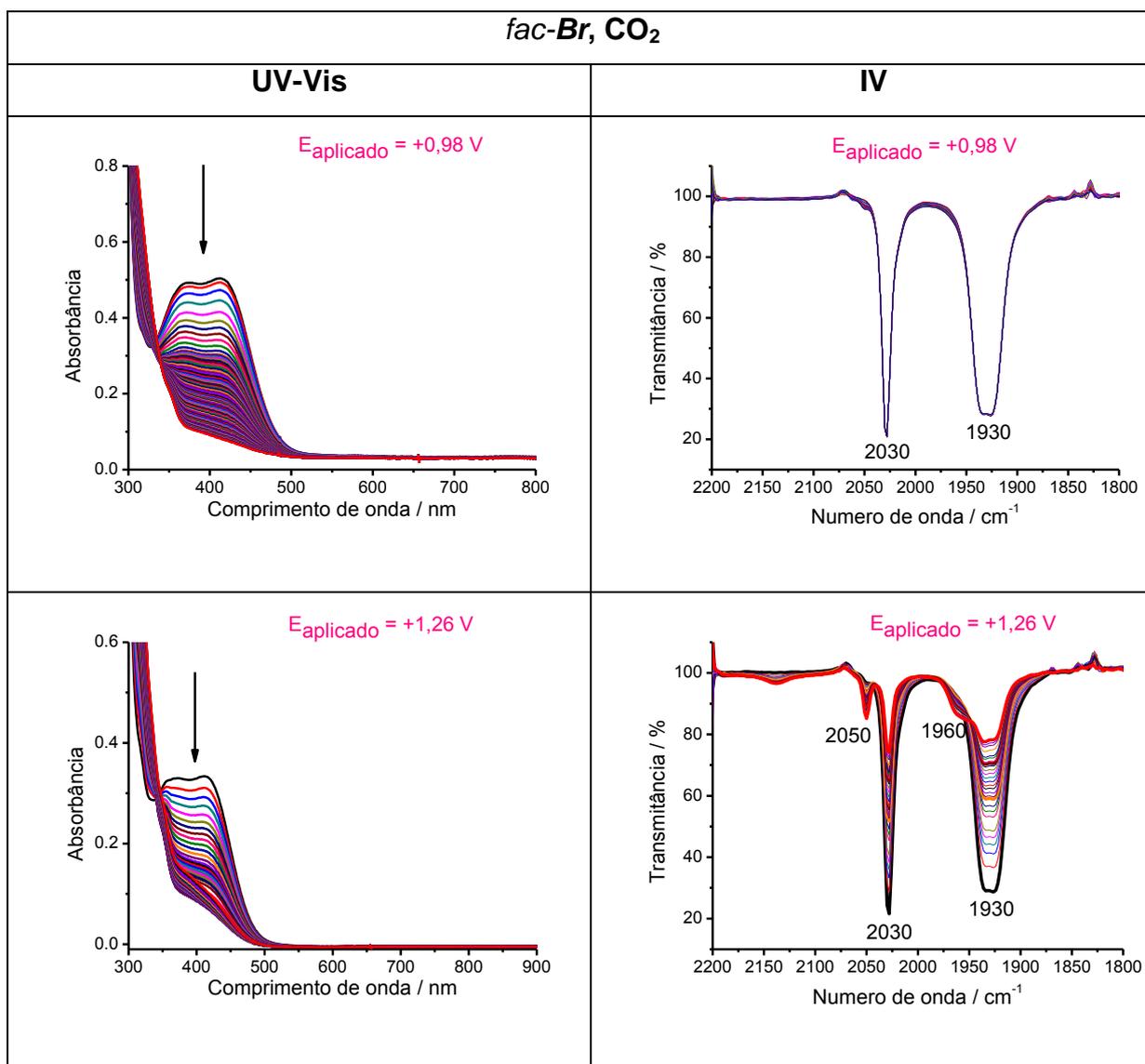


FIGURA 30 - Espectroeletróquímica anódica em CH₃CN em atmosfera de CO₂ ([complexo] = ~1,09 mM, 0,1M TBAPF₆) do complexo *fac-Br* (t = 0 a 50 min, medidas de 30 em 30 s no UV-Vis e t = 0 a 30 min, medidas de 1 em 1 min no IV).

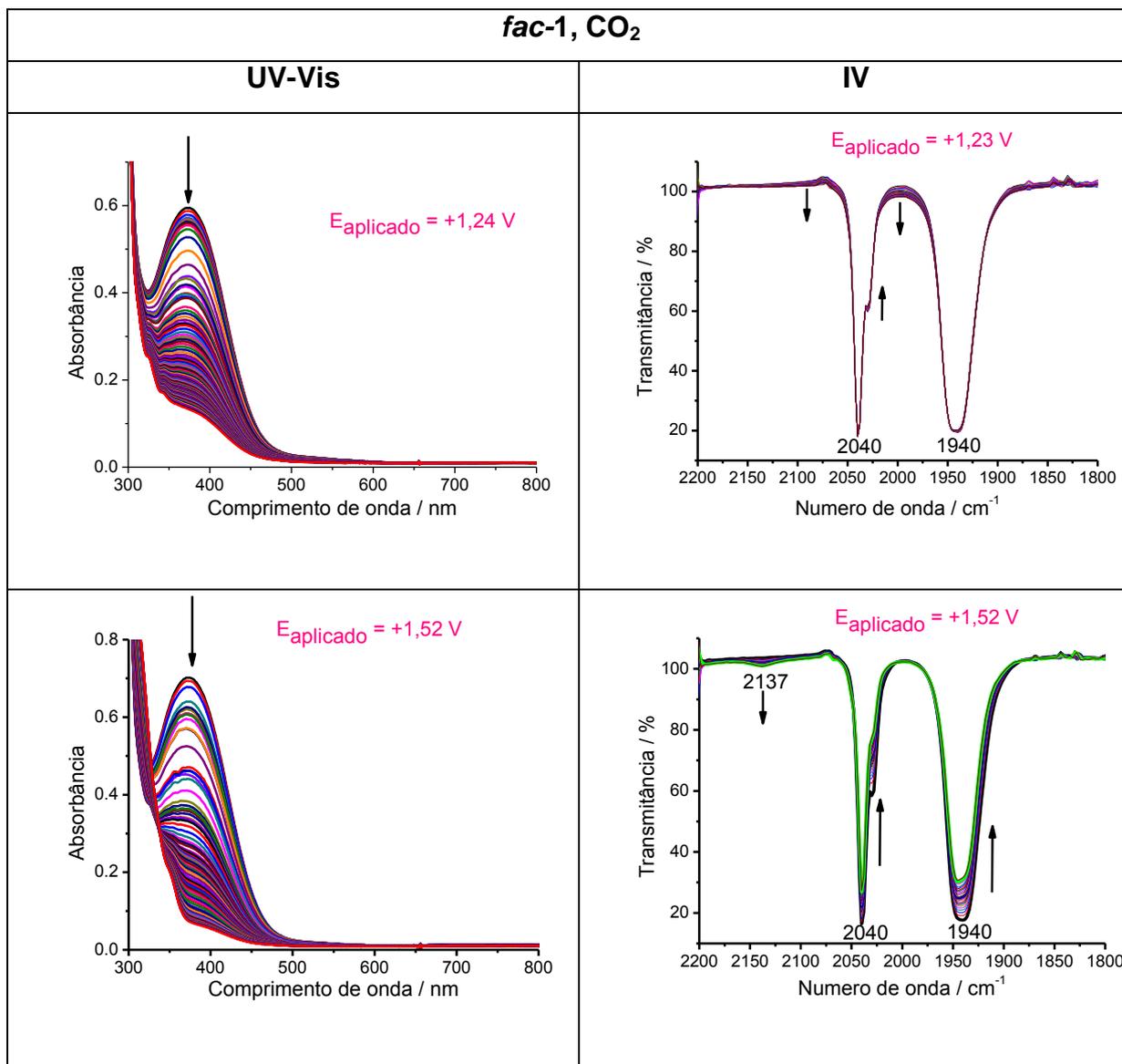


FIGURA 31 - Espectroeletróquímica anódica em CH₃CN em atmosfera de CO₂ ([complexo] = ~1,09 mM, 0,1M TBAPF₆) do complexo *fac-1* (t = 0 a 50 min, medidas de 30 em 30 s no UV-Vis e t = 0 a 30 min, medidas de 1 em 1 min no IV).

4.3.2.2.2. Comportamento Catódico

Para o complexo *fac-Br* a absorção eletrônica em 800 nm no UV-Vis apesar de presente e com ponto isobéstico não leva a formação de uma quantidade significativa da espécie do binuclear (FIGURA 32). Interessante é que quando aplicamos o potencial relacionado a segunda redução (-1,45 V) um produto gerado em 560 nm é favorecido em relação ao produto em 800 nm (atribuído ao dímero Mn-Mn). Isto sugere que a reação do intermediário $[\text{Mn}(\text{phen}^{\bullet-})(\text{CO})_3\text{Br}]^{-1}$ é

mais rápida com CO_2 do que a perda do seu brometo, formação do radical neutro $\{\text{[Mn(phen}^\bullet\text{)(CO)}_3\text{]}^0\}$, posterior formação do dímero $[\text{Mn(phen)(CO)}_3]_2$ em equilíbrio com o ânion pentacoordenado $[\text{Mn(phen)(CO)}_3]^{-1}$. Também, o estiramento em 1812 cm^{-1} atribuído a formação deste ânion não é observado corroborando com a ausência do pico III também discutida anteriormente no item 4.3.1. Então, a reação do intermediário com o CO_2 presente em excesso no meio reacional possivelmente levaria a formação do produto $[\text{Mn(phen}^\bullet\text{)(CO)}_3(\text{CO}_2)]$ numa via mais rápida do que a rota radicalar discutida anteriormente para *fac-Br* em relação à atmosfera de N_2 . Este é um dado importante para a proposta de redução do CO_2 para CO .

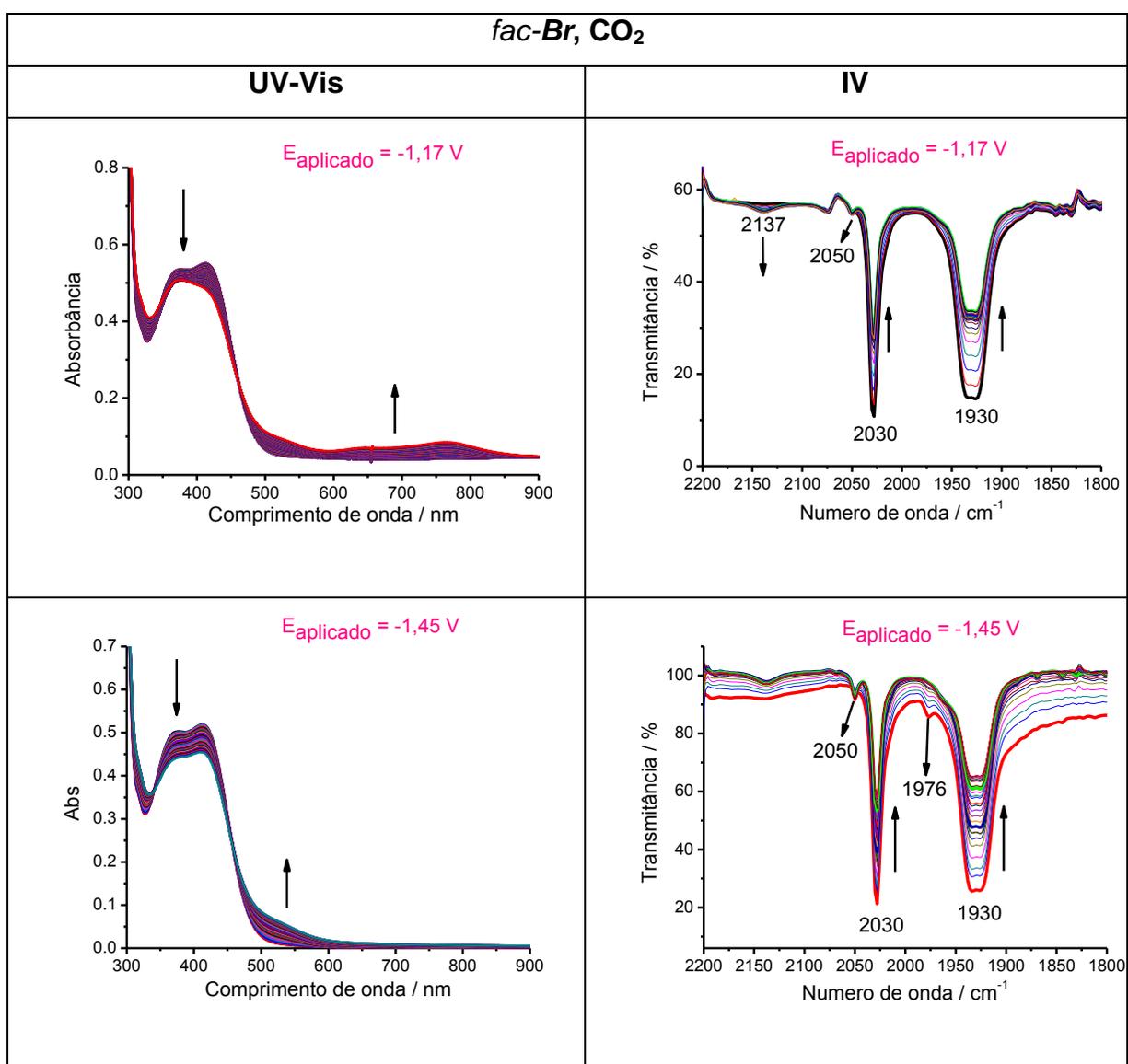


FIGURA 32 - Espectroeletróquímica catódica em CH_3CN em atmosfera de CO_2 ($[\text{complexo}] = \sim 1,09\text{ mM}$, $0,1\text{M TBAPF}_6$) do complexo *fac-Br* ($t = 0$ a 50 min, medidas de 30 em 30 s no UV-Vis e $t = 0$ a 30 min, medidas de 1 em 1 min no IV).

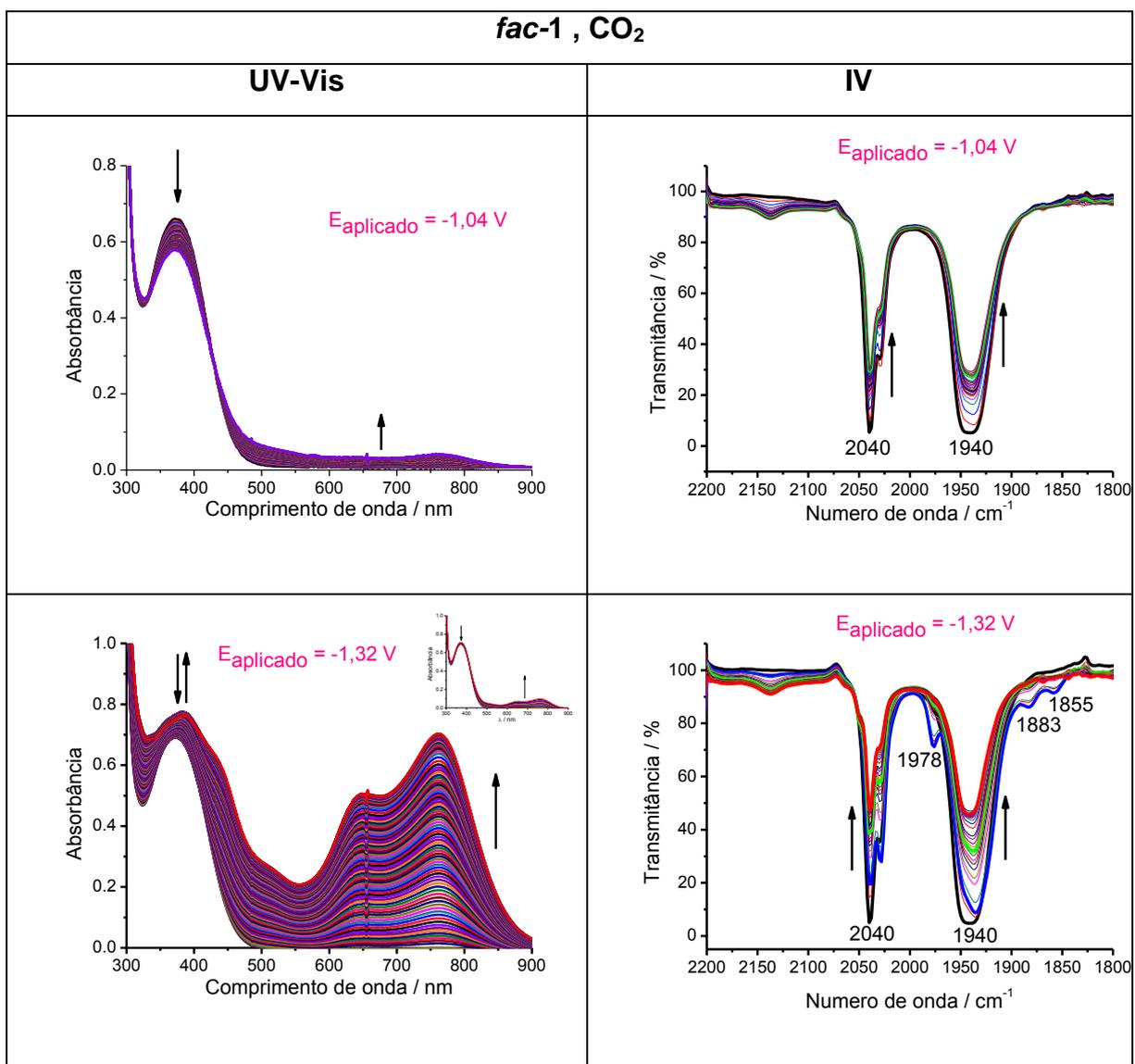


FIGURA 33 - Espectroeletrólise catódica em CH_3CN em atmosfera de CO_2 ($[\text{complexo}] = \sim 1,09 \text{ mM}$, $0,1 \text{ M TBAPF}_6$) do complexo *fac-1* ($t = 0$ a 50 min , medidas de 30 em 30 s no UV-Vis e $t = 0$ a 30 min , medidas de 1 em 1 min no IV).

Os resultados de eletrólise redutiva do complexo *fac-1* em atmosfera de CO_2 (FIGURA 33) revelam um comportamento diferente em relação ao complexo *fac-Br* e também em relação aos experimentos em atmosfera de N_2 . A aplicação de $-1,32 \text{ V}$ leva a formação de um dímero estável (não observado para *fac-Br* em atmosfera de CO_2) na região de 800 nm , aparentemente diferente do dímero observado em atmosfera de N_2 (FIGURA 28). A formação desta absorção é precedida pela formação da absorção a 560 nm atribuída ao imidazolato e também,

no meio reacional, pode haver a presença do ânion pentacoordenado $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]^-$ devido ao potencial aplicado (formação deste ânion já discutida na voltametria cíclica). Neste caso, houve perda de ponto isosbético e o dímero possui transições mais permitidas. No IV há indícios de formação de CO livre devido ao estiramento em 2132 cm^{-1} , porém a quantidade observada é pequena, primeiro por causa da baixa absorção das CO no IV comparada ao CO_2 e segundo por causa da baixa solubilidade e estabilidade do CO livre em acetonitrila.

Uma explicação plausível para a formação desta espécie binuclear em atmosfera de CO_2 para posterior redução desta molécula a CO, por exemplo, é através de uma rota em que há a participação dos complexos imidazolato $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{phen})(\text{CO})_3(4\text{Meim}^{\cdot-})]^0$ e do ânion pentacoordenado $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]^-$ e duas moléculas de CO_2 como “ligantes ponte”.⁸⁷

4.3.3. Considerações Finais dos Estudos Eletroquímicos

Os dados de espectroeletrólise catódica para *fac-1* em atmosfera de CO_2 descritos (item 4.3.2.2.2, FIGURA 33) mostram a presença da absorção em 800 nm muito intensa diferente da absorção observada em atmosfera de N_2 (FIGURA 28), e sem a presença do estiramento $\nu(\text{CO})$ em 1863 cm^{-1} (observado nos experimentos fotoquímicos). Ainda, a absorção em 560 nm observada antes da formação do dímero em 800 nm confirma também a presença do complexo imidazolato no meio da eletrólise. Na voltametria cíclica em atmosfera de CO_2 , o pico III referente a oxidação do íon pentacoordenado $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]^-$ não aparece, indicando que na eletrólise redutiva além este íon estar sendo formado de acordo com o potencial aplicado (muito negativo), ele pode estar participando do mecanismo da redução da molécula de CO_2 via formação de dímero. Para o complexo *fac-Br* na eletrólise redutiva observa-se a formação do dímero $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]_2$ em 800 nm somente em atmosfera de N_2 indicando que a molécula de CO_2 não coordena diretamente ao Mn neste caso.

A similaridade dos espectros no UV-Vis obtidos na eletrólise redutiva e fotoquímica na presença de CO_2 para *fac-1* sugere que a formação do intermediário com o ligante imidazolato $\{[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{phen})(\text{CO})_3(4\text{Meim}^{\cdot-})]\}$ e o íon pentacoordenado $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]^-$ na presença de CO_2 favorece a formação de um dímero apresentando CO_2 como ponte. Apesar deste caminho ser favorecido, o caminho

fotoquímico que leva a formação do *cis-bis*-carbonil (caminho A no ESQUEMA 2) não é totalmente suprimido, por isso observa-se ainda o estiramento no IV em 1863 cm^{-1} (FIGURA 9).

4.4. Estudos de cálculo computacional do tipo TD-DFT (Time-Dependent Density Functional Theory)

4.4.1. Otimização das Estruturas A e R do complexo *fac-1*

Para auxiliar na interpretação dos resultados fotoquímicos apresentados para o complexo *fac-1* em solução de acetonitrila foram realizados cálculos computacionais usando o método de TD-DFT usando programa Gaussian 09 (G09)⁶⁵ e as bases B3LYP/LANL2DZ para o referido complexo tanto nas formas adjacente e remoto (do ligante 4MelmH). As otimizações das geometrias de equilíbrio e os principais comprimentos e ângulos de ligação são apresentados na FIGURA 34 (átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização).

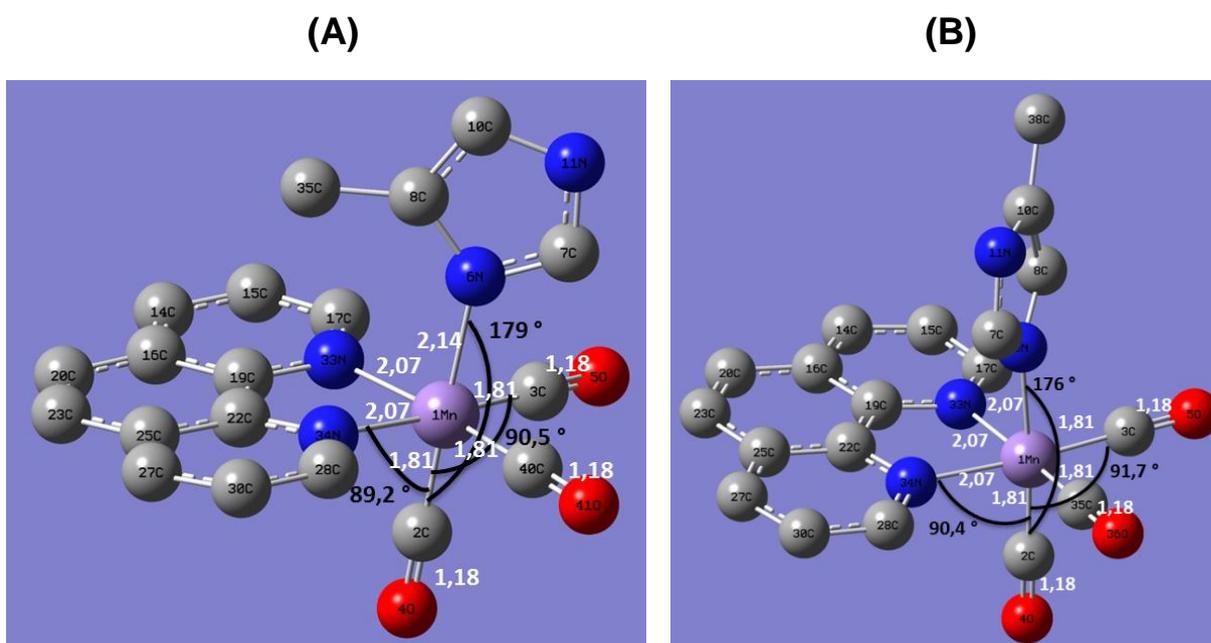


FIGURA 34 - Geometrias otimizadas pelo método de TD-DFT e principais comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em °) para o complexo *fac-1* em solução de acetonitrila nas formas: **A)** Adjacente e **B)** Remoto. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização da molécula.

A otimização das estruturas dos isômeros adjacente e remoto do complexo *fac-1* explica a labilidade do ligante 4MelmH no isômero adjacente, uma vez que o comprimento da ligação Mn–N(4MelmH) para este último isômero é maior do que a encontrada para o isômero remoto, 2,14 e 2,07 Å, respectivamente (FIGURA 34).

4.4.2. Infravermelho

O espectro de infravermelho para o complexo *fac-1* no estado fundamental em solução de acetonitrila obtido por cálculos teóricos de DFT concorda com o obtido experimentalmente (FIGURA 35) ($\Delta\nu$ muito próximos, isto é, separação entre os modos vibracionais A_1 e E – FIGURA 36 – coerentes), espectros típicos para complexos com a unidade *fac*-{[Mn(CO)₃]}. Na região de 2200 a 1600 cm^{-1} são observadas duas vibrações referentes aos estiramentos das moléculas de CO (carbonilas) axial (simétrica) e equatoriais (assimétrico e simétrico sobrepostos). Compostos do tipo *tris*-carbonil no estado fundamental apresentam estiramentos $\nu(\text{CO})$ ativos no infravermelho consistentes com a simetria C_{3v} (*fac* = facial): o

estiramento de maior frequência é referente ao modo A_1 (molécula de CO axial) e o outro estiramento próximo em menor frequência é referente ao modo E (moléculas de CO equatoriais)⁹³ (FIGURA 36).

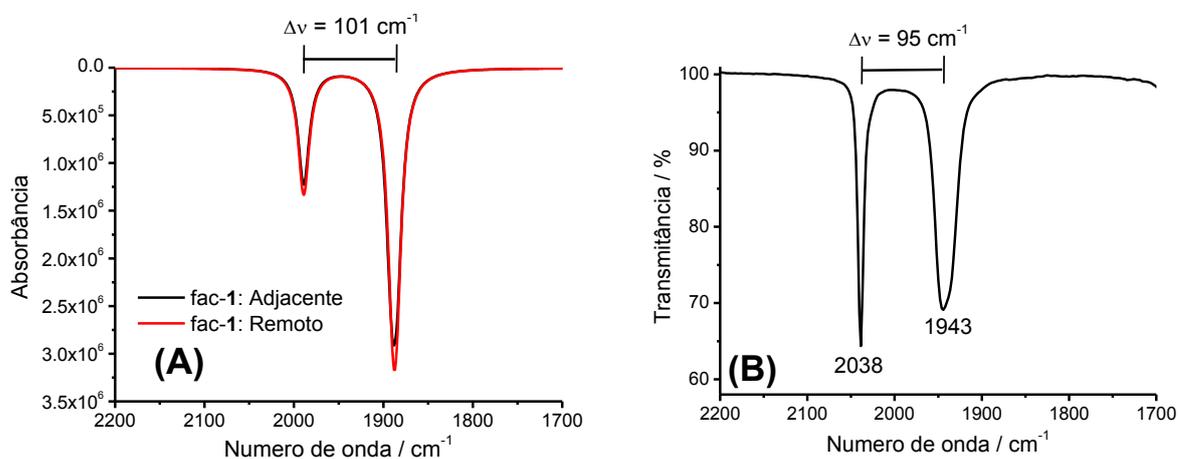


FIGURA 35 - Espectro de infravermelho para o complexo *fac-1*, isômeros **A** e **R** obtidos em solução de acetonitrila: **A**) simulado e **B**) experimental.

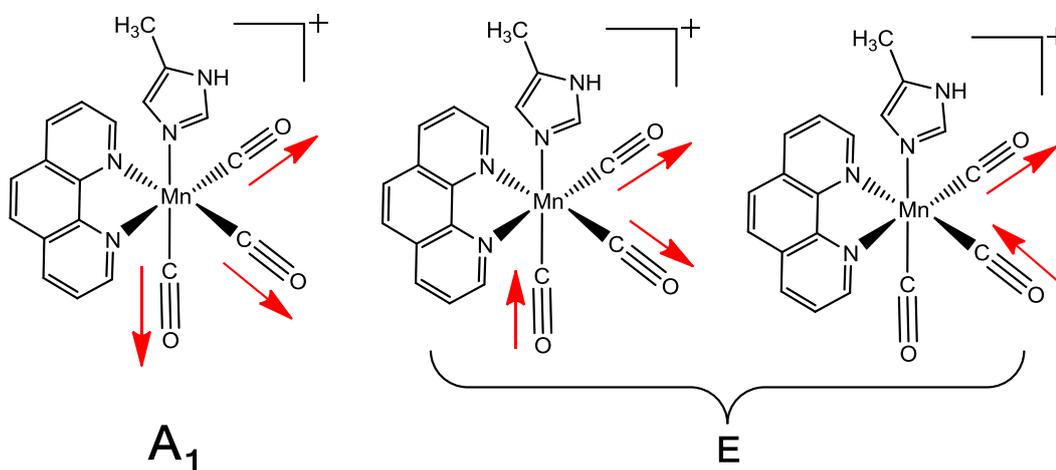


FIGURA 36 - Modos de estiramento de carbonilas do complexo *tris-carbonil fac-1* no estado fundamental.

4.4.3. Análise da Composição dos Orbitais Moleculares e Espectros de Absorção Eletrônica

A composição dos orbitais moleculares dos isômeros **A** e **R** do complexo *fac-1* em solução de acetonitrila obtida com o uso do software *AOMix* revela que os orbitais moleculares do tipo HOMO (energia = $E(\mathbf{A}) = -6,82$ e $E(\mathbf{R}) = -6,80$ eV) e HOMO-1 ($E(\mathbf{A}) = -7,01$ e $E(\mathbf{R}) = -6,97$ eV) apresentam mais de 40% de orbitais *d* do metal Mn. Os orbitais LUMO ($E(\mathbf{A}) = -2,74$ e $E(\mathbf{R}) = -2,71$ eV) e LUMO+1 ($E(\mathbf{A}) = E(\mathbf{R}) = -2,55$ eV) são praticamente degenerados e constituídos majoritariamente de orbitais π^* do ligante fenantrolina (>94%), favorecendo a transição eletrônica do tipo metal para ligante, MLCT ($d_{\text{Mn}} \rightarrow \pi^*_{\text{phen}}$). No isômero *fac-1A*, os orbitais HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 apresentam significativa contribuição de orbitais do ligante 4MelmH: 34%, 26% e 46%, respectivamente, enquanto que no isômero *fac-1R*, o HOMO é constituído de 45% de orbitais do 4MelmH e o HOMO-2 de 48%. Para os isômeros **A** e **R**, a separação energética entre o HOMO e LUMO (GAP de energia) é de 4,084 e 4,090 eV, respectivamente.

Os orbitais LUMO+2 (-1,53 eV), LUMO+4 (-1,34), LUMO+6 (-0,94) e LUMO+7 (-0,78 eV) do isômero *fac-1A* são formados majoritariamente por orbitais π^* das moléculas de carbonilas, CO (61, 70, 70 e 74%, respectivamente). No isômero *fac-1R* a contribuição dos orbitais moleculares das carbonilas é de 59% no LUMO+2 (-1,44 eV), 53% LUMO+4 (-1,29 eV), 51% LUMO+5 (-1,25 eV), 73% LUMO+6 (-0,83 eV) e 79% LUMO+7 (-0,80 eV).

Os cálculos computacionais dependente do tempo (TD-DFT) foram realizados para a atribuição das transições eletrônicas observadas nos espectros UV-Vis obtidos experimentalmente. O espectro de absorção eletrônica teórico para ambos os isômeros **A** e **R** são similares entre si e ao espectro experimental (FIGURA 37), apresentando uma banda intensa em 327 nm e um ombro em 358 nm.

O gráfico de barras (FIGURA 37) em preto (para isômero **A**) e vermelho (para isômero **R**) representa os valores de força de oscilador obtidos pelo cálculo computacional,⁹⁴ as quais estão relacionadas com valores de absortividade molar pela relação:

$$f = 4,33 \times 10^{-9} \int \epsilon_{\nu} d\nu$$

em que $\int \epsilon_{\nu} d\nu$ é a área num gráfico de coeficiente de absorvidade molar *versus* número de onda em cm^{-1} . A força de oscilador f é uma quantidade adimensional que representa a razão entre o coeficiente de absorção integrado observado e aquele calculado para um único elétron num poço de potencial harmônico tridimensional. Para transições eletrônicas muito permitidas, a força de oscilador pode ter valores da ordem de um.⁹⁵

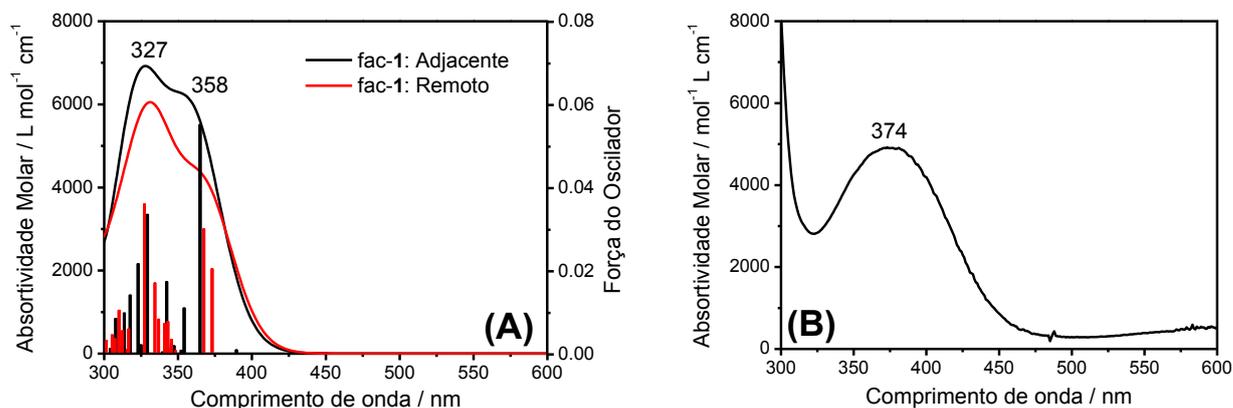


FIGURA 37 - Espectros de absorção eletrônica para os isômeros **A** e **R** do complexo *fac-1* em solução de acetonitrila obtidos: **A**) simulado pelo método TD-DFT e **B**) experimental.

Na TABELA 4 estão atribuídas as transições eletrônicas de maior força de oscilador para os isômeros **A** e **R**, respectivamente. As transições eletrônicas de menor energia predominantes nos espectros de absorção eletrônica são do tipo MLCT ($d_{\text{Mn}} \rightarrow \text{phen}$ e $d_{\text{Mn}} \rightarrow \text{CO}$).

TABELA 4 - Valores de comprimento de onda (λ) em nm, força de oscilador (f), transições predominantes (% de contribuição) e atribuições das transições para os isômeros *fac-1A* e *fac-1R* (H = HOMO e L = LUMO, atribuições das transições: M = metal, L = phen, L' = CO, L'' = 4MeImH)

<i>fac-1A</i>				
λ (nm)	f	Transições predominantes (% de contribuição)	Atribuição da transição	
365	0,0553	H-1 \rightarrow L(38%); H-2 \rightarrow L(20%)	Mn (38%) \rightarrow phen (94%) CO (46%) \rightarrow phen (94%)	MLCT L'LCT
354	0,0112	H \rightarrow L+2 (36%)	Mn (49%) \rightarrow CO (61%)	ML'CT
342	0,0175	H \rightarrow L+1 (59%)	Mn (49%) \rightarrow phen (99%)	MLCT
329	0,0337	H-1 \rightarrow L (20%)	Mn (38%) \rightarrow phen (94%)	MLCT
323	0,0218	H-1 \rightarrow L+1 (36%); H \rightarrow L+4 (22%)	Mn (38%) \rightarrow phen (99%) Mn (49%) \rightarrow CO (69%)	MLCT ML'CT
317	0,0143	H-2 \rightarrow L+1 (57%); H-1 \rightarrow L+1 (27%)	Mn (29%) \rightarrow phen(99%)	MLCT
<i>fac-1R</i>				
373	0,0201	H \rightarrow L (64%)	Mn (36%) \rightarrow phen (94%) 4MeImH (45%) \rightarrow phen (94%)	MLCT L''LCT
367	0,0297	H-1 \rightarrow L (60%); H \rightarrow L(21%)	Mn (65%) \rightarrow phen (94%)	MLCT
345	0,0031	H-1 \rightarrow L+2 (28%); H-3 \rightarrow L(25%)	Mn (65%) \rightarrow CO (58%) Mn (74%) \rightarrow phen (94%)	ML'CT MLCT
343	0,0074	H \rightarrow L+1 (60%)	Mn (66%) \rightarrow phen (99%)	MLCT
334	0,0167	H-1 \rightarrow L+1(56%)	Mn (65%) \rightarrow phen (99%)	MLCT
327	0,0357	H-2 \rightarrow L(28%); H-1 \rightarrow L+1(20%)	4MeImH (48%) \rightarrow phen (94%)	L''LCT
310	0,0101	H-4 \rightarrow L(73%)	phen (76%) \rightarrow phen (94%)	LLCT

Os resultados computacionais obtidos permitiram uma maior compreensão sobre os espectros eletrônicos obtidos experimentalmente do complexo *fac-1* no estado fundamental e de uma solução em acetonitrila do mesmo quando irradiada, conforme discutidos a seguir.

4.4.4. Avaliação dos resultados experimental e teórico dos produtos de fotólise propostos no mecanismo de reação fotoquímica do complexo *fac-1* em solução de CH₃CN

4.4.4.1. [Mn(phen)(CO)₂(4MeImH)(CH₃CN)]⁺ (*cis-bis-carbonil*)

Conforme descrito anteriormente, o produto de fotólise formado quando uma solução do complexo *fac-1* em acetonitrila foi irradiada *in situ* e acompanhada pela técnica de ESI-MS e por UV-Vis ($\lambda_{\text{máximo}} = 520 \text{ nm}$) foi o *cis-bis-carbonil* [Mn(phen)(CO)₂(4MeImH)(CH₃CN)]⁺ ($m/z = 414$). Durante o experimento fotoquímico acompanhado pela técnica de IV (FIGURA 9) a intensidade do sinal do estiramento da carbonila do modo A₁ (FIGURA 36) em 2040 cm⁻¹ é muito reduzida e um novo estiramento de carbonila a menor número de onda (1863 cm⁻¹) aparece, sugerindo que a unidade *fac*-{[Mn^I(CO)₃]} sofre uma dissociação. Os espectros finais (no último tempo de fotólise) obtidos nestes experimentos fotoquímicos acompanhados por IV e UV-Vis estão em concordância com os espectros teóricos de IV e UV-Vis obtidos computacionalmente em acetonitrila para a estrutura otimizada do produto *cis-bis-carbonil* proposto conforme mostrado na FIGURA 38 (linha vermelha nas FIGURAS 38B e 38C). Para comparação, os espectros no IV e UV-Vis obtidos computacionalmente para o complexo *fac-1* em solução de acetonitrila também estão presentes (linha preta nas FIGURAS 38B e 38C). A FIGURA 39 mostra os espectros no IV e UV-Vis obtidos experimentalmente para o complexo *fac-1* em solução de CH₃CN antes e após a fotólise em 350 nm (amostra irradiada e não irradiada).

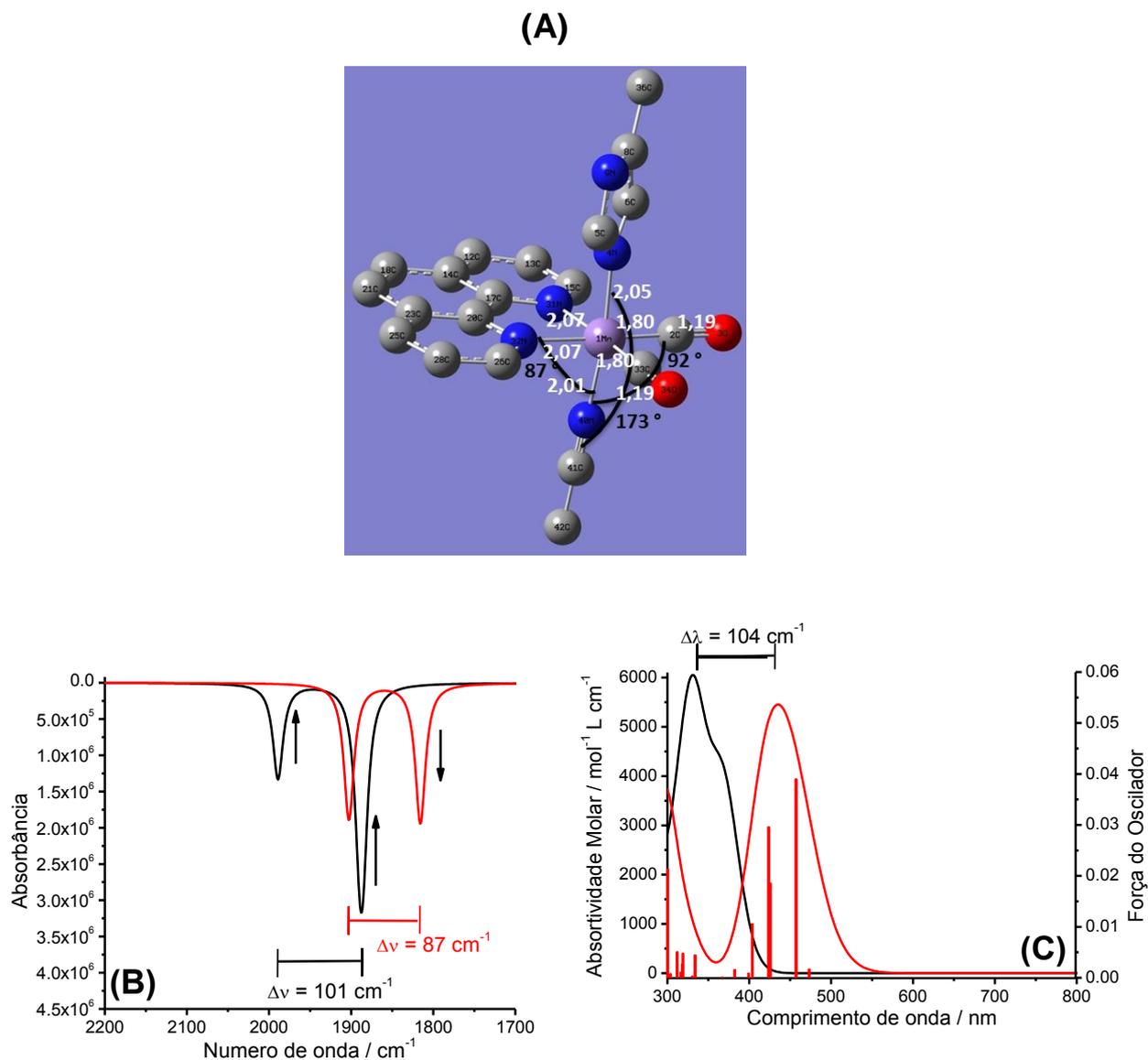


FIGURA 38 - **A)** Geometria otimizada pelo método de TD-DFT para o complexo *cis-bis-carbonil* $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_2(4\text{MeImH})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ em solução de acetonitrila e principais comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em °). Espectros teóricos de **B)** IV e **C)** absorção eletrônica para os complexos *fac-1* (linha preta) e *cis-bis-carbonil* (linha vermelha; gráfico de barras em vermelho representa a força do oscilador obtidas) em solução de acetonitrila.

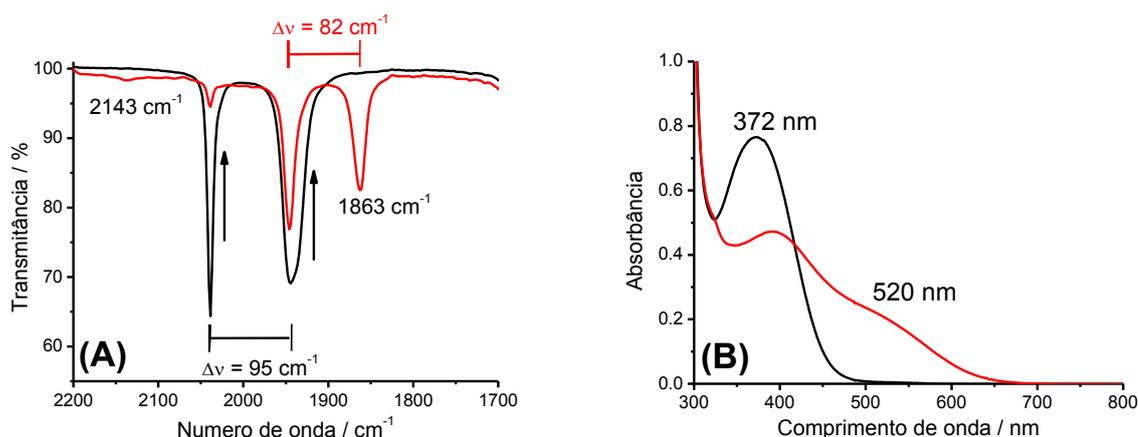


FIGURA 39 - Espectros no: **A)** IV e **B)** UV-Vis observados durante experimento fotoquímico de uma solução do complexo *fac-1* em acetonitrila sob atmosfera de N_2 no tempo 0 (amostra não irradiada, linha preta) e tempo final de fotólise (amostra irradiada, linha vermelha).

Como pode ser observado na FIGURA 38B, o complexo *cis-bis-carbonil* apresenta dois estiramentos de carbonila, um a 1902 e outro a 1815 cm^{-1} ($\Delta\nu_{\text{teórico}} = 87\text{ cm}^{-1}$). A análise comparativa dos espectros no IV e UV-Vis apresentados nas FIGURAS 38B e 38C e FIGURAS 39A e 39B sugere que o produto fotoquímico em solução de acetonitrila do complexo *fac-1* é o complexo *cis-bis-carbonil* $[Mn(\text{phen})(CO)_2(4\text{MelmH})(CH_3CN)]^+$ por análise dos $\Delta\nu$, por exemplo, bastante concordantes ($\Delta\nu_{\text{teórico}} = 87\text{ cm}^{-1}$ e $\Delta\nu_{\text{experimental}} = 82\text{ cm}^{-1}$). Também é notório no espectro teórico de IV (FIGURA 38B) antes (*fac-1*) e após a fotólise (produto *cis-bis-carbonil*) o desaparecimento da intensidade da banda de estiramento em maior número de onda referente à carbonila axial conforme descrito anteriormente (modo vibracional A_1 de acordo com a FIGURA 36) e aparecimento da banda em 1814 cm^{-1} . No espectro de IV experimental (FIGURA 39A) também é observado uma banda em 1863 cm^{-1} do produto da fotólise e outra em 2143 cm^{-1} de baixa intensidade referente à molécula de monóxido de carbono livre. Os espectros no UV-Vis quando comparados teoricamente (FIGURA 38C) e experimentalmente (FIGURA 39B) são concordantes: formação de um novo máximo de absorção para o produto de fotólise do complexo *fac-1* em CH_3CN na região de menor energia.

A composição dos orbitais moleculares para o complexo *cis-bis-carbonil* $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_2(4\text{MeImH})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ em solução de acetonitrila obtida com o uso do software *AOMix* revela que os orbitais moleculares do tipo HOMO ($E = -5,99$ eV) e HOMO-1 ($E = -6,01$ eV) apresentam mais de 70% de orbitais d do metal Mn. Os orbitais LUMO ($E = -2,54$ eV) e LUMO+1 ($E = -2,41$ eV) são constituídos majoritariamente de orbitais π^* do ligante fenantrolina (>95%), favorecendo a transição eletrônica do tipo metal para ligante, MLCT ($d_{\text{Mn}} \rightarrow \pi^*_{\text{phen}}$). A separação energética entre o HOMO e LUMO (GAP de energia) é de 3,451 eV. Os orbitais LUMO+3 (-0,70 eV), LUMO+4 (-0,68 eV) e LUMO+5 (-0,59 eV) são formados majoritariamente por orbitais π^* das duas moléculas de carbonilas equatoriais, CO (55, 64 e 64, respectivamente). Na TABELA 5 estão atribuídas as transições eletrônicas de maior força de oscilador para este complexo. As transições eletrônicas predominantes no espectro de absorção eletrônica são do tipo MLCT ($d_{\text{Mn}} \rightarrow \text{phen}$).

TABELA 5 - Valores de comprimento de onda (λ) em nm, força de oscilador (f), transições predominantes (% de contribuição) e atribuições das transições para o complexo *cis-bis-carbonil* $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_2(4\text{MeImH})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (H = HOMO e L = LUMO, atribuições das transições: M = metal, L = phen)

nm	f	Transições predominantes (% de contribuição)	Atribuição da transição	
458	0,039	H→L (63%); H-1→L(28%)	Mn (72%) → phen (95%)	MLCT
427	0,0186	H→L+1 (97%)	Mn (72%) → phen (99%)	MLCT
425	0,0296	H-1→L+1 (94%)	Mn (78%) → phen (99%)	MLCT
301	0,0213	H→L+2 (52%); H-1→L+2 (33%)	Mn (72%) → phen (95%)	MLCT

4.4.4.2. *fac*- $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{phen})(\text{CO})_3(4\text{MeIm}^{\text{-}})]^0$ (imidazolato)

O produto com o ligante imidazolato (caminho B do ESQUEMA 2) também foi estudado por cálculos computacionais de TD-DFT. A FIGURA 40 mostra a estrutura otimizada da molécula juntamente com seus principais comprimentos de

ligação e ângulos, e os espectros no IV e UV-Vis obtidos computacionalmente em acetonitrila. Os estiramentos de carbonila observados em 1975 e 1870 cm^{-1} (FIGURA 40B) concordam com os dados já discutidos referentes a compostos com três carbonilas na esfera de coordenação. A comparação entre os espectros no UV-Vis obtidos nos experimentos de fotólise contínua e espectroeletróquímicos em que há a formação da banda em 560 nm (atribuída ao imidazolato, sempre precedida do dímero formado em 800 nm) com o espectro obtido computacionalmente para este complexo (FIGURA 40C) revela a grande similaridade entre os dados. De acordo com os cálculos teóricos a transição observada na região de 560 nm é do tipo $L \rightarrow LCT$, imidazolato ($4MeIm^{\cdot-}$) \rightarrow phen e isto confirma a proximidade deste ligante ao ligante phen comprovando o deslocamento de carga entre ambos.

Na TABELA 6 estão atribuídas as transições eletrônicas de maior força de oscilador para o complexo $fac-[Mn^I(phen)(CO)_3(4MeIm^{\cdot-})]^0$. A separação energética entre o HOMO e LUMO é de 3,021 eV.

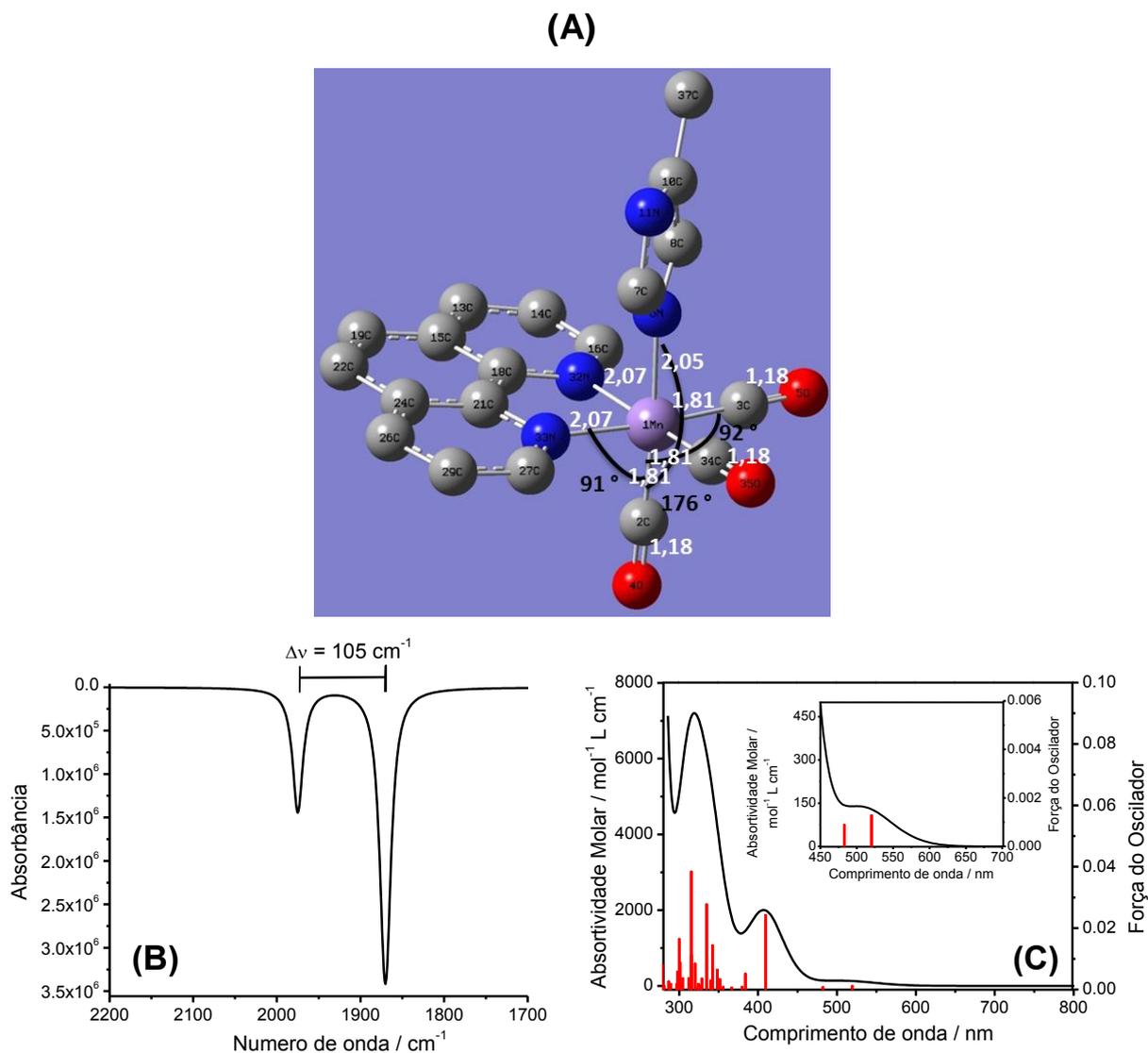


FIGURA 40 - **A)** Geometria otimizada pelo método de TD-DFT para o complexo com o ligante imidazolato $fac-[Mn^I(phen)(CO)_3(4MeIm^*)]^0$ em solução de acetonitrila e principais comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em °). Espectros teóricos de **B)** IV e **C)** UV-Vis com gráfico de barras mostrando os valores de força de oscilador das transições (inserido: região ampliada, de 450 a 700 nm).

TABELA 6 - Valores de comprimento de onda (λ) em nm, força de oscilador (f), transições predominantes (% de contribuição) e atribuições das transições para o complexo fac -[Mn^I(phen)(CO)₃(4Melm^{•-})]⁰ (H = HOMO e L = LUMO, atribuições das transições: M = metal, L = phen, L' = CO, L'' = 4Melm^{•-})

nm	f	Transições predominantes (% de contribuição)	Atribuição da transição	
521	0,0013	H → L (100%)	4Melm ^{•-} (93%) → phen (96%)	L''LCT
484	0,0009	H → L+1 (100%)	4Melm ^{•-} (93%) → phen (99%)	L''LCT
411	0,0244	H-1 → L (98%)	4Melm ^{•-} (60%) → phen (96%)	L''LCT
336	0,0279	H-3 → L (78%)	4Melm ^{•-} (54%) → phen (96%)	L''LCT
316	0,0386	H-5 → L (45%);	phen (43%) → phen (96%)	LLCT
		H-3 → L+1 (24%)	4Melm ^{•-} (54%) → phen (99%)	L''LCT

A composição dos orbitais moleculares revela que os orbitais moleculares do tipo HOMO ($E = -5,54$ eV) e HOMO-1 ($E = -6,25$ eV) apresentam mais de 60% dos orbitais do ligante imidazolato. Os orbitais LUMO ($E = -2,52$ eV) e LUMO+1 ($E = -2,40$ eV) são constituídos majoritariamente de orbitais π^* do ligante fenantrolina ($\geq 96\%$), favorecendo a transição eletrônica do tipo ligante para ligante, L''LCT (4Melm^{•-} → π^*_{phen}).

5. CONCLUSÕES

O complexo fac -[Mn(phen)(CO)₃(4MelmH)](OSO₂CF₃), fac -1, sintetizado e caracterizado no nosso laboratório mostrou grande potencial fotocatalítico para redução da molécula de CO₂ a CO via fotoquímica com irradiação em 350 nm.

Ao longo dos estudos realizados e apresentados neste trabalho, houve contribuições significativas no que tange à investigação dos mecanismos fotoquímico e eletroquímico visando o processo de interesse de conversão da molécula de CO₂ a CO. Esta redução foi observada por RMN de ¹³C quando uma amostra do complexo na presença de ¹³CO₂ foi irradiada.

A comparação dos resultados fotoquímicos e eletroquímicos para o complexo *fac-1* em solução de acetonitrila mostra a importância do ligante 4-metilimidazol nos processos de transferência de elétrons fotoinduzidos. Essas reações realizadas em diferentes meios (CH₃CN e H₂O) sob atmosfera de CO₂ exibem o grande potencial do complexo em participar de reações fotocatalíticas que envolvem prótons e elétrons, como na redução da molécula de CO₂ a produtos de interesse da indústria química.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANASTAS, P. & WARNER, J. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, 1998. 160 p.
2. STYRING, S. "Artificial photosynthesis for solar fuels". *Faraday Discuss.* **155**, 357–376, 2012.
3. SERRANO, E., RUS, G. & GARCÍA-MARTÍNEZ, J. "Nanotechnology for sustainable energy". *Renew. Sustain. Energy Rev.* **13**, 2373–2384, 2009.
4. MEYER, T. J. "Catalysis Oxidizing water two ways". *Nat. Chem.* **3**, 757–758, 2011.
5. EISENBERG, R. & NOCERA, D. G. "Preface: Overview of the Forum on Solar and Renewable Energy". *Inorg. Chem.* **44**, 6799–6801, 2005.
6. FRIEDLINGSTEIN, P. "A steep road to climate stabilization". *Nature* **451**, 297–298, 2008.
7. SHELDON, R. A. "Homogeneous and heterogeneous catalytic oxidations with peroxide reagents". *Top. Curr. Chem.* **164**, 21–43, 1993.
8. SHELDON, R. A. "Fine chemicals by catalytic oxidation". *Chemtech* **21**, 566–576, 1991.
9. HOLUM, J. R. "Study of the chromium(VI) oxide-pyridine complex". *J. Org. Chem.* **26**, 4814–4816, 1961.
10. BOYER, J. L., ROCHFORD, J., TSAI, M.-K., MUCKERMAN, J. T. & FUJITA, E. "Ruthenium complexes with non-innocent ligands: Electron distribution and implications for catalysis". *Coord. Chem. Rev.* **254**, 309–330, 2010.
11. CIEŚLA, P., KOCOT, P. P., MYTYCH, P., STASICKA, Z. & CIEALA, P. "Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment". *J. Mol. Catal. A Chem.* **224**, 17–33, 2004.

12. HENNIG, H. "Homogeneous photo catalysis by transition metal complexes". *Coord. Chem. Rev.* **182**, 101–123, 1999.
13. VORONTSOV, A. V., KOZLOVA, E. A., BESOV, A. S., KOZLOV, D. V. & KISELEV, S. A. SAFATOV, A. S. "Photocatalysis: Light energy conversion for the oxidation, disinfection, and decomposition of water". *Kinet. Catal.* **51**, 801–808, 2010.
14. RAVELLI, D., DONDI, D., FAGNONI, M. & ALBINI, A. "Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry". *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1999–2011, 2009.
15. CARLOS, R. M. "A aplicação da fotoquímica inorgânica nas diversas áreas da ciência". *Quim. Nova* **30**, 1686–1694, 2007.
16. INGLEZ, S. D., LIMA, F. C. A., SILVA, A. B. F., SIMIONI, A. R., TEDESCO, A. C., DANIEL, J. F. S., LIMA-NETO, B. S. & CARLOS, R. M. "Photoinduced electron-transfer processes based on novel Bipyridine-Ru(II) complex: Properties of *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)(2)(5,6-bis(3-amidopyridine)-7-oxanorbornene)](PF₆)(2) and *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)(2)(3-aminopyridine)(2)](PF₆)(2) complexes". *Inorg. Chem.* **46**, 5744–5753, 2007.
17. PEREIRA, C., FERREIRA, H. G., SCHULTZ, M. S., MILANEZ, J., IZIDORO, M., LEME, P. C., SANTOS, R. H. A., GAMBARDELLA, M. T. P., CASTELLANO, E. E., LIMA-NETO, B. S. & CARLOS, R. M. "Probing the electronic factors responsible for the cyclic electron-transfer induced isomerism *fac* ⇌ *mer*: Synthesis, electrochemical and spectroscopic studies of *fac*-[Mn(CO)₃(L'-L')L]_{0/+} complexes". *Inorganica Chim. Acta* **358**, 3735–3744, 2005.
18. WEINBERG, D. R., GAGLIARDI, C. J., HULL, J. F., MURPHY, C. F., KENT, C. A., WESTLAKE, B. C., PAUL, A., ESS, D. H., MCCAFFERTY, D. G. & MEYER, T. J. "Proton-coupled electron transfer". *Chem. Rev.* **112**, 4016–93, 2012.
19. WENGER, O. S. "Proton-coupled electron transfer originating from excited states of luminescent transition-metal complexes". *Chem. - A Eur. J.* **17**, 11692–702, 2011.
20. DE AGUIAR, I. *Reações de Transferencia de Elétrons Foto-induzidas em Complexos Binucleares: Em Direção a Fotossíntese Artificial*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2013. Tese de doutorado, 158 p.
21. MAMEDOV, M. D., KURASHOV, V. N., CHEREPANOV, D. A. & SEMENOV, A. Y. "Photosysem II: where does the light-induced voltage come from?" *Front. Biosci. Landmark Ed.* **15**, 1007–1017, 2010.
22. HIRSCH, R. E., RICH, M. & GOVINDJEE. "A tribute to Seymour Steven Brody: in memoriam (November 29, 1927 to May 25, 2010)". *Photosynth. Res.* **106**, 191–9, 2010.

23. DAU, H. & HAUMANN, M. "The manganese complex of photosystem II in its reaction cycle - Basic framework and possible realization at the atomic level". *Coord. Chem. Rev.* **252**, 273–295, 2008.
24. BARBER, J. "Photosynthetic energy conversion: natural and artificial". *Chem. Soc. Rev.* **38**, 185–96, 2009.
25. GUST, D., MOORE, T. A. & MOORE, A. L. "Solar Fuels via Artificial Photosynthesis". *Acc. Chem. Res.* **42**, 1890–1898, 2009.
26. YAMAZAKI, H., SHOUJI, A., KAJITA, M. & YAGI, M. "Electrocatalytic and photocatalytic water oxidation to dioxygen based on metal complexes". *Coord. Chem. Rev.* **254**, 2483–2491, 2010.
27. YUM, J.-H., JUNG, I., BAIK, C., KO, J., NAZEERUDDIN, M. K. & GRATZEL, M. "High efficient donor-acceptor ruthenium complex for dye-sensitized solar cell applications". *Energy Environ. Sci.* **2**, 100–102, 2009.
28. CONCEPCION, J. J., JURSS, J. W., TEMPLETON, J. L. & MEYER, T. J. "One Site is Enough. Catalytic Water Oxidation by $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpm})(\text{OH}_2)]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpz})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ". *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16462–16463, 2008.
29. LIU, F., CONCEPCION, J. J., JURSS, J. W., CARDOLACCIA, T., TEMPLETON, J. L. & MEYER, T. J. "Mechanisms of Water Oxidation from the Blue Dimer to Photosystem II". *Inorg. Chem.* **47**, 1727–1752, 2008.
30. NOGUEIRA, V. C., LONGO, C., NOGUEIRA, A. F., SOTO-OVIEDO, M. A. & DE PAOLI, M.-A. "Solid-state dye-sensitized solar cell: Improved performance and stability using a plasticized polymer electrolyte". *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **181**, 226–232, 2006.
31. HAMMARSTRÖM, L. "Towards artificial photosynthesis: ruthenium–manganese chemistry mimicking photosystem II reactions". *Curr. Opin. Chem. Biol.* **7**, 666–673, 2003.
32. ALSTRUM-ACEVEDO, J. H., BRENNAMAN, M. K. & MEYER, T. J. "Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis. 2". *Inorg. Chem.* **44**, 6802–6827, 2005.
33. NISHITANI, S., KURATA, N., SAKATA, Y., MISUMI, S., KAREN, A., OKADA, T. & MATAGA, N. "A new model for the study of multistep electron transfer in photosynthesis". *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7771–7772, 1983.
34. DE AGUIAR, I., INGLEZ, S. D., LIMA, F. C. A., DANIEL, J. F. S., MCGARVEY, B. R., TEDESCO, A. C., CARLOS, R. M. "Photochemical Reactions of fac- $[\text{Mn}(\text{CO})(3)(\text{phen})\text{imidazole}]^{+}$: Evidence for Long-Lived Radical Species Intermediates". *Inorg. Chem.* **47**, 11519–11526, 2008.
35. PELLEGRIN, Y. & ODOBEL, F. "Molecular devices featuring sequential photoinduced charge separations for the storage of multiple redox equivalents". *Coord. Chem. Rev.* **255**, 2578–2593, 2011.

36. WATANABE, T. & HONDA, K. "Measurement of the extinction coefficient of the methyl viologen cation radical and the efficiency of its formation by semiconductor photocatalysis". *J. Phys. Chem.* **86**, 2617–2619, 1982.
37. XUE, B., GENG, Y., MÜLLER, K., LU, C. & REN, W. "Understanding the Causality between Carbon Dioxide Emission, Fossil Energy Consumption and Economic Growth in Developed Countries: An Empirical Study". *Sustainability* **6**, 1037–1045, 2014.
38. COKOJA, M., BRUCKMEIER, C., RIEGER, B., HERRMANN, W. A. & KÜHN, F. E. "Transformation of carbon dioxide with homogeneous transition-metal catalysts: a molecular solution to a global challenge?" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **50**, 8510–37, 2011.
39. ARESTA, M. *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 394 p.
40. MORRIS, A. J., MEYER, G. J. & FUJITA, E. "Molecular Approaches to the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide for Solar Fuels". *Acc. Chem. Res.* **42**, 1983–1994, 2009.
41. WINDLE, C. D. & PERUTZ, R. N. "Advances in molecular photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction". *Coord. Chem. Rev.* **256**, 2562–2570, 2012.
42. RAKOWSKI DUBOIS, M. & DUBOIS, D. L. "Development of Molecular Electrocatalysts for CO₂ Reduction and H₂ Production/Oxidation". *Acc. Chem. Res.* **42**, 1974–1982, 2009.
43. MEDINA-RAMOS, J., DIMEGLIO, J. L. & ROSENTHAL, J. "Efficient reduction of CO₂ to CO with high current-density by using in-situ or ex-situ prepared Bi-based materials". *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8361–8367, 2014.
44. SONG, C. "Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing". *Catal. Today* **115**, 2–32, 2006.
45. PALMISANO, G., AUGUGLIARO, V., PAGLIARO, M. & PALMISANO, L. "Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry". *Chem. Commun.* (33), 3425–3437, 2007.
46. FREUND, H.-J. & ROBERTS, M. W. "Surface chemistry of carbon dioxide". *Surf. Sci. Rep.* **25**, 227–273, 1996.
47. KALYANASUNDARAM, K. & GRAETZEL, M. "Artificial photosynthesis: biomimetic approaches to solar energy conversion and storage". *Curr. Opin. Biotechnol.* **21**, 298–310, 2010.
48. FUJITA, E. "Photochemical carbon dioxide reduction with metal complexes". *Coord. Chem. Rev.* **185-186**, 373–384, 1999.

49. TAKEDA, H. & ISHITANI, O. "Development of efficient photocatalytic systems for CO₂ reduction using mononuclear and multinuclear metal complexes based on mechanistic studies". *Coord. Chem. Rev.* **254**, 346–354, 2010.
50. SOUSA, S. F. & PATROCINIO, A. O. T. "Coordination Chemistry and Solar Fuel Production". *Quim. Nova* **37**, 886–895, 2014.
51. ISHIDA, H., TANAKA, K. & TANAKA, T. "Electrochemical CO₂ reduction catalyzed by ruthenium complexes [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ and [Ru(bpy)₂(CO)Cl]⁺. Effect of pH on the formation of CO and HCOO⁻". *Organometallics* **6**, 181–186, 1987.
52. SMIEJA, J. M., SAMPSON, M. D., GRICE, K. A., BENSON, E. E., FROELICH, J. D., KUBIAK, C. P. "Manganese as a Substitute for Rhenium in CO₂ Reduction Catalysts: The Importance of Acids". *Inorg. Chem.* **52**, 2484–2491, 2013.
53. WONG, K.-Y., CHUNG, W.-H. & LAU, C.-P. "The effect of weak Bronsted acids on the electrocatalytic reduction of carbon dioxide by a rhenium tricarbonyl bipyridyl complex". *J. Electroanal. Chem.* **453**, 161–170, 1998.
54. ANGELICI, R. J., BASOLO, F. & POE, A. J. "Metal Carbonyls. VI. Isomerism of Disubstituted Manganese Pentacarbonyl Bromide". *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2215–2219, 1963.
55. CARLOS, R. M., CARLOS, I. A., NETO, B. S. L. & NEUMANN, M. G. "Spectroscopic and electrochemical properties of [Mn(phen)(CO)₃(imidazole)](SO₃CF₃) complexes". *Inorganica Chim. Acta* **299**, 231–237, 2000.
56. KAMBARA, T. & GOVINDJEE. "Molecular mechanism of water oxidation in photosynthesis based on the functioning of manganese in two different environments". *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **82**, 6119–6123, 1985.
57. DE AGUIAR, I., LIMA, F. C. A., ELLENA, J., MALTA, V. R. S. & CARLOS, R. M. "Study of the phenanthroline-Mn-imidazole bonding in Mn(I) tricarbonyl complex: A x-ray and DFT computational analysis". *Comput. Theor. Chem.* **965**, 7–14, 2011.
58. DE AGUIAR, I., INGLEZ, S. D., TEDESCO, A. C. & CARLOS, R. M. "Synthesis, Characterization, and Photochemical Properties of a New Square Mn(I)-Ru(II) Complex Using Pyrazine as Bridge Ligand". *J. Spectrosc.* **2013**, Article ID 702310, 7 p., 2013.
59. Disponível em: <<http://www.ufscar.br/~rmn/>>. Acesso em: 13 mar. 2014.
60. RABEK, J. F. *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics, Pt. 2*. John Wiley and Sons, 1982. 506 p.

-
61. BARGAWI, K. R., LLOBET, A. & MEYER, T. J. "Synthetic design of MLCT excited states. Ligand-substituted, mono-2,2'-bipyridine complexes of ruthenium(II)". *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7751–7759, 1988.
62. YASUI, S., SHIOJI, K., TSUJIMOTO, M. & OHNO, A. "Kinetic study on the reaction of tributylphosphine with methylviologen. Reactivity of the phosphine radical cation intermediate towards nucleophiles". *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 Phys. Org. Chem.* (4), 855–862, 1999.
63. PRASAD, D. R. & HOFFMAN, M. Z. "Charge-transfer complexation between methyl viologen and sacrificial electron donors EDTA, triethanolamine, and cysteine". *J. Phys. Chem.* **88**, 5660–5665, 1984.
64. GORELSKY, S. I. & LEVER, A. B. P. "Electronic structure and spectra of ruthenium diimine complexes by density functional theory and INDO/S. Comparison of the two methods". *J. Organomet. Chem.* **635**, 187–196, 2001.
65. Gaussian 09. FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., SCUSERIA, G. E., ROBB, M. A., CHEESEMAN, J. R., SCALMANI, G., BARONE, V., MENUCCI, B., PETERSSON, G. A., NAKATSUJI, H., CARICATO, M., LI, X., HRATCHIAN, H. P., IZMAYLOV, A. F., BLOINO, J., ZHENG, G., SONNENBERG, J. L., HADA, M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., NAKAJIMA, T., HONDA, Y., KITAO, O., NAKAI, H., VREVEN, T., MONTGOMERY JR, J. A., PERALTA, J. E., OGLIARO, F., BEARPARK, M. ., HEYD, J., BROTHERS, E. N., KUDIN, K. N., STAROVEROV, V. N., KOBAYASHI, R., NORMAND, J., RAGHAVACHARI, K., RENDELL, A. P., BURANT, J. C., IYENGAR, S. S., TOMASI, J., COSSI, M., REGA, N., MILLAM, N. J., KLENE, M., KNOX, J. E., CROSS, J. B., BAKKEN, V., ADAMO, C., JARAMILLO, J., GOMPERTS, R., STRATMANN, R. E., YAZYEV, O., AUSTIN, A. J., CAMMI, R., POMELLI, C., OCHTERSKI, J. W., MARTIN, R. L., MOROKUMA, K., ZAKRZEWSKI, V. G., VOTH, G. A., SALVADOR, P., DANNENBERG, J. J., DAPPRICH, S., DANIELS, A. D., FARKAS, A., FORESMAN, J. B., ORTIZ, J. V., CIOSLOWSKI, J. & FOX, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
66. BECKE, A. "Density Functional Thermochemistry III The Role of Exact Exchange". *J. Chem. Phys.* **98**, 5648–5652, 1993.
67. HAY, P. J. & WADT, W. R. "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms scandium to mercury". *J. Chem. Phys.* **82**, 270–283, 1985.
68. HAY, P. J. & WADT, W. R. "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for potassium to gold including the outermost core orbitals". *J. Chem. Phys.* **82**, 299–310, 1985.
69. WADT, W. R. & HAY, P. J. "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements sodium to bismuth". *J. Chem. Phys.* **82**, 284–298, 1985.

-
70. MIERTUS, S., SCROCCO, E. & TOMASI, J. "Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects". *Chem. Phys.* **55**, 117–129, 1981.
71. MIERTUS, S. & TOMASI, J. "Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes". *Chem. Phys.* **65**, 239–245, 1982.
72. STRATMANN, R. E., SCUSERIA, G. E. & FRISCH, M. J. "An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules". *J. Chem. Phys.* **109**, 8218–8224, 1998.
73. GRIMME, S. "Calculation of the electronic spectra of large molecules". *Rev. Comput. Chem.* **20**, 153–218, 2004.
74. BAUERNSCHMITT, R. & AHLRICHS, R. "Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory". *Chem. Phys. Lett.* **256**, 454–464, 1996.
75. CASIDA, M. E., JAMORSKI, C., CASIDA, K. C. & SALAHUB, D. R. "Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold". *J. Chem. Phys.* **108**, 4439–4449, 1998.
76. VLCEK, A. & ZALIS, S. "Modeling of charge-transfer transitions and excited states in d6 transition metal complexes by DFT techniques". *Coord. Chem. Rev.* **251**, 258–287, 2007.
77. GORELSKY, S. I. SWizard program, CCRI. *Univ. Ottawa Ottawa, Canada, 2008*. Disponível em: <<http://www.sg-chem.net/>>. Acesso em: 05 mar. 2014.
78. GORELSKY, S. I. AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis. *Univ. Ottawa, 2007*. Disponível em: <<http://www.sg-chem.net/>>. Acesso em: 05 mar. 2014.
79. HARTL, F., MAHABIERSING, T., LE FLOCH, P., MATHEY, F., RICARD, L., ROSA, P. & ZÁLIS, S. "Electronic properties of 4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-biphosphinine (tmbp) in the redox series fac-[Mn(Br)(CO)₃(tmbp)], [Mn(CO)₃(tmbp)]₂, and [Mn(CO)₃(tmbp)](-): crystallographic, spectroelectrochemical, and DFT computational study". *Inorg. Chem.* **42**, 4442–55, 2003.
80. COLLOMB, M.-N. & DERONZIER, A. "Electro- and Photoinduced Formation and Transformation of Oxido-Bridged Multinuclear Mn Complexes". *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2025–2046, 2009.

-
81. KARABIYIK, H., KARABIYIK, H. & OCAK İSKELELI, N. "Hydrogen-bridged chelate ring-assisted π -stacking interactions". *Acta Crystallogr. B.* **68**, 71–9, 2012.
 82. MCGAUGHEY, G. B. "pi-Stacking Interactions. Alive and Well in Proteins". *J. Biol. Chem.* **273**, 15458–15463, 1998.
 83. PETITJEAN, A., KHOURY, R. G., KYRITSAKAS, N. & LEHN, J.-M. "Dynamic Devices. Shape Switching and Substrate Binding in Ion-Controlled Nanomechanical Molecular Tweezers". *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6637–6647, 2004.
 84. TAKEDA, H., KOIKE, K., INOUE, H. & ISHITANI, O. "Development of an Efficient Photocatalytic System for CO₂ Reduction Using Rhenium(I) Complexes Based on Mechanistic Studies". *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2023–2031, 2008.
 85. HAYASHI, Y., KITA, S., BRUNSCHWIG, B. S. & FUJITA, E. "Involvement of a Binuclear Species with the Re-C(O)O-Re Moiety in CO₂ Reduction Catalyzed by Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes with Diimine Ligands: Strikingly Slow Formation of the Re-Re and Re-C(O)O-Re Species from Re(dmb)(CO)₃S (dmb = 4,4'-Dimethyl-2,2'"). *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11976–11987, 2003.
 86. SERAVALLI, J. & RAGSDALE, S. W. "¹³C NMR characterization of an exchange reaction between CO and CO₂ catalyzed by carbon monoxide dehydrogenase". *Biochemistry* **47**, 6770–6781, 2008.
 87. AGARWAL, J., FUJITA, E., SCHAEFER, H. F. & MUCKERMAN, J. T. "Mechanisms for CO Production from CO₂ Using Reduced Rhenium Tricarbonyl Catalysts". *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 5180–5186, 2012.
 88. OKURA, I., NAKAMURA, S., NGUYEN, K. T. & NAKAMURA, K. "Kinetics and mechanism of methyl viologen reduction and hydrogen generation by visible light with tris(2,2'-bipyridine)ruthenium dication". *J. Mol. Catal.* **6**, 261–267, 1979.
 89. GRICE, K. A. & KUBIAK, C. P. "Recent Studies of Rhenium and Manganese Bipyridine Carbonyl Catalysts for the Electrochemical Reduction of CO₂". *Adv. Inorg. Chem.* **66**, 163–188, 2014.
 90. BOURREZ, M., MOLTON, F., CHARDON-NOBLAT, S. & DERONZIER, A. "[Mn(bipyridyl)(CO)(3)Br]: An Abundant Metal Carbonyl Complex as Efficient Electrocatalyst for CO₂ Reduction". *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 9903–9906, 2011.
 91. SULLIVAN, B. P., KRIST, K., GUARD, H. E. *Electrochem. Electrocatal. React. Carbon Dioxide*. Elsevier, 1992. p. 118–144.

-
92. ZENG, Q., MESSAOUDANI, M., VLČEK, A. & HARTL, F. "Electrochemical Reductive Deprotonation of an Imidazole Ligand in a Bipyridine Tricarbonyl Rhenium(I) Complex". *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 471–474, 2012.
 93. DATTELBAUM, D. M., OMBERG, K. M., SCHOONOVER, J. R., MARTIN, R. L. & MEYER, T. J. "Application of Time-Resolved Infrared Spectroscopy to Electronic Structure in Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited States". *Inorg. Chem.* **41**, 6071–6079, 2002.
 94. TURRO, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*. Addison-Wesley Publishing Co. 1978. 628 p.
 95. HARRIS, D. C. & BERTOLUCCI, M. D. *Symmetry and Spectroscopy. An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. Dover Publications, Inc., New York, NY. 1989. 550 p.