

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Ciências
ULisboa

**Complexos e materiais multifuncionais para a redução de
dióxido de carbono**

Catarina Alexandra Diogo Caetano

Mestrado em Química
Especialização em Química

Dissertação orientada por:
Doutor Paulo Nuno Barradas Pereira Martinho
Doutora Sara Marlene Quintela Realista

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus dois orientadores, ao Doutor Paulo Martinho e à Doutora Sara Realista, pela disponibilidade, acompanhamento e paciência comigo para realizar este trabalho. Agradeço também as oportunidades que me deram no desenvolver das minhas capacidades de comunicação, quer no *journal club* ou em conferências, no enriquecimento do meu conhecimento científico e também, por confiarem em mim na orientação da Sofia Monteiro, com a qual eu tive enorme gosto de trabalhar.

Gostaria de agradecer a todos os colegas de laboratório que me acompanharam durante este percurso. Ao Marcos Bento agradeço a ajuda no laboratório. À Rita Reis, à Rafaela Marques e ao Tiago Gomes agradeço o apoio prestado no decorrer do meu trabalho. Agradeço ainda à Doutora Marta Saraiva, ao Ricardo Lemos, ao André Gomes, à Olga Ferreira e à Doutora Elisabete Silva pela boa companhia.

Agradeço também a todas as outras pessoas da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa que me ajudaram, esclareceram alguma dúvida ou emprestaram material. À Professora Helena Gaspar e à Professora Maria José Brito agradeço por me terem ensinado a realizar experiências de ressonância magnética nuclear em modo manual e por estarem sempre disponíveis a esclarecerem-me qualquer dúvida sobre esta técnica. Quanto à caracterização dos meus materiais, agradeço à Professora Estrela Jorge e à Professora Olinda Monteiro pelas análises através de difração de raios-X de pós e de espectroscopia de UV-vis de sólidos, respetivamente, mas também, pela ajuda na interpretação dos resultados, conselhos e esclarecimento de dúvidas. Ao Doutor Alexandre Cabral agradeço o empréstimo do filtro azul para os ensaios de fotorredução de CO₂. Ao Departamento de Física agradeço o empréstimo das fontes de alimentação para o mesmo propósito. Por fim, agradeço também a todos os colegas do Departamento de Química e Bioquímica que me ajudaram ao longo deste ano.

Agradeço ainda ao Mestre Gonçalo A. Marcelo, à Doutora Elisabete Marques e ao Professor Carlos Lodeiro do BIOSCOPE Research Group | PROTEOMASS Scientific Society da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, pela síntese e caracterização dos QDs de CdTe.

Agradeço ao Professor Mario Ruben do Instituto de Tecnologia de Karlsruhe por ter fornecido o ligando bpp.

Agradeço também à Andreia Bento da Silva da Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa por ter realizado os ensaios de análise elementar.

Por fim, gostaria de exprimir a minha enorme gratidão pelo apoio incondicional dos meus amigos e familiares, por me ouvirem e motivarem em todos os meus desafios e dificuldades.

Resumo

A elevada concentração dos gases de efeito de estufa (exs.: CO₂, H₂O, CH₄, N₂O) na atmosfera terrestre tem levado ao aumento da temperatura média global do planeta Terra que, por sua vez, tem originado alterações climáticas, colocando em risco a vida dos seres vivos que nela habitam. Deste modo, diversos investigadores têm demonstrado interesse na reutilização de CO₂, utilizando processos sustentáveis, como por exemplo, a fotocatalise, que utiliza luz solar como fonte de energia. Neste âmbito, esta dissertação de mestrado explora a aplicação de diferentes complexos de coordenação e materiais no processo de fotorredução de CO₂, sendo que está dividida em sete capítulos e os anexos.

O **Capítulo 1** consiste na introdução do tema desta dissertação, realçando a importância da redução de CO₂ em moléculas de interesse industrial (exs.: CO, HCOOH, CH₃OH, CH₄), tendo em conta as alterações climáticas. Neste âmbito, é destacado o processo de fotocatalise, descrevendo os vários tipos de sistemas fotocatalíticos, mecanismos e componentes necessários, dando ênfase à utilização de complexos de metais de transição e de materiais semicondutores. Por outro lado, são também elucidadas as vantagens de aplicar os derivados de *salen* como catalisadores neste processo. Em todas as secções é realizada uma pequena revisão da literatura sobre o tópico em questão. Por fim, apresentam-se os objetivos da dissertação.

O **Capítulo 2** refere-se à síntese e caracterização de compostos moleculares utilizados como catalisadores, nomeadamente, cinco complexos derivados de *salphen* mononucleares de Ni(II) e Co(II) (ML_n; M = Ni(II), Co(II); n = 1, 2, 3) e dois binucleares de Ni(II) (Ni₂L_n; n = 1, 2) com diferentes substituintes nos anéis aromáticos e também, um novo complexo octaédrico [Co(bpp)₂][PF₆]₂. Apresentam-se, ainda, as tentativas de síntese de um complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II). As técnicas de caracterização utilizadas foram a espectroscopia de ressonância magnética nuclear, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia de ultravioleta-visível de líquidos e análise elementar. O **Capítulo 3** aborda a síntese dos materiais g-C₃N₄ e g-C₃N₄-CoL1, sendo este último novo, e a sua caracterização pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia de ultravioleta-visível de sólidos e difração de raios-X de pós.

Os estudos de fotorredução de CO₂ encontram-se no **Capítulo 4**. Testaram-se sistemas fotocatalíticos homogêneos e coloidais, variando o catalisador (complexos derivados de *salphen* e [Co(bpp)₂][PF₆]₂), fotossensibilizador molecular ([Ru(phen)₃][PF₆]₂, purpurina, fluoresceína e eosina Y) ou material semiconductor (pontos quânticos de CdTe e g-C₃N₄), dador sacrificial de eletrões (trietanolamina e 1,3-dimetil-2-fenil-2,3-dihidro-1*H*-benzo[*d*]imidazole), mistura de um solvente orgânico (acetoneitrilo, *N,N'*-dimetilformamida e metanol) com água, fonte de luz (LEDs e simulador solar) e montagem. Analisaram-se os produtos gasosos por cromatografia em fase gasosa com detetor de condutividade térmica e avaliou-se a performance fotocatalítica. Na fotorredução homogênea apenas os sistemas com [Ru(phen)₃][PF₆]₂ levaram à redução de CO₂, produzindo CO com elevada seletividade e H₂ como produto minoritário. Neste sistema, a mistura de solventes acetoneitrilo:água favoreceu a produção de CO, tal como a utilização do centro metálico de Co(II) e do substituinte *tert*-butilo nos complexos derivados de *salphen* mononucleares. Os catalisadores binucleares de Ni(II) não demonstraram efeito sinérgico entre as unidades [Ni(*salphen*)]. Por outro lado, o [Co(bpp)₂][PF₆]₂ demonstrou melhor atividade catalítica que os complexos derivados de *salphen*. A utilização de LEDs azuis face à lâmpada simuladora do espectro solar com filtro azul, resultou em melhor atividade fotocatalítica. A substituição dos catalisadores pelos precursores da sua síntese, demonstrou uma maior produção de CO e seletividade idêntica. O ensaio sem catalisador demonstrou atividade para a produção de CO, no entanto, a adição de catalisador foi essencial para que o sistema seja catalítico. Na fotorredução coloidal apenas o sistema com pontos quânticos de CdTe e NiL2 levou à redução de CO₂,

sendo que a quantidade de pontos quânticos de CdTe utilizada condicionou o tipo, quantidade e seletividade dos produtos obtidos (H₂, CO, CH₄). Os restantes sistemas fotocatalíticos levaram apenas à produção de H₂ ou de nenhum produto gasoso.

No **Capítulo 5** encontram-se as principais conclusões dos resultados obtidos tal como as perspectivas. No **Capítulo 6** encontra-se informação adicional e detalhes experimentais dos capítulos 2-4. As referências encontram-se no **Capítulo 7**. Por fim, os **Anexos** contêm figuras suplementares.

Palavras-chave: CO₂, Fotorredução, Compostos de coordenação, Materiais, Complexos derivados de *salphen*.

Abstract

The high concentration of greenhouse gases (e.g. CO₂, H₂O, CH₄, N₂O) on Earth's atmosphere has led to the increase of the global average temperature of the planet putting the life of its living beings at risk. For this purpose, many researchers have demonstrated interest in using CO₂, by applying sustainable processes such as photocatalysis, that uses solar light as energy source. Within this scope, this master dissertation explores the application of different coordination complexes and materials in CO₂ photoreduction process, and it is divided in seven chapters and annexes.

Chapter 1 introduces the topic of this dissertation, highlighting the importance of CO₂ reduction into molecules with added value for industrial applications (e.g. CO, HCOOH, CH₃OH, CH₄), considering climate changes. For this purpose, the photocatalysis process is highlighted, discussing the different photocatalytic systems, mechanisms and required components, emphasising the usage of transition metal complexes and semiconducting materials. On the other hand, the advantages of using *salen* derivatives as catalysts are discussed. In every section, a small review of the literature is made. Lastly, the main goals of the dissertation are presented.

Chapter 2 describes the synthesis and characterisation of molecular compounds, namely, *salphen* derivatives complexes, being five mononuclear of Ni(II) and Co(II) (ML_n; M = Ni(II), Co(II); n = 1, 2, 3) and two binuclear of Ni(II) (Ni₂L_n; n = 1, 2), with different substituents on the aromatic rings and also, the new octahedral complex [Co(bpp)₂][PF₆]₂. The attempts to synthesise a binuclear complex of Ru(II) and Ni(II) are also shown. The characterisation techniques used were nuclear magnetic resonance spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, liquid ultraviolet-visible spectroscopy and elemental analysis. In **Chapter 3**, the synthesis of the materials g-C₃N₄ and g-C₃N₄-CoL1 are reported, being the latter new, as well as their characterisation by Fourier-transform infrared spectroscopy, solid ultraviolet-visible spectroscopy and powder X-ray diffraction.

CO₂ photoreduction studies are discussed in **Chapter 4**. Homogeneous and colloidal photocatalytic systems were tested, varying the catalyst (*salphen* derivatives complexes and [Co(bpp)₂][PF₆]₂), the molecular photosensitiser ([Ru(phen)₃][PF₆]₂, purpurin, fluorescein and eosin Y) or the semiconducting material (CdTe quantum dots and g-C₃N₄), the sacrificial electron donor (triethanolamine and 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole), the organic solvent (acetonitrile, *N,N'*-dimethylformamide and methanol) and their mixture with water, the light source (LEDs and solar simulator) and the set-up. The gaseous products were analysed by gas chromatography with thermal conductivity detector and the photocatalytic performance was evaluated. In homogeneous photoreduction, solely the systems that included [Ru(phen)₃][PF₆]₂ led to CO₂ conversion to CO with high selectivity, being H₂ the minor product. In this system, the CO production was favoured by using acetonitrile:water as the solvent mixture, but also, with Co(II) as metal the centre and *tert*-butyl as substituent on the aromatic rings of the mononuclear *salphen* derivatives complexes. The Ni(II) binuclear *salphen* derivatives complexes did not demonstrate a synergetic effect between the [Ni(*salphen*)] units. On the other hand, [Co(bpp)₂][PF₆]₂ demonstrated a better catalytic activity than the *salphen* derivatives complexes. The usage of blue LEDs compared to a solar simulator lamp with a blue filter, resulted in better photocatalytic activity. The replacement of the catalysts with the metal precursors used to prepare them led to greater CO production and similar selectivity. The essay without catalyst was active for CO₂ reduction to CO, although a catalyst remains necessary for the system to be considered catalytic. In colloidal photoreduction, only the system composed by CdTe quantum dots and NiL2 led to CO₂ reduction, being the type, quantity and selectivity of the obtained products (H₂, CO, CH₄) affected by the mass of CdTe quantum dots used. The remaining photocatalytic systems originated only H₂ or no gaseous products.

Chapter 5 includes the main conclusions of the discussed results and perspectives. **Chapter 6** has additional information and experimental details of chapters 2-4. The references are found on **Chapter 7**. Lastly, **Annexes** contains supplementary figures.

Keywords: CO₂, Photoreduction, Coordination compounds, Materials, *Salphen* derivatives complexes.

Índice

1. Introdução.....	3
1.1. Efeito de Estufa	3
1.2. Redução Catalítica de CO ₂	4
1.3. Fotocatálise.....	5
1.3.1. Fotocatálise na Redução de CO ₂ : Complexos de metais de transição.....	5
1.3.2. Fotocatálise na Redução de CO ₂ : Materiais semicondutores	9
1.4. Bases de Schiff e Complexos [M(<i>salen</i>)].....	11
1.5. Objetivos da Dissertação	13
2. Síntese e Caraterização de Compostos Moleculares	19
2.1. Síntese e Caraterização de Complexos Derivados de <i>Salphen</i> Mononucleares	19
2.1.1. Síntese de Complexos Derivados de <i>Salphen</i> Mononucleares.....	19
2.1.2. Caraterização de Complexos Derivados de <i>Salphen</i> Mononucleares.....	20
2.1.2.1. Caraterização por Espetroscopia de NMR.....	20
2.1.2.2. Caraterização por Espetroscopia de FTIR	21
2.1.2.3. Caraterização por EA	22
2.2. Síntese e Caraterização de Complexos Derivados de <i>Salphen</i> Binucleares.....	22
2.2.1. Síntese de Complexos Derivados de <i>Salphen</i> Binucleares.....	23
2.2.2. Caraterização de Complexos Derivados de <i>Salphen</i> Binucleares	23
2.2.2.1. Caraterização por Espetroscopia de NMR.....	23
2.2.2.2. Caraterização por Espetroscopia de FTIR	24
2.3. Síntese e Caraterização do Complexo Binuclear de Ru(II) e Ni(II).....	24
2.3.1. Via de Síntese 1	25
2.3.2. Via de Síntese 2	27
2.3.3. Caraterização dos Compostos da Síntese do Complexo Binuclear de Ru(II) e Ni(II) ..	27
2.3.3.1. Caraterização por Espetroscopia de NMR.....	27
2.3.3.2. Caraterização por Espetroscopia de FTIR	29
2.3.3.3. Caraterização por EA	30
2.4. Síntese e Caraterização do complexo [Co(bpp) ₂][PF ₆] ₂	31
2.4.1. Síntese do complexo [Co(bpp) ₂][PF ₆] ₂	31
2.4.2. Caraterização do complexo [Co(bpp) ₂][PF ₆] ₂	31
2.4.2.1. Caraterização por Espetroscopia de NMR.....	31
2.4.2.2. Caraterização por Espetroscopia de FTIR	32
2.4.2.3. Caraterização por Espetroscopia de UV-vis.....	33
2.4.2.4. Caraterização por EA	34

3.	Síntese e Caraterização de Materiais	37
3.1.	Síntese de Materiais Semicondutores	37
3.1.1.	Síntese do nitreto de carbono grafitico ($g-C_3N_4$)	37
3.1.2.	Síntese do nitreto de carbono grafitico modificado pelo CoL1 ($g-C_3N_4-CoL1$)	37
3.2.	Caraterização de Materiais Semicondutores	38
3.2.1.	Caraterização por Espetroscopia de FTIR	38
3.2.2.	Caraterização por XRD de pós	39
3.2.3.	Caraterização por Espetroscopia de UV-vis	39
4.	Estudos de Fotorredução de CO_2	43
4.1.	Complexos Derivados de <i>Salphen</i> na Fotorredução de CO_2	46
4.1.1.	Fotossensibilizadores Moleculares	46
4.1.2.	Materiais Semicondutores como Fotossensibilizadores	51
4.2.	$[Co(bpp)_2][PF_6]_2$ na Fotorredução de CO_2	54
4.2.1.	Fotossensibilizadores Moleculares	54
4.2.2.	Materiais Semicondutores como Fotossensibilizadores	56
4.3.	Complexos Derivados de <i>Salphen</i> de Co(II) vs. $[Co(bpp)_2][PF_6]_2$ na Fotorredução de CO_2	57
4.4.	Ensaio sem CAT do SFC 1	57
5.	Conclusões e Perspetivas	63
6.	Parte Experimental	67
6.1.	Reagentes e Solventes	67
6.1.1.	Reagentes	67
6.1.2.	Solventes	67
6.2.	Instrumentação	68
6.3.	Síntese e Caraterização de Compostos Moleculares	68
6.3.1.	Síntese de L1	68
6.3.2.	Síntese de NiL1	69
6.3.3.	Síntese de CoL1·H ₂ O	69
6.3.4.	Síntese de NiL2	69
6.3.5.	Síntese de CoL2	69
6.3.6.	Síntese de NiL3	70
6.3.7.	Síntese de NiL4	70
6.3.8.	Síntese de Ni ₂ L5	70
6.3.9.	Síntese de <i>cis</i> - $[Ru(phen)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$	71
6.3.10.	Síntese de $[Ru(phen)_2(phenidione)][PF_6]_2 \cdot 5H_2O$	71
6.3.11.	Síntese do NiL7·H ₂ O	72
6.3.12.	Síntese do I1	72

6.3.13.	Síntese do [Co(bpp) ₂][PF ₆] ₂	72
6.3.14.	Síntese do [Ru(phen) ₃][PF ₆] ₂ ·CH ₃ CN·2H ₂ O.....	73
6.3.15.	Síntese do 1,3-dimetil-2-fenil-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole (BIH).....	73
6.4.	Síntese e Caracterização de Materiais.....	74
6.4.1.	Síntese de g-C ₃ N ₄	74
6.4.2.	Síntese de g-C ₃ N ₄ -CoL1.....	74
6.4.3.	Cálculo da E _g	75
6.5.	Estudos de Fotorredução de CO ₂	75
6.5.1.	Quantificação dos produtos gasosos da fotorredução de CO ₂ por GC-TCD.....	75
6.5.2.	Análise de ácido fórmico/formato da fotorredução de CO ₂ por espectroscopia de NMR.....	76
6.5.3.	Determinação do fluxo de fótons por actinometria química.....	78
6.5.4.	Propriedades dos QDs de CdTe.....	80
7.	Referências.....	83
	Anexos.....	91

Índice de Figuras

Figura 1.1. Esquema representativo do efeito de estufa. Criado com BioRender ^[2] e PNGWING ^[3]	3
Figura 1.2. Diagrama das orbitais moleculares do CO ₂ . Adaptado de Francke <i>et al.</i> ^[7] e Housecroft <i>et al.</i> ^[8]	4
Figura 1.3. Mecanismos da extinção redutiva (azul) e oxidativa (rosa) do processo de fotocatalise de redução de CO ₂ com complexos de metais de transição. Adaptado de Rosas-Hernández <i>et al.</i> ^[5] e Liu <i>et al.</i> ^[11]	5
Figura 1.4. Modos de coordenação do CO ₂ a um centro metálico. Adaptado de Francke <i>et al.</i> ^[7]	6
Figura 1.5. Fotossensibilizadores utilizados na fotocatalise de redução de CO ₂ . Adaptado de Rosas-Hernández <i>et al.</i> ^[5]	6
Figura 1.6. Dadores sacrificiais de elétrons utilizados na fotocatalise de redução de CO ₂ . Adaptado de Rosas-Hernández <i>et al.</i> ^[5] e Yamazaki <i>et al.</i> ^[15]	7
Figura 1.7. Ciclamas mono- e binucleares de Ni(II). Adaptado de Mochizuki <i>et al.</i> ^[26]	8
Figura 1.8. Complexos com funções de PS e CAT utilizados na fotorredução de CO ₂ . Adaptado de Liu <i>et al.</i> ^[11]	9
Figura 1.9. Processo de fotocatalise de redução de CO ₂ num semicondutor (laranja) modificado com um catalisador molecular (azul). Adaptado de Maeda. ^[45]	9
Figura 1.10. Estruturas possíveis do g-C ₃ N ₄ : unidades de (a) triazina (C ₃ N ₃) e (b) tri-s-triazina ou heptazina (C ₆ N ₇). Adaptado de Ong <i>et al.</i> ^[52]	11
Figura 1.11. Mecanismo da formação de uma base de Schiff. Adaptado de Solomons. ^[58]	11
Figura 1.12. Síntese de derivados [M(<i>salen</i>)] através do isolamento do ligando seguido de complexação pelo centro metálico (azul) e via formação de molde com efeito termodinâmico (roxo) ou cinético (rosa). Adaptado de Housecroft <i>et al.</i> ^[8] e Steed <i>et al.</i> ^[59]	12
Figura 1.13. Catalisadores utilizados na fotorredução de CO ₂	13
Figura 1.14. Fotossensibilizadores utilizados em SFCs homogêneos na fotorredução de CO ₂	14
Figura 1.15. Complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II) para a fotorredução de CO ₂ homogênea.....	14
Figura 1.16. Materiais semicondutores utilizados em SFCs coloidais na fotorredução de CO ₂	14
Figura 1.17. Dadores sacrificiais de elétrons utilizados na fotorredução de CO ₂	15
Figura 2.1. Complexos derivados de <i>salphen</i> mononucleares de Ni(II) e Co(II).....	19
Figura 2.2. Esquemas reacionais das sínteses de (a) L1 , NiL1 e CoL1 , (b) NiL2 , (c) CoL2 e (d) NiL3	20
Figura 2.3. Complexos binucleares e respetivo precursor mononuclear derivados de <i>salphen</i> de Ni(II).	22
Figura 2.4. Esquema reacional da síntese do NiL4	23
Figura 2.5. Esquema reacional da síntese do NiL5	23
Figura 2.6. Estrutura do complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II).....	24
Figura 2.7. Via de síntese 1 do complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II). (a) phen, LiCl, DMF, refluxo, 3h. η = 29%. (b) 1) phendione , EtOH, refluxo, 20h. 2) KPF ₆ , H ₂ O. η = 43%. (c) 1) Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O, EtOH, 30 min. 2) DAB, EtOH, refluxo, 20h. η = 55%. (d) 1) EtOH, refluxo, 20h. 2) KPF ₆ , H ₂ O.	25
Figura 2.8. Via de síntese 2 do complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II). (a) EtOH, CH ₃ CN, refluxo, 20h, η = 41%. (b) Ortoformato de trietilo, EtOH, refluxo, 2h.	27
Figura 2.9. Espectro de NMR de ¹ H do <i>cis</i> -[Ru(phen) ₂ Cl ₂] em DMSO- <i>d</i> ₆	28
Figura 2.10. Sobreposição do espectro de NMR de ¹ H do NiL7 (vermelho) com o do NiL4 (verde) em DMSO- <i>d</i> ₆	28
Figura 2.11. Espectro de FTIR do NiL7 em KBr.....	29
Figura 2.12. Estrutura do complexo [Co(bpp) ₂][PF ₆] ₂	31
Figura 2.13. Esquema reacional da síntese do [Co(bpp) ₂][PF ₆] ₂	31

Figura 2.14. Espectro de NMR de ^1H do $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$ (vermelho) e do bpp (verde), em acetona- d_6	32
Figura 2.15. Espectro de FTIR do $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$ em KBr.	32
Figura 2.16. Espectros de absorção no UV-vis em acetonitrilo de (a) 0,01 mM do bpp (azul) e do $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$ (rosa) e de (b) 1 mM do $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$	33
Figura 3.1. Materiais semicondutores g-C₃N₄ e g-C₃N₄-CoL1	37
Figura 3.2. Esquema de síntese do g-C₃N₄	37
Figura 3.3. Esquema de síntese do g-C₃N₄-CoL1	38
Figura 3.4. Espectros de FTIR do g-C₃N₄ (preto) e do g-C₃N₄-CoL1 (rosa), em KBr.	38
Figura 3.5. Sobreposição dos difractogramas de raios-X de pós dos materiais g-C₃N₄ (preto) e g-C₃N₄-CoL1 (rosa).	39
Figura 3.6. Espectros de refletância difusa (RD/%) na região UV-vis dos materiais g-C₃N₄ (preto) e g-C₃N₄-CoL1 (rosa).	40
Figura 4.1. Complexos derivados de <i>salphen</i> e $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$ utilizados como CAT em SFCs homogêneos e coloidais para a fotorredução de CO_2	43
Figura 4.2. Componentes e mecanismos dos SFCs homogêneos (a) e coloidais (b).	43
Figura 4.3. Montagem I utilizada nos ensaios de fotorredução de CO_2 com a fita de LEDs azuis como fonte de luz: A – Placa de agitação; B – Caixa com fita de LEDs azuis; C – Reatores; D – Ventoinha; E – Caixa de Faraday.	44
Figura 4.4. Montagem II utilizada nos ensaios de fotorredução de CO_2 com o simulador de luz solar como fonte de luz sem foco: A – Placa de agitação; B – Lâmpada simuladora solar; C – Reatores; D – Ventoinha; E – Caixa de Faraday; F – Fontes de alimentação.	44
Figura 4.5. Montagens III (a) e IV (b) utilizadas nos ensaios de fotorredução de CO_2 com o simulador de luz solar como fonte de luz com focagem sem (a) ou com (b) filtro azul: A – Placa de agitação; B – Lâmpada simuladora solar; C – Reatores; D – Ventoinha; E – Caixa de Faraday; F – Fontes de alimentação; G – Foco de luz; H – Filtro azul.	45
Figura 4.6. Quantidade de CO obtida ($\text{n}/\mu\text{mol}$) com 100 e 50 nM dos catalisadores MLn (M = Ni(II), Co(II); n = 1, 2) no SFC 1 , durante 16h.	48
Figura 4.7. TON_{CO} (a) e $\text{TOF}_{\text{CO}}/\text{h}^{-1}$ (b) com 100, 50 e 25 nM dos complexos derivados de <i>salphen</i> mono- e binucleares de Ni(II) como CAT no SFC 1 , durante 16h.	48
Figura 4.8. Comparação da quantidade de produtos obtida ($\text{n}/\mu\text{mol}$), utilizando 25 nM dos complexos derivados de <i>salphen</i> mononucleares de Ni(II) e Co(II) e dos precursores da sua síntese, Ni(OAc)₂ e Co(OAc)₂ , respectivamente, como CAT no SFC 1 , durante 16h.	49
Figura 4.9. Quantidade de CO obtida ($\text{n}/\mu\text{mol}$) com e sem CAT (100, 50 e 25 nM) no SFC 1 , durante 16h.	49
Figura 4.10. Influência da quantidade de PS (m/mg) utilizando a montagem II (40°C) na fotorredução de CO_2 com o SFC 8 , durante 70h.	52
Figura 4.11. Quantidade obtida de CO e H_2 ($\text{n}/\mu\text{mol}$) com diferentes concentrações do CAT $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$ no SFC 1 , durante 24h.	55
Figura 4.12. Comparação da quantidade de CO e H_2 obtida ($\text{n}/\mu\text{mol}$) entre o $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$ e o precursor da sua síntese, CoCl₂ , como CAT a 5 μM e 0,05 μM no SFC 1 , durante 24h.	56
Figura 6.1. Esquema da via de síntese do BIH	73
Figura 6.2. (a) $(\text{KMhv})^2/(\text{eV})^2$ vs. E/eV dos materiais g-C₃N₄ (preto) e g-C₃N₄-CoL1 (rosa). (b) Retas tangentes às bandas de hiato óptico dos materiais g-C₃N₄ (laranja - preto) e g-C₃N₄-CoL1 (roxo - rosa).	75
Figura 6.3. Espectro de NMR de ^1H da solução com 250 μL do ensaio de fotorredução de CO_2 + 250 μL de padrão interno (4,3 mM de ácido maleico + 0,2 M de ácido clorídrico em D_2O).	76

Figura 6.4. Espectro de NMR de ^1H com supressão de água (OIP = 4,69 ppm) com 250 μL do ensaio de fotorredução de CO_2 + 250 μL de padrão interno (4,3 mM de ácido maleico + 0,2 M de ácido clorídrico em D_2O).....	77
Figura 6.5. Sobreposição dos espectros de NMR de ^1H com supressão de água ($\delta = 4,69$ ppm) com 250 μL do ensaio de fotorredução de CO_2 + 250 μL de padrão interno (4,3 mM de ácido maleico + 0,2 M de ácido clorídrico em D_2O) (vermelho) com 20 μL de uma solução de 53 mM de ácido fórmico em D_2O (verde).	77
Figura 6.6. Actinômetros químicos mais comuns. Adaptado de Montalti <i>et al.</i> ^[100]	78
Figura 6.7. Espectros de absorção da solução irradiada com a fonte de luz da montagem I (azul claro), da montagem IV (azul escuro) e da solução não irradiada (cinzento).	79
Figura 6.8. Estrutura dos QDs de CdTe.	80
Figura 6.9. Espectros normalizados de absorvância (Abs_{norm} , verde) e de emissão (IF_{norm} , amarelo) dos QDs de CdTe.	80
Figura 6.10. Distribuição do HD/nm dos nanocristais dos QDs de CdTe, determinado por DLS.	80
Figura A. 1. Espectros de NMR de ^1H (a) e de ^1H - ^1H COSY (b) do L1 em $\text{DMSO-}d_6$	91
Figura A. 2. Sobreposição dos espectros de NMR de ^1H do NiL1 (vermelho) e do L1 (verde), em $\text{DMSO-}d_6$	91
Figura A. 3. Espectro de NMR de ^1H do NiL2 em $\text{DMSO-}d_6$	92
Figura A. 4. Espectro de NMR de ^1H do NiL3 em $\text{DMSO-}d_6$	92
Figura A. 5. Espectro de FTIR do L1 em KBr.....	93
Figura A. 6. Espectro de FTIR do NiL1 em KBr.....	93
Figura A. 7. Espectro de FTIR do CoL1 em KBr.....	94
Figura A. 8. Espectro de FTIR do NiL2 em KBr.....	94
Figura A. 9. Espectro de FTIR do CoL2 em KBr.....	95
Figura A. 10. Espectro de FTIR do NiL3 em KBr.....	95
Figura A. 11. Espectro de NMR de ^1H do NiL4 em $\text{DMSO-}d_6$	96
Figura A. 12. Espectro de NMR de ^1H do NiL5 em $\text{DMSO-}d_6$	96
Figura A. 13. Espectro de NMR de ^1H do NiL6 em acetona- d_6	97
Figura A. 14. Espectro de FTIR do NiL4 em KBr.....	97
Figura A. 15. Espectro de FTIR do NiL5 em KBr.	98
Figura A. 16. Espectro de FTIR do NiL6 em KBr.	98
Figura A. 17. Espectro de NMR de ^1H do [Ru(phen)₃]Cl₂ obtido como produto secundário da síntese do cis-[Ru(phen)₂Cl₂]·2H₂O em $\text{DMSO-}d_6$	99
Figura A. 18. Espectro de NMR de ^1H do produto impuro da síntese do cis-[Ru(phen)₂Cl₂] em $\text{DMSO-}d_6$	99
Figura A. 19. Cromatografia em camada fina em alumina neutra com diclorometano:metanol (97:3) como eluente, com luz lilás a $\lambda = 365$ nm (a) e luz verde a $\lambda = 254$ nm (b) do 1) [Ru(phen)₃][PF₆]₂ ; 2) [Ru(phen)₃]Cl₂ ; 3) Solução filtrada da síntese do cis-[Ru(phen)₂Cl₂] ; 4) Precipitado filtrado da síntese do cis-[Ru(phen)₂Cl₂]	99
Figura A. 20. Sobreposição dos espectros de NMR de ^1H da tentativa de síntese de um derivado de <i>salphen</i> análogo ao NiL4 com o 3,5-di- <i>terc</i> -butil-salicilaldeído (vermelho) e do NiL6 (verde), em acetona- d_6	100
Figura A. 21. Espectro de NMR de ^1H do sólido obtido da tentativa de síntese do complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II) (passo (d) da via de síntese 1) em $\text{DMSO-}d_6$	100
Figura A. 22. Espectro de FTIR da tentativa de síntese do complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II) (passo (d) da via de síntese 1) em KBr.	101

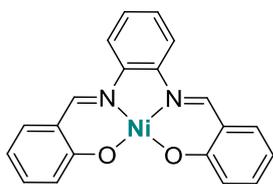
Figura A. 23. Sobreposição dos espectros de NMR de ^1H do precipitado obtido na síntese (vermelho) e do I1 (verde), em $\text{DMSO-}d_6$	101
Figura A. 24. Sobreposição dos espectros de NMR de ^1H do sólido obtido através da evaporação do solvente da tentativa de síntese (vermelho) e do 3,5-di- <i>terc</i> -butilsalicilaldeído (verde), em $\text{DMSO-}d_6$	102
Figura A. 25. Sobreposição dos espectros de NMR de ^1H do [Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂ (vermelho), cis-[Ru(phen)₂Cl₂] (azul) e phendione (verde), em $\text{DMSO-}d_6$	102
Figura A. 26. Espectro de NMR de ^1H do I1 em $\text{DMSO-}d_6$	103
Figura A. 27. Espectro de FTIR do cis-[Ru(phen)₂Cl₂] em KBr.....	103
Figura A. 28. Espectro de FTIR do [Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂ em KBr.....	104
Figura A. 29. Espectro de FTIR do I1 em KBr.....	104
Figura A. 30. Espectro de FTIR do bpp em KBr.....	105
Figura A. 31. Difractograma de raios-X do CoL1	105
Figura A. 32. Exemplo de um cromatograma gasoso com vestígios de CO (ensaio utilizando 25 nM de NiL3 como CAT no SFC 2).....	106
Figura A. 33. Espectro de FTIR do [Ru(phen)₃][PF₆]₂ em KBr.....	106
Figura A. 34. Espectro de NMR de ^1H do [Ru(phen)₃][PF₆]₂ em $\text{DMSO-}d_6$	107
Figura A. 35. Espectro de NMR de ^1H do I2 em $\text{DMSO-}d_6$	107
Figura A. 36. Espectro de NMR de ^1H do I3 em $\text{DMSO-}d_6$	108
Figura A. 37. Espectro de NMR de ^1H do BIH em $\text{DMSO-}d_6$	108

Índice de Tabelas

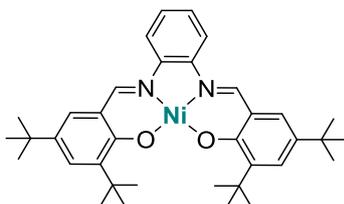
Tabela 1.1. Semirreações e potenciais padrão de redução (E°/V vs. NHE) em soluções aquosas a pH = 7, de alguns dos produtos de redução de CO_2 . Adaptado de Fujita. ^[12]	4
Tabela 2.1. Números de onda ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) correspondentes às frequências (ν) das ligações covalentes presentes no L1 e complexos MLn ($M = \text{Ni}, \text{Co}$, $n = 1, 2, 3$).	21
Tabela 2.2. Valores (%) calculados e experimentais da EA de C, H e N do CoL1 e do CoL2	22
Tabela 2.3. Números de onda ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) correspondentes às frequências (ν) das ligações covalentes presentes nos NiL4 e Ni₂Ln ($n = 5, 6$).	24
Tabela 2.4. Números de onda ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) correspondentes às frequências (ν) das ligações covalentes presentes no <i>cis</i> - [Ru(phen)₂Cl₂] e no [Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂	29
Tabela 2.5. Números de onda ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) correspondentes às frequências (ν) das ligações covalentes presentes nos NiL7 e I1	30
Tabela 2.6. Valores (%) calculados e experimentais da EA de C, H e N dos compostos <i>cis</i> - [Ru(phen)₂Cl₂] , [Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂ , NiL7 e I1	30
Tabela 2.7. Números de onda ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) correspondentes às frequências (ν) das ligações covalentes presentes no bpp e [Co(bpp)₂][PF₆]₂	33
Tabela 2.8. Valores de comprimento de onda (λ/nm), absorvância máxima (Abs_{max}) e coeficiente de absortividade molar máximo ($\epsilon_{\text{max}}/M^{-1}\text{cm}$) das bandas dos espectros de absorção no UV-vis em acetonitrilo do bpp e do [Co(bpp)₂][PF₆]₂	34
Tabela 2.9. Valores (%) calculados e experimentais da EA de C, H e N do [Co(bpp)₂][PF₆]₂	34
Tabela 3.1. Números de onda ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) correspondentes às frequências (ν) de ligação presentes nos materiais g-C₃N₄ e g-C₃N₄-CoL1	39
Tabela 4.1. SFCs homogêneos e coloidais testados com diferentes concentrações de complexos derivados de <i>salphen</i> como CAT.	46
Tabela 4.2. Resultados obtidos da fotorredução de CO_2 utilizando o SFC 1 com diferentes concentrações de complexos derivados de <i>salphen</i> como CAT, durante 16h.*	47
Tabela 4.3. Resultados obtidos da fotorredução de CO_2 com os complexos derivados de <i>salphen</i> como CAT no SFC 2 , durante 16h.*	50
Tabela 4.4. Resultados obtidos da fotorredução de CO_2 com os complexos derivados de <i>salphen</i> como CAT nos SFCs 3-7 , durante 16h.*	51
Tabela 4.5. Resultados obtidos na fotorredução de CO_2 com o NiL2 como CAT no SFC 8 , durante 70h.*	51
Tabela 4.6. Resultados obtidos da fotorredução de CO_2 utilizando os complexos derivados de <i>salphen</i> como CAT no SFC 9 , durante 20h.*	53
Tabela 4.7. SFCs homogêneos e coloidais testados com diferentes concentrações de [Co(bpp)₂][PF₆]₂ como CAT.	54
Tabela 4.8. Resultados obtidos da fotorredução de CO_2 utilizando [Co(bpp)₂][PF₆]₂ como CAT no SFC 1 , durante 24h.*	54
Tabela 4.9. Resultados obtidos da fotorredução de CO_2 utilizando [Co(bpp)₂][PF₆]₂ como CAT nos SFCs 8 e 11 durante 70h e 24h, respectivamente.*	56
Tabela 4.10. Resultados obtidos da fotorredução de CO_2 utilizando o SFC 1 com 50 nM de CoL1 , CoL2 e [Co(bpp)₂][PF₆]₂ como CAT, durante 16h.*	57
Tabela 4.11. Quantidade (n/μmol) de CO e H ₂ reportados na literatura ^[34-43] no ensaio sem CAT no SFC 1	57
Tabela 4.12. Ensaio de controlo para determinar a influência dos diversos componentes no SFC 1	58
Tabela 6.1. Fluxo de fótons emitidos pelas diferentes fontes de luz nas montagens I e IV.	79

Índice de Compuestos Moleculares

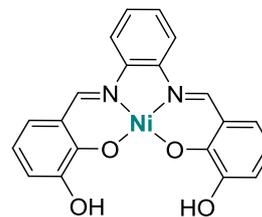
Catalisadores



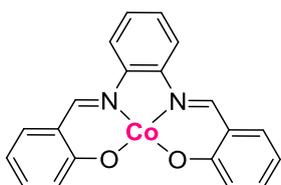
NiL1



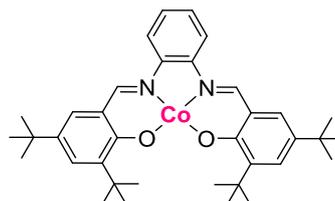
NiL2



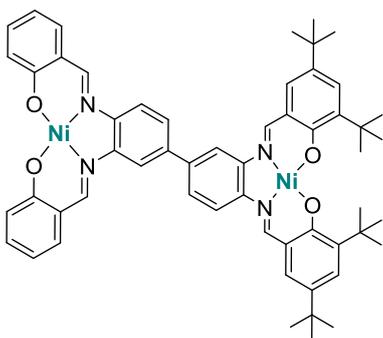
NiL3



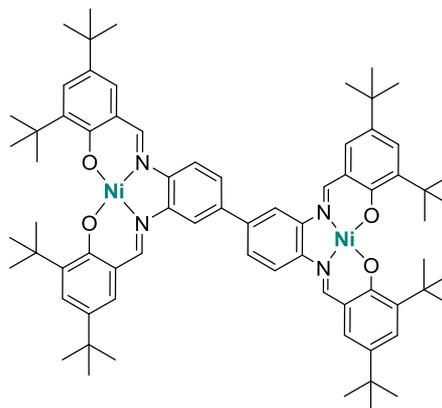
CoL1



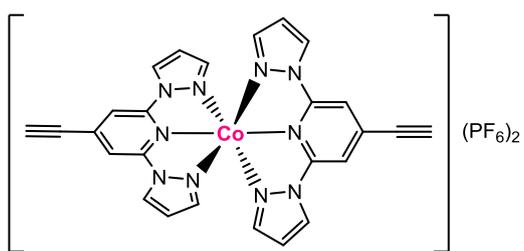
CoL2



Ni₂L5

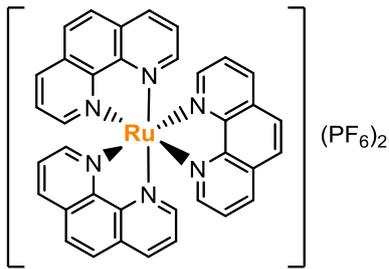


Ni₂L6

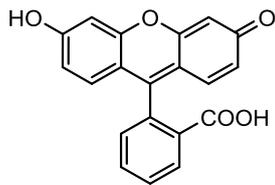


[Co(bpp)₂][PF₆]₂

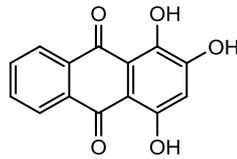
Fotossensibilizadores



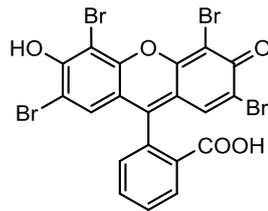
[Ru(phen)₃][PF₆]₂



Fluoresceína

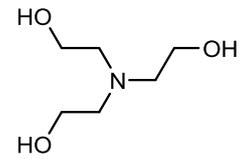


Purpurina

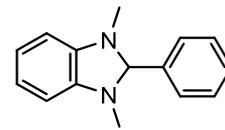


Eosina Y

Dadores Sacrificiais de Elétrões

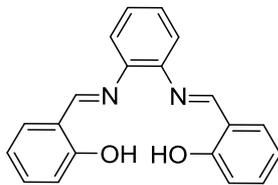


TEOA

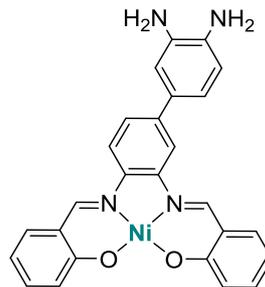


BIH

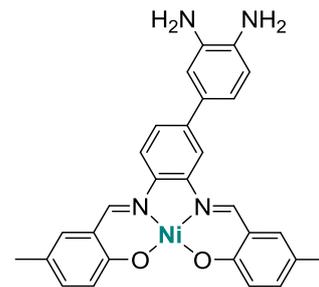
Compostos Intermediários



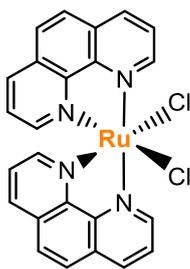
L1



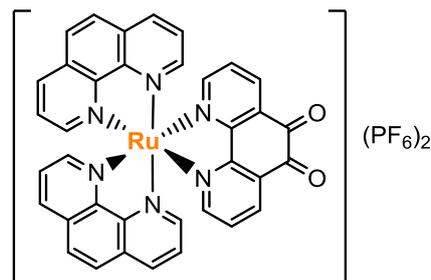
NiL4



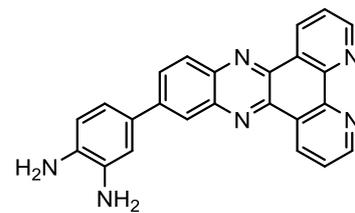
NiL7



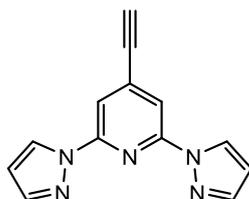
***cis*-[Ru(phen)₂Cl₂]**



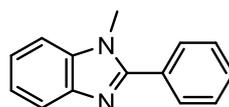
[Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂



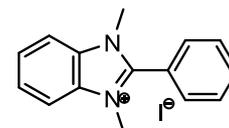
I1



bpp

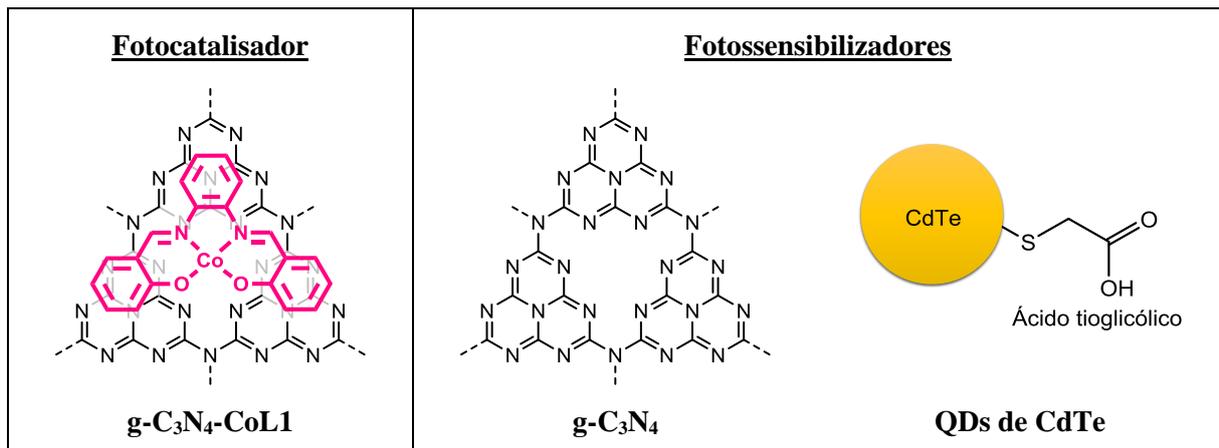


I2



I3

Índice de Materiais



Abreviaturas e Siglas

[M(<i>salen</i>)]	Complexos derivados de <i>salen</i>
[M(<i>salphen</i>)]	Complexos derivados de <i>salphen</i>
¹ H- ¹ H COSY	Espectroscopia de correlação homonuclear entre prótons (do inglês <i>Proton Correlation Spectroscopy</i>)
A	Área no cromatograma
Abs _{norm}	Absorvância normalizada
BIH	1,3-dimetil-2-fenil-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole
bipy	2,2'-Bipiridina (do inglês <i>2,2'-bipyridine</i>)
BNAH	1-benzilo-1,4-dihidronicotinamida
bpp	2,6-bis(pirazol-1-ilo)-4-etinilpiridina
br	Sinal alargado (do inglês <i>broad</i>) no espectro de NMR ou de FTIR
C	Comprimento da coluna do GC-TCD
c	Velocidade da luz no vácuo
C=C(arom)	Ligação C=C em anéis aromáticos
C=O(ald)	Ligação C=O em aldeídos
C=O(cet)	Ligação C=O em cetonas
CAT	Catalisador
CB	Banda de condução (do inglês <i>Conduction Band</i>)
C-H(alcin)	Ligação C-H em alcinos
C-H(ald)	Ligação C-H em aldeídos
C-H(alif)	Ligação C-H em grupos alifáticos
C-H(arom)	Ligação C-H em anéis aromáticos
C-H(tBu)	Ligação C-H em grupos <i>tert</i> -butilo
d	Sinal com multiplicidade de duplete no espectro de NMR ou distância interplanar no difractograma de raios-X
D.I.	Diâmetro Interno da coluna do GC-TCD
DAB	3,3'-diaminobenzidina
dd	Sinal com multiplicidade de duplete de dupletos no espectro de NMR
DLS	Difusão dinâmica de luz (do inglês <i>Dynamic Light Scattering</i>)
DMF	<i>N,N'</i> -dimetilformamida
dmp	2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (do inglês <i>2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline</i>)
DMSO	Dimetilsulfóxido
E	Energia
EA	Análise elementar (do inglês <i>Elemental Analysis</i>)
EDX	Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (do inglês <i>Energy-Dispersive X-ray spectroscopy</i>)
E _g	Energia do hiato ótico (do inglês <i>bandgap energy</i>)
emi	Emissão
E°	Potencial
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier-Transform Infrared</i>)
GC-TCD	Cromatografia em fase gasosa com detetor de condutividade térmica (do inglês <i>Gas Chromatography with Thermal Conductivity Detector</i>)
h	Constante de Planck
H ₂ <i>salen</i>	<i>N,N'</i> -bis(salicilideno)etilenodiamina
H ₂ <i>salphen</i>	<i>N,N'</i> -(bis(salicilideno)fenilenodiamina
HD	Diâmetro hidrodinâmico (do inglês <i>Hydrodynamic Diameter</i>)

HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupada (do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
IF_{norm}	Intensidade de fluorescência normalizada
I_n	Intensidade dos picos do difratograma de raios-X normalizada
KM	Kubelka-Munk
l	Percurso ótico da radiação na espectroscopia de UV-vis
LUMO	Orbital molecular de menor energia não ocupada (do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
m	Banda de média intensidade no espectro de FTIR ou sinal com multiplicidade de multipeto no espectro de NMR
MEDA	2-(dimetilamino)etanotiol
MLCT	Transferência de carga metal-ligando (do inglês <i>Metal-to-Ligand Charge Transfer</i>)
MLn	Complexos derivados de <i>salphen</i> mononucleares
NHE	Elétrodo normal de hidrogênio (do inglês <i>Normal Hydrogen Electrode</i>)
Ni₂Ln	Complexos derivados de <i>salphen</i> binucleares de Ni(II)
NMR	Ressonância magnética nuclear (do inglês <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
p	Pressão
Pc	Ftalocianina (do inglês <i>Phthalocyanine</i>)
PCAT	Fotocatalisador (do inglês <i>Photocatalyst</i>)
phen	1,10-fenantrolina (do inglês <i>1,10-phenanthroline</i>)
phendione	1,10-fenantrolina-5,6-diona (do inglês <i>1,10-phenanthroline-5,6-dione</i>)
POP	Éter de bis[2-(difenilfosfino)fenil] (do inglês <i>bis-[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether</i>)
PS	Fotossensibilizador (do inglês <i>Photosensitizer</i>)
QDs	Pontos quânticos (do inglês <i>Quantum Dots</i>)
R	Constante dos gases perfeitos
RD	Refletância difusa
s	Banda de forte (do inglês <i>strong</i>) intensidade no espectro de FTIR ou sinal com multiplicidade de singuleto no espectro de NMR
S	Seletividade
SD	Dador sacrificial de elétrões (do inglês <i>Sacrificial Donor</i>)
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento (do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SFC	Sistema fotocatalítico
t	Sinal com multiplicidade de tripleto no espectro de NMR ou tempo
T	Temperatura
t.a.	Temperatura ambiente
TEA	Trietilamina
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TEOA	Trietanolamina
terpy	Terpiridina (do inglês <i>terpyridine</i>)
TLC	Cromatografia em camada fina (do inglês <i>Thin Layer Chromatography</i>)
TOF	Frequência de <i>turnover</i> (do inglês <i>turnover frequency</i>)
TON	Número de <i>turnover</i> (do inglês <i>turnover number</i>)
TPP	Tetrafenilporfirina (do inglês <i>tetraphenylphorphyrin</i>)
UV-vis	Ultravioleta-visível
V	Volume
$\tilde{\nu}$	Número de onda

VB	Banda de valência (do inglês <i>Valence Band</i>)
V_{HS}	Volume do espaço de cabeça do reator (do inglês <i>headspace volume</i>)
V_{inj}	Volume do espaço de cabeça do reator injetado no GC-TCD para análise
V_{T,produto}	Volume total do produto no espaço de cabeça do reator
w	Banda de fraca (do inglês <i>weak</i>) intensidade no espectro de FTIR
XPS	Espectroscopia de fotoeletrão de raios-X (do inglês <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	Difração de Raios-X (do inglês <i>X-ray Diffraction</i>)
ΔG_{form}	Energia livre de Gibbs de formação
ΔH_{form}	Entalpia de formação
ε_{max}	Coefficiente de absortividade molar máximo
η	Rendimento
λ	Comprimento de onda
v	Frequência
φ	Rendimento quântico

Capítulo 1 - Introdução

1. Introdução

1.1. Efeito de Estufa

O efeito de estufa é um fenómeno que permite manter a superfície terrestre aquecida, tornando o planeta Terra habitável. Através da emissão de radiação pelo sol, cerca de dois terços é absorvida pela superfície terrestre, sendo que a restante é refletida para o espaço (Figura 1.1 passo 1). De modo a equilibrar a radiação absorvida, a superfície terrestre emite, em média, a mesma quantidade de energia. No entanto, a maior parte é absorvida pela atmosfera, nomeadamente, pelos gases de efeito de estufa nela presentes (exs.: CO_2 , H_2O , CH_4 , N_2O) e irradiada de novo para a superfície (Figura 1.1 passo 2), sendo deste modo, a superfície terrestre aquecida. Contudo, com o aumento das atividades antropogénicas, nomeadamente, a produção de energia através da queima de combustíveis fósseis, a produção dos gases de efeito de estufa tem vindo a aumentar, levando a uma maior quantidade de radiação irradiada de volta à superfície, causando um aumento gradual da temperatura terrestre (Figura 1.1 passo 3).^[1]

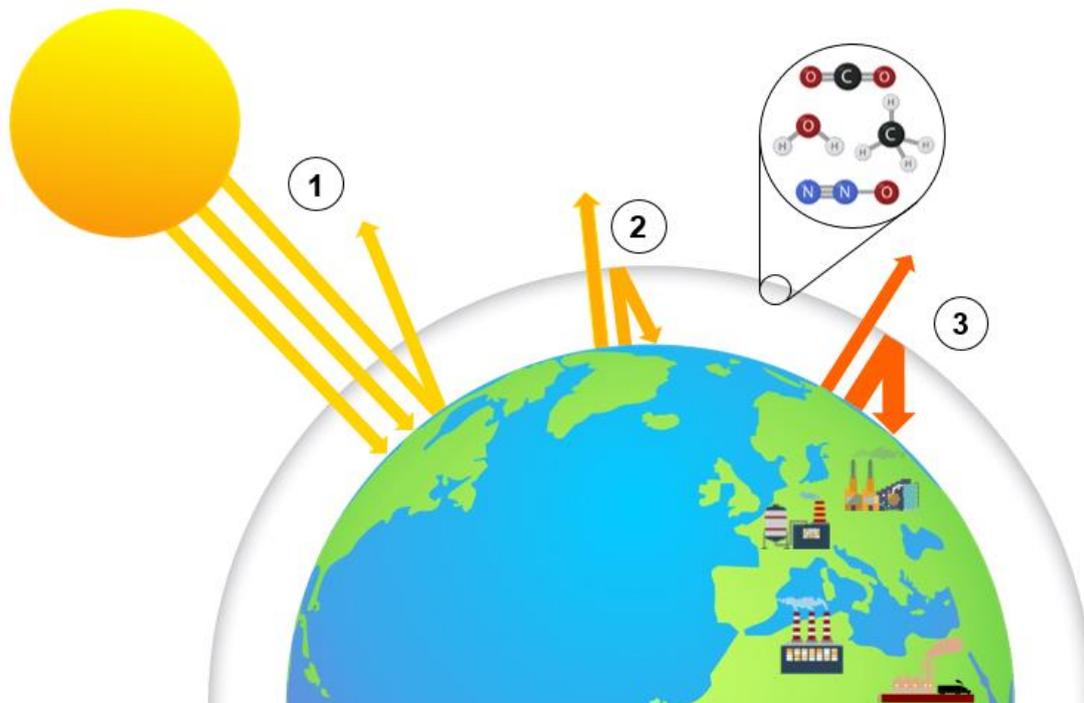


Figura 1.1. Esquema representativo do efeito de estufa. Criado com BioRender^[2] e PNGWING^[3].

Com o passar dos anos, o aumento da temperatura global do planeta tem induzido alterações no clima, que por sua vez, têm alterado os ecossistemas de vários seres vivos, colocando em risco a sua vida. Deste modo, diversas organizações e ativistas têm alertado para a importância de diminuir as emissões dos gases de efeito de estufa para metade até 2030, de modo a que a temperatura global não aumente mais de $1,5^\circ\text{C}$, evitando assim condições meteorológicas drásticas.^[4] Por outro lado, um dos maiores gases de efeito de estufa, o dióxido de carbono (CO_2), apresenta possíveis aplicações através da sua redução a produtos industriais (exs. CO , HCOOH , CH_4 , CH_3OH), o que despoletou o interesse de muitos investigadores a estudar este processo, de forma a introduzir o CO_2 num ciclo de carbono neutro.^[5,6]

1.2. Redução Catalítica de CO₂

O CO₂ é uma molécula linear, apolar e de elevada estabilidade ($\Delta G_{\text{form}} = -394,4$ kJ/mol). Contudo, apresenta também alguma reatividade, que surge principalmente das orbitais não ligantes $1 \pi_g$ preenchidas (HOMO) e antiligantes $2 \pi_u$ não preenchidas (LUMO) (Figura 1.2). A HOMO está maioritariamente localizada nos átomos de oxigénio, levando a que estes tenham caráter de base de Lewis e a LUMO no átomo de carbono, tendo este caráter de ácido de Lewis, sendo assim considerada uma molécula anfotérica. Por outro lado, a densidade eletrónica dos eletrões π da dupla ligação (C=O) permite outro tipo de reações.

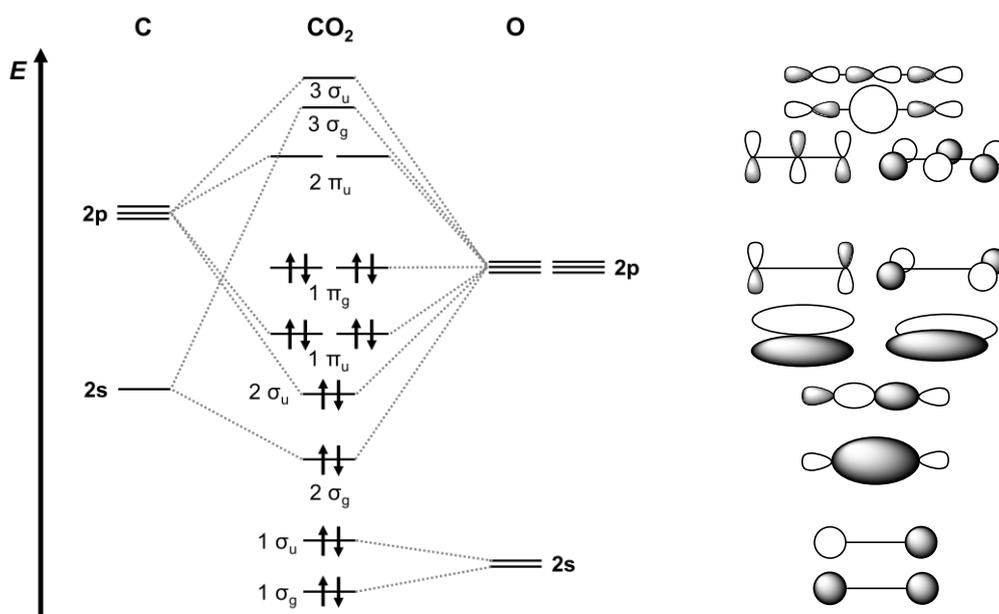


Figura 1.2. Diagrama das orbitais moleculares do CO₂. Adaptado de Francke *et al.*^[7] e Housecroft *et al.*^[8]

Contudo, a redução do CO₂ consiste num processo não espontâneo, ou seja, termodinamicamente desfavorável ($\Delta G > 0$) e, por isso, têm sido implementados processos catalíticos, nos quais os catalisadores – substâncias que permitem acelerar uma dada reação ou que a mesma aconteça sem alterar o respetivo ΔG – permitem a redução do CO₂.^[9,10]

Dentro destes, destacam-se os processos de foto-, eletro- e fotoeletrocatalise na conversão de CO₂ a pequenas moléculas com valor acrescentado, como CO, HCOOH, CH₃OH e CH₄ (Tabela 1.1). Este processo é usualmente realizado na presença de protões, pois evita a formação do radical aniónico CO₂⁻ que é termodinamicamente desfavorável. Contudo, uma reação competitiva em relação à redução de CO₂ é a redução de protões que origina a formação de H₂ ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$). Por outro lado, um elevado número de eletrões e protões torna o processo cineticamente desfavorável, sendo as reações com $2\text{e}^-/2\text{H}^+$ mais comuns.^[5,7,9,11]

Tabela 1.1. Semirreações e potenciais padrão de redução ($E^\circ/\text{V vs. NHE}$) em soluções aquosas a pH = 7, de alguns dos produtos de redução de CO₂. Adaptado de Fujita.^[12]

Semirreação de redução	E° (V vs. NHE), pH = 7
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^-$	- 1,90
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	- 0,61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,53
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,24

1.3. Fotocatálise

Inspirado pelas reações foto- e eletroquímicas envolvidas no processo de fotossíntese, desenvolveu-se a fotocatálise – um processo catalítico que é iniciado através da absorção de luz por um fotocatalisador.^[5,10,11] No início do século XX, o químico italiano Giacomo Ciamician foi um dos pioneiros da química verde e sustentável, através da síntese de uma série de compostos orgânicos com luz solar, em condições atmosféricas.^[13] Apesar de se encontrar no início da industrialização, numa das suas palestras demonstrou preocupação face à futura escassez do carvão, defendendo a utilização de luz solar na síntese de produtos químicos.^[13] Contudo, pouca importância foi dada a esta área de investigação, tendo em conta que esta temática não consistia numa urgência para a sociedade de outrora. Mais tarde e com o aparecimento da crise petrolífera, começou a verificar-se o impacto ambiental causado pela indústria, o que levou ao aumento da investigação nesta área, com o intuito de utilizar luz solar como fonte de energia. Neste âmbito, começaram a desenvolver-se fotocatalisadores que ativavam e convertiam pequenas moléculas, como a oxidação de H₂O a O₂, evolução de H₂, redução de N₂ a NH₃ e redução de CO₂.^[14] Neste último processo, foram desenvolvidas três áreas de estudo com diferentes tipos de catalisadores: complexos de metais de transição, materiais semicondutores e enzimas.^[15]

1.3.1. Fotocatálise na Redução de CO₂: Complexos de metais de transição

Os complexos de metais de transição consistem em moléculas com um ou mais centros metálicos ligados a compostos orgânicos denominados como ligandos, cuja reatividade é baseada na teoria das orbitais moleculares, através dos valores de energia das HOMO e LUMO da espécie catalítica ativa e da molécula de CO₂, respetivamente.^[8,16] Este processo fotocatalítico implica a utilização de três componentes: um catalisador (CAT) que na sua forma ativa converte o CO₂, um dador sacrificial (SD) que doa eletrões e é consumido estequiometricamente e um fotossensibilizador (PS) que absorve luz e é mediador da transferência eletrónica entre o SD e o CAT.^[5,11] Por vezes, as funções de PS e CAT são realizadas por apenas uma molécula, denominada por fotocatalisador (PCAT).^[17] Este processo realiza-se por dois mecanismos diferentes: extinção redutiva ou extinção oxidativa (Figura 1.3). Ambos se iniciam pela absorção de luz pelo PS, convertendo-o no seu estado excitado (PS*). Pela extinção redutiva, o SD oxida-se convertendo-se em SD⁺, reduzindo conseqüentemente o PS a PS⁻. Posteriormente, esta última espécie reduz o CAT a CAT⁻, oxidando-se a PS renovando o ciclo catalítico. Na extinção oxidativa, o PS* é oxidado a PS⁺ através da redução do CAT a CAT⁻ e posteriormente, regenerado a PS com a oxidação do SD a SD⁺. Em ambos os processos, o CAT⁻ reduz o CO₂, regenerando a sua estrutura inicial e cujo mecanismo depende do tipo de catalisador em questão.^[5,11]

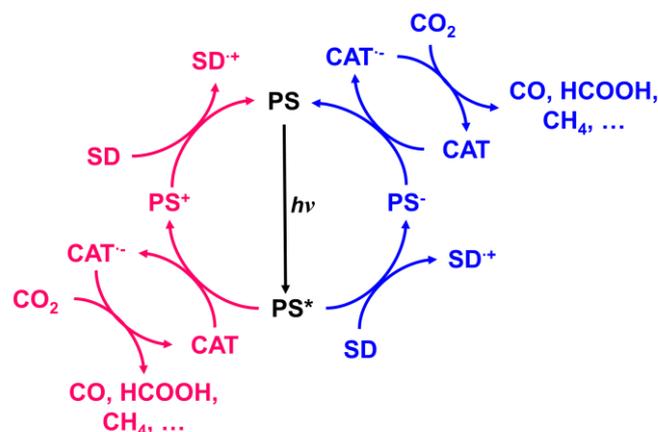


Figura 1.3. Mecanismos da extinção redutiva (azul) e oxidativa (rosa) do processo de fotocatálise de redução de CO₂ com complexos de metais de transição. Adaptado de Rosas-Hernández *et al.*^[5] e Liu *et al.*^[11]

Tendo em conta a necessidade de conjugar estes três componentes, é importante que haja uma boa transferência eletrônica entre os mesmos e que não se degradem com a radiação utilizada. Um bom catalisador ativa e converte o CO₂ eficientemente com valores elevados de número de *turnover* (TON) e frequência de *turnover* (TOF), ou seja, realiza um elevado número de ciclos catalíticos por intervalo de tempo. Por outro lado, é também importante serem seletivos para este processo face à evolução de H₂ e aos diferentes produtos da redução de CO₂.^[17]

Os complexos de metais de transição são bons candidatos a catalisadores, pois apresentam um ou mais centros metálicos, com versatilidade na escolha do metal e respetivo estado de oxidação, tal como, a possível modificação dos ligandos, alterando assim as propriedades eletrônicas e estereoquímicas, de modo a melhorar a sua seletividade e eficácia.^[18] Por outro lado, a ativação do CO₂ pode ser realizada pela coordenação desta molécula ao centro metálico, através dos átomos de oxigénio e de carbono ou pela dupla ligação (Figura 1.4).^[7] Deste modo, a eficiência do catalisador tal como a sua seletividade podem ser melhoradas através de uma análise de performance-estrutura e por estudos mecanísticos.^[5,6,11]

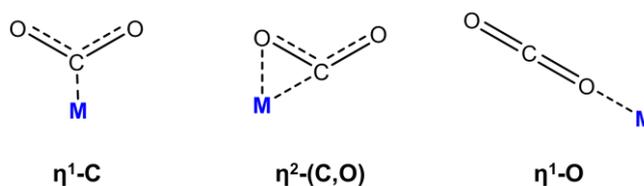


Figura 1.4. Modos de coordenação do CO₂ a um centro metálico. Adaptado de Francke *et al.*^[7]

Os fotossensibilizadores têm de ter como características uma absorção eficiente de luz, de preferência na zona do visível e diferente dos outros componentes do sistema, um tempo de emissão longo, de modo a ter uma extinção eficiente, um forte poder oxidante/redutor no estado excitado para se reduzir/oxidar facilmente e elevada estabilidade das espécies intermediárias formadas, de modo a não ocorrer o retrocesso das transferências eletrônicas ocorridas. Neste tipo de sistema fotocatalítico (SFC) têm sido estudados diferentes fotossensibilizadores, podendo ser complexos metálicos ou moléculas orgânicas (Figura 1.5).^[15]

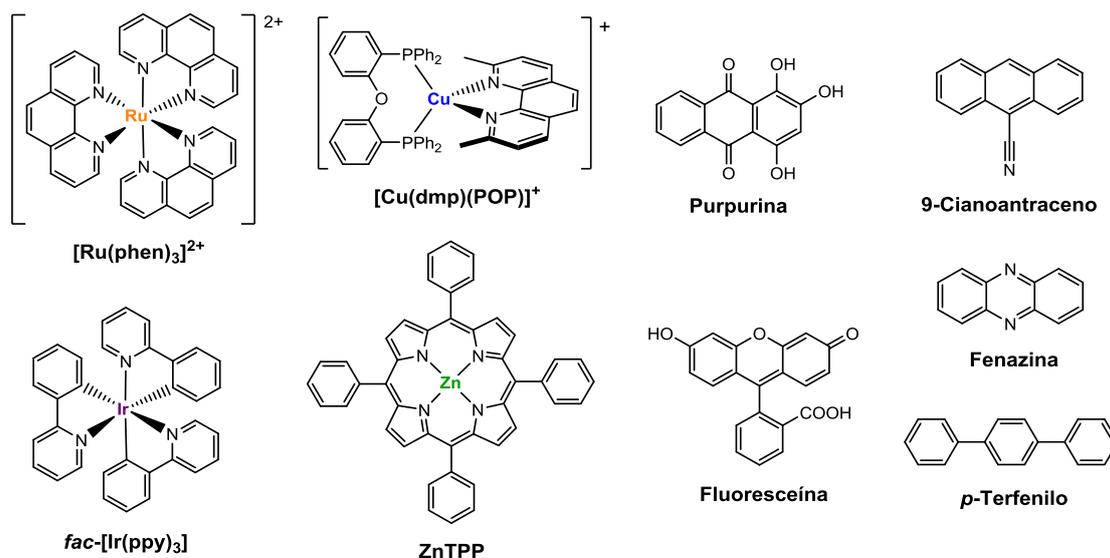


Figura 1.5. Fotossensibilizadores utilizados na fotocatalise de redução de CO₂. Adaptado de Rosas-Hernández *et al.*^[15]

Os fotossensibilizadores mais utilizados são complexos de ruténio(II) com ligandos diimina bidentados com carácter aromático, [Ru(N[^]N)₃], por absorverem fortemente na zona do visível, resultante

de transferências de carga metal-ligando (MLCT), pelo tempo de vida de emissão longo, devido à eficiente transição $^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}$ e elevada estabilidade fotoquímica, exceto em soluções aquosas acídicas, devido à substituição de um dos ligandos.^[15] Com propriedades semelhantes a estes complexos, são também utilizados complexos de irídio(III) de fórmulas $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ e *fac*- $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_3]$.^[15] Tendo em conta o elevado preço do Ru(II) e do Ir(III), têm sido desenvolvidos fotossensibilizadores à base de complexos com metais de transição mais abundantes, como os complexos mono- e binucleares de Cu(I) com ligandos difosfina e diimina e porfirinas de Zn(II).^[5] Nos primeiros, verificou-se que a combinação de derivados de 1,10-fenantrolina com uma fosfina rígida, como o $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{POP})]^+$ (dmp = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, POP = éter de bis[2-(difenilfosfino)fenil]), leva a tempos de semivida superiores aos complexos de Ru(II), em solventes pouco eletrodoadores (ex.: CH_2Cl_2). No caso das porfirinas de Zn(II), como o ZnTPP (TPP = tetrafenilporfirina), apesar da forte absorção no visível pelas bandas *Soret* e *Q*, o tempo de emissão é pequeno (pico- a nanossegundos).^[15]

Por outro lado, também têm sido testadas moléculas orgânicas, pois são economicamente mais favoráveis, face aos complexos metálicos apresentados.^[5] Dentro destas, existem várias famílias como os corantes do grupo xanteno, como a fluoresceína, eosina Y e purpurina. Estas três moléculas absorvem no visível, no entanto, têm de ser ativadas através da desprotonação dos grupos OH, dependendo assim do controlo do pH. Para tal, o meio tem de ser alcalino, o que por sua vez poderá causar instabilidade aos catalisadores, podendo ocorrer a descoordenação do ligando, formando-se óxidos e hidróxidos metálicos. Em alternativa, também são utilizados derivados de benzeno como o 9-cianoantraceno,^[19] fenazina e *p*-terfenilo,^[15] contudo, têm absorção limitada na zona do visível, requerendo muitas vezes a luz de radiação ultravioleta.^[5] Face aos complexos metálicos, estes fotossensibilizadores apresentam outra limitação que consiste nos pequenos tempos de emissão.^[20,21]

Por último, os dadores sacrificiais de eletrões devem ter a capacidade de reduzir o PS* ou PS⁺, oxidando-se irreversivelmente, de modo a não ocorrer o retrocesso da transferência eletrónica, sendo que os produtos da sua decomposição não devem interferir com as espécies intermediárias geradas. Usualmente, é utilizado o ácido ascórbico ou compostos derivados de aminas como trietilamina (TEA), trietanolamina (TEOA), 1-benzilo-1,4-dihidronicotinamida (BNAH) e 1,3-dimetil-2-fenil-2,3-dihidro-1*H*-benzo[*d*]imidazole (BIH) (Figura 1.6). Comparando-os entre si, a TEA, a TEOA e o BIH contribuem com a doação de dois eletrões por ciclo, enquanto o ácido ascórbico e o BNAH apenas doam um eletrão.^[15] O BIH é o que tem o maior poder redutor, em acetonitrilo, seguindo-se o BNAH e a TEOA.^[5] Em termos de limitações, o BNAH decompõe-se em dímeros, cuja acumulação não favorece a fotocatalise, a TEOA em solução aquosa diminui a sua força redutora devido à sua protonação e o ácido ascórbico depende de pH ácido.^[15]

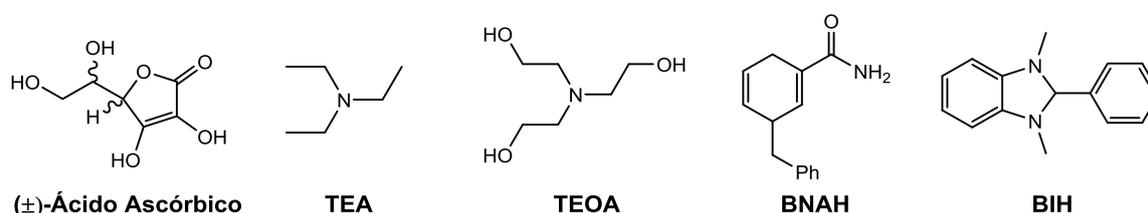


Figura 1.6. Dadores sacrificiais de eletrões utilizados na fotocatalise de redução de CO₂. Adaptado de Rosas-Hernández *et al.*^[5] e Yamazaki *et al.*^[15]

Neste âmbito, os primeiros sistemas fotocatalíticos (SFCs) com complexos de metais de transição a serem testados para a redução de CO₂ foram estudados por Hawecker *et al.*,^[22] o qual utilizou um primeiro sistema com o PCAT $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ (bipy = biperidina) e um segundo com o CAT $[\text{Co}(\text{dmp})_2]$ (dmp = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina) e o PS $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, ambos com TEOA e *N,N'*-dimetilformamida (DMF) como SD e solvente, respetivamente. O primeiro sistema demonstrou 100%

de seletividade para a formação de CO, enquanto no segundo obteve-se uma mistura de CO e H₂. A partir deste trabalho, começaram-se a desenvolver novos SFCs, particularmente, com metais da segunda e terceira série de transição como rênio, rutênio e irídio.^[23] Tendo em conta o elevado preço destes metais, recentemente, a investigação tem sido direcionada de modo a utilizar catalisadores com metais de transição mais abundantes (exs.: Mn, Fe, Co, Ni, Cu) com diversos tipos de ligandos, tais como macrociclos, polipiridinas, carbenos *N*-heterocíclicos, porfirinas e carbonilos.^[11] Dentro destes, as ciclamas de Ni(II),^[24-27] Co(II)^[28] e Co(III)^[29,30] foram dos primeiros catalisadores a serem testados.

Mochizuki *et al.*^[26] estudaram quatro ciclamas de Ni(II), duas mononucleares (Figura 1.7a e 1.7c) e duas binucleares (Figura 1.7b e 1.7d), verificando o efeito do grupo metilo na posição *meso*. O SFC é constituído pelas ciclamas de Ni(II) como CAT (0,5 mM para os mononucleares e de 0,25 mM para os binucleares), [Ru(bipy)₃]²⁺ 0,5 mM como PS, ácido ascórbico 0,5 M como SD e água (pH = 4) como solvente, com irradiação durante 1 hora com lâmpada de mercúrio (460 W com filtros UV e IV). Para as ciclamas (a) e (b) foram obtidos valores de TON_{CO} de 0,31 e 4,02, respetivamente, que apesar de não serem muito promissores, refletem um efeito sinérgico entre os dois centros metálicos, dado a que o binuclear é treze vezes mais eficiente face ao mononuclear. Entre as ciclamas (c) e (d) verifica-se o mesmo efeito sinérgico, embora com seletividade inferior para a redução de CO₂, devido ao complexo (d) favorecer a evolução de H₂. Estes resultados sugerem que o efeito do substituinte *meso* dificulta a coordenação de moléculas de água e, portanto, permite a coordenação de CO₂, aumentando assim a seletividade deste processo.

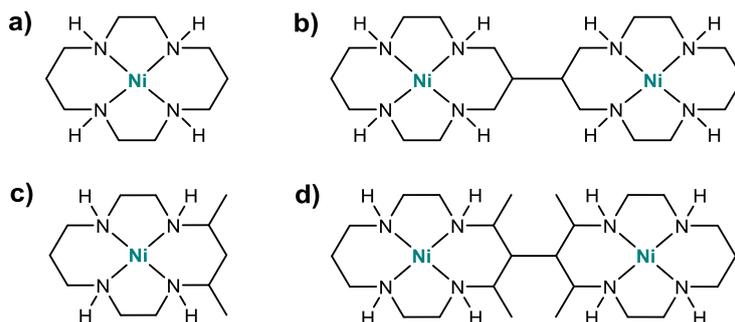


Figura 1.7. Ciclamas mono- e binucleares de Ni(II). Adaptado de Mochizuki *et al.*^[26]

No âmbito de aumentar a eficiência catalítica, através de uma transferência de carga mais eficaz, foram sintetizados complexos, cuja estrutura contém o PS do tipo [Ru(N[^]N)₃]²⁺, ligado covalentemente ao CAT (ciclamas de Ni(II), polipiridinas de Co(III), Co(II) e Ni(II) e carbonilos de Mn(I)).^[11] O primeiro complexo deste tipo desenvolvido foi o [Ru(bipy)₂(bipy-Ni(II)ciclama)]⁴⁺ (Figura 1.8a), o qual foi testado na fotorredução de CO₂, num sistema com ácido ascórbico como SD e água (pH = 4) como solvente. Contudo, obteve-se baixa eficiência na conversão fotocatalítica de CO₂, devido à ocorrência da clivagem da ligação entre o complexo de Ru(II) e a ciclama de Ni(II), durante a irradiação. Para além disso, a transferência de carga entre os dois centros metálicos diminuiu o tempo de vida de emissão em comparação com o [Ru(bipy)₃]²⁺. Contudo, ao substituir os ligandos bipy pela 1,10-fenantrolina (phen) (Figura 1.8b), aumentou a estabilidade fotoquímica, produzindo 2,7 vezes mais CO do que o sistema com os dois componentes em separado e também, a seletividade de 36% para 72%.^[31] Por outro lado, alterou-se o grupo que promovia a ligação entre os dois complexos através da inserção do catião piridínio ou triazole (Figura 1.8c), contudo, estes também demonstraram instabilidade fotoquímica e baixa eficiência na fotorredução de CO₂.^[32,33] De um modo geral, estes SFCs não apresentam eficácia e seletividade comparável com o sistema com o PS e CAT em separado.

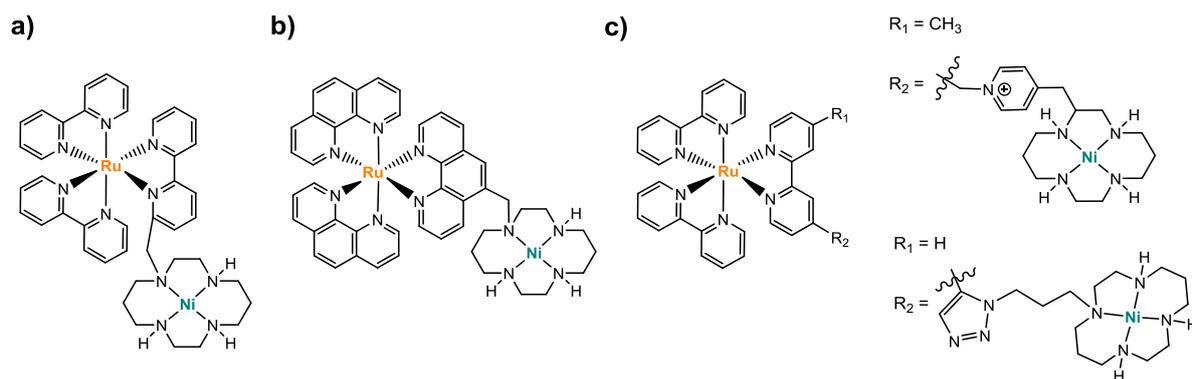


Figura 1.8. Complexos com funções de PS e CAT utilizados na fotorredução de CO_2 . Adaptado de Liu *et al.*^[11]

Recentemente, apareceram resultados mais promissores na utilização de fotossensibilizadores de Ru(II), como o trabalho de Liu *et al.*^[34], no qual testou um complexo de Cu(II) com ligando polipiridina como CAT, $[\text{Ru}(\text{phen})_3][\text{PF}_6]_2$ como PS e TEOA como SD, numa mistura de solventes de $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (4:1) e com radiação visível utilizando LED azul, durante 10h. Obteve-se um TON_{CO} de 9900 utilizando apenas 50 nM de CAT e seletividade de 98%. Para além deste exemplo, outros catalisadores com metais de transição abundantes utilizam este SFC,^[35–43] demonstrando resultados muito promissores, por exemplo, com os criptatos de Co(II).^[35,38,39,41]

1.3.2. Fotocatálise na Redução de CO_2 : Materiais semicondutores

Os complexos de coordenação também apresentam a possibilidade de serem imobilizados em materiais fotossensibilizadores ou fotocatalíticos, possibilitando assim a fotocatálise heterogênea. Esta apresenta como vantagens face à fotocatálise homogênea, a facilidade de separação dos produtos, nomeadamente líquidos, do meio reacional e a reutilização do PCAT.^[44] Os materiais utilizados são usualmente semicondutores, cuja reatividade baseia-se na teoria de bandas (Figura 1.9). Simplificadamente, ao irradiar o semicondutor ocorre a fotoexcitação, gerando-se buracos (h^+) e eletrões (e^-) na banda de valência (VB) e de condução (CB), respetivamente. Estas cargas irão migrar para a superfície do material, onde os buracos gerados irão participar no processo de oxidação (anódico) e os eletrões no processo de redução (catódico). O catalisador molecular imobilizado irá receber os eletrões gerados para reduzir o CO_2 , enquanto o SD irá oxidar-se pelos buracos gerados. Após a formação do(s) produto(s), as cargas são recombinadas à superfície. A diferença entre os valores de energia mínima das bandas de valência (E_{VB}) e de condução (E_{CB}) definem a energia do hiato ótico (E_{g}) que, idealmente, não deve ser muito larga para possibilitar a utilização de luz visível, mas também não muito pequena para evitar a recombinação das cargas durante o processo fotocatalítico. Por outro lado, o potencial de uma dada semirreação de redução deve estar dentro do intervalo energético do hiato ótico para possibilitar a sua ocorrência.^[16,45,46]

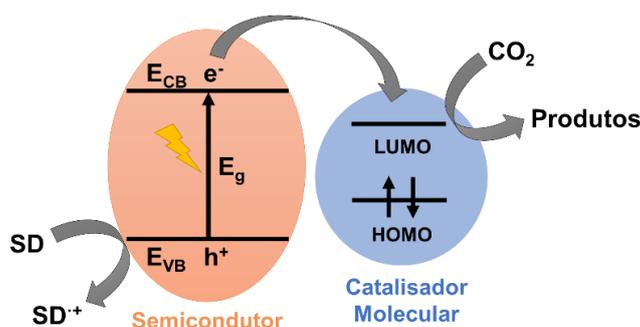


Figura 1.9. Processo de fotocatálise de redução de CO_2 num semicondutor (laranja) modificado com um catalisador molecular (azul). Adaptado de Maeda.^[45]

Os semicondutores são materiais com partículas de tamanho, estrutura e composição química variada, apresentando assim diversos tipos, sendo os óxidos metálicos (ex.: TiO_2) um dos mais estudados neste processo.^[46] Contudo, existe um tipo de materiais semicondutores denominado por coloidais, que consistem em partículas de tamanho entre 1 nm e 1 μm aglomeradas em solução, exercendo funções de PS e de suporte, interagindo com um CAT ligado à sua superfície ou em solução. Deste modo, estes coloides combinam as vantagens da catálise homogênea (ex.: seletividade) e da catálise heterogênea (ex.: estabilidade), sendo exemplos destes, os pontos quânticos (QDs) de metais associados a calcogenetos (ex.: CdTe, ZnSe, CdS) e coloides à base de carbono (ex.: g- C_3N_4).^[47]

Os QDs são nanocristais cujo tamanho (2-10 nm) se aproxima do raio de Bohr, tendo por isso propriedades únicas como o aumento da E_g com a diminuição do tamanho e elevados coeficientes de extinção e momentos dipolares intrínsecos, levando a uma maior absorção de luz e rápida separação de cargas, respetivamente. Dentro destes materiais, os CdS, CdSe e CdTe têm atraído muita atenção tendo em conta as suas E_g favoráveis que permitem uma absorção eficaz no visível (~ 2,25 eV, 1,73 eV e 1,49 eV, respetivamente).^[16,48,49]

No âmbito da redução fotocatalítica de CO_2 , têm sido imobilizados complexos de coordenação em QDs de CdS, como os catalisadores derivados de $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (terpy = terpiridina). Este material foi testado na fotorredução de CO_2 utilizando TEOA como SD, um simulador solar com filtro UV e água como solvente, verificando-se que a imobilização do CAT foi determinante para uma seletividade superior a 90% face à evolução de H_2 .^[50] No mesmo contexto, a imobilização do CAT $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ em CdS foi crucial para a produção de CO, visto que o $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ era inativo e o CdS era seletivo para evolução de H_2 , utilizando TEOA como SD, em $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (4:1) e irradiado por LEDs (300 W) durante 2h.^[51] Tendo em conta a toxicidade do cádmio, foram desenvolvidos QDs de ZnSe, no qual se imobilizou uma ciclama de Ni(II), que demonstrou eficiência para a redução de CO_2 em água ($\text{TON}_{\text{CO}} > 121$) três vezes superior à catálise homogênea. Por outro lado, foi também possível suprimir a evolução de H_2 através modificação da superfície dos QDs com 2-(dimetilamino)etanotiol (MEDA), o que aumentou a eficiência catalítica ($\text{TON}_{\text{CO}} > 283$).^[27]

Os complexos de coordenação podem também ser imobilizados em materiais semicondutores coloidais à base de carbono.^[47] Estes apresentam camadas ultrafinas, que permitem aumentar a E_g com a diminuição da espessura da camada.^[16] Um exemplo importante desta classe de semicondutores é um material polimérico à base de carbono e azoto, denominado por nitreto de carbono grafítico (g- C_3N_4). Estes apresentam como vantagens a absorção na região do visível e estabilidade química devido à insolubilidade em meio alcalino, ácido ou em solventes orgânicos. Para além disso, o processo de síntese permite um controlo das propriedades morfológicas do material (ex.: porosidade, área superficial e espessura) através da escolha do(s) precursor(es) utilizado(s) e das condições reacionais (ex.: temperatura, velocidade, duração e atmosfera). A sua síntese é realizada através de polimerização térmica de precursores à base de carbono como a melamina, dicianodiamida, cianamida, ureia e tiourea, obtendo-se assim estruturas compostas por unidades de triazina (C_3N_3) (Figura 1.10a) e tri-s-triazina ou heptazina (C_6N_7) (Figura 1.10b), sendo esta última a mais favorável energeticamente e de maior estabilidade.^[52] Com isto, possibilita-se uma melhor adsorção do CO_2 , através de ligações π - π com o material.^[53]

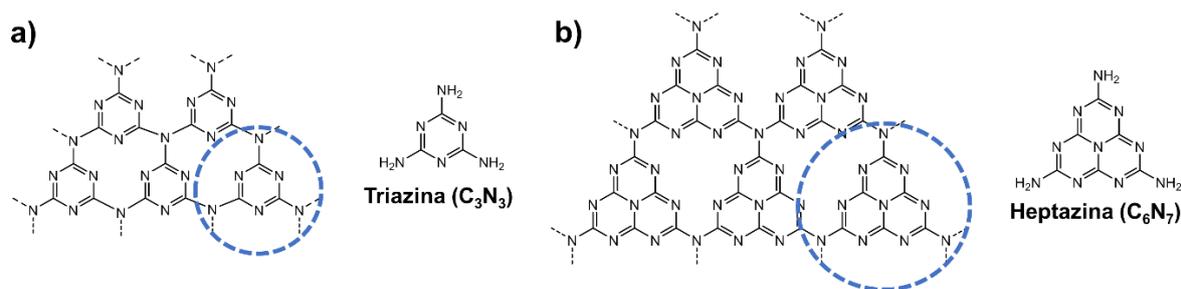


Figura 1.10. Estruturas possíveis do $g\text{-C}_3\text{N}_4$: unidades de (a) triazina (C_3N_3) e (b) tri-*s*-triazina ou heptazina (C_6N_7). Adaptado de Ong *et al.*^[52]

Contudo, este material também apresenta limitações, como por exemplo, a baixa condutividade elétrica, dificultando assim o transporte das cargas geradas, o que diminui a eficiência do processo. Para contornar estes obstáculos, têm sido desenvolvidas diferentes técnicas de síntese, formação de nanoestruturas ou dopagem que modificam a estrutura eletrônica e a energia das bandas. Por outro lado, também se tem estudado a formação de heterojunções de modo a aumentar a eficiência de separação de cargas, o que pode ser realizado, por exemplo, por dopagem metálica, acoplamento a outros semicondutores ou imobilização de complexos de coordenação.^[52] Neste último caso, foram estudados compostos de cobalto(II) imobilizados em $g\text{-C}_3\text{N}_4$, que demonstram atividade catalítica para a fotorredução de CO_2 superior ao complexo e $g\text{-C}_3\text{N}_4$ utilizados em separado. Um exemplo é o trabalho de Kumar *et al.*^[54] que sintetizou um material híbrido através da imobilização por interações $\pi\text{-}\pi$, uma ftalocianina (Pc) de cobalto(II) (CoPc-COOH) em $g\text{-C}_3\text{N}_4$, originando o $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CoPc-COOH}$. Este último face ao material inicial, apresenta melhor afinidade para o CO_2 devido à presença dos centros de Co(II) , melhor separação de cargas e mobilidade através da superfície do $g\text{-C}_3\text{N}_4$, maior duração do estado excitado e maior área superficial. Os três compostos foram testados para a atividade fotocatalítica de redução de CO_2 , utilizando TEA como SD, água como dador de prótons e DMF como solvente, através de irradiação com LED de 20 W ($\lambda > 400$ nm), durante 24h. Todos os compostos foram seletivos para a produção de CH_3OH , obtendo 59,2 μmol , 88,5 μmol e 646,5 μmol utilizando como PCAT $g\text{-C}_3\text{N}_4$, CoPc-COOH e $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CoPc-COOH}$, respectivamente.^[54]

1.4. Bases de Schiff e Complexos $[\text{M}(\text{salen})]$

As bases de Schiff consistem em funções imina ($\text{C}=\text{N}$) obtidas através da reação de condensação entre um aldeído e uma amina primária (Figura 1.11), cujo nome teve origem na sua descoberta em 1864 por Hugo Schiff.^[55-57]

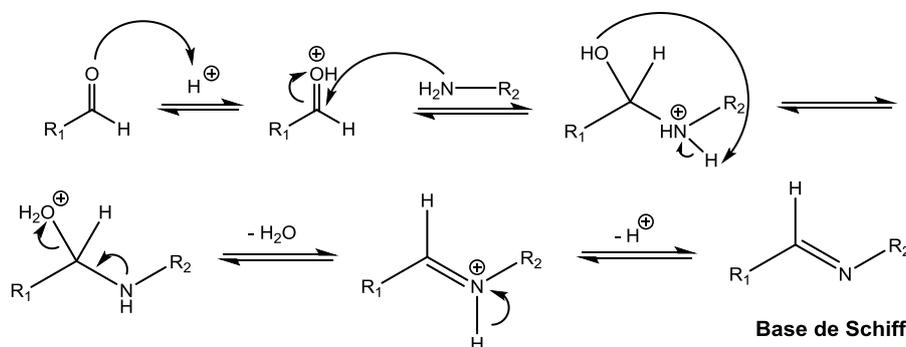


Figura 1.11. Mecanismo da formação de uma base de Schiff. Adaptado de Solomons.^[58]

Com esta descoberta, desenvolveram-se inúmeras bases de Schiff, destacando-se os derivados do H_2salen (N,N' -bis(salicilideno)etilenodiamina), o qual é sintetizado através da reação de condensação entre o salicilaldeído e a etilenodiamina na proporção 2:1.^[56,57] Através deste método, é possível obter

uma grande variedade de derivados de H_2salen podendo formar compostos quirais, assimétricos, rígidos ou flexíveis pela escolha adequada dos substituintes do salicilaldeído e da diamina em questão. Por outro lado, a estrutura destes compostos torna-os ideais como ligando tetradentado para coordenar a centros metálicos, originando assim complexos de coordenação $[M(salen)]$. A obtenção destes compostos pode ser realizada através de: i) síntese e isolamento do ligando e posterior reação de complexação com o respectivo sal metálico (Figura 1.12, via a azul); ii) via de síntese molde com efeito termodinâmico (Figura 1.12, via a roxo) ou iii) via de síntese molde com efeito cinético (Figura 1.12, via a rosa).^[8,59]

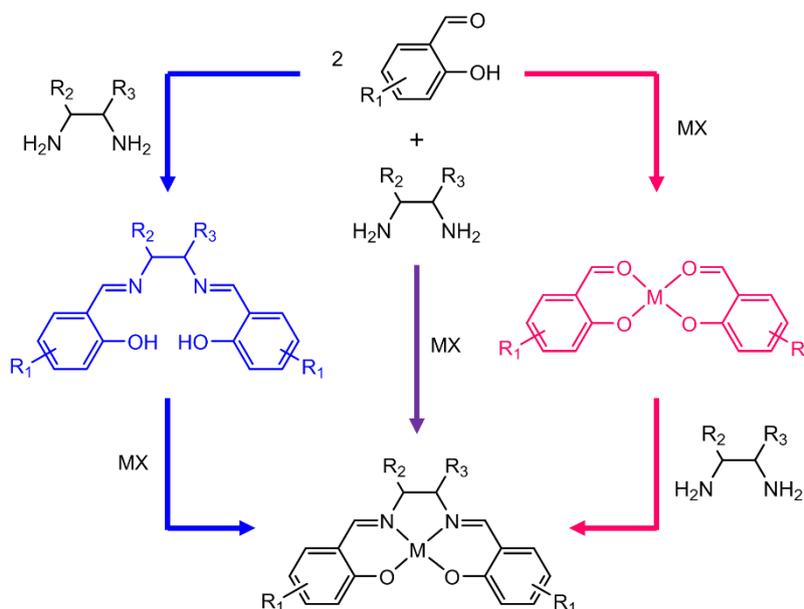


Figura 1.12. Síntese de derivados $[M(salen)]$ através do isolamento do ligando seguido de complexação pelo centro metálico (azul) e via formação de molde com efeito termodinâmico (roxo) ou cinético (rosa). Adaptado de Housecroft *et al.*^[8] e Steed *et al.*^[59]

Independentemente do método utilizado, a síntese destes derivados faz-se usualmente em metanol ou etanol, por terem pH adequado para catalisar a formação da imina, sendo que se pode ainda adicionar agentes secantes (ex. $MgSO_4$) para evitar a sua hidrólise.^[60] Na síntese de complexos de coordenação, o primeiro método (Figura 1.12, via a azul) é usualmente o mais comum,^[8] contudo, para este tipo de compostos apresenta a limitação de que o isolamento do ligando poderá ser difícil ou impossível dado à reversibilidade do processo.^[59] Deste modo, é muitas vezes preferido utilizar o método de síntese de molde com efeito cinético ou termodinâmico. No primeiro (Figura 1.12, via a rosa), o centro metálico atua como molde, coordenando-se assim ao salicilaldeído, o que favorece a formação da imina. Contudo, este método requer que o íon metálico molde tenha preferência pela geometria quadrangular plana face à tetraédrica, para possibilitar a formação de um molde intermediário estável e rígido.^[59] Por outro lado, este método contém ainda a vantagem de permitir a síntese de $[M(salen)]$ assimétricos, como nos trabalhos realizados por Realista *et al.*^[61,62] Por fim, pode-se ainda optar pela síntese molde com efeito termodinâmico (Figura 1.12, via a roxo), na qual o metal escolhe o(s) ligando(s) mais complementar(es) a si de uma mistura em equilíbrio, ou seja, como o derivado de H_2salen se encontra em equilíbrio com os reagentes, o metal será mais propício a escolher o ligando tetradentado, tendo em conta que é o mais estável.^[59]

Tendo em conta a simplicidade da síntese, variedade nas propriedades eletrônicas, geometria e também, a possível heterogeneização em diversos materiais, estes complexos têm sido intensivamente explorados em diversas áreas como no desenvolvimento de catalisadores.^[56,57] Uma das primeiras aplicações foi na área da catálise química, onde Jacobsen e Katsuki foram pioneiros no desenvolvimento

de derivados de *salen* quirais de Mn(III) com atividade catalítica em reações de epoxidação enantiosseletiva de olefinas.^[63,64] Mais tarde, diversos derivados de *salen* foram testados na síntese de policarbonatos através de CO₂ e éteres cíclicos, com o objetivo de desenvolver um método “verde” para este processo, através da reutilização de um gás do efeito de estufa extremamente abundante, barato e pouco tóxico.^[65] Para além da catálise química, mais recentemente têm sido utilizados como catalisadores em processos foto- e eletroquímicos para a conversão de pequenas moléculas como a evolução de H₂ e redução de O₂. O [Ni(*salen*)],^[66] o [Co(*salen*)]^[67] e derivados foram utilizados na evolução de H₂, através do processo de fotocatalise com recurso a fotossensibilizadores orgânicos, enquanto que polímeros de coordenação de Ni(II) e Cu(II) derivados de *salen* foram utilizados na redução de O₂.^[61,62]

1.5. Objetivos da Dissertação

O principal objetivo desta dissertação foi testar a aplicabilidade de diferentes complexos de coordenação como catalisadores na fotorredução de CO₂. Dentro destes, foram escolhidos complexos com ligandos derivados de *N,N'*-bis(salicilideno)fenilenodiamina (*H₂salphen*) e um derivado de 2,6-bis(pirazol-1-ilo)-4-etinilpiridina (**bpp**) (Figura 1.13). Os complexos derivados de *salphen* foram propostos como catalisadores tendo em conta a simplicidade de síntese, versatilidade na modificação do ligando e escolha do centro metálico, mas também, pelo facto de terem sido pouco explorados neste processo, conhecendo-se apenas o trabalho de Liu *et al.*,^[68] no qual demonstrou resultados promissores com polímeros de coordenação derivados de *salen* na fotorredução de CO₂. Deste modo, foram sintetizados e caracterizados complexos derivados de *salphen* já conhecidos da literatura,^[61,69–72] cinco mononucleares de Ni(II) e Co(II) (**MLn**) e dois binucleares de Ni(II) (**Ni₂Ln**). Com os complexos derivados de *salphen* mononucleares, pretendeu-se verificar o efeito dos substituintes nos anéis aromáticos e do centro metálico na atividade catalítica. Por outro lado, os complexos derivados de *salphen* binucleares foram testados no âmbito de verificar se existia um efeito sinérgico entre as duas unidades [Ni(*salphen*)]. Escolheu-se também um complexo octaédrico de Co(II) derivado do **bpp** novo, o [Co(**bpp**)₂][PF₆]₂, como CAT, pois são conhecidos complexos semelhantes na literatura,^[73–75] que apresentam resultados promissores neste processo.

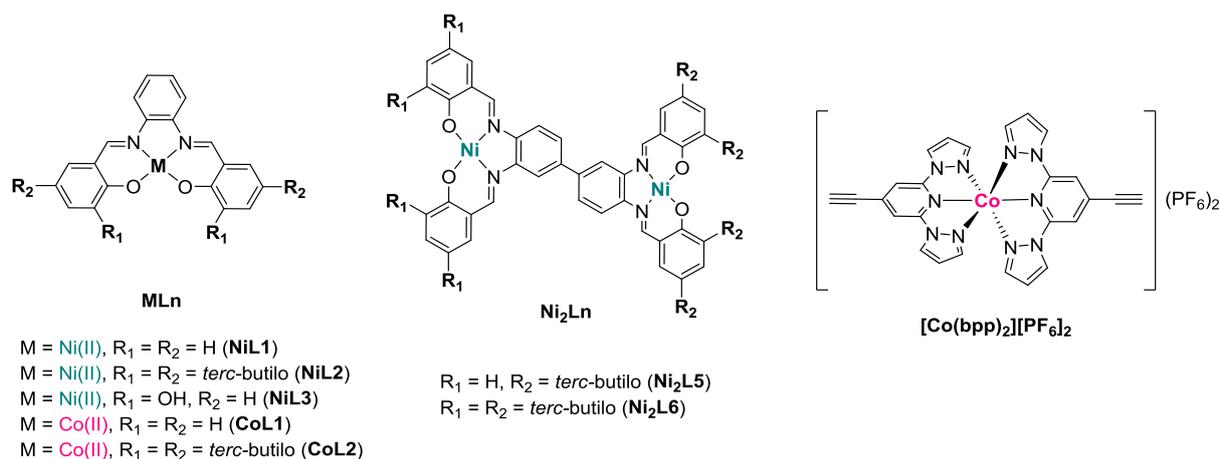


Figura 1.13. Catalisadores utilizados na fotorredução de CO₂.

Pretendeu-se testar estes catalisadores em diferentes SFCs homogêneos e coloidais, através da variação de três componentes principais: CAT, PS molecular ou material semiconductor coloidal e SD, mas também, a mistura de solventes, fonte de luz e montagem.

Para os SFCs homogêneos, escolheram-se os fotossensibilizadores moleculares $[\text{Ru}(\text{phen})_3][\text{PF}_6]_2$, purpurina, eosina Y e fluoresceína (Figura 1.14).

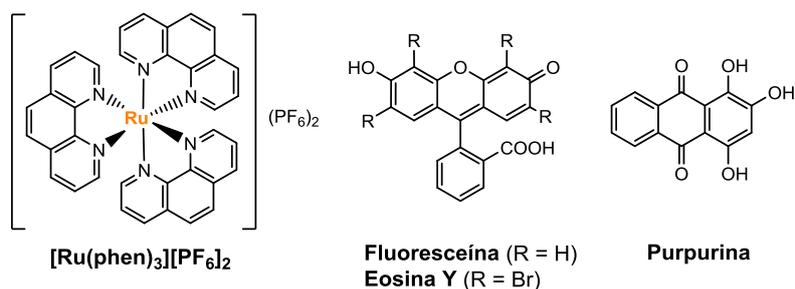


Figura 1.14. Fotossensibilizadores utilizados em SFCs homogêneos na fotorredução de CO_2 .

Tendo em conta que uma das desvantagens dos SFCs homogêneos é a baixa eficiência da transferência de carga entre o CAT e o PS, outro objetivo desta dissertação foi a síntese de um complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II) que unisse covalentemente um derivado de *salphen* como CAT, a um complexo análogo ao $[\text{Ru}(\text{phen})_3][\text{PF}_6]_2$ como PS (Figura 1.15).

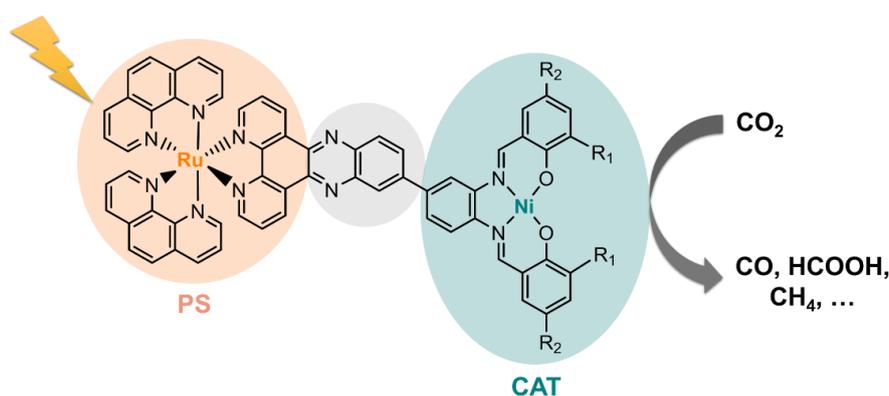


Figura 1.15. Complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II) para a fotorredução de CO_2 homogênea.

Para os SFCs coloidais, utilizaram-se materiais semicondutores coloidais como PS, nomeadamente, QDs de CdTe e $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Por outro lado, foi ainda sintetizado e caracterizado um material novo, o $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CoL1}$, no qual foi imobilizado o CoL1 no $\text{g-C}_3\text{N}_4$ no âmbito de ser testado como PCAT (Figura 1.16).

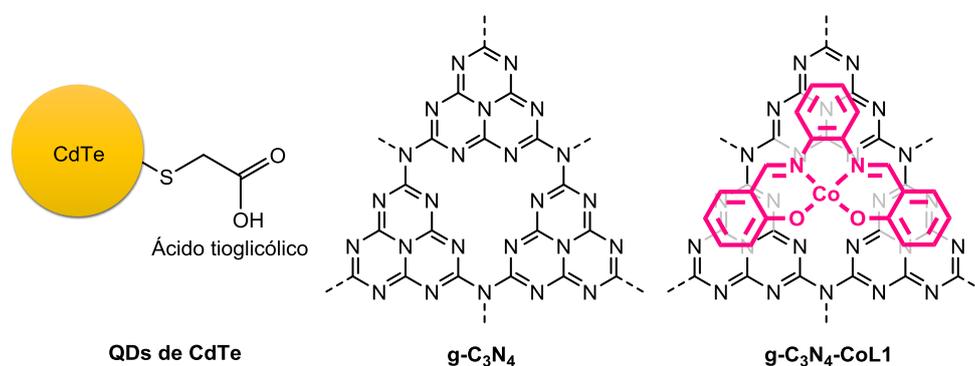


Figura 1.16. Materiais semicondutores utilizados em SFCs coloidais na fotorredução de CO_2 .

Dependendo do SFC ser homogêneo ou coloidal, foram utilizados como SD, TEOA e BIH (Figura 1.17).

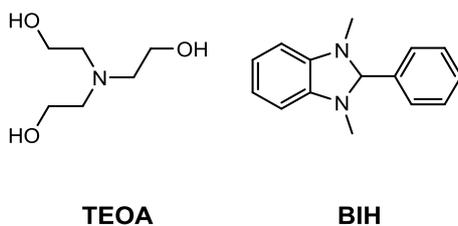


Figura 1.17. Dadores sacrificiais de elétrões utilizados na fotorredução de CO₂.

Variou-se o solvente orgânico entre CH₃CN, DMF e CH₃OH ou mistura deste com água, consoante a solubilidade dos componentes. Por outro lado, alterou-se a fonte de luz (LEDs e simulador de luz solar) e respetivas montagens (I-IV), variando deste modo a distância do reator à fonte de luz, temperatura, foco e filtro de radiação, consoante o PS utilizado.

Capítulo 2 - Síntese e Caracterização de Compostos Moleculares

2. Síntese e Caracterização de Compostos Moleculares

Neste capítulo, dividido em diferentes secções, encontra-se a síntese e a caracterização de todos os compostos moleculares, utilizados neste trabalho como catalisadores. A secção 2.1 é referente a complexos derivados de *salphen* mononucleares, a secção 2.2 a complexos derivados de *salphen* binucleares, a secção 2.3 a um complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II) e a secção 2.4 ao complexo $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$.

As técnicas utilizadas para caracterizar os compostos moleculares foram a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR), a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis) e a análise elementar (EA).

2.1. Síntese e Caracterização de Complexos Derivados de *Salphen* Mononucleares

Com o objetivo de serem testados como catalisadores na fotoredução de CO_2 , foram sintetizados cinco complexos derivados de *salphen* mononucleares de Ni(II) e Co(II) com diferentes substituintes nos anéis aromáticos conhecidos na literatura^[69–72] (**NiL1**, **CoL1**, **NiL2**, **CoL2** e **NiL3**) (Figura 2.1).

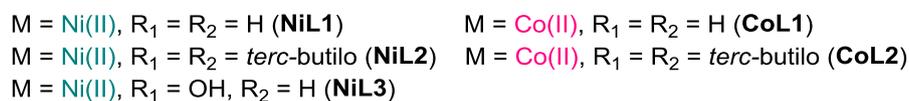
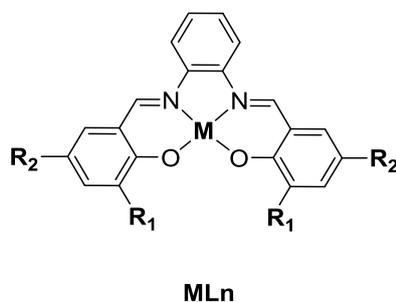


Figura 2.1. Complexos derivados de *salphen* mononucleares de Ni(II) e Co(II).

Todos os compostos foram caracterizados por espectroscopia de FTIR, os complexos de Ni(II) e o ligando **L1** foram caracterizados por espectroscopia de NMR e os complexos de Co(II) por EA.

2.1.1. Síntese de Complexos Derivados de *Salphen* Mononucleares

As sínteses dos complexos derivados de *salphen* mononucleares de Ni(II) e Co(II) (Figura 2.2) foram realizadas com base em procedimentos já existentes na literatura.^[61,70,72,76,77] Resumidamente, para a obtenção dos complexos **NiL1**, **CoL1**, **CoL2** e **NiL3**, recorreu-se à síntese inicial do derivado de $\text{H}_2\text{salphen}$ e posterior complexação ao centro metálico, tendo-se isolado o ligando (**L1**) para os **ML1** (M = Ni, Co), enquanto que para os restantes realizou-se a síntese num só passo e no mesmo meio reacional (*one-pot*). Para a obtenção do **NiL2** foi utilizada a síntese via molde com efeito cinético. Em ambos os métodos, o respetivo salicilaldeído substituído, *o*-fenilenodiamina e sal metálico hidratado, na proporção de 2:1:1, reagiram em refluxo em metanol ou etanol. Para além do descrito, as sínteses do **CoL2** e do **NiL3** realizaram-se com outros componentes adicionais. No caso do **CoL2**, foram realizadas diversas tentativas, sendo que a presença de oxigénio ou a via de síntese por molde cinético nunca levaram à obtenção do produto desejado. Sendo os derivados de $[\text{Co}(\text{salen})]$ propícios a formar estruturas do tipo Co-O-Co,^[78] a presença de oxigénio no meio reacional poderá ter impedido a formação do composto em questão. Por outro lado, o Co(II) tem como configuração eletrónica $3d^7$, podendo

adquirir uma geometria tetraédrica em vez de quadrangular plana, não formando um molde cinético estável. Para além disso, o impedimento estereoquímico dos substituintes *tert*-butilo pode também dificultar a formação do mesmo. Assim, a obtenção do **CoL2** realizou-se em atmosfera inerte num só passo reacional, com solventes secos e na presença de ácido fosfórico como catalisador para a formação da imina. Para a síntese do **NiL3**, adicionou-se ainda hidróxido de lítio para desprotonar o grupo hidroxilo na posição *orto* do anel aromático face ao aldeído, de modo a evitar a coordenação do metal ao grupo hidroxilo na posição *meta* do anel aromático. Sendo os complexos insolúveis no solvente reacional, o sólido obtido foi filtrado e purificado através da lavagem com etanol e *n*-hexano para remover resíduos de amina e aldeído, respetivamente, que não reagiram. De um modo geral, foram obtidos rendimentos satisfatórios (30-89%).

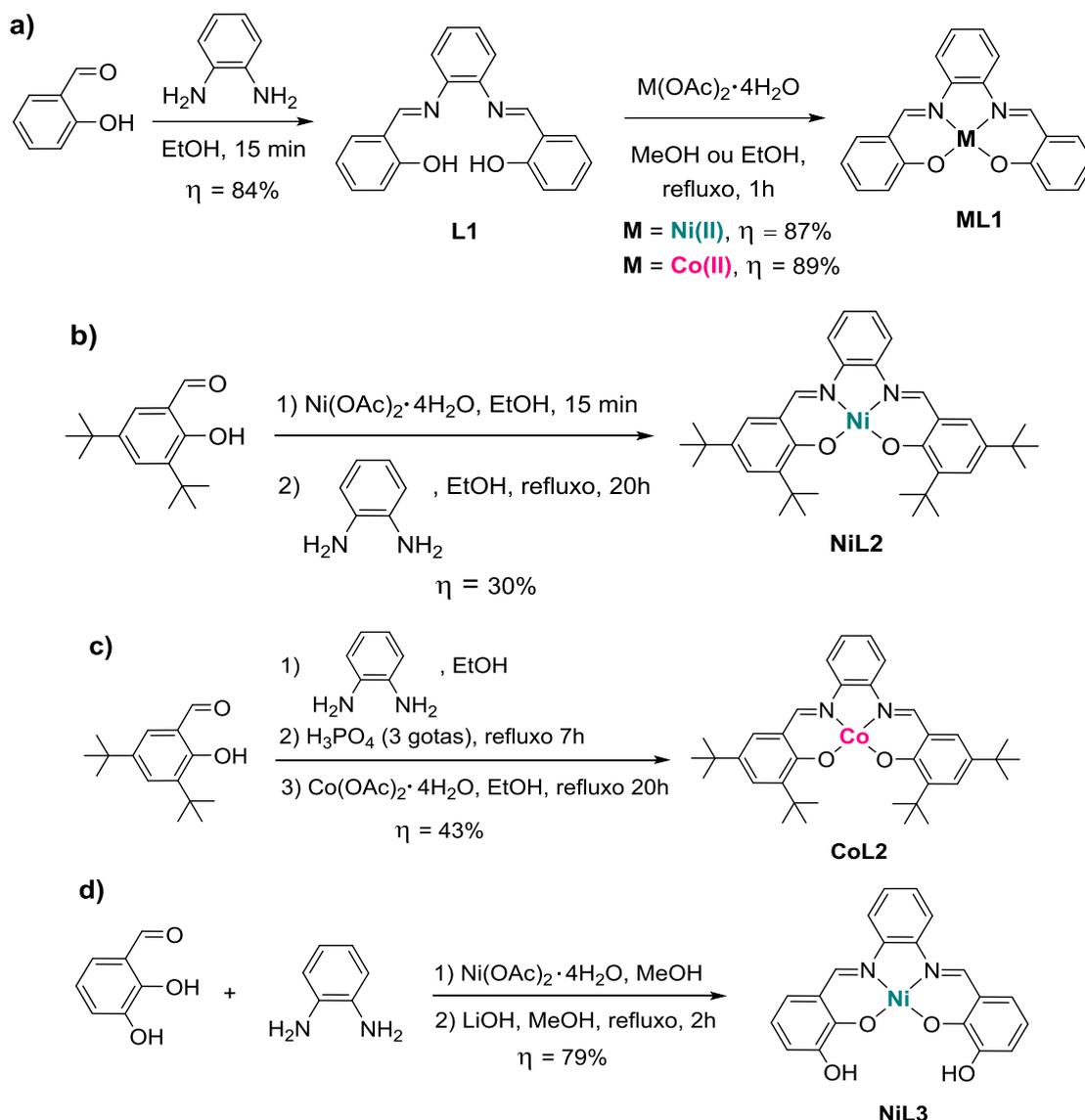


Figura 2.2. Esquemas reacionais das sínteses de (a) **L1**, **NiL1** e **CoL1**, (b) **NiL2**, (c) **CoL2** e (d) **NiL3**.

2.1.2. Caracterização de Complexos Derivados de *Salphen* Mononucleares

2.1.2.1. Caracterização por Espectroscopia de NMR

O ligando **L1** foi caracterizado por espectroscopia de NMR de ^1H e ^1H - ^1H COSY em $\text{DMSO-}d_6$, (Figura A. 1 em Anexo) de modo a confirmar a obtenção do composto. Comparou-se o espectro de NMR

de ^1H (Figura A. 1a em Anexo) com a literatura,^[70] demonstrando ser idêntico com apenas alguns desvios nos sinais, tendo em conta que se utilizou $\text{DMSO-}d_6$ em vez de CDCl_3 . No espectro de $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY (Figura A. 1b em Anexo) verifica-se que, como esperado, todos os sinais dos prótons aromáticos acoplam entre si.

Para verificar a formação do **NiL1**, realizou-se a experiência de NMR de ^1H e sobrepôs-se com o espectro do **L1** (Figura A. 2). Verifica-se, assim, que ocorreu a coordenação do Ni(II) ao ligando, tendo em conta que o desvio químico correspondente ao próton do grupo hidroxilo do **L1** desapareceu e que todos os outros sinais encontram-se desviados dos do **L1**.

Os espectros de NMR de ^1H do **NiL2** (Figura A. 3 em Anexo) e do **NiL3** (Figura A. 4 em Anexo) foram comparados com a literatura^[72,79] demonstrando-se semelhantes com alguns desvios nos picos devido a se ter utilizado um solvente diferente. Em ambos, verifica-se a presença de sinais dos prótons aromáticos entre 6,50-8,20 ppm e do próton da imina a 8,84 ppm e 9,12 ppm para o **NiL2** e **NiL3**, respetivamente. Por outro lado, observaram-se também os sinais dos prótons dos grupos *tert*-butilo a 1,28 e 1,40 ppm para o **NiL2** e para o **NiL3** o sinal do próton do grupo hidroxilo a 8,54 ppm.

Os complexos derivados de *salphen* de Co(II) não foram analisados por espectroscopia de NMR pois são paramagnéticos, tornando a interpretação dos espectros difícil e muitas vezes pouco esclarecedora.

2.1.2.2. Caracterização por Espectroscopia de FTIR

A caracterização do **L1** e dos complexos de Ni(II) e Co(II) por espectroscopia de FTIR (Figuras A. 5 - A. 10 em Anexo) permitiu identificar as principais bandas correspondentes a ligações covalentes presentes na molécula (Tabela 2.1). Para todos os compostos, é possível verificar as bandas correspondentes às frequências das ligações C-H aromáticas de estiramento e deformação perto de 3030 cm^{-1} e entre $900\text{-}690\text{ cm}^{-1}$, respetivamente, duas bandas do estiramento das ligações C=C aromáticas entre $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ e uma banda entre $1620\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao estiramento da ligação C=N. Para o **L1** e **NiL3** verifica-se também a banda de estiramento da ligação O-H entre $3650\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$. Para os compostos **NiL2** e **CoL2** verificam-se as bandas correspondentes ao estiramento da ligação C-H do grupo *tert*-butilo entre $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$. Para acrescentar, verifica-se que o número de onda correspondente à ligação C=N do **L1** é superior ao observado nos complexos **NiL1** e **CoL1**, o que sugere a coordenação do metal ao ligando, pois, a frequência desta ligação é maior neste último.

Tabela 2.1. Números de onda ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) correspondentes às frequências (ν) das ligações covalentes presentes no **L1** e complexos **MLn** (M = Ni, Co, n = 1, 2, 3).

Composto	Número de onda, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$				
	$\nu_{\text{C-H(arom)}}$	$\nu_{\text{C=C(arom)}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H(tBu)}}$
L1	3052, 760	1585, 1561	1612	3444	-
NiL1	3047, 3012, 757	1575, 1522	1605	-	-
CoL1	3044, 3008, 749	1579, 1522	1607	-	-
NiL2	3004, 739	1580, 1526	1607	-	2956, 2904, 2866
CoL2	3047, 3002, 740	1574, 1522	1614	-	2956, 2902, 2866
NiL3	3055, 3034, 739	1580, 1549	1613	3329	-

2.1.2.3. Caracterização por EA

Efetuuou-se a EA de %C, %H e %N do **CoL1** e do **CoL2** e compararam-se os valores calculados e experimentais (Tabela 2.2). Deste modo, verificou-se que os valores correspondentes à %C do **CoL1** apresentavam um desvio superior a 0,4% (3,02%), sendo, portanto, o valor ajustado com moléculas de solvente, pelo que se considerou o complexo monohidratado **CoL1·H₂O**. De modo a simplificar a explicação ao longo da dissertação, o **CoL1·H₂O** será mencionado como **CoL1**. Para o **CoL2**, apesar do %N apresentar um desvio de 0,48%, os restantes elementos apresentam desvios inferiores a 0,4%. É de ter em conta também que ocorreram problemas na EA, pelo que as análises terão de ser repetidas novamente.

Tabela 2.2. Valores (%) calculados e experimentais da EA de C, H e N do **CoL1** e do **CoL2**.

Composto	Valor	C	H	N
CoL1	Calculado (%)	64,35	3,78	7,50
CoL1·H₂O	Experimental (%)	61,33	4,09	7,24
	Calculado (%)	61,39	4,12	7,16
CoL2	Calculado (%)	72,34	7,76	4,69
	Experimental (%)	72,54	8,14	5,17

Conjugando todas as técnicas de caracterização, foi possível garantir o sucesso da síntese dos compostos **L1**, **NiL1**, **CoL1**, **NiL2**, **CoL2** e **NiL3**.

2.2. Síntese e Caracterização de Complexos Derivados de *Salphen* Binucleares

No âmbito de conjugar duas unidades [Ni(*salphen*)] numa mesma molécula, de modo a verificar o efeito sinérgico entre as mesmas no processo de redução de CO₂, foram sintetizados dois complexos derivados de *salphen* binucleares de Ni(II) conhecidos na literatura,^[61] um assimétrico (**Ni₂L5**) e outro simétrico (**Ni₂L6**) (Figura 2.4), tendo sido este último sintetizado pela Doutora Sara Realista e por isso, não descrito de seguida. De modo a obter o **Ni₂L5**, foi utilizada uma via sintética de dois passos, sendo por isso necessário a síntese de um precursor mononuclear (**NiL4**) (Figura 2.3).

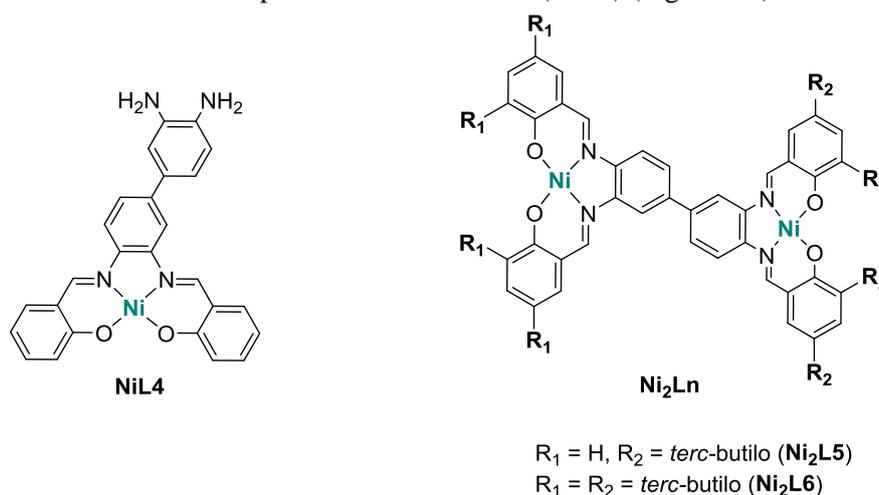


Figura 2.3. Complexos binucleares e respetivo precursor mononuclear derivados de *salphen* de Ni(II). Todos os compostos foram caracterizados pelas espetroscopias de NMR e de FTIR.

2.2.1. Síntese de Complexos Derivados de *Salphen* Binucleares

Para a síntese do **Ni₂L5** utilizou-se um procedimento da literatura,^[61] no qual se recorreu a uma via de síntese com dois passos sintéticos, tendo em conta a assimetria do complexo. O primeiro passo (Figura 2.4) consistiu na obtenção de um derivado de *salphen* de Ni(II) (**NiL4**),^[61] cuja amina utilizada foi a 3,3'-diaminobenzidina (DAB). O método utilizado foi a via de formação do molde (cinético), de modo a possibilitar a obtenção de um complexo mononuclear com duas aminas primárias adjacentes, para a formação da segunda unidade de [Ni(*salphen*)], no passo seguinte. As condições reacionais, tal como o método de purificação, foram idênticas às utilizadas para os complexos derivados de *salphen* sintetizados no subcapítulo 2.1.1., adicionando-se também hidrogenocarbonato de potássio como base, para desprotonar o grupo hidroxilo do salicialdeído. Obteve-se o **NiL4** com rendimento de 76%.

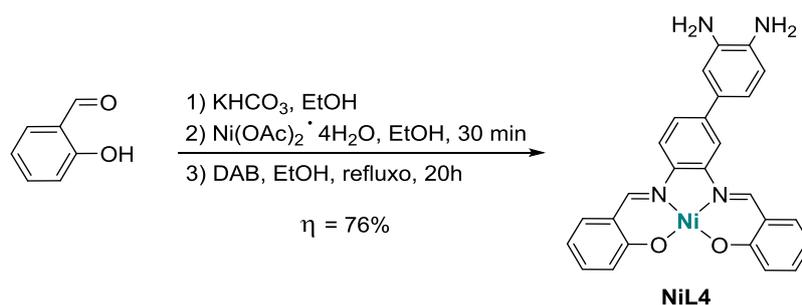


Figura 2.4. Esquema reacional da síntese do **NiL4**.

A síntese do **Ni₂L5**^[61] (Figura 2.5) foi também realizada pelo método de molde (cinético), com condições reacionais semelhantes, com a exceção de que se dissolveu o **NiL4** em DMF, dado a sua insolubilidade em etanol, tal como se adicionou o ácido fosfórico como catalisador. Por fim, o refluxo foi realizado a 120°C, durante 48 h. Para purificar o composto de impurezas de **NiL4**, dissolveu-se o produto obtido em diclorometano e evaporou-se o solvente, lavando-se posteriormente com *n*-hexano para remover resíduos de aldeído.^[61] Obteve-se um sólido escuro com um rendimento de 45%.

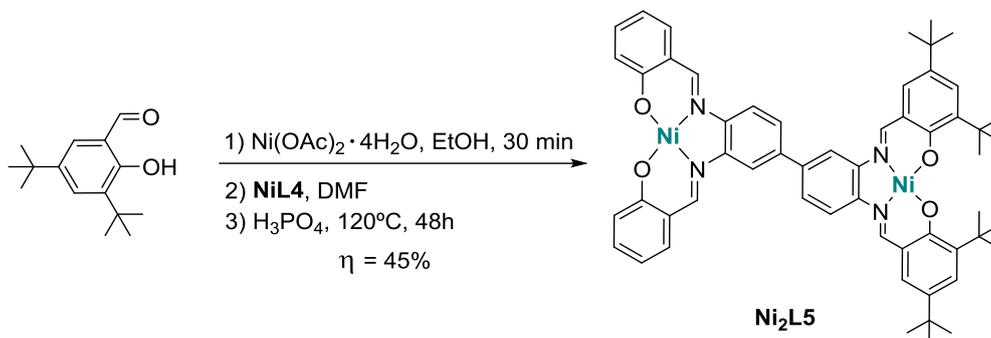


Figura 2.5. Esquema reacional da síntese do **Ni₂L5**.

2.2.2. Caracterização de Complexos Derivados de *Salphen* Binucleares

2.2.2.1. Caracterização por Espectroscopia de NMR

A obtenção dos compostos **NiL4**, **Ni₂L5** e **Ni₂L6** foi confirmada através da experiência de NMR de ¹H (Figuras A. 11 - A. 13 em Anexo) por comparação com a literatura.^[61] Para os três compostos verificam-se os sinais dos prótons aromáticos entre 6,20 - 8,60 ppm. Tendo em conta que o **NiL4** é assimétrico face aos complexos do capítulo 2.1, verificam-se dois picos correspondentes a cada função imina (8,83 ppm e 9,02 ppm). Por outro lado, verifica-se também a presença dos picos das aminas primárias a 4,58 ppm e 4,77 ppm. Comparando o **Ni₂L5** com o **Ni₂L6**, verifica-se que o primeiro é

assimétrico e por isso, contém quatro picos correspondentes aos prótons dos grupos imina (entre 8,87 - 9,11 ppm), enquanto o segundo apresenta simetria na unidade $[\text{Ni}(\text{salphen})]$, tendo assim apenas dois picos (8,79 ppm e 8,92 ppm). Por último, ambos apresentam dois sinais correspondentes aos prótons do grupo *tert*-butilo entre 1,30 e 1,50 ppm.

2.2.2.2. Caracterização por Espectroscopia de FTIR

De forma análoga ao realizado no subcapítulo 2.1.2.2, é possível verificar as bandas correspondentes às frequências das ligações C-H a 3030 cm^{-1} e entre $900\text{-}690\text{ cm}^{-1}$, das C=C aromáticas entre $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ e das C=N entre $1620\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ para todos os compostos (Tabela 2.3). Para o **NiL4** (Figura A. 14 em Anexo) verificam-se também bandas de estiramento da ligação N-H de aminas primárias entre $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$. Para os **Ni₂L5** (Figura A. 15 em Anexo) e **Ni₂L6** (Figura A. 16 em Anexo), verificam-se três bandas entre $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ correspondentes ao grupo *tert*-butilo.

Tabela 2.3. Números de onda ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) correspondentes às frequências (ν) das ligações covalentes presentes nos **NiL4** e **Ni₂L_n** (n = 5, 6).

Composto	Número de onda, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$				
	VC-H(arom)	VC=C(arom)	VC=N	VC-H(tBu)	VNH ₂
NiL4	3047, 3010, 752	1571, 1522	1606	-	3425, 3406
Ni₂L5	3051, 3012, 754	1584, 1523	1613	2949, 2904, 2864	-
Ni₂L6	3049, 3004, 787	1580, 1523	1618	2955, 2904, 2867	-

Através de todas as técnicas de caracterização foi possível garantir a obtenção dos compostos **NiL4**, **Ni₂L5** e **Ni₂L6**.

2.3. Síntese e Caracterização do Complexo Binuclear de Ru(II) e Ni(II)

De forma a aumentar a eficiência de transferência de carga na fotocatalise homogênea, tentou-se sintetizar um composto binuclear de Ru(II) e Ni(II) novo constituído por um PS e um CAT ligados covalentemente. Para tal, partiu-se de um derivado de *salphen* de Ni(II) com duas aminas primárias adjacentes (CAT) que permitisse formar uma diimina cíclica/intramolecular, através da reação com a diona do complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phendione})][\text{PF}_6]_2$ (PS) (Figura 2.6).

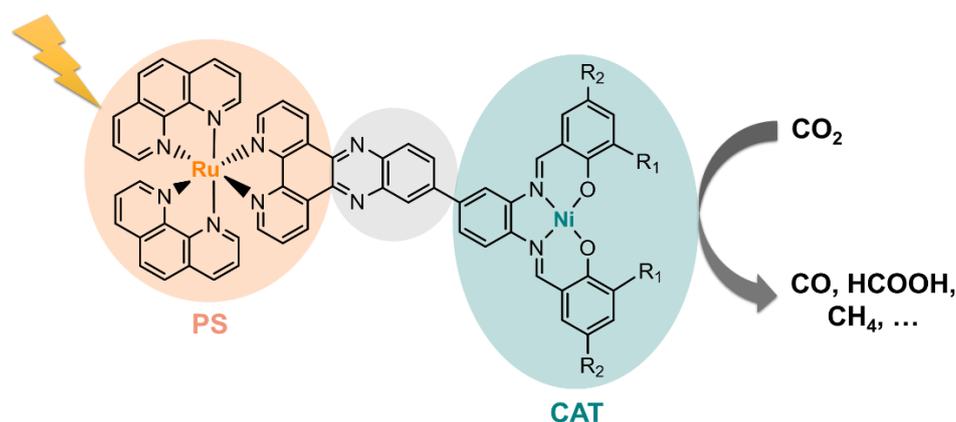


Figura 2.6. Estrutura do complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II).

Neste âmbito, experimentaram-se duas vias de síntese do complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II), no entanto, nenhuma levou à obtenção do composto. Neste subcapítulo, encontra-se a explicação de ambas as vias, a síntese e caracterização de todos os compostos intermediários obtidos e a discussão dos

passos que não resultaram. Todos os compostos foram caracterizados pelas espectroscopias de NMR e de FTIR e por EA.

2.3.1. Via de Síntese 1

A via de síntese 1 (Figura 2.7) teve como objetivo isolar as unidades do PS e do CAT, juntando-as posteriormente através da condensação cíclica entre as funções diona e aminas primárias adjacentes. Neste âmbito, esta via inicia-se pela síntese do *cis*-[Ru(phen)₂Cl₂] (passo (a)) a partir do cloreto de rutênio(III) hidratado,^[80,81] seguindo-se a substituição dos iões cloreto pela 1,10-fenantrolina-5,6-diona (**phendione**), (passo (b)), obtendo-se o [Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂.^[82] Posteriormente, sintetizou-se o derivado de *salphen* novo **NiL7** (passo (c)), reagindo por último com o [Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂, de modo a formar a diimina cíclica/intramolecular (passo (d)). Contudo e apesar dos passos (a), (b) e (c) terem sido realizados com sucesso, o passo (d) não levou à obtenção do composto pretendido. Todas as sínteses encontram-se de seguida descritas.

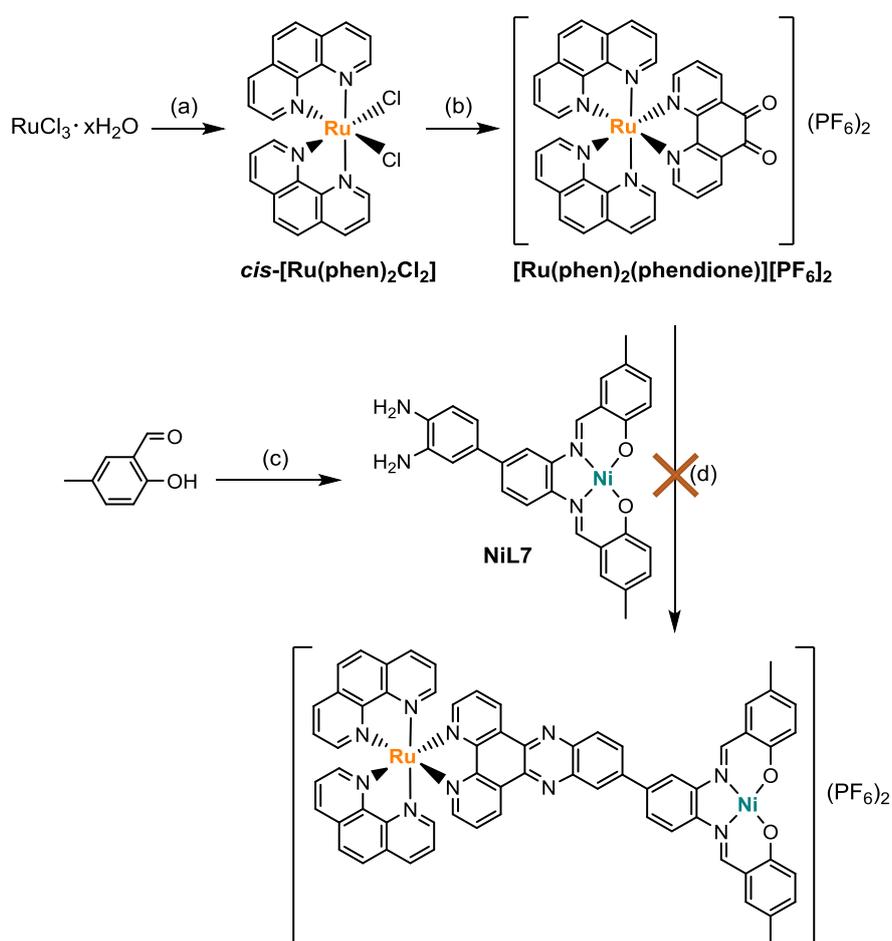


Figura 2.7. Via de síntese 1 do complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II). (a) phen, LiCl, DMF, refluxo, 3h. $\eta = 29\%$. (b) 1) **phendione**, EtOH, refluxo, 20h. 2) KPF₆, H₂O. $\eta = 43\%$. (c) 1) Ni(OAc)₂·4H₂O, EtOH, 30 min. 2) DAB, EtOH, refluxo, 20h. $\eta = 55\%$. (d) 1) EtOH, refluxo, 20h. 2) KPF₆, H₂O.

A síntese do *cis*-[Ru(phen)₂Cl₂] (passo (a)) foi otimizada através de quatro tentativas baseadas em procedimentos da literatura, sendo apenas descritas as modificações dos mesmos.^[80,81] Ao reagir cloreto de rutênio(III) hidratado, 1,10-fenantrolina e cloreto de lítio em DMF, foi crucial manter a proporção estequiométrica entre o sal de rutênio(III) e a 1,10-fenantrolina (1:2), tendo em conta que o excesso desta última favorecia a formação do [Ru(phen)₃]Cl₂ (Figura A. 17 em Anexo), pois a 1,10-fenantrolina é um ligando mais forte que o cloreto. Para além disso, ainda se diminuiu a duração

do refluxo para 3 horas de modo a minimizar a formação do $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$. Após arrefecer à temperatura ambiente, foi importante filtrar a solução reacional do precipitado obtido, pois permitiu separar grande parte do $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (maioritariamente em solução), do **cis- $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$** precipitado. Posteriormente, a lavagem com acetona permitiu remover a maioria dos compostos de partida que não reagiram, no entanto, através do espectro de NMR de ^1H (Figura A. 18 em Anexo) e cromatografia em camada fina (TLC) (Figura A. 19 em Anexo) identificou-se que o sólido obtido consistia numa mistura de RuCl_3 , $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ e **cis- $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$** , tendo-se isolado o composto pretendido através de cromatografia em coluna de alumina neutra, com diclorometano:metanol (97:3) como eluente, obtendo-se um rendimento de 29%.

A síntese do **$[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phendione})][\text{PF}_6]_2$** (passo (b)) foi realizada com base na literatura,^[82] através de uma reação de substituição dos iões cloreto do **cis- $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$** (sintetizado no passo (a)) pela **phendione**, seguido da troca iónica dos iões cloreto pelos iões de hexafluorofosfato, obtendo-se o produto pretendido. Possíveis impurezas dos reagentes foram removidas através da lavagem com água e etanol. Obteve-se um rendimento satisfatório de 43%.

Para o passo (c) pretendeu-se sintetizar um derivado de *salphen* mononuclear novo com grupos amina adjacentes livres, análogo ao **NiL4**, mas com solubilidade em solventes voláteis, de modo a facilitar a síntese e purificação do composto final, tal como conferir a este último solubilidade numa vasta gama de solventes para os ensaios de fotocatalise. Desta forma, tentou-se sintetizar um complexo análogo, mas utilizando o 3,5-di-*terc*-butilsalicilaldeído em vez do salicilaldeído, pois esperava-se que os grupos *terc*-butilo conferissem essa solubilidade ao complexo, conforme observado na literatura.^[61] Tentou-se sintetizar o composto pelo mesmo procedimento do **NiL4**, contudo, o espectro de NMR de ^1H obtido (Figura A. 20 em Anexo) demonstrou que não se obteve o composto pretendido, pois observou-se um espectro com 10 sinais, com desvios químicos semelhantes aos do **Ni₂L6**. Em alternativa, utilizou-se o 5-metilsalicilaldeído, por ter um substituinte menos volumoso e que simultaneamente, conferisse a solubilidade pretendida por ser um grupo alquilo. Utilizando o mesmo procedimento que o da síntese do **NiL4**, excluindo a adição de base, obteve-se o composto novo pretendido (**NiL7**). Contudo, o composto **NiL7** não demonstrou a solubilidade nos solventes pretendidos, analogamente ao **NiL4**, que era solúvel em DMF e dimetilsulfóxido (DMSO), dentro dos solventes orgânicos mais usados em síntese. Por uma questão de tempo, não foi possível experimentar outros grupos alquilo como substituintes do salicilaldeído, sendo o **NiL7** utilizado no passo (d) da síntese do complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II).

No passo (d), tentou-se sintetizar o complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II) através da reação de condensação entre as aminas primárias do **NiL7** e a diona do **$[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phendione})][\text{PF}_6]_2$** . Analisou-se o sólido obtido por espectroscopia de NMR de ^1H (Figura A. 21 em Anexo) observando-se picos correspondentes a prótons aromáticos na zona de 6-8 ppm, e a 10,23 ppm e 2,22 ppm correspondentes aos prótons do grupo aldeído (H_1) e do grupo metilo (H_2) do 5-metilsalicilaldeído, respetivamente. A 4,38 ppm identificam-se os sinais dos prótons das aminas primárias do DAB, sugerindo assim a degradação do **NiL7**. Através do espectro de FTIR (Figura A. 22 em Anexo), verificou-se a presença do grupo carbonilo da **phendione** a 1705 cm^{-1} e da ligação P-F a 839 e 557 cm^{-1} . Estas duas análises sugerem assim que o sólido obtido continha uma mistura do **$[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phendione})][\text{PF}_6]_2$** e possível degradação do **NiL7**, não se obtendo o produto pretendido. Tentou-se ainda adicionar uma solução de hexafluorofosfato de potássio saturada à solução reacional, para precipitar o composto caso estivesse em solução, no entanto, nenhum sólido foi obtido. Este passo poderá não ter resultado devido aos reagentes não serem solúveis em etanol, sendo que, poder-se-ia ter dissolvido o **NiL7** em DMF e aumentado o tempo de refluxo. Por outro lado, também se podia ter adicionado uma pequena quantidade de acetonitrilo para dissolver o **$[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phendione})][\text{PF}_6]_2$** .

2.3.2. Via de Síntese 2

Tendo em conta que a via de síntese 1 não resultou e, também, que não foi possível sintetizar o derivado de *salphen* com o substituinte *tert*-butilo, tentou-se a via de síntese 2, adaptada da literatura,^[83] na qual se tentou sintetizar primeiro o ligando antes de coordenar ao *cis*-[Ru(phen)₂Cl₂] e ao Ni(II) (Figura 2.8). Assim, começou-se por sintetizar a imina através da reação da **phendione** com o DAB (passo (a)). De modo a evitar o problema de solubilidade verificado no passo (d) da via de síntese 1, a reação foi realizada numa mistura de etanol/acetoneitrilo de modo a dissolver a **phendione**. O **II** precipitou durante a reação, tendo sido lavado com acetato de etilo para remover resíduos de DAB, obtendo-se um rendimento de 41%. De seguida, tentou-se formar as funções imina através da reação das aminas adjacentes com o 3,5-di-*tert*-butilsalicilaldeído, sendo o procedimento baseado na literatura^[83] (passo (b)). Ao analisar o espectro de NMR de ¹H do sólido que precipitou durante a reação (Figura A. 23 em Anexo), como o resultante da evaporação do solvente (Figura A. 24 em Anexo), verificou-se que correspondiam ao **II** e ao 3,5-di-*tert*-butilsalicilaldeído, respetivamente, não tendo sido realizada a reação com sucesso.

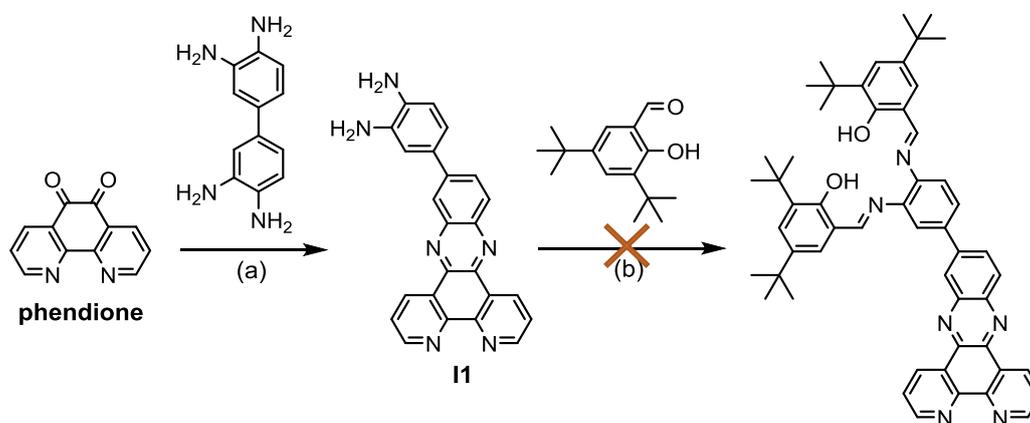


Figura 2.8. Via de síntese 2 do complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II). (a) EtOH, CH₃CN, refluxo, 20h, η = 41%. (b) Ortoformato de trietilo, EtOH, refluxo, 2h.

O insucesso do passo (b) poderá ter sido pelo curto tempo de reação, pela insolubilidade do **II** em etanol ou pelo facto de o 3,5-di-*tert*-butilsalicilaldeído ter substituintes volumosos, o que pode dificultar a formação das funções imina, como se verificou na síntese do **CoL2** (subcapítulo 2.1.1) e no passo (c) da via de síntese 1 (subcapítulo 2.3.1). Assim, poder-se-ia ter aumentado o tempo reacional, dissolver o **II** noutra solvente ou sintetizar a unidade [Ni(*salphen*)] através de apenas um passo reacional, de modo a que o Ni(II) estabilizasse o ligando formado. Contudo, esta última hipótese poderia levar a que o Ni(II) coordenasse também aos átomos de azoto provenientes da **phendione** e dessa forma, não permitisse a coordenação ao Ru(II) do *cis*-[Ru(phen)₂Cl₂], sendo por isso deixada como alternativa. Por questão de tempo, não foi possível experimentar outros procedimentos.

2.3.3. Caracterização dos Compostos da Síntese do Complexo Binuclear de Ru(II) e Ni(II)

2.3.3.1. Caracterização por Espectroscopia de NMR

De modo a confirmar a obtenção do *cis*-[Ru(phen)₂Cl₂] comparou-se o espectro de NMR de ¹H obtido (Figura 2.9) com o da literatura,^[81] apresentando-se discordante. O espectro desta última contém apenas quatro picos aromáticos idênticos aos do [Ru(phen)₃]Cl₂ (Figura A. 17 em Anexo). Contudo, apesar do *cis*-[Ru(phen)₂Cl₂] apresentar simetria na 1,10-fenantrolina, o complexo é assimétrico. Deste modo, era de esperar obter oito sinais de prótons não equivalentes, sendo quatro de cada molécula de 1,10-fenantrolina. Contudo, no espectro obtido, observaram-se seis sinais distintos, sendo que o

multipeto a 8,22 ppm contém sinais correspondentes a 3 prótons diferentes, tendo em conta que o seu integral consta no triplo (6H) do integral dos outros picos (2H). Por outro lado, a soma dos integrais corresponde ao total de 16 prótons do complexo. Apesar da discordância com a literatura,^[81] o espectro obtido aparenta corresponder ao composto *cis*-[Ru(phen)₂Cl₂].

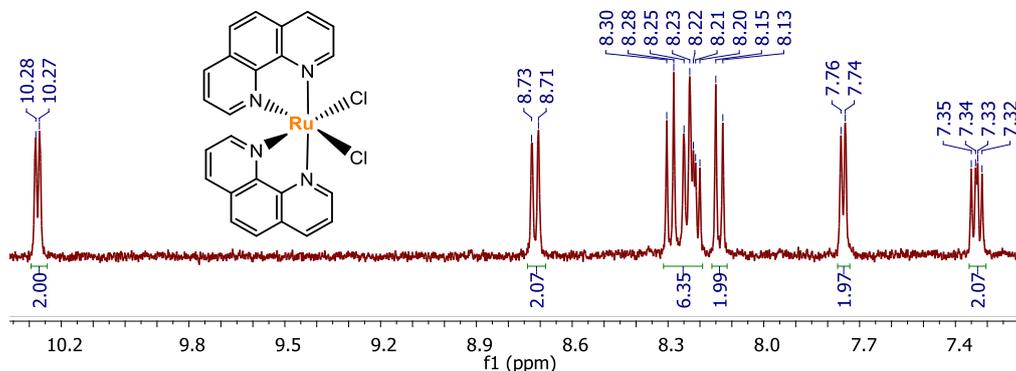


Figura 2.9. Espectro de NMR de ¹H do *cis*-[Ru(phen)₂Cl₂] em DMSO-*d*₆.

Comparou-se o espectro de NMR de ¹H do [Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂ (Figura A. 25 a vermelho em Anexo) com a literatura,^[84] verificando-se que os sinais são idênticos, mas com alguns desvios, pois utilizaram acetona-*d*₆ em vez de DMSO-*d*₆. Comparou-se ainda o espectro com o do *cis*-[Ru(phen)₂Cl₂] (Figura A. 25 a azul em Anexo) e da phendione (Figura A. 25 a verde em Anexo), verificando-se desvios químicos nos sinais, em relação aos do [Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂, sugerindo que a reação de coordenação ocorreu com sucesso.

O espectro de NMR de ¹H do NiL7 (Figura 2.10 a vermelho) foi comparado com o do NiL4 (Figura 2.10 a verde) permitindo confirmar que a estrutura pretendida foi obtida, tendo em conta que os sinais dos prótons aromáticos e dos grupos imina e amina têm desvios semelhantes e também, pelo aparecimento dos prótons do grupo metilo a 2,22 ppm. Para além disso, a molécula tem no total 24 prótons, pelo que a soma dos integrais resulta em aproximadamente esse valor.

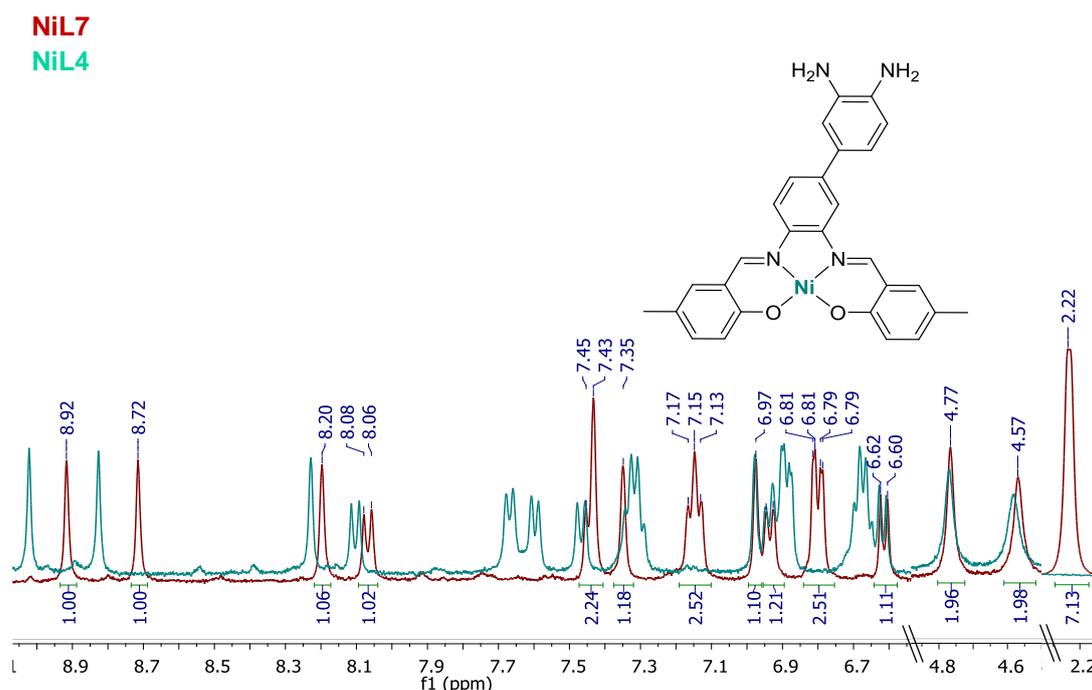


Figura 2.10. Sobreposição do espectro de NMR de ¹H do NiL7 (vermelho) com o do NiL4 (verde) em DMSO-*d*₆.

De modo a confirmar a obtenção do **II**, foi analisado o espectro de NMR de ^1H (Figura A. 26 em Anexo) do mesmo, no qual é possível identificar os 16 prótons da molécula. Por outro lado, e tendo em conta a assimetria do complexo, observa-se dois sinais distintos a 4,72 ppm e 4,96 ppm correspondentes às aminas primárias.

2.3.3.2. Caracterização por Espectroscopia de FTIR

Os espectros de FTIR dos compostos *cis*-**[Ru(phen)₂Cl₂]** (Figura A. 27 em Anexo) e **[Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂** (Figura A. 28 em Anexo) foram concordantes com as estruturas esperadas, estando apresentado na Tabela 2.4 os números de onda correspondentes às frequências de vibração das ligações nas moléculas. Para ambos complexos verificam-se as bandas correspondentes às vibrações das ligações C-H, C=N e C=C aromáticas. No espectro do *cis*-**[Ru(phen)₂Cl₂]** observa-se uma banda larga a 3434 cm^{-1} , sugerindo que o complexo se encontra hidratado. Para o **[Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂** verifica-se ainda a 1705 cm^{-1} a banda correspondente ao estiramento da ligação C=O da **phendione** e a 867 cm^{-1} e 557 cm^{-1} as bandas de estiramento e deformação, respetivamente, da ligação P-F, comprovando a troca iónica dos iões cloreto pelos iões de hexafluorofosfato.

Tabela 2.4. Números de onda ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) correspondentes às frequências (ν) das ligações covalentes presentes no *cis*-**[Ru(phen)₂Cl₂]** e no **[Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂**.

Composto	Número de onda, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$					
	$\nu_{\text{C-H(arom)}}$	$\nu_{\text{C=N(arom)}}$	$\nu_{\text{C=C(arom)}}$	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{P-F}}$
<i>cis</i> - [Ru(phen)₂Cl₂]	3041, 731	1624	1594, 1569	3434	-	-
[Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂	3090, 719	1630	1597, 1566	-	1705	867, 557

O **NiL7** foi também caracterizado por espectroscopia de FTIR (Figura 2.11), observando-se, à semelhança do **NiL4** as bandas correspondentes às ligações N-H (aminas primárias), C-H, C=N e C=C aromáticas (Tabela 2.5). Por outro lado, verificou-se ainda a 2913 cm^{-1} e 2856 cm^{-1} duas bandas da ligação C-H alifática do grupo metilo e a deformação do mesmo a 1456 cm^{-1} .

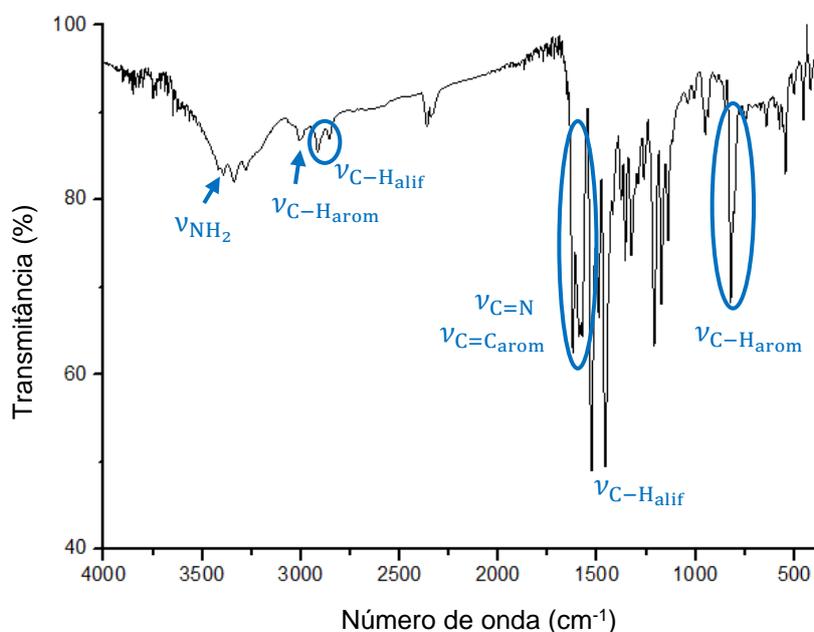


Figura 2.11. Espectro de FTIR do **NiL7** em KBr.

Capítulo 2. Síntese e Caracterização de Compostos Moleculares

O espectro de FTIR do **I1** (Figura A. 29 em Anexo) é também concordante com a estrutura proposta, tendo em conta que se verificam bandas correspondentes a todas as ligações da molécula (Tabela 2.5). Como este composto tem dois grupos imina não equivalentes, verificam-se duas bandas correspondentes a 1638 cm⁻¹ e 1616 cm⁻¹.

Tabela 2.5. Números de onda ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) correspondentes às frequências (ν) das ligações covalentes presentes nos **NiL7** e **I1**.

Composto	Número de onda, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$				
	ν_{NH_2}	$\nu_{\text{C-H(arom)}$	$\nu_{\text{C-H(alif)}$	$\nu_{\text{C=N(arom)}$	$\nu_{\text{C=C(arom)}$
NiL7	3422, 3389, 3339	3046, 3007, 822, 806	2913, 2856, 1456	1621	1592, 1574
I1	3412, 3392, 3329	3055, 739	-	1638, 1616	1584, 1583

2.3.3.3. Caracterização por EA

Efetuuou-se a EA de %C, %H e %N dos compostos *cis*-[Ru(phen)₂Cl₂], [Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂, **NiL7** e **I1** e compararam-se os valores calculados e experimentais (Tabela 2.6). Relativamente ao *cis*-[Ru(phen)₂Cl₂], já era conhecido da literatura^[80,81] que se encontrava na forma dihidratada, pelo que os valores experimentais e calculados são concordantes. Por outro lado, os valores calculados dos compostos [Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂ e **NiL7** tiveram de ser ajustados com moléculas de solvente, demonstrando que o menor desvio obtido foi na forma penta- e monohidratada, respetivamente, apesar de ainda apresentarem desvios significativos na %N. Por outro lado, não foi possível ajustar o **I1** com moléculas de solvente de modo a ficar com valores calculados e experimentais mais próximos. É de ter em conta também que ocorreram problemas na EA, principalmente nos compostos com flúor, pelo que as análises terão de ser repetidas novamente.

Tabela 2.6. Valores (%) calculados e experimentais da EA de C, H e N dos compostos *cis*-[Ru(phen)₂Cl₂], [Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂, **NiL7** e **I1**.

Composto	Valor	C	H	N
<i>cis</i> -[Ru(phen) ₂ Cl ₂] ·2H₂O	Calculado (%)	50,71	3,55	9,86
	Experimental (%)	51,31	3,40	9,85
[Ru(phen) ₂ (phendione)][PF ₆] ₂	Calculado (%)	45,46	2,68	8,60
[Ru(phen) ₂ (phendione)][PF ₆] ₂ ·5H₂O	Experimental (%)	41,20	3,18	8,44
	Calculado (%)	41,62	3,40	7,87
NiL7	Calculado (%)	66,30	4,77	11,05
NiL7·H₂O	Experimental (%)	63,99	4,46	9,68
	Calculado (%)	64,03	4,99	10,67
I1	Calculado (%)	74,21	4,15	21,64
	Experimental (%)	73,07	3,82	20,31

Apesar de não se ter conseguido obter o composto binuclear de Ru(II) e Ni(II), verifica-se através das técnicas de caracterização que os compostos intermediários *cis*-[Ru(phen)₂Cl₂], [Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂, **NiL7** e **I1** foram sintetizados com sucesso.

2.4. Síntese e Caraterização do complexo $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$

Neste subcapítulo encontra-se a síntese de um complexo de Co(II) octaédrico novo com o **bpp** como ligando, o $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$ (Figura 2.12). O complexo e o respetivo ligando, foram caraterizados pelas espetroscopias de NMR, de FTIR e de UV-vis. O $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$ foi também caraterizado por EA.

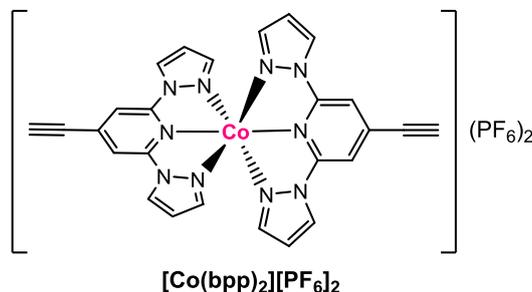


Figura 2.12. Estrutura do complexo $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$.

2.4.1. Síntese do complexo $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$

O $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$ foi sintetizado (Figura 2.13) através da coordenação do ligando **bpp** ao cobalto(II) na proporção de 2:1, levando à formação de um precipitado rosa à temperatura ambiente, solúvel em metanol a 65°C. Posteriormente, efetuou-se a troca iónica dos iões cloreto pelos iões de hexafluorofosfato, obtendo-se uma mudança instantânea de cor para laranja claro. Obteve-se um rendimento elevado de 69%.

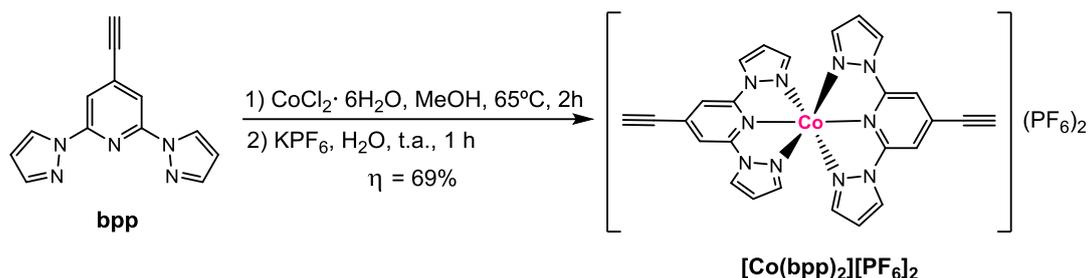


Figura 2.13. Esquema reacional da síntese do $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$.

2.4.2. Caraterização do complexo $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$

2.4.2.1. Caraterização por Espetroscopia de NMR

No intuito de determinar se ocorreu a coordenação do ligando ao cobalto(II), realizou-se o espetro de NMR de ^1H tanto ao **bpp** (Figura 2.14 a verde) como ao $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$ (Figura 2.14 a vermelho). Ambos demonstram cinco sinais diferentes de protão, correspondentes aos cinco protões magneticamente distintos da molécula. No entanto, os sinais do complexo face ao ligando encontram-se desviados para desvios químicos mais elevados, o que é devido ao Co(II) ser uma espécie paramagnética, indicando assim que o ligando se encontra coordenado ao Co(II). Dentro destes, é também de notar que o sinal a 8,84 ppm é o que tem o menor desvio e, por isso, é provável que corresponda ao protão do grupo alcino, pois é o que se encontra mais distante do centro metálico. Para além disto, é de notar que um composto de Co(II) idêntico mas sem o grupo alcino na literatura,^[85] contém um espetro de NMR de ^1H em que se verifica o mesmo desvio dos sinais no complexo.

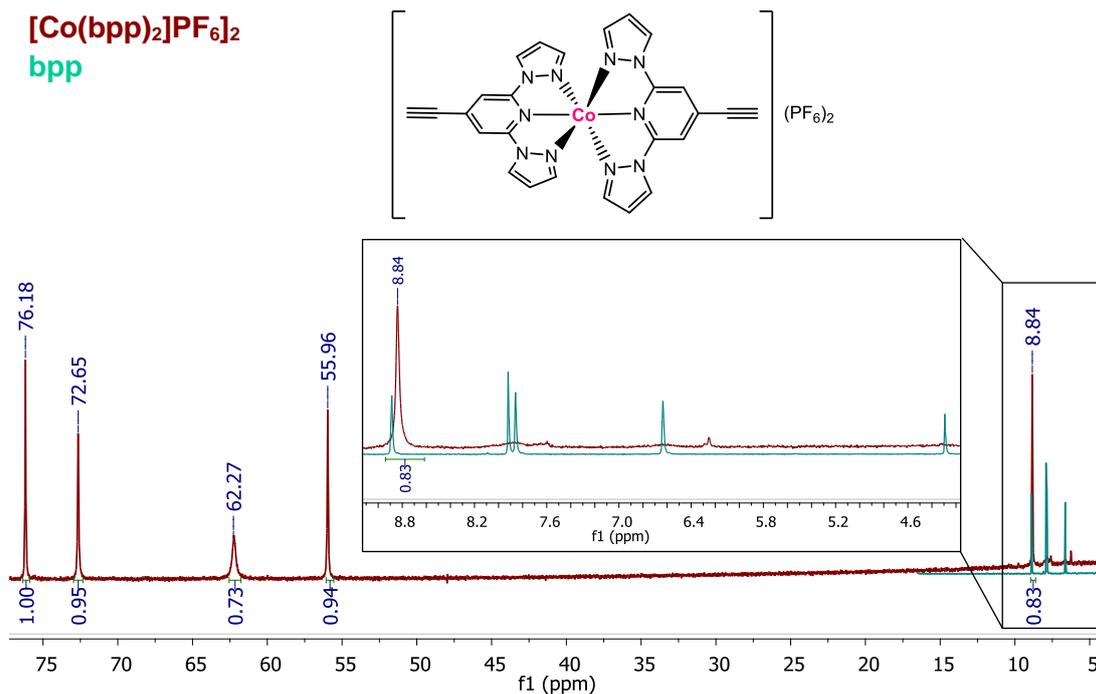


Figura 2.14. Espetro de NMR de ^1H do $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$ (vermelho) e do bpp (verde), em $\text{acetona-}d_6$.

2.4.2.2. Caracterização por Espectroscopia de FTIR

A espectroscopia de FTIR permitiu confirmar a presença das diferentes ligações covalentes no bpp (Figura A. 30 em Anexo; Tabela 2.7) e no $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$ (Figura 2.15; Tabela 2.7).

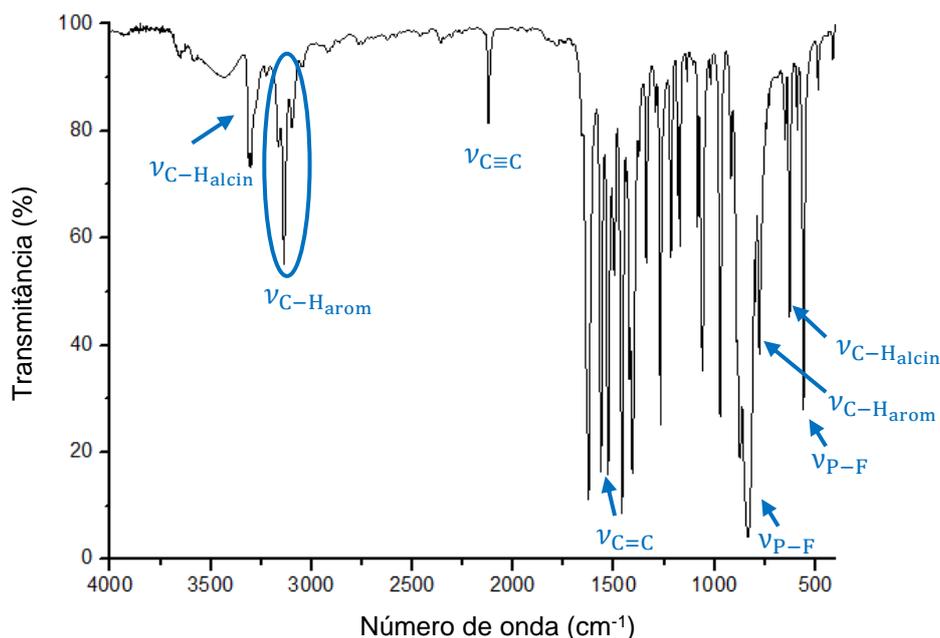


Figura 2.15. Espetro de FTIR do $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$ em KBr.

Referente ao grupo alcino, encontram-se as bandas das ligações C-H entre 3300-3200 cm^{-1} e 700-600 cm^{-1} e $\text{C}\equiv\text{C}$ entre 2250-2100 cm^{-1} . Referente os anéis aromáticos encontram-se as bandas das ligações C-H a cerca de 3100 cm^{-1} e 900-690 cm^{-1} , $\text{C}=\text{N}$ a 1600 cm^{-1} e $\text{C}=\text{C}$ duas bandas a 1500 cm^{-1} . A presença de duas bandas fortes a 831 e 558 cm^{-1} no espectro do complexo, correspondem à ligação P-F, o que permite confirmar a troca iônica bem-sucedida. É de notar também que, comparando o número de

onda de uma dada ligação entre o ligando e o respetivo complexo, verifica-se desvios, o que sugere que ocorreu a coordenação.

Tabela 2.7. Números de onda ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) correspondentes às frequências (ν) das ligações covalentes presentes no **bpp** e $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$.

Composto	Número de onda, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$					
	VC-H(alcin)	VC≡C	VC-H(arom)	VC=N(arom)	VC=C(arom)	VP-F
bpp	3220, 626	2110	3153, 3137, 3104, 750	1610	1556, 1524	-
$[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$	3311, 3301, 628	2124	3165, 3138, 3099, 777	1626	1566, 1529	831, 558

2.4.2.3. Caracterização por Espectroscopia de UV-vis

A caracterização por espectroscopia de UV-vis permitiu obter o espectro de absorção para uma solução 0,01 mM de **bpp** (Figura 2.16a a azul) e de $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$ (Figura 2.16a a rosa) em acetonitrilo, verificando-se que ambos contêm cinco bandas (I-V) na região do ultravioleta. Realizou-se ainda um segundo espectro de absorção para uma solução de 1 mM, o qual permitiu observar apenas no espectro do $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$, duas outras bandas de menor intensidade (VI e VII) na região do visível (390-450 nm) (Figura 2.16b). Comparando com a literatura,^[85] verifica-se que o mesmo complexo de Co(II) referenciado na secção 2.4.2.1, tem um espectro de absorção de UV-vis idêntico com o mesmo número de bandas, mas com desvios no comprimento de onda, pois o substituinte do anel de piridina é diferente.

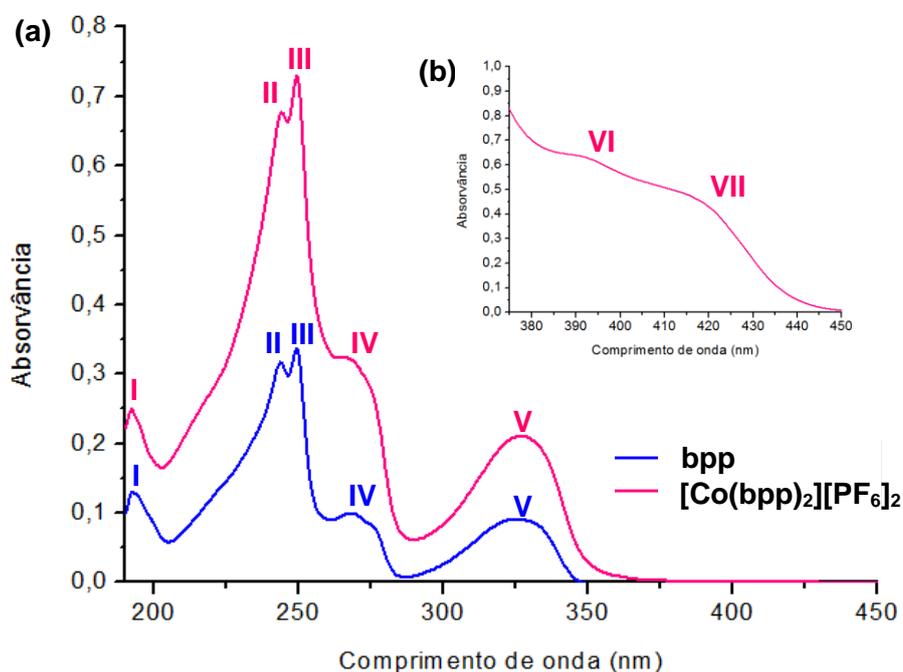


Figura 2.16. Espectros de absorção no UV-vis em acetonitrilo de (a) 0,01 mM do **bpp** (azul) e do $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$ (rosa) e de (b) 1 mM do $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$.

De modo a identificar o tipo de bandas a que correspondem, foi calculado o coeficiente de absorvidade molar (ϵ_{max}), o qual permitiu caracterizar todas as bandas como de transferência de carga, devido ao $\epsilon_{\text{max}} > 10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^2$ (Tabela 2.8).^[8] Deste modo, as bandas I-V poderão correspondem a transições no ligando por se observarem em ambos os espectros e as VI e VII a transições metal-ligando

ou ligando-metal, pois só se observam no espectro do $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$, o que sugere também que a reação de coordenação ocorreu com sucesso.

Tabela 2.8. Valores de comprimento de onda (λ/nm), absorvância máxima (Abs_{max}) e coeficiente de absorvidade molar máximo ($\epsilon_{\text{max}}/\text{M}^{-1}\text{cm}$) das bandas dos espectros de absorção no UV-vis em acetonitrilo do **bpp** e do $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$.

Banda	bpb			$[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$		
	λ (nm)	Abs_{max}	ϵ_{max} (M^{-1}cm)	λ (nm)	Abs_{max}	ϵ_{max} (M^{-1}cm)
I	192	0,130	13000	192	0,250	25000
II	244	0,317	31700	244	0,677	67700
III	249	0,337	33700	249	0,729	72900
IV	268	0,099	9900	265	0,323	32300
V	326	0,091	9100	326	0,211	21100
VI	-	-	-	391	0,638	638
VII	-	-	-	416	0,477	477

2.4.2.4. Caracterização por EA

Efetuiu-se a EA de %C, %H e %N do $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$ demonstrando valores calculados e experimentais (Tabela 2.9) concordantes, exceto a %H, sendo que não foi possível ajustar com moléculas de solvente, de modo a obter um menor desvio. Contudo, e sabendo que as amostras com flúor tiveram problemas durante a sua análise, o resultado da EA poderá não ser totalmente verídico. Futuramente, realizar-se-á uma nova EA a este complexo de modo a confirmar os resultados obtidos.

Tabela 2.9. Valores (%) calculados e experimentais da EA de C, H e N do $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$.

Composto	Valor	C	H	N
$[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$	Teórico (%)	38,11	2,21	17,10
	Experimental (%)	38,54	5,05	17,33

Considerando todas as técnicas de caracterização, verifica-se que o $[\text{Co}(\text{bpp})_2][\text{PF}_6]_2$ foi sintetizado com sucesso.

Capítulo 3 - Síntese e Caracterização de Materiais

3. Síntese e Caracterização de Materiais

Neste capítulo encontra-se a síntese e caracterização de dois materiais com propriedades semicondutoras utilizados na fotorredução de CO_2 , o nitreto de carbono grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) e um material novo com o **CoL1** imobilizado no $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CoL1}$) (Figura 3.1).

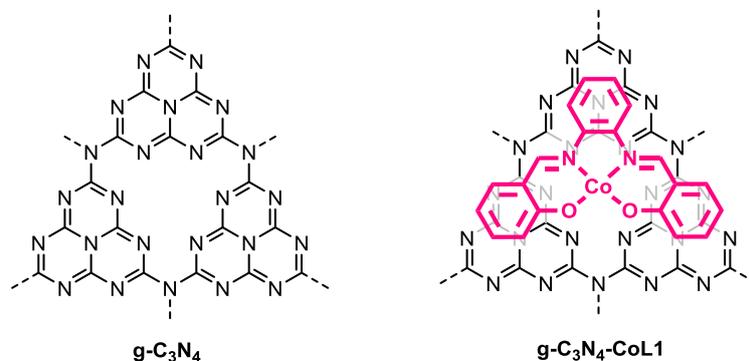


Figura 3.1. Materiais semicondutores $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CoL1}$.

Os materiais foram caracterizados quanto à sua composição, estrutura e propriedades óticas pelas técnicas de espectroscopia de FTIR, difração de raios-X (XRD) de pós e espectroscopia de UV-vis de sólidos, respetivamente.

3.1. Síntese de Materiais Semicondutores

3.1.1. Síntese do nitreto de carbono grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)

A síntese do material semicondutor nitreto de carbono grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) foi realizada com base na literatura,^[18] através da reação de polimerização térmica pela calcinação de ureia (Figura 3.2) obtendo-se um sólido amarelo claro, com baixo rendimento (1%).

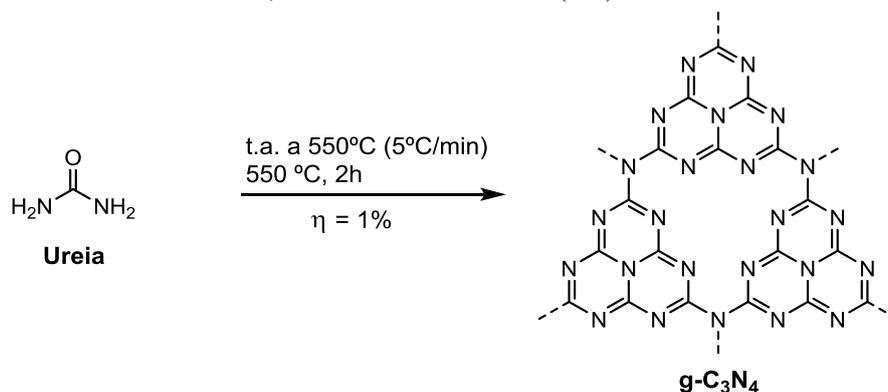
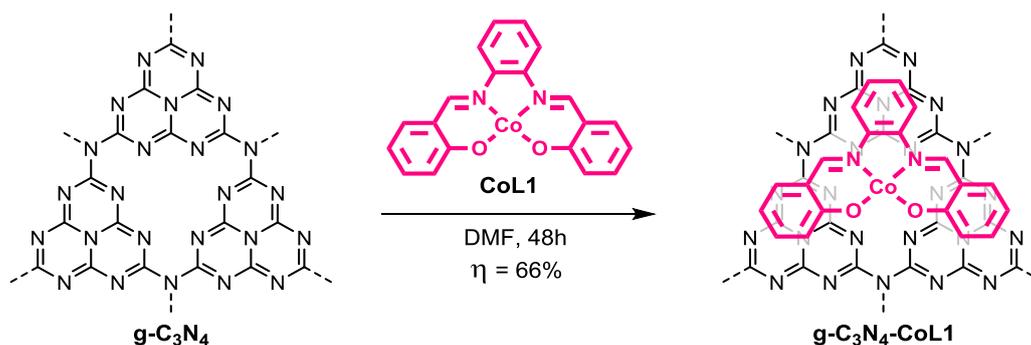


Figura 3.2. Esquema de síntese do $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

3.1.2. Síntese do nitreto de carbono grafitico modificado pelo CoL1 ($\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CoL1}$)

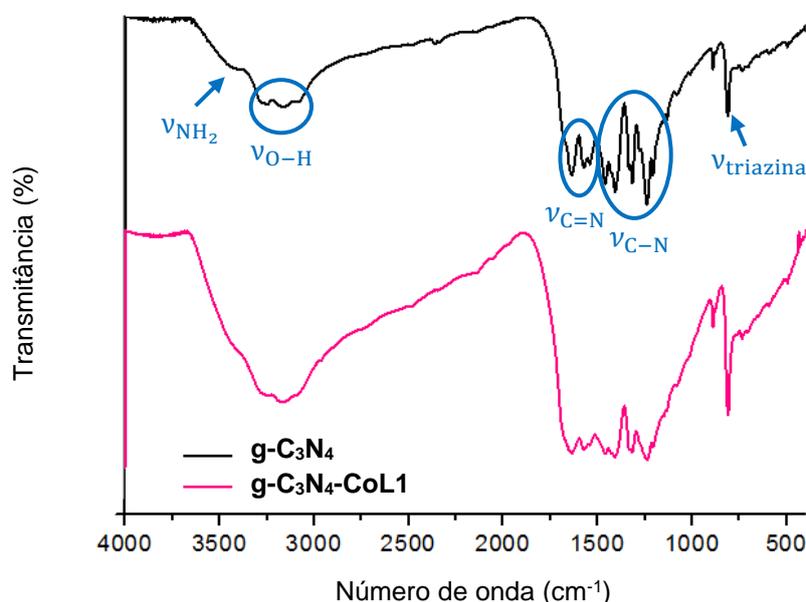
O material novo $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CoL1}$ foi sintetizado com base num procedimento da literatura para um material semelhante,^[54] no qual se imobilizou o **CoL1** no material através da mistura de ambos os componentes na proporção de 9:1 de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e **CoL1**, respetivamente, em DMF, durante 48 horas (Figura 3.3). Após a filtração, lavagem com etanol e diclorometano para remover o **CoL1** não imobilizado e secagem, obteve-se um material de coloração rosa-acastanhado, com um rendimento elevado de 66%.


 Figura 3.3. Esquema de síntese do $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-CoL1}$.

3.2. Caracterização de Materiais Semicondutores

3.2.1. Caracterização por Espectroscopia de FTIR

A caracterização da composição dos materiais semicondutores sintetizados através da análise dos espectros de FTIR do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Figura 3.4 a preto) e do $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-CoL1}$ (Figura 3.4 a rosa), permitiu verificar as bandas correspondentes às ligações covalentes nos materiais.^[86,87] A banda da ligação N-H das aminas primárias que não sofreram uma condensação, encontra-se entre $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$. Entre $3200\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ verificam-se bandas correspondentes às ligações O-H de moléculas de água adsorvidas à superfície do material, resultantes como produto secundário da polimerização térmica. Os anéis de triazina apresentam várias bandas correspondentes às ligações C=N e C-N aromáticas, entre $1650\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ e $1450\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, respetivamente, e também, uma banda correspondente ao modo de vibração simétrico a cerca de 810 cm^{-1} . Por fim, verificou-se, também, que o espectro de FTIR do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ é idêntico ao da literatura.^[18]


 Figura 3.4. Espectros de FTIR do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (preto) e do $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-CoL1}$ (rosa), em KBr.

É de notar também que, comparando as bandas de ambos materiais (Tabela 3.1), verificam-se desvios nos números de onda, sugerindo que ocorreu imobilização do complexo. Contudo, não foi possível verificar a existência de desvios entre as bandas do **CoL1** (Figura A. 7 em Anexo) face às do $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-CoL1}$, pois este último tem bandas muito largas na mesma zona do espectro de FTIR do **CoL1**.

Tabela 3.1. Números de onda ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) correspondentes às frequências (ν) de ligação presentes nos materiais **g-C₃N₄** e **g-C₃N₄-CoL1**.

Composto	Número de onda, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$				
	VNH ₂	VO-H	VC=N(arom)	VC-N(arom)	Vtriazina
g-C₃N₄	3439	3253, 3157, 3082	1637, 1572, 1539	1459, 1333, 1241	811
g-C₃N₄-CoL1	3450	3254, 3164	1640, 1573, 1542	1458, 1332, 1240	809

3.2.2. Caracterização por XRD de pós

A caracterização estrutural dos materiais também foi realizada pela técnica de XRD de pós, obtendo-se os difratogramas dos materiais **g-C₃N₄** e **g-C₃N₄-CoL1** (Figura 3.5).

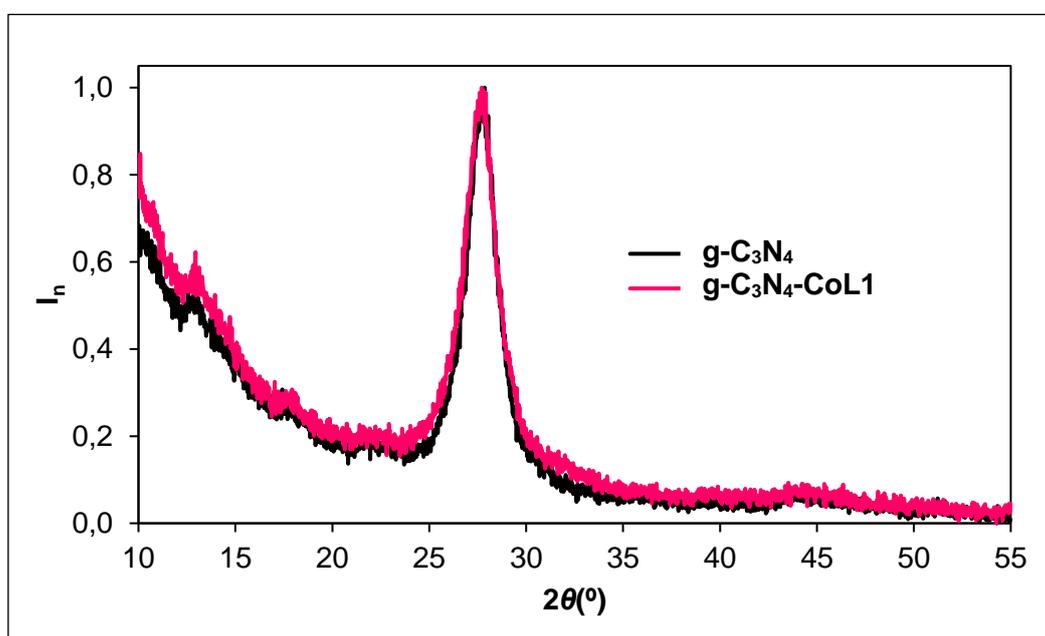


Figura 3.5. Sobreposição dos difratogramas de raios-X de pós dos materiais **g-C₃N₄** (preto) e **g-C₃N₄-CoL1** (rosa).

Ambos os difratogramas correspondem a um material de baixa cristalinidade devido à pouca definição dos picos. Comparando entre os dois materiais, verifica-se que são idênticos pois apresentam os valores de I_n e 2θ com desvios pouco significativos. Deste modo, é improvável que tenha ocorrido intercalação do **CoL1** com as diferentes unidades do **g-C₃N₄**, pois o complexo é um sólido amorfo (Figura A. 31 em Anexo) e desse modo teria diminuído a intensidade dos picos, pois diminuía a cristalinidade do material.^[54] Comparando o difratograma do **g-C₃N₄-CoL1** com a literatura,^[54,88] é possível identificar que o pico a $2\theta_1 = 13,0^\circ$ corresponde à distância entre os poros das unidades tri-s-triazina (plano 100), sendo que o seu d_1 (6,83 Å) é inferior ao da literatura (7,13 Å) devido a possíveis angularidades na estrutura. O pico de maior intensidade a $2\theta_2 = 27,9^\circ$ corresponde à distância entre o empacotamento das unidades tri-s-triazina (plano 200), com $d_2 = 3,22$ Å.

3.2.3. Caracterização por Espectroscopia de UV-vis

A caracterização ótica dos materiais foi realizada através de espectroscopia de UV-vis de sólidos, a qual permitiu identificar a zona de absorção e calcular a E_g . Através do espectro de refletância difusa (RD/%) dos materiais (Figura 3.6), verifica-se que a zona de absorção do **g-C₃N₄** encontra-se

essencialmente na região do ultravioleta e início do visível (até 450 nm), enquanto a do **g-C₃N₄-CoL1** verifica-se absorção do ultravioleta ao visível (cerca de 700 nm), tendo uma banda a ~480 nm.

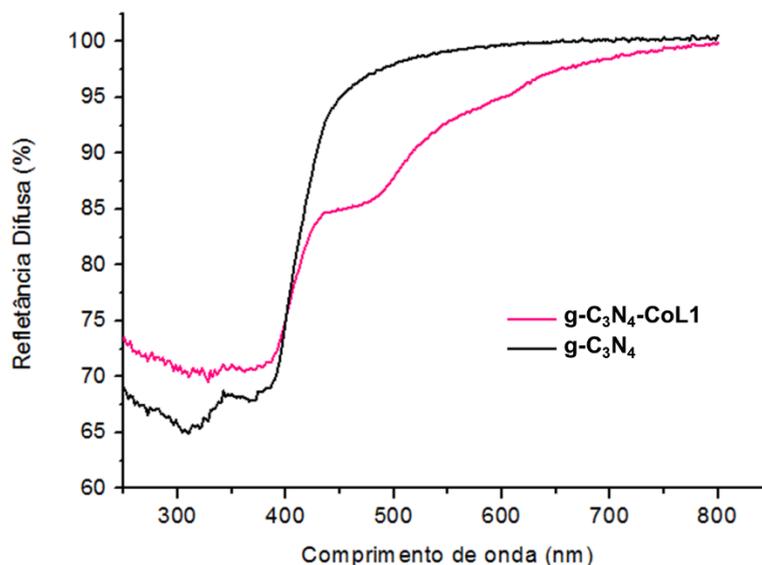


Figura 3.6. Espectros de refletância difusa (RD/%) na região UV-vis dos materiais **g-C₃N₄** (preto) e **g-C₃N₄-CoL1** (rosa).

A partir do método descrito no Capítulo 6 – Parte Experimental (secção 6.4.3), foi calculado a E_g dos materiais, obtendo-se para o **g-C₃N₄** e **g-C₃N₄-CoL1** o valor de 3,05 eV e 3,01 eV, respetivamente.

Com base na caracterização efetuada verificou-se que a composição de ambos materiais é idêntica, sendo que os desvios nas bandas sugerem que ocorreu imobilização. No entanto, a técnica de espectroscopia de FTIR não é adequada para determinar a presença de Co(II) no **g-C₃N₄-CoL1**, pelo que pretende-se caracterizar o material por técnicas de composição elementar como espectroscopia de fotoeletrão de raios-X (XPS) e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX). Por outro lado, a imobilização do **CoL1** no **g-C₃N₄** não alterou significativamente as propriedades estruturais, mas sim as óticas, pela maior zona de absorção do **g-C₃N₄-CoL1** face ao **g-C₃N₄**. Futuramente, pretende-se ainda efetuar a caracterização morfológica por microscopia eletrónica de transmissão (TEM) e por microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

Capítulo 4 - Estudos de Fotorredução de CO₂

4. Estudos de Fotorredução de CO₂

Neste capítulo encontram-se os estudos de fotorredução de CO₂, sendo que está dividido por tipos de catalisadores. No subcapítulo 4.1 encontram-se os ensaios respetivos aos complexos derivados de *salphen* **ML_n** (M = Ni, Co; n = 1, 2, 3) e **Ni₂L_n** (n = 5, 6) e no subcapítulo 4.2 os do complexo octaédrico **[Co(bpp)₂][PF₆]₂** (Figura 4.1). Adicionou-se ainda um subcapítulo 4.3 de modo a comparar todos os catalisadores mononucleares de Co(II) nas mesmas condições reacionais.

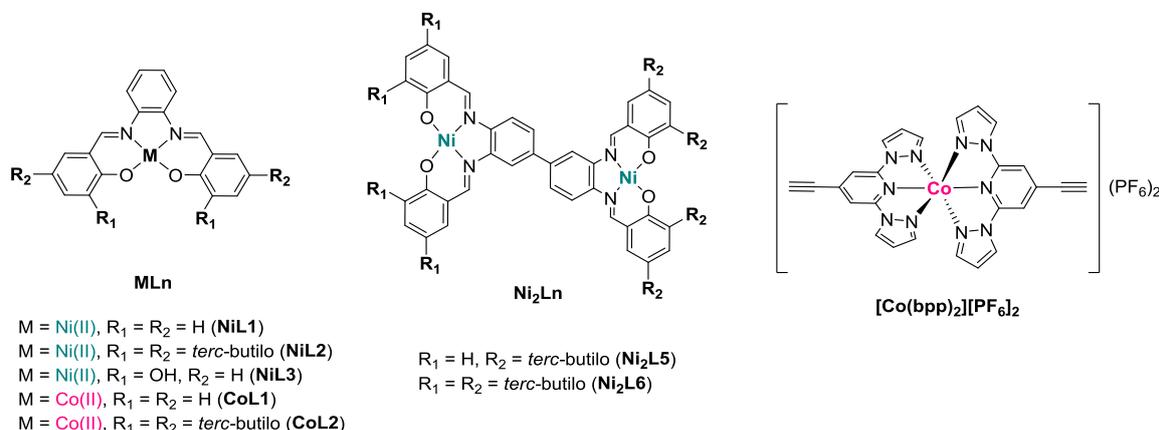


Figura 4.1. Complexos derivados de *salphen* e **[Co(bpp)₂][PF₆]₂** utilizados como CAT em SFCs homogêneos e coloidais para a fotorredução de CO₂.

Os catalisadores foram testados em SFCs homogêneos e coloidais (Figura 4.2). Tal como descrito no Capítulo 1 – Introdução, os SFCs homogêneos (Figura 4.2a) utilizam três componentes principais, o CAT que na sua espécie ativa reduz o CO₂, o SD que doa elétrons e é consumido estequiometricamente e o PS molecular que absorve luz e é mediador da transferência eletrônica entre o CAT e o SD. Por outro lado, os catalisadores moleculares podem ser acoplados a coloides com propriedades semicondutoras que exerçam a função de PS, sendo esses SFCs denominados por coloidais (Figura 4.2b). Deste modo, testaram-se diferentes SFCs, nos quais se variou o PS molecular ([Ru(phen)₃][PF₆]₂, purpurina, fluoresceína e eosina Y) ou semicondutor (QDs de CdTe e g-C₃N₄) e SD (TEOA e BIH). Utilizou-se também o material g-C₃N₄-CoL1 com função de PCAT.

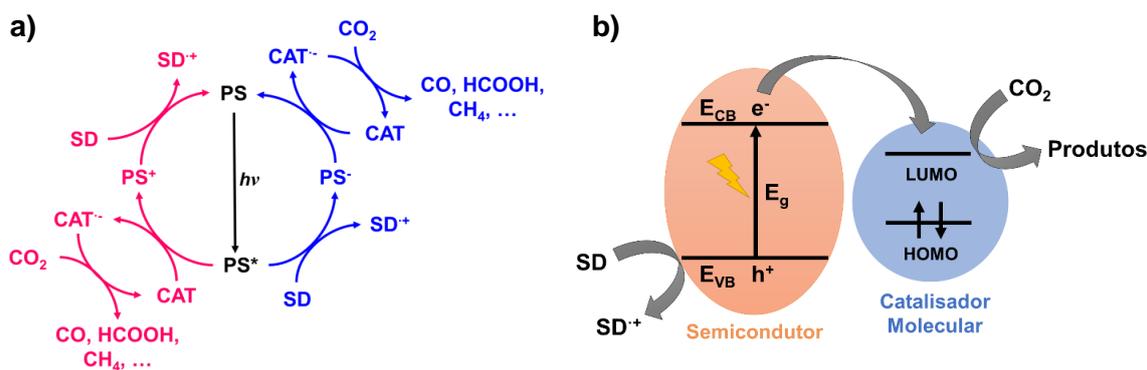


Figura 4.2. Componentes e mecanismos dos SFCs homogêneos (a) e coloidais (b).

Em ambos os SFCs, preparou-se uma solução de 5 mL com os diversos componentes num dado solvente orgânico (CH₃CN, DMF ou CH₃OH) ou na mistura deste último com água, sendo a solução posteriormente transferida para um reator de 10 mL e saturada com CO₂ durante 20 minutos. O reator foi colocado em cima de uma placa de agitação, sendo irradiado por uma fonte de luz, durante o intervalo de tempo pretendido.

Os ensaios de fotorredução de CO₂ foram realizados dentro de uma caixa de Faraday aberta, dentro da qual foram adaptadas quatro montagens (I-IV), consoante a configuração da fonte de luz utilizada: uma fita de LEDs azuis (I), simulador de luz solar sem foco de luz (II), com foco de luz (III) e com foco de luz e filtro azul (IV). Tendo em conta que todas as fontes de luz geravam aquecimento, para realizar os ensaios à temperatura ambiente nas montagens I, III e IV colocou-se uma ventoinha para dissipar o calor. No caso de se pretender realizar o ensaio a 40°C na montagem II, fechava-se a porta da caixa de Faraday.

Na montagem I, os reatores foram colocados dentro de uma caixa com uma fita de LEDs azuis, a qual estava sobre uma placa de agitação (Figura 4.3).

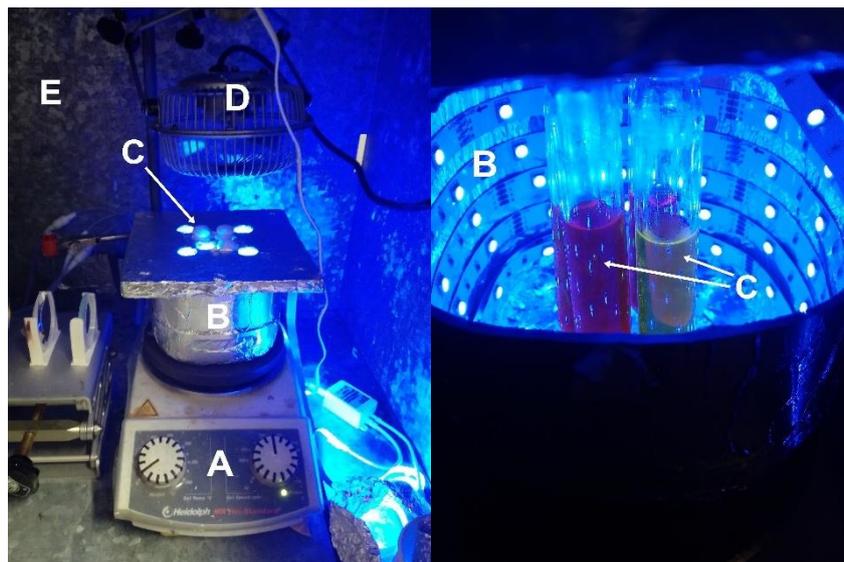


Figura 4.3. Montagem I utilizada nos ensaios de fotorredução de CO₂ com a fita de LEDs azuis como fonte de luz: A – Placa de agitação; B – Caixa com fita de LEDs azuis; C – Reatores; D – Ventoinha; E – Caixa de Faraday.

Na montagem II foi utilizada uma lâmpada simuladora de luz solar, a qual irradiou o reator que se encontrava em cima de uma placa de agitação. Para a utilização desta fonte de luz foram também necessárias duas fontes de alimentação (Figura 4.4).

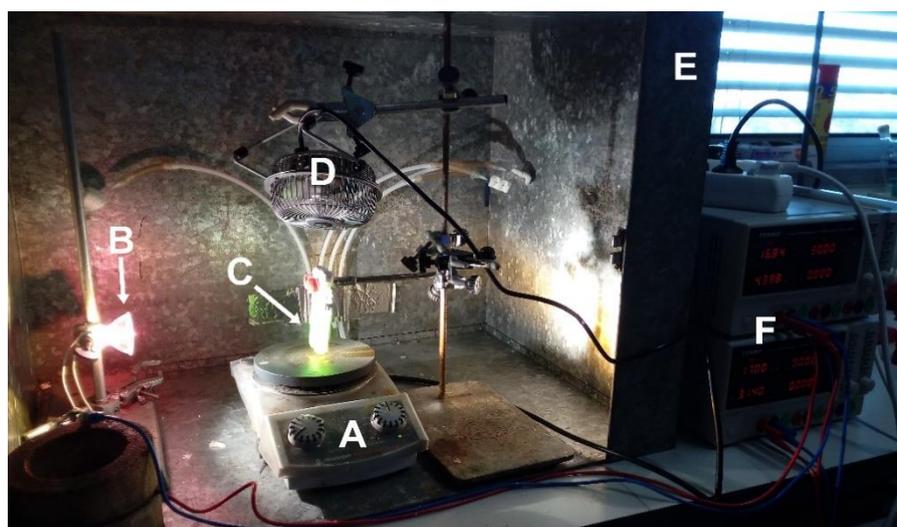


Figura 4.4. Montagem II utilizada nos ensaios de fotorredução de CO₂ com o simulador de luz solar como fonte de luz sem foco: A – Placa de agitação; B – Lâmpada simuladora solar; C – Reatores; D – Ventoinha; E – Caixa de Faraday; F – Fontes de alimentação.

Para a montagem III, adicionaram-se à montagem II, um cilindro metálico e duas lentes plano-convexas de forma a focar a luz incidente nos reatores (Figura 4.5a). Para a montagem IV, adicionou-se um filtro azul à montagem III (Figura 4.5b).

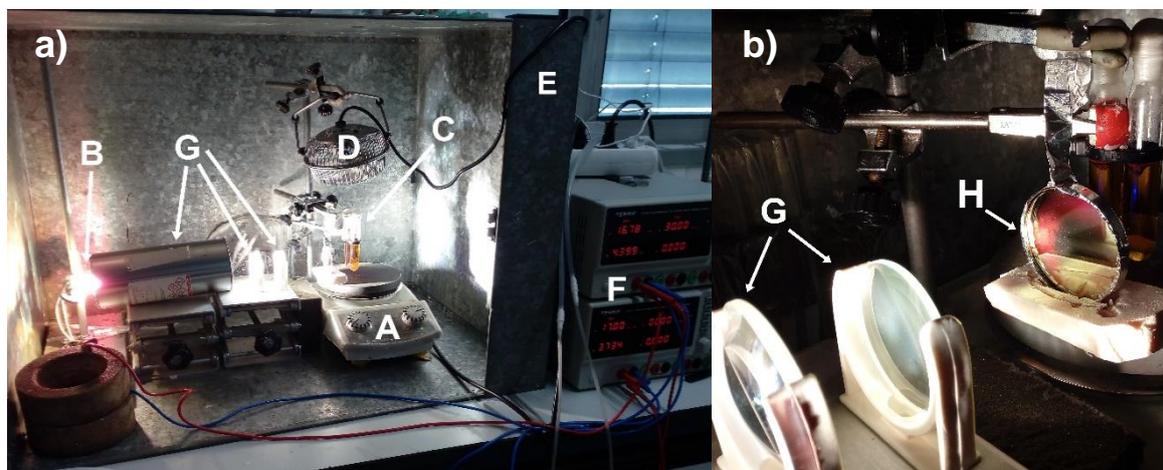


Figura 4.5. Montagens III (a) e IV (b) utilizadas nos ensaios de fotorredução de CO₂ com o simulador de luz solar como fonte de luz com focagem sem (a) ou com (b) filtro azul: A – Placa de agitação; B – Lâmpada simuladora solar; C – Reatores; D – Ventoinha; E – Caixa de Faraday; F – Fontes de alimentação; G – Foco de luz; H – Filtro azul.

Após o ensaio de fotorredução de CO₂, analisaram-se e quantificaram-se os produtos obtidos no espaço de cabeça do reator, através de cromatografia em fase gasosa com detetor de condutividade térmica (GC-TCD) (ver secção 6.5.1 no Capítulo 6 – Parte Experimental). Quanto à análise dos produtos líquidos, tentou-se aplicar um método por espectroscopia de NMR para a análise e quantificação de ácido fórmico/formato adaptado da literatura^[89] (ver secção 6.5.2 no Capítulo 6 – Parte Experimental), no entanto, não foi bem sucedido, pois era necessário mais tempo para estabelecer um método quantitativo ou, em alternativa, aplicar a técnica de cromatografia iónica.

Por outro lado, calcularam-se diversos parâmetros de modo a avaliar o processo de fotorredução de CO₂, dentro dos quais, o número de *turnover* (TON), frequência de *turnover* (TOF), seletividade (S) e rendimento quântico (ϕ). O primeiro (Equação 4.1) consiste no número de moles de produto obtido por número de moles de CAT, representando assim o número de ciclos de um catalisador, sendo que para se considerar como tal, deve ser superior ou igual a um.^[17] É de notar que alguns SFCs têm duas espécies (PS e CAT) ativas na redução de CO₂ e portanto, o valor obtido poderá não corresponder ao real, pois utiliza-se o número de moles obtido e a concentração do CAT. Para os complexos binucleares, o TON é dividido por 2, obtendo-se valores por centro metálico. O TOF (Equação 4.2) de um dado produto consiste no TON por unidade de tempo, representando assim a quantidade de ciclos catalíticos num dado intervalo de tempo.^[11,17] A seletividade (Equação 4.3) providencia informação sobre a preferência do CAT ou SFC face à redução do CO₂ por um dado produto e também, face à evolução de H₂. Por fim, é calculado o rendimento quântico (Equação 4.4), que consiste no número de fótons emitidos por uma fonte de luz, que são aproveitados para a redução de CO₂ a um dado produto.^[17]

$$\text{TON}_{\text{Produto}} = \frac{n_{\text{Produto}}}{n_{\text{CAT}}} \quad (4.1)$$

$$\text{TOF}_{\text{Produto}} (\text{h}^{-1}) = \frac{\text{TON}_{\text{Produto}}}{t} \quad (4.2)$$

$$S_{\text{Produto}}(\%) = \frac{n_{\text{Produto}}}{\sum_{n=1}^n n_{i,\text{Produto}}} \times 100 \quad (4.3)$$

$$\phi_{\text{Produto}}(\%) = \frac{n^{\circ}e^{-} \times n_{\text{Produto}} \times N_A}{n^{\circ} \text{ fotões incidentes}_t} \times 100 \quad (4.4)$$

Para avaliar a reprodutibilidade dos resultados da fotorredução de CO₂ foram realizados ensaios duplicados, com a exceção dos ensaios 3 e 4 do **SFC 8** por falta de PS em quantidade suficiente.

Adicionalmente, no Capítulo 6 – Parte Experimental, encontra-se a síntese e caracterização do [Ru(phen)₃][PF₆]₂ (secção 6.3.14) e do BIH (secção 6.3.15), mas também, o método de determinação do fluxo de fotões através de actinometria química (secção 6.5.3) e as propriedades dos QDs de CdTe (secção 6.5.4).

4.1. Complexos Derivados de *Salphen* na Fotorredução de CO₂

Os complexos derivados de *salphen* foram testados com diferentes concentrações em SFCs homogêneos e coloidais, com PSs moleculares (secção 4.1.1) e materiais semicondutores (secção 4.1.2), respetivamente (Tabela 4.1).

Tabela 4.1. SFCs homogêneos e coloidais testados com diferentes concentrações de complexos derivados de *salphen* como CAT.

SFC	PS	SD	Solvente	Fonte de luz	
Homogêneo	1	[Ru(phen) ₃][PF ₆] ₂ (0,4 mM)	TEOA (0,3 M)	CH ₃ CN:H ₂ O (4:1)	LEDs azuis (montagem I)
	2	[Ru(phen) ₃][PF ₆] ₂ (0,4 mM)	TEOA (0,3 M)	DMF:H ₂ O (4:1) ou DMF	LEDs azuis (montagem I)
	3	Purpurina (2 mM)	BIH (0,1 M)	DMF	LEDs azuis (montagem I)
	4	Fluoresceína (0,1 mM)	TEOA (0,3 M)	CH ₃ CN:H ₂ O (4:1)	Simulador solar (montagem II)
	5	Fluoresceína (0,1 mM)	BIH /TEOA (0,1 M/6,3 mM)	CH ₃ CN	Simulador solar (montagem II)
	6a	Fluoresceína (1 mM)	TEOA (0,5 M)	DMF:H ₂ O (1:2)	Simulador solar (montagem II)
	6b	Fluoresceína (1 mM)	TEOA (0,5 M)	DMF:H ₂ O (1:1)	Simulador solar (montagem II)
	7	Eosina Y (1 mM)	TEOA (0,8 M)	CH ₃ OH:H ₂ O (1:2)	LEDs azuis (montagem I)
Coloidal	8	QDs de CdTe (1 ou 5 mg)	TEOA (0,2 M)	CH ₃ CN:H ₂ O (4:1)	Simulador solar (montagens II e III)
	9	g-C ₃ N ₄ (5 mg)	TEOA (1,5 M)	CH ₃ CN:H ₂ O (4:1)	Simulador solar (montagem III)

4.1.1. Fotossensibilizadores Moleculares

Os complexos **ML_n** (M = Ni(II), Co(II); n = 1, 2) e **Ni₂L_n** (n = 5, 6) foram testados como CAT a diferentes concentrações (100, 50 e 25 nM) no **SFC 1**. Neste sistema foi utilizado [Ru(phen)₃][PF₆]₂

(0,4 mM) como PS e TEOA (0,3 M) como SD numa solução de CH₃CN:H₂O (4:1) saturada com CO₂, a qual foi irradiada com LEDs azuis, durante 16h (Tabela 4.2).

Tabela 4.2. Resultados obtidos da fotorredução de CO₂ utilizando o **SFC 1** com diferentes concentrações de complexos derivados de *salphen* como CAT, durante 16h.*

CAT	[CAT] (nM)	n _{CO} (μmol)	n _{H₂} (μmol)	TON _{CO}	TOF _{CO} (h ⁻¹)	S _{CO} (%)	φ _{CO} (%)
NiL1	100	0,130	0,008	261	16,3	94	0,009
	50	0,142	0,012	567	35,4	92	0,009
	25	0,226	0,012	1811	113,2	95	0,015
NiL2	100	0,229	0,013	339	21,2	94	0,011
	50	0,183	0,015	706	44,1	92	0,012
	25	0,264	0,012	2108	131,8	96	0,018
Ni₂L5	100	0,192	0,011	192	12,0	94	0,013
	50	0,306	0,015	611	38,2	95	0,020
	25	0,213	0,020	852	53,3	91	0,014
Ni₂L6	100	0,274	0,014	274	17,1	95	0,018
	50	0,252	0,018	503	31,5	93	0,017
	25	0,206	0,017	822	51,4	92	0,014
CoL1	100	0,347	0,025	694	43,4	93	0,023
	50	0,329	0,022	1316	82,3	94	0,022
	25	0,222	0,015	1763	110,2	93	0,015
CoL2	100	0,559	0,040	1118	69,8	93	0,037
	50	0,486	0,029	1944	121,5	94	0,032
	25	0,667	0,024	5337	333,6	97	0,045
Ni(OAc)₂	25	0,514	0,018	4115	257,2	95	0,034
Co(OAc)₂	25	1,066	0,026	8529	533,1	98	0,071
Sem CAT	0	0,222	0,013	-	-	94	0,015

*Condições reacionais: Solução de 5 mL de CH₃CN:H₂O (4:1) saturada com CO₂ durante 20 minutos, contendo **MLn** (M = Ni(II), Co(II); n = 1, 2), **Ni₂Ln** (n = 5, 6) (100, 50 ou 25 nM), **Ni(OAc)₂** ou **Co(OAc)₂** (25 nM) como CAT, [Ru(phen)₃][PF₆]₂ (0,4 mM), TEOA (0,3 M) e irradiada por LEDs azuis (montagem I; 3,13 x 10¹⁶ fotões/s).

Os resultados obtidos demonstram que todos os CAT a todas as concentrações levaram à obtenção de CO com elevada seletividade (> 90%), tendo-se produzido H₂ como produto minoritário, resultante da redução da água. Dentro destes, o **CoL2** a 25 nM foi o melhor resultado em todos os parâmetros calculados.

Comparando a produção de CO entre os quatro catalisadores mononucleares a 100 e 50 nM (Figura 4.6), verifica-se que, para o mesmo ligando, os complexos de Co(II) produzem maior quantidade de CO que os de Ni(II), enquanto que, para o mesmo centro metálico, uma maior produção de CO é obtida quando o ligando possui como substituinte do anel aromático o grupo *terc*-butilo. Obtém-se assim a seguinte relação de produção de CO: **CoL2** > **CoL1** > **NiL2** > **NiL1**. Estes resultados poderão estar relacionados pelo facto do grupo *terc*-butilo ter um maior carácter doador de densidade eletrónica que o protão, enriquecendo assim o centro metálico, facilitando a sua redução na espécie cataliticamente ativa. Por outro lado, e tendo em conta a distribuição das orbitais *d* para a geometria quadrangular plana, o Co(II) é mais facilmente reduzido a Co(I) do que o Ni(II) a Ni(I), tendo em conta que o primeiro tem uma configuração eletrónica 3*d*⁸ e o segundo 3*d*⁹, com um eletrão numa orbital com energia mais

elevada. Utilizando a concentração de 25 nM esta relação não se verifica devido ao **CoL1** produzir a menor quantidade de CO.

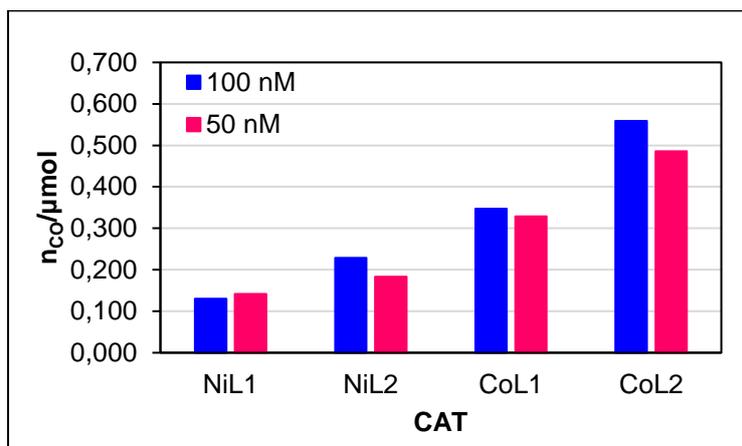


Figura 4.6. Quantidade de CO obtida (n/μmol) com 100 e 50 nM dos catalisadores **MLn** (M = Ni(II), Co(II); n = 1, 2) no **SFC 1**, durante 16h.

Quanto aos complexos binucleares, não demonstram nenhum efeito sinérgico entre as duas unidades [Ni(*salphen*)], pois os valores de TON_{CO} (Figura 4.7a) e TOF_{CO} (Figura 4.7b) são inferiores aos respectivos valores obtidos com os catalisadores mononucleares.

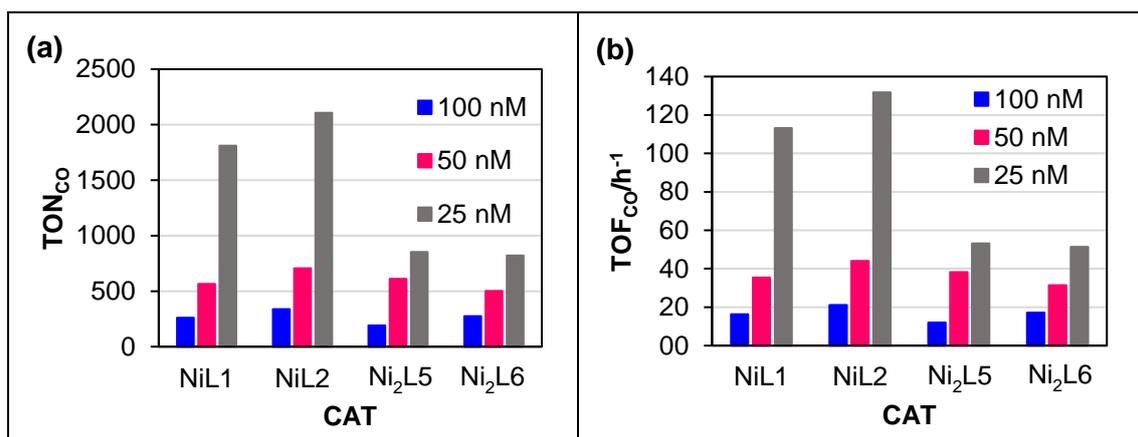


Figura 4.7. TON_{CO} (a) e TOF_{CO}/h⁻¹ (b) com 100, 50 e 25 nM dos complexos derivados de *salphen* mono- e binucleares de Ni(II) como CAT no **SFC 1**, durante 16h.

Por outro lado, os valores de rendimento quântico do processo de fotorredução de CO₂ a CO são bastante baixos em comparação com a literatura,^[11] o que poderá resultar de vários fatores, como por exemplo, da baixa eficiência na transferência eletrônica entre o PS e o CAT devido à baixa concentração deste último ou da fonte de luz não ser a mais adequada.^[42] Para melhorar a transferência eletrônica poder-se-ia sintetizar um complexo binuclear com o CAT e PS ligados covalentemente,^[11] como a tentativa de síntese do complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II) no subcapítulo 2.3.

Realizaram-se ainda ensaios com os precursores metálicos usados na síntese dos compostos mononucleares de Ni(II) e Co(II), o **Ni(OAc)₂** e o **Co(OAc)₂**, respetivamente, a 25 nM, verificando que ambos demonstram uma maior atividade catalítica na produção de CO que os respetivos complexos derivados de *salphen* mononucleares (Figura 4.8) e S_{CO} idêntica ou superior. Deste modo, pretende-se analisar as soluções destes ensaios por difusão dinâmica de luz (DLS), de modo a confirmar se ocorreu formação de nanopartículas metálicas, que também são ativas para este processo.

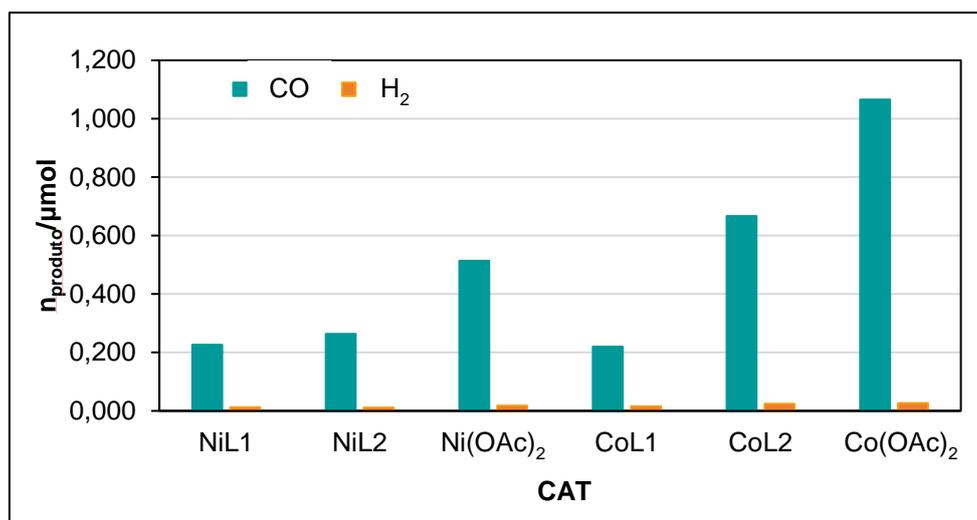


Figura 4.8. Comparação da quantidade de produtos obtida (n/μmol), utilizando 25 nM dos complexos derivados de *salphen* mononucleares de Ni(II) e Co(II) e dos precursores da sua síntese, Ni(OAc)₂ e Co(OAc)₂, respetivamente, como CAT no SFC 1, durante 16h.

Realizou-se um ensaio sem CAT (ensaio branco), verificando-se que este produz CO e H₂, com seletividade elevada (94%), demonstrando que o PS era ativo para a fotorredução de CO₂. Tendo em conta os ensaios com CAT (Figura 4.9), é possível fazer uma comparação entre a quantidade de CO produzida nos ensaios com e sem CAT, dependendo da concentração e tipo deste último componente. Entre os complexos derivados de *salphen* mononucleares de Ni(II), apenas o NiL1 a 25 nM e o NiL2 a 100 e 25 nM produziram uma quantidade de CO superior ao ensaio branco, enquanto que dos catalisadores binucleares de Ni(II), apenas o Ni₂L5 a 50 nM e o Ni₂L6 a 100 e 50 nM, demonstraram maior produção de CO. Quanto aos catalisadores de Co(II), todos produziram quantidade superior de CO em todas as concentrações exceto com 25 nM do CoL1, que produziu a mesma quantidade que o ensaio branco. Contudo, é de notar que a adição do CAT é o que torna o sistema catalítico devido ao TON_{CO} > 1.

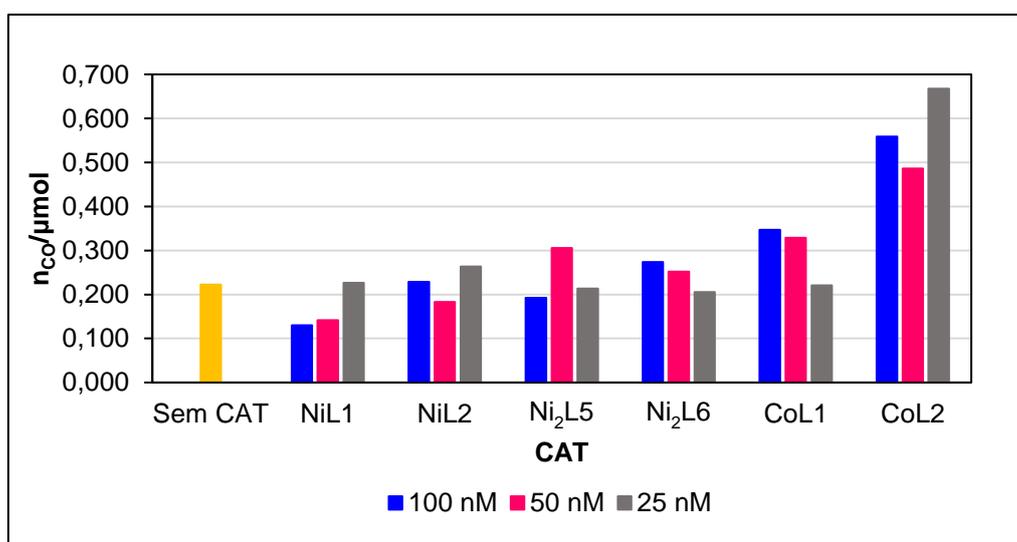


Figura 4.9. Quantidade de CO obtida (n/μmol) com e sem CAT (100, 50 e 25 nM) no SFC 1, durante 16h.

Contudo, na literatura^[34-43] é reportado que em SFCs semelhantes ao SFC 1, na ausência de CAT, é produzido apenas H₂ como produto gasoso, pelo que diversas tentativas foram feitas de modo a perceber se o sistema utilizado continha alguma impureza, sendo este assunto abordado detalhadamente na secção 4.4.

Por outro lado, compararam-se os resultados obtidos com os da literatura que utilizassem um SFC semelhante,^[34-43] observando-se que a quantidade e seletividade de CO obtida pelo **CoL2** (100, 50 ou 25 nM) é superior à do catalisador do trabalho de Liu *et al.*^[43] ($n_{CO} = 0,4 \mu\text{mol}$ e $S_{CO} = 85\%$ com 50 nM de CAT). Por outro lado, apenas com a concentração de 25 nM de **CoL2**, obteve-se um valor de TOF_{CO} superior ao mesmo catalisador da literatura ($\text{TOF}_{CO} = 144 \text{ h}^{-1}$ com 50 nM de CAT).^[43]

O complexo **NiL3** não foi aplicado no **SFC 1** devido à pouca solubilidade que este apresentava na mistura de solventes CH₃CN:H₂O (4:1), sendo, por isso, testado no **SFC 2**, o qual é idêntico ao **SFC 1**, substituindo apenas a mistura de solventes por DMF:H₂O (4:1) ou DMF. Para além do **NiL3**, também foram testados os **NiL2** e **CoL1** (Tabela 4.3).

Tabela 4.3. Resultados obtidos da fotorredução de CO₂ com os complexos derivados de *salphen* como CAT no **SFC 2**, durante 16h.*

CAT	[CAT] (nM)	n _{H2} (μmol)
NiL3	50	0,309
	25	0,345
	100 ^a	0,027
NiL2	50	0,239
	25	0,226
CoL1	25	0,355
Sem CAT	-	0,507

*Condições reacionais: Solução de 5 mL de DMF:H₂O (4:1) saturada com CO₂ durante 20 minutos, contendo **MLn** (M = Ni(II), n = 2, 3; M = Co(II), n = 1) (100, 50 ou 25 nM), [Ru(phen)₃][PF₆]₂ (0,4 mM), TEOA (0,3 M) e irradiada por LEDs azuis (montagem I; 3,13 x 10¹⁶ fotões/s). ^aDMF como solvente.

Os resultados demonstraram que apenas se formou H₂ com resíduos de CO não quantificáveis pelo método utilizado nesta dissertação (Figura A. 32 em Anexo). De modo a quantificar o CO, poder-se-ia ter, por exemplo, ter alterado o modo *split/splitless*, de forma a que uma maior quantidade de gás injetado fosse analisada. Contudo, e tendo em conta que o nosso método tem os tempos de retenção dos H₂, N₂, O₂ e CO muito próximos (ver secção 6.2 no Capítulo 6 – Parte Experimental), poderia levar à sobreposição dos picos relativos de cada composto, não possibilitando a sua quantificação corretamente. No nosso laboratório, já foram alterados os parâmetros de temperatura e de fluxo do gás de arraste, de modo a ter a melhor resolução possível. Deste modo, futuramente pretende-se mudar a coluna utilizada pela coluna capilar Mol Sieve 5A PLOT (C x D.I. 30 m x 0,53 mm, largura média de 30 μm).^[90]

Na literatura,^[91] têm sido estudados SFCs nos quais se compara a produção de CO vs. HCOOH em diferentes solventes, sendo que o CH₃CN tende a favorecer o primeiro e o DMF o segundo. Deste modo, compararam-se os **SFC 1** e **SFC 2** e com base nos produtos gasosos obtidos, verifica-se que a utilização da mistura de solventes CH₃CN:H₂O (4:1) favorece a produção de CO face à DMF:H₂O (4:1). Quanto à produção de HCOOH, nada se pode concluir pois a análise e quantificação dos produtos líquidos não foi realizada com sucesso, como explicado anteriormente.

Com o objetivo de utilizar PSs mais baratos e com menor impacto ambiental, alguns dos catalisadores foram testados nos **SFCs 3-7** com moléculas orgânicas (purpurina, fluoresceína e eosina Y) como PS (Tabela 4.4).

Tabela 4.4. Resultados obtidos da fotorredução de CO₂ com os complexos derivados de *salphen* como CAT nos SFCs 3-7, durante 16h.*

SFC	CAT	PS	SD	Solvente	n _{H2} (μmol)
3	NiL1 (50 μM)	Purpurina (2 mM)	BIH (0,1 M)	DMF	0,009
4	NiL2 (100 nM)	Fluoresceína (0,1 mM)	TEOA (0,3 M)	CH ₃ CN:H ₂ O (4:1)	-
5	NiL2 (2 μM)	Fluoresceína (0,1 mM)	BIH /TEOA (0,1 M/6,3 mM)	CH ₃ CN	-
6a	CoL1 (5 μM)	Fluoresceína (1 mM)	TEOA (0,5 M)	DMF:H ₂ O (1:2)	0,039
	NiL1 (5 μM)	Fluoresceína (1 mM)	TEOA (0,5 M)	DMF:H ₂ O (1:2)	0,047
6b	NiL1 (5 μM)	Fluoresceína (1 mM)	TEOA (0,5 M)	DMF:H ₂ O (1:1)	0,024
7	CoL1 (0,1 mM)	Eosina Y (1 mM)	TEOA (0,8 M)	CH ₃ OH:H ₂ O (1:2)	0,006

*Condições reacionais: Solução de 5 mL saturada com CO₂ durante 20 minutos. Os SFCs com purpurina ou eosina Y como PS realizaram-se com irradiação de LEDs azuis (montagem I; 3,13 x 10¹⁶ fotões/s) e os com fluoresceína com simulador solar (montagem II).

Contudo, os resultados obtidos não demonstraram ser promissores considerando a análise do espaço de cabeça, pois nos SFCs 3, 6 e 7 o único produto obtido foi H₂ e nos SFCs 4 e 5 não se obteve nenhum produto. No entanto, nada se pode concluir face à redução de CO₂ a produtos líquidos, pois não se analisou a fase líquida. Em comparação com os SFCs 1 e 2, estes resultados podem ser devido ao facto destas moléculas orgânicas terem tempos de emissão mais pequenos, não ocorrendo uma extinção eficiente, em comparação com o [Ru(phen)₃][PF₆]₂.^[15,20]

4.1.2. Materiais Semicondutores como Fotossensibilizadores

O NiL2 (100 μM) foi testado como CAT no SFC 8, no qual se utilizou QDs de CdTe (5 mg) como PS, TEOA (0,2 M) como SD numa solução de CH₃CN:H₂O (4:1), saturada com CO₂ e irradiada por um simulador solar (montagem III – t.a.), durante 70h (ensaio 1 na Tabela 4.5). Nestas condições, realizou-se também um ensaio branco sem CAT, de modo a verificar se o PS tinha atividade catalítica (ensaio 2 na Tabela 4.5). Posteriormente, substituiu-se a montagem utilizada pela II (40°C), variando a quantidade de PS utilizada entre 1 e 5 mg (ensaios 3 e 4 na Tabela 4.5).

 Tabela 4.5. Resultados obtidos na fotorredução de CO₂ com o NiL2 como CAT no SFC 8, durante 70h.*

Montagem - Temperatura	Ensaio	n _{H2} (μmol)	n _{CO/CH4} (μmol)	TON _{CO/CH4}	TOF _{CO/CH4} (h ⁻¹)	S _{CO/CH4} (%)
III – t.a.	1	0,173	-	-	-	-
	2 ^a	0,200	-	-	-	-
II – 40°C	3 ^b	0,337	0,390	0,781	0,0112	54
	4	0,954	0,184/0,029	0,367/0,059	0,0052/0,0008	16/3

*Condições reacionais: Solução de 5 mL de CH₃CN:H₂O (4:1) saturada com CO₂ durante 20 minutos, com NiL2 (100 μM), QDs de CdTe (5 mg), TEOA (0,2 M) irradiada por um simulador de luz solar (montagem III – t.a. ou II – 40°C). ^aSem CAT. ^b1 mg de PS.

A análise dos resultados obtidos, permitiu verificar que utilizando a montagem III (t.a.), independentemente da presença ou não do CAT, obtém-se apenas H₂. Por outro lado, verificou-se que a utilização da montagem II (40°C) levou à obtenção de H₂ e CO com 1 mg de PS e H₂, CO e CH₄ com 5 mg do mesmo (Figura 4.10). Comparando as montagens entre si, verifica-se que o aumento da temperatura e da proximidade do reator à fonte de luz, podem ter sido dois fatores importantes que permitiram a redução de CO₂ com a montagem II.

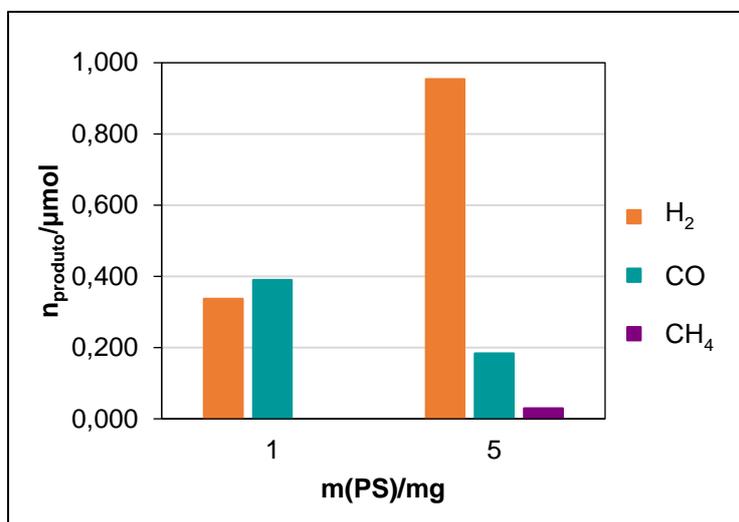


Figura 4.10. Influência da quantidade de PS (m/mg) utilizando a montagem II (40°C) na fotorredução de CO₂ com o SFC 8, durante 70h.

É de notar que a quantidade e a seletividade dos produtos obtidos foram influenciadas pela quantidade de PS, sendo que utilizando 1 mg o sistema demonstrou maior seletividade para a produção de CO (54%) e com 5 mg, para a produção de H₂ (81%). Por outro lado, a proporção H₂:CO produzida com 1 mg foi cerca de 1:1, enquanto que com 5 mg foi de 5:1, sendo que neste último caso, pode ter sido o que levou à formação de CH₄ através da metanação do CO₂ (Equação 4.5) ou do CO formado através da redução de CO₂ (Equações 4.6-4.7).^[92]



De modo a determinar qual dos dois mecanismos ocorreu, poder-se-ia ter realizado o ensaio 4 em atmosfera de ¹³CO₂ e ¹³CO e analisar os produtos gasosos por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa, de modo a verificar se ocorreu ou não a formação de ¹³CH₄. Por outro lado, na literatura é também reportado que este processo é favorecido com o aumento de temperatura,^[92] o que se verificou nestes ensaios através da mudança da montagem. Contudo e tendo em conta que na indústria são usualmente utilizadas temperaturas acima de 200°C e pressões elevadas, este resultado apresenta-se promissor.^[92]

Comparando os resultados obtidos com a literatura^[92] é de notar que existem diversos materiais de níquel que são seletivos para a produção de CH₄. Contudo, dentro dos SFCs com catalisadores moleculares de Ni(II), verifica-se, de acordo com o nosso conhecimento, que apenas em um exemplo da literatura,^[93] foi reportado a produção de vestígios de CH₄, o que torna o resultado obtido com 5 mg de PS promissor. Por outro lado, a conjugação de QDs com catalisadores moleculares de Ni(II) foi realizada apenas em três outros trabalhos na literatura.^[27,50,51] Em termos de seletividade o ensaio 3 tem

um valor superior (54%) ao ensaio usando uma ciclama de Ni(II) acoplada a QDs ZnSe-BF₄ (8% sem MEDA e 34% com MEDA).^[27]

Apesar dos resultados promissores, pretende-se futuramente imobilizar um complexo análogo ao **NiL2** nos QDs de CdTe de modo a aumentar a produção, TON, TOF e seletividade de CO, analogamente à literatura e também, testar a reciclabilidade do material.^[27,50,51]

Realizaram-se ensaios com o **g-C₃N₄-CoL1** no **SFC 9**, composto por TEOA (1,5 M) numa solução de CH₃CN:H₂O (4:1) saturada com CO₂ e irradiada por um simulador solar (montagem III), durante 20h. Para além deste, realizou-se um ensaio com 20 μM de **CoL1** como CAT e g-C₃N₄ como PS, de modo a verificar a diferença face ao ensaio com **g-C₃N₄-CoL1** e também, um ensaio sem CAT de modo a verificar se o PS tinha atividade catalítica (Tabela 4.6).

Tabela 4.6. Resultados obtidos da fotorredução de CO₂ utilizando os complexos derivados de *salphen* como CAT no **SFC 9**, durante 20h.*

CAT	PS	n _{H2} (μmol)
CoL1 (20 μM)	g-C₃N₄ (5 mg)	0,032
g-C₃N₄-CoL1 (5 mg)		0,059
-	g-C₃N₄ (5 mg)	0,107

*Condições reacionais: Solução de 5 mL de CH₃CN:H₂O (4:1), com TEOA (1,5 M), saturada com CO₂ durante 20 minutos e irradiada por um simulador de luz solar (montagem III).

Através dos resultados obtidos verifica-se que nenhum ensaio levou à obtenção de produtos gasosos da redução de CO₂, tendo-se obtido somente H₂. Em alternativa, poder-se-ia ter testado este material em diferentes SFCs da literatura variando o SD e solvente^[54,94] ou experimentar outro método de imobilização do **CoL1** no **g-C₃N₄**.^[94]

4.2. [Co(bpp)₂][PF₆]₂ na Fotorredução de CO₂

O [Co(bpp)₂][PF₆]₂ foi testado com diferentes concentrações em SFCs homogêneos e coloidais, com PSs moleculares (secção 4.2.1) e materiais semicondutores (secção 4.2.2), respetivamente (Tabela 4.7).

Tabela 4.7. SFCs homogêneos e coloidais testados com diferentes concentrações de [Co(bpp)₂][PF₆]₂ como CAT.

SFC	PS	SD	Solvente	Fonte de luz	
Homogêneo	1	[Ru(phen) ₃][PF ₆] ₂ (0,4 mM)	TEOA (0,3 M)	CH ₃ CN:H ₂ O (4:1)	LEDs azuis (montagem I)
	10	Fluoresceína (1 mM)	TEOA (0,3 M)	CH ₃ CN:H ₂ O (4:1)	LEDs azuis (montagem I)
Coloidal	8	QDs de CdTe (5 mg)	TEOA (0,2 M)	CH ₃ CN:H ₂ O (4:1)	Simulador solar (montagem III)
	11	g-C ₃ N ₄ (5 mg)	TEOA (0,3 M)	CH ₃ CN:H ₂ O (4:1)	Simulador solar (montagem III)

4.2.1. Fotossensibilizadores Moleculares

Analogamente aos complexos derivados de *salphen*, o [Co(bpp)₂][PF₆]₂ foi testado como CAT no SFC 1, contendo [Ru(phen)₃][PF₆]₂ como PS e TEOA como SD numa solução de CH₃CN:H₂O (4:1), saturada com CO₂ e irradiada por LEDs azuis (montagem I), durante 24h. Variou-se a concentração de CAT entre 50; 5; 0,5 e 0,05 μM (ensaios 1-4 da Tabela 4.8) e realizou-se um ensaio branco sem CAT (ensaio 5 da Tabela 4.8). Alterou-se também a montagem utilizada para a IV (ensaio 6 da Tabela 4.8), de modo a verificar o efeito na atividade catalítica. Por outro lado, efetuaram-se dois ensaios com o sal de cobalto(II) utilizado na síntese do [Co(bpp)₂][PF₆]₂, o CoCl₂, como CAT a 5 μM e 0,05 μM (ensaios 7 e 8 da Tabela 4.8), de modo a verificar se era cataliticamente ativo.

Tabela 4.8. Resultados obtidos da fotorredução de CO₂ utilizando [Co(bpp)₂][PF₆]₂ como CAT no SFC 1, durante 24h.*

Ensaio	[CAT] (μM)	n _{CO} (μmol)	n _{H₂} (μmol)	TON _{CO}	TOF _{CO} (h ⁻¹)	S _{CO} (%)	φ _{CO} (%)
1	50	1,790	0,282	7	0,3	86	0,080
2	5	4,751	0,221	190	7,9	96	0,211
3	0,5	1,565	0,058	626	26,1	96	0,070
4	0,05	0,851	0,037	3405	141,9	96	0,038
5	0	0,626	0,013	-	-	98	0,028
6	5 ^a	2,656	0,150	106	4,4	95	0,136
7	5 ^b	4,768	0,180	191	7,9	96	0,318
8	0,05 ^b	1,086	0,057	4345	181,0	94	0,073

*Condições reacionais: Solução de 5 mL de CH₃CN:H₂O (4:1) saturada com CO₂ durante 20 minutos, contendo [Co(bpp)₂][PF₆]₂ (50, 5, 0,5 ou 0,05 μM), [Ru(phen)₃][PF₆]₂ (0,4 mM), TEOA (0,3 M) e irradiada por LEDs azuis (montagem I; 3,13 x 10¹⁶ fotões/s). ^aIrradiação pelo simulador solar com filtro azul (montagem IV; 2,73 x 10¹⁶ fotões/s). ^bSubstituição do [Co(bpp)₂][PF₆]₂ pelo CoCl₂.

Os resultados obtidos demonstram que os produtos gasosos obtidos para todos os ensaios foram CO e H₂, com elevada seletividade para o primeiro, obtendo-se valores ≥ 95%, com a exceção do

ensaio 1 que foi de 86%. Analogamente aos complexos derivados de *salphen*, os valores de rendimento quântico do processo de fotorredução de CO₂ a CO também foram baixos.

Através da variação de concentração de CAT utilizada entre 50, 5, 0,5 e 0,05 μM, verificou-se que a maior produção de CO foi obtida a 5 μM, seguindo-se de 50, 0,5 e 0,05 μM (Figura 4.11). Por outro lado, o ensaio branco sem CAT demonstrou que tanto a produção de CO como a de H₂ foram inferiores aos ensaios com o mesmo (Figura 4.11).

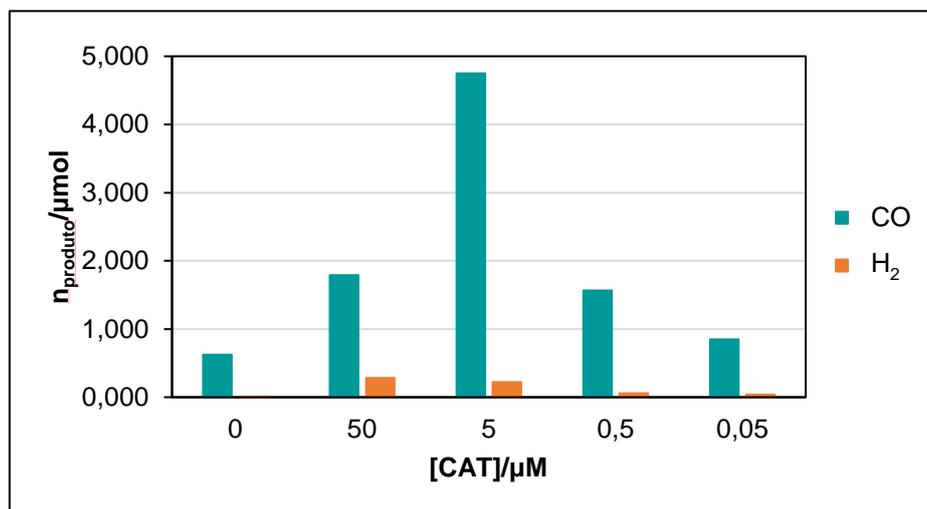


Figura 4.11. Quantidade obtida de CO e H₂ (n/μmol) com diferentes concentrações do CAT [Co(bpp)₂][PF₆]₂ no SFC 1, durante 24h.

De modo a testar a influência da fonte de luz neste SFC, realizou-se um ensaio com 5 μM de CAT, utilizando uma lâmpada simuladora solar (150 W) com um filtro azul (montagem IV), verificando-se que a produção tanto de CO como H₂ foi inferior em comparação com os LEDs azuis (montagem I) utilizados. Isto pode ser devido, por exemplo, ao menor fluxo de fótons utilizando a montagem IV ($2,73 \times 10^{16}$ fótons/s), em comparação com a montagem I ($3,13 \times 10^{16}$ fótons/s), o que por sua vez, poderá estar relacionado com a maior distância da fonte de luz ao reator, necessária para fazer o foco. Por outro lado, é um resultado promissor pois os LEDs azuis apresentam menor custo económico e energético que a junção da lâmpada simuladora solar de 150 W com o filtro azul.

Para os ensaios com maior (5 μM de CAT) e menor (0,05 μM de CAT) produção de CO, substituiu-se o [Co(bpp)₂][PF₆]₂ pelo precursor metálico da sua síntese, o CoCl₂ (Figura 4.12), verificando-se que em ambas as concentrações, o CoCl₂ produziu maior quantidade de CO, embora a quantidade de CO não seja considerável. Comparando o TON_{CO} e o TOF_{CO} verificam-se as mesmas conclusões que com a quantidade de CO produzida. Em termos de seletividade foram elevadas nos quatro ensaios (94-96%). Analogamente ao descrito na secção 4.1.1, pretende-se analisar as soluções destes ensaios por DLS, de modo a verificar se ocorreu a formação de nanopartículas metálicas, que também são ativas para este processo.

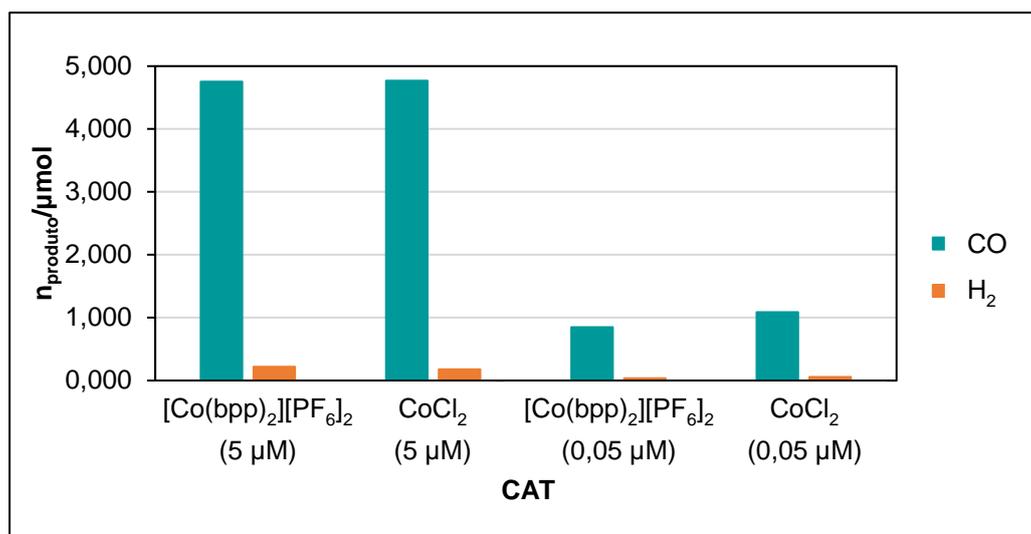


Figura 4.12. Comparação da quantidade de CO e H₂ obtida (n/μmol) entre o [Co(bpp)₂][PF₆]₂ e o precursor da sua síntese, CoCl₂, como CAT a 5 μM e 0,05 μM no SFC 1, durante 24h.

Na literatura,^[73–75] não são conhecidos catalisadores moleculares com ligandos derivados do **bpp** com aplicação na fotorredução de CO₂, sendo apenas estudados compostos semelhantes com complexos derivados de polipiridina. Deste modo, comparou-se a atividade catalítica com outros tipos de CAT em SFCs idênticos.^[34–43] Assim sendo, verificou-se que a utilização do [Co(bpp)₂][PF₆]₂ a 0,05 μM, leva ao valor superior de TOF_{CO} quando comparado com os diversos catalisadores de Co(II) mono- e binucleares a 2 μM da literatura,^[36,42] apesar da produção e seletividade de CO serem inferiores a estes últimos.

Posteriormente, testou-se o [Co(bpp)₂][PF₆]₂ (50 μM) no SFC 10, no qual se utilizou a fluoresceína (1 mM) como PS orgânico, TEOA (0,3 M) como SD, numa solução de CH₃CN:H₂O (4:1) saturada com CO₂ e irradiada por LEDs azuis (montagem I), durante 24h. Os resultados demonstram que apenas se obteve H₂ (0,019 μmol) como produto gasoso, não sendo assim promissor para a fotorredução de CO₂.

4.2.2. Materiais Semicondutores como Fotossensibilizadores

O [Co(bpp)₂][PF₆]₂ foi testado como CAT nos SFCs 8 e 11, nos quais se utilizaram QDs de CdTe e g-C₃N₄, respetivamente, como PSs semicondutores. Em ambos SFCs, utilizou-se TEOA como SD numa solução de CH₃CN:H₂O (4:1) saturada com CO₂ e irradiada com um simulador de luz solar (montagem III), durante 70h e 24h nos SFC 8 e SFC 11, respetivamente (Tabela 4.9). Realizou-se também um ensaio sem CAT para cada SFC.

Tabela 4.9. Resultados obtidos da fotorredução de CO₂ utilizando [Co(bpp)₂][PF₆]₂ como CAT nos SFCs 8 e 11 durante 70h e 24h, respetivamente.*

SFC	[CAT]	PS	SD	Tempo/h	n _{H2} (μmol)
8	100 μM	QDs de CdTe I (5 mg)	TEOA (0,2 M)	70	0,216
					0,173 ^a
11	20 μM	g-C ₃ N ₄ (5 mg)	TEOA (0,3 M)	24	0,931
					0,008 ^a

*Condições reacionais: Solução de 5 mL de CH₃CN:H₂O (4:1) saturada com CO₂ durante 20 minutos, com [Co(bpp)₂][PF₆]₂ como CAT e irradiada por um simulador solar (montagem III). ^aSem CAT.

Em ambos SFCs obteve-se apenas H₂ como produto gasoso com ou sem CAT, não sendo promissores para o processo de fotorredução de CO₂.

4.3. Complexos Derivados de *Salphen* de Co(II) vs. [Co(**bpp**)₂][PF₆]₂ na Fotorredução de CO₂

De modo a verificar a influência do ligando nos catalisadores de Co(II) na fotorredução de CO₂, realizou-se um ensaio com 50 nM de [Co(**bpp**)₂][PF₆]₂ no SFC 1 durante 16h, de modo a comparar com os resultados dos CoL1 e CoL2 à mesma concentração discutidos na secção 4.1.1 (Tabela 4.10).

Tabela 4.10. Resultados obtidos da fotorredução de CO₂ utilizando o SFC 1 com 50 nM de CoL1, CoL2 e [Co(**bpp**)₂][PF₆]₂ como CAT, durante 16h.*

CAT	n _{CO} (μmol)	n _{H₂} (μmol)	TON _{CO}	TOF _{CO} (h ⁻¹)	S _{CO} (%)	φ _{CO} (%)
CoL1	0,329	0,022	1316	82,3	94	0,022
CoL2	0,486	0,029	1944	121,5	94	0,032
[Co(bpp) ₂][PF ₆] ₂	0,497	0,016	1989	124,3	97	0,033

*Condições reacionais: Solução de 5 mL de CH₃CN:H₂O (4:1) saturada com CO₂ durante 20 minutos, contendo CAT (0,05 μM), [Ru(phen)₃][PF₆]₂ (0,4 mM), TEOA (0,3 M) e irradiada por LEDs azuis (montagem I; 3,13 x 10¹⁶ fotões/s).

Verifica-se assim que em todos os parâmetros face a fotorredução de CO₂ a CO, obtêm-se valores superiores com o [Co(**bpp**)₂][PF₆]₂ do que com os complexos derivados de *salphen* de Co(II). Dentro destes últimos, o CoL2 leva a melhores resultados que o CoL1 com a exceção da S_{CO} que é igual para ambos. Deste modo, a utilização do ligando **bpp** em vez de um dos derivados de H₂*salphen* para o centro metálico Co(II), demonstra ser vantajoso neste processo.

4.4. Ensaio sem CAT do SFC 1

De acordo com SFCs semelhantes da literatura,^[34-43] era esperado que o ensaio sem CAT do SFC 1 resultasse em apenas formação de H₂ (Tabela 4.11) pelo PS [Ru(phen)₃][PF₆]₂.

Tabela 4.11 Quantidade (n/μmol) de CO e H₂ reportados na literatura^[34-43] no ensaio sem CAT no SFC 1.

Ensaio	n _{CO} (μmol)	n _{H₂} (μmol)	Referência
1 ^{a,d}	-	0,049	Ouyang <i>et al.</i> ^[38,41,42] Liu <i>et al.</i> ^[37,40]
2 ^{a,e}	-	0,036	Liu <i>et al.</i> ^[34]
3 ^{a,d}	-	0,030	Liu <i>et al.</i> ^[43]
4 ^{a,d}	-	0,047	Liu <i>et al.</i> ^[39]
5 ^{b,d}	-	< 0,01	Wang <i>et al.</i> ^[36]
6 ^c	-	0,17 (3h) 0,10 (30h)	Realista <i>et al.</i> ^[35]

*Condições reacionais: Solução de 5 mL de CH₃CN:H₂O (4:1) saturada com CO₂, contendo [Ru(phen)₃][PF₆]₂ (0,4 mM) e TEOA (0,3 M). ^aIrradiação com LED Zolix, MLED4, λ = 450 nm, 100 mWcm⁻², área de irradiação de 0,8 cm² (3,02 x 10⁻⁷ einstein/s ou 1,82 x 10¹⁷ fotões/s) durante 10h. ^bIrradiação com LED (λ = 450 ± 5 nm, 75 mW/cm², área irradiada de 0,8 cm² (2,26 x 10⁻⁷ einstein/s ou 1,36 x 10¹⁷ fotões/s) durante 12h. TEOA (0,2 M). ^cIrradiação com três Dimmable Blue LED Spot Light Bulb, 15 W (3,89 x 10¹⁶ fotões/s) durante 3h ou 30h. ^dCH₃CN destilado três vezes com P₂O₅. ^eCH₃CN purificado pelo sistema de purificação de solventes MBraun.

Assim sendo, suspeitou-se que a formação de CO poderia estar relacionada com a presença de alguma impureza, pelo que se realizaram uma série de ensaios de controlo, alterando o [Ru(phen)₃][PF₆]₂, acetonitrilo e montagem utilizados, de modo a verificar se a alteração de um destes constituintes eliminava a produção de CO (Tabela 4.12). É de notar que, apesar desta discordância com a literatura,^[34-43] os ensaios contendo os catalisadores foram repetidos pelo menos duas vezes, demonstrando-se todos reprodutíveis.

Tabela 4.12. Ensaios de controlo para determinar a influência dos diversos componentes no SFC 1.

Ensaio	n _{CO} (μmol)	n _{H₂} (μmol)	Modificações às condições reacionais*
1	0,224	0,011	-
2	0,229	0,016	-
3	0,215	0,012	-
Média 1-3	0,222	0,013	-
4	0,236	0,018	[Ru(phen) ₃][PF ₆] ₂ (JCA)
5	0,300	0,034	[Ru(phen) ₃][PF ₆] ₂ (SQR)
6	n.q.	0,020	[Ru(phen) ₃][PF ₆] ₂ (TCI Chemicals, > 98,0%)
7	0,472	0,018	[Ru(phen) ₃][PF ₆] ₂ (SQR) + CH ₃ CN purificado pelo método A ^a
8	0,746	0,016	[Ru(phen) ₃][PF ₆] ₂ (SQR) + CH ₃ CN novo da marca ChemLab
9	0,762	0,028	[Ru(phen) ₃][PF ₆] ₂ (SQR) + CH ₃ CN purificado pelo método B ^b
10	0,227	0,069	[Ru(phen) ₃][PF ₆] ₂ (TCI Chemicals, > 98,0%) + Fonte de luz ^c de Realista <i>et al.</i> ^[35] com escape

*Condições reacionais: Solução de 5 mL de (Fluka Chemicals, ≥ 99,8%) : água (milliQ) (4:1) contendo 0,4 mM de [Ru(phen)₃][PF₆]₂ (sintetizado como indicado no Capítulo 6 – Parte Experimental), 0,3 M de TEOA (Carlo Erba) e irradiada por LEDs azuis (montagem I; 3,13 x 10¹⁶ fotões/s), durante 16h. ^aMétodo A: CH₃CN destilado sob CaH₂ e guardado com peneiros moleculares sob atmosfera de N₂. ^bMétodo B: CH₃CN destilado três vezes com P₂O₅. ^cIrradiação com três Dimmable Blue LED Spot Light Bulb, 15 W. n.q = não quantificável.

Ao preparar cada solução, todo o material não novo foi previamente lavado com uma solução de piranha (H₂O₂:H₂SO₄ (1:3)), seguido de detergente, água e acetona e seco na estufa. Assim, realizaram-se três ensaios (1-3) iguais, demonstrando-se reprodutíveis na quantidade de CO e H₂ produzidas.

Suspeitou-se que o PS poderia ter alguma impureza pois, ao analisar o espectro de FTIR do [Ru(phen)₃][PF₆]₂ (Figura A. 33 em Anexo) verifica-se que apresenta uma banda a 1987 cm⁻¹ numa zona típica para grupos carbonilo ligados a metais. Por outro lado, a EA (ver secção 6.3.14 no Capítulo 6 – Parte Experimental) demonstrou alguns desvios entre os valores calculados e experimentais, o que poderá ser devido a presença de impurezas, ressaltando o facto de que ocorreram também problemas na EA e que esta última terá de ser repetida para confirmar a veracidade dos resultados. Deste modo, realizaram-se dois ensaios (4-5) com o PS sintetizado pela Mestre Janaína Almeida (JCA) e pela Doutora Sara Realista (SQR), verificando-se que demonstraram diferenças pouco significativas entre as quantidades de CO e H₂ produzidas face aos ensaios 1-3. Realizou-se ainda um ensaio com [Ru(phen)₃][PF₆]₂ de compra (TCI Chemicals, > 98,0%) (ensaio 6), verificando-se que produziu H₂ e uma quantidade não quantificável de CO.

Por outro lado, sabe-se que o acetonitrilo é um dos solventes que pode conter impurezas de carbonilos,^[95] mas também que a utilização de soluções aquosas acídicas leva à fotorredução de CO₂ com complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3]^{2+}$,^[15] podendo ambos fatores contribuir para a produção de CO. Deste modo, alterou-se a marca do solvente e o seu método de purificação (ensaios 7-9). Verificou-se assim um aumento maior na produção de CO, o que poderá ser devido à maior quantidade de água, pois esta última é um fator que influencia a redução de CO₂, sendo razoável que o solvente altere mais a quantidade de CO do que o PS.

Por fim, verificou-se que no **SFC 8**, a montagem utilizada influenciou a temperatura do ensaio e que, por sua vez, influenciou os produtos gasosos obtidos. Deste modo, adaptou-se a montagem de Realista *et al.*^[35] com o $[\text{Ru}(\text{phen})_3][\text{PF}_6]_2$ de compra (TCI Chemicals, > 98,0%) (ensaio 10), tendo-se obtido maior quantidade de CO e H₂ do que com a montagem I.

Deste modo, não foi possível reproduzir o ensaio branco da literatura.^[34-43]

Capítulo 5 – Conclusões e Perspetivas

5. Conclusões e Perspetivas

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados com sucesso cinco complexos derivados de *salphen* mononucleares de Ni(II) e Co(II) e dois binucleares de Ni(II) e o complexo novo **[Co(bpp)₂][PF₆]₂** como catalisadores moleculares. Sintetizou-se e caracterizou-se também um material novo, o **g-C₃N₄-CoL1**, como PCAT, o qual se tem como perspetiva caracterizar pelas técnicas de XPS, EDX, TEM e SEM. Apesar das tentativas, não foi possível sintetizar o complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II).

Quanto aos estudos de fotorredução de CO₂, dentro dos SFCs homogêneos conclui-se que a utilização do [Ru(phen)₃][PF₆]₂ como PS é promissor na produção de CO, em comparação com as moléculas orgânicas (purpurina, fluoresceína e eosina Y) que apenas levaram à produção de H₂ ou de nenhum produto gasoso, possivelmente devido às melhores propriedades fotoquímicas e fotofísicas do primeiro.

Utilizando os complexos derivados de *salphen* como catalisadores no **SFC 1**, levou à redução de CO₂ a CO com S_{CO} elevada (> 90%), sendo o **CoL2** o melhor CAT em todos os parâmetros calculados. A partir dos ensaios com os complexos derivados de *salphen* mononucleares, conclui-se que a escolha da mistura de solventes CH₃CN:H₂O (4:1) face à de DMF:H₂O (4:1) favorece a produção de CO, tal como o centro metálico de Co(II) e o substituinte *tert*-butilo nos anéis aromáticos, utilizando 100 e 50 nM de CAT. No entanto, a produção de CO com os complexos derivados de *salphen* mononucleares face aos precursores utilizados na sua síntese, **Ni(OAc)₂** e **Co(OAc)₂**, demonstrou-se inferior e S_{CO} semelhante. Deste modo, tem-se como perspetiva analisar as soluções dos ensaios que levaram à fotorredução de CO₂ por DLS, de modo a confirmar se ocorreu a formação de nanopartículas metálicas, que também são ativas para este processo. Por outro lado, não é vantajosa a utilização dos complexos derivados de *salphen* binucleares de Ni(II) face aos mononucleares, pois não se verificou efeito sinérgico entre as unidades [Ni(*salphen*)] na produção de CO.

Quanto à utilização do **[Co(bpp)₂][PF₆]₂** como CAT no **SFC 1**, conclui-se que utilizando uma concentração de CAT de 5 μM obtém-se maior produção de CO mas com 0,05 μM o TON_{CO} é superior. Por outro lado, a utilização da montagem I demonstrou-se benéfica face à IV em todos os parâmetros de avaliação da atividade fotocatalítica, tal como a nível energético e económico. Contudo, a utilização do **[Co(bpp)₂][PF₆]₂** face ao precursor metálico usado na sua síntese não demonstrou ser promissor em termos de quantidade de CO produzida, embora a S_{CO} seja idêntica. Analogamente aos ensaios com os **Ni(OAc)₂** e **Co(OAc)₂**, tem-se como perspetiva realizar análises por DLS às soluções destes ensaios, de modo a verificar se ocorreu a formação de nanopartículas metálicas.

Comparando os dois tipos de catalisadores de Co(II) utilizados no **SFC 1**, conclui-se que a utilização do **[Co(bpp)₂][PF₆]₂** é melhor ou igual em todos os parâmetros face aos complexos derivados de *salphen*, demonstrando que é vantajosa a utilização do ligando **bpp** em vez de um dos derivados de H₂*salphen* para o centro metálico Co(II).

Conclui-se também que os rendimentos quânticos obtidos foram baixos, demonstrando que, possivelmente a montagem ou fonte de luz não são as mais adequadas ou que a transferência eletrónica não é eficiente. Apesar das diversas tentativas, não foi possível reproduzir o ensaio branco do **SFC 1** da literatura sem produção de CO. No entanto, a adição de catalisadores a este último demonstra-se importante pois é o que torna o sistema catalítico (TON_{CO} > 1).

Quanto aos SFCs coloidais utilizando complexos derivados de *salphen* como CAT, verifica-se que apenas a montagem II, utilizando os QDs de CdTe como PS (**SFC 8**), é promissora na produção de CO e CH₄, enquanto que o g-C₃N₄ apenas resultou na evolução de H₂.

Dentro dos ensaios do **SFC 8** com o **NiL2**, verificou-se uma dependência do tipo de montagem, sendo que apenas a II permitiu a redução de CO₂, o que pode indicar que a proximidade do reator à fonte de luz e o aumento de temperatura poderão ser fatores importantes neste processo. Por outro lado, a quantidade de PS influenciou o tipo de produtos obtidos, quantidade e seletividade. Com 1 mg de PS obteve-se maior produção e seletividade para o CO (54%), formando-se H₂ como produto minoritário, enquanto que com 5 mg favoreceu a produção de H₂ (81%), formando-se também CO (16%) e CH₄ (3%). Neste último caso, a elevada quantidade de H₂ face à de CO pode ter sido o que levou à formação de CH₄. Futuramente, pretende-se avaliar a reprodutibilidade destes resultados através da sua repetição e também, da realização dos ensaios sem CAT, de modo a verificar se o PS tem atividade fotocatalítica. Se forem reprodutíveis, realizar-se-á o ensaio com 5 mg em atmosfera de ¹³CO₂ e ¹³CO de modo a determinar o mecanismo da formação de ¹³CH₄. Por outro lado, ir-se-á, também, experimentar a utilização de LEDs verdes e diminuir o tempo reacional. Por fim, ambiciona-se funcionalizar o **NiL2** e imobilizá-lo nos QDs de CdTe, para aumentar a produção e seletividade de CO e permitir a sua reciclagem.

Os SFCs com o PS g-C₃N₄ não permitiram a obtenção de produtos gasosos da redução de CO₂.

Através da comparação com a literatura, verificou-se que a utilização dos catalisadores de Co(II) no **SFC 1** e do **NiL2** no **SFC 8** com a montagem II demonstraram bons resultados face alguns catalisadores na literatura, embora no caso dos catalisadores de Co(II) não sejam promissores pois os respetivos precursores da sua síntese apresentam melhor performance catalítica.

Futuramente, pretende-se também desenvolver um método quantitativo por espectroscopia de NMR ou cromatografia iónica para analisar a fase líquida dos ensaios de fotorredução de CO₂.

Capítulo 6 - Parte Experimental

6. Parte Experimental

Neste capítulo encontra-se informação adicional sobre o trabalho experimental, não necessária à discussão de resultados. A secção 6.1 é referente aos reagentes e solventes utilizados, a 6.2 à instrumentação, a 6.3 à síntese e caracterização de compostos moleculares, a 6.4 à síntese e caracterização de materiais e cálculos para a determinação da E_g e a 6.5 aos estudos de fotorredução de CO_2 , nomeadamente, aos métodos de quantificação de produtos gasosos, análise de formato/ácido fórmico e de determinação do fluxo de fotões e também, às propriedades dos QDs de CdTe utilizados.

6.1. Reagentes e Solventes

6.1.1. Reagentes

Salicilaldeído (Alfa Aesar; 99%), 3,5-di-*terc*-butilsalicilaldeído (Aldrich; 99%), 3-hidroxisalicilaldeído (Acros Organics; 97%), 5-metilsalicilaldeído (Acros Organics; 99%), *o*-fenilenodiamina (Aldrich; 99,5%), 3,3'-diaminobenzidina (Alfa Aesar; 99%), 2-fenil-1*H*-benzo[*d*]imidazole (Alfa Aesar; 97%), acetato de níquel(II) tetrahidratado (Riedel de Haën; $\geq 99\%$), acetato de cobalto(II) tetrahidratado (Alfa Aesar; 98%), cloreto de cobalto(II) hexahidratado (Merck), cloreto de ruténio(III) hidratado (Precious Metals Online; 99,95%), 1,10-fenantrolina anidra (Alfa Aesar; 99%), 1,10-fenantrolina monohidratada (TCI Chemicals; $> 98,0\%$), 1,10-fenantrolina-5,6-diona (TCI Chemicals; $> 98,0\%$), hidroquinona (TCI Chemicals; 99%), bicarbonato de potássio (Aldrich; $> 98\%$), hidróxido de potássio (Merck), hidróxido de lítio monohidratado (Aldrich; 98%), borohidreto de sódio (Fluka Chemicals), cloreto de lítio (Merck), hexafluorofosfato de potássio (Alfa Aesar; $\geq 99\%$), brometo de potássio (Fluka Analytical), ortoformiato de trietilo (Acros Organic; 98%), iodeto de metilo (Aldrich; 99%), ácido fosfórico (Fluka Chemicals; 85%), ácido sulfúrico concentrado (Fluka Chemicals; 98%), ácido maleico (Sigma Aldrich; $\geq 99\%$), ácido clorídrico (Honeywell Fluka; 37%), ácido fórmico (Honeywell Fluka; 98%), solução de amónia (Carlo Erba; 32%), alumina neutra 50-200 μm , 60A (Acros Organics), ureia (Promega; $\geq 99\%$), fluoresceína disódica (Carlo Erba), purpurina (Acros Organic), eosina Y disódica (Sigma-Aldrich; $\geq 85\%$), trietanolamina (Carlo Erba), trioxalatoferrato(III) de potássio (Alfa Aesar), $[\text{Ru}(\text{phen})_3][\text{PF}_6]_2$ (TCI Chemicals; $> 98,0\%$).

O ligando **bpp**^[96] foi fornecido pelo grupo do Professor Mario Ruben do Instituto de Tecnologia de Karlsruhe.

Os QDs de CdTe (ver secção 6.5.4) foram fornecidos pelo Mestre Gonçalo A. Marcelo, Doutora Elisabete Marques e Professor Carlos Lodeiro Pinto do BIOSCOPE Research Group | PROTEOMASS Scientific Society da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

6.1.2. Solventes

Acetato de etilo (Carlo Erba; $\geq 99,9\%$), acetona (Fluka Chemicals; $\geq 99,8\%$), acetonitrilo (Fluka Chemicals; $\geq 99,8\%$. ChemLab; $\geq 99,9\%$), ciclohexano (Carlo Erba; $\geq 99,8\%$), diclorometano (Fluka Chemicals; $\geq 99,8\%$), etanol (Fluka Chemicals; $\geq 99,8\%$), éter dietílico (Riedel de Haën; $\geq 99,8\%$), metanol (Fluka Chemicals; $\geq 99,8\%$), *N,N*-dimetilformamida (Fluka Chemicals; $\geq 99,99\%$), *n*-hexano (Carlo Erba; 99%), acetona deuterada (VWR Chemicals; 99,8%), água deuterada (Cambridge Isotope Laboratories; 99,5%), dimetilsulfóxido deuterado (Eurisotop; 99,9%).

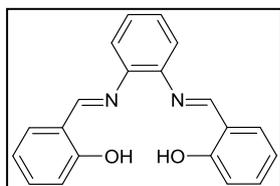
6.2. Instrumentação

Os **espectros de NMR** foram obtidos através de um espectrómetro avançado Bruker 400 MHz nos solventes deuterados DMSO- d_6 , acetona- d_6 e D₂O. Os **espectros de FTIR** foram obtidos num espectrometro Nicolet 6700, entre os 400 cm⁻¹ e os 4000 cm⁻¹ em pastilha de KBr. Os **espectros de absorvância de UV-vis de líquidos** foram obtidos num espectrofotómetro de UV-vis UV-1601 Shimadzu usando células de quartzo ($l = 1$ cm). Os **espectros de refletância difusa de UV-vis de sólidos** foram realizados pela Professora Olinda Monteiro. A **análise elementar** foi realizada pela Andreia Bento da Silva na Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa, utilizando "FLASH 2000 Series CHNS/O Analyzers" da Thermo Scientific com detetor de condutividade térmica (TCD). O software de processamento e aquisição de dados foi o Eager Xperience. Realizaram-se ensaios duplicados com 1-2 mg de amostra em cápsulas de estanho, exceto as amostras com flúor na sua composição, em que se utilizaram 0,3-0,6 mg de amostra em cápsulas de prata. Os **diffractogramas de raios-X de pós** foram realizados à temperatura ambiente pela Professora Estrela Jorge, através de um difractor de pós Phillips (PW 1730) com aquisição de 36 dados automático (APD Phipplips v3.6B), utilizando radiação de Cu-K α ($\lambda = 0,15406$ nm), a 40 kV/30 mA num varrimento contínuo de 10 a 55 ($2\theta^\circ$). Os valores de intensidade relativa obtidos foram normalizados para possibilitar a comparação entre amostras. As **fontes de luz** utilizadas nos ensaios de fotorredução de CO₂, foram uma fita de 66 LEDs azuis (11 W; OUSFOT) para a montagem I, um simulador de luz solar de 150 W ligado a duas fontes de alimentação (TENMA 72-2645 Programmable DC power supply 30V5A \times 2,5V3A \times 1) para as montagens II-IV e um filtro azul ($\lambda = 410$ -490 nm; Melles Griot 03 FIV 028) para a montagem IV. Os **cromatogramas gasosos** foram obtidos através de um cromatógrafo gasoso com detetor de condutividade térmica da Agilent Technology (GC-TCD 7820A), controlado pelo software OpenLAB ChemStation. Utilizou-se a coluna capilar A carboxen@-1006 PLOT (C \times D.I. 30 m \times 0,53 mm, largura média de 30 μ m). A temperatura do injetor e detetor manteve-se a 230°C e a do forno a 30°C. O fluxo de gás de arraste (Árgon) é de 3 mL/min, sendo as injeções realizadas manualmente em modo *split* (1:10), com seringas de gases (250 ou 500 μ L) desarejadas com CO₂. Os tempos de retenção médios (min) dos gases analisados são: H₂ 3,304; N₂ 3,464; O₂ 3,517; CO 3,591; CO₂ 7,713.

6.3. Síntese e Caraterização de Compostos Moleculares

Nesta secção encontram-se a síntese e caraterização dos compostos moleculares discutidos no **Capítulo 2**, assim como a do PS [Ru(phen)₃][PF₆]₂ e a do SD 1,3-dimetil-2-fenil-2,3-dihidro-1H-benzo[d]imidazole (**BIH**) e respetivos intermediários à sua síntese: 1-metil-2-fenil-1H-benzo[d]imidazole (**I2**) e iodeto de 1,3-dimetil-2-fenil-1H-benzo[d]imidazol-3-ium (**I3**). Os respetivos espectros de FTIR e de NMR encontram-se em Anexo (Figuras A. 33 - A. 37). As sínteses dos compostos **CoL2**, *cis*-[Ru(phen)₂Cl₂], [Ru(phen)₂(phendione)][PF₆]₂, [Ru(phen)₃][PF₆]₂, **I2**, **I3** e **BIH** foram realizadas em atmosfera inerte com solventes secos. A secagem de solventes foi realizada de acordo com a literatura.^[97] Todas as sínteses foram baseadas em procedimentos retirados da literatura.^[61,70,98,99,72,76,77,80-83,85]

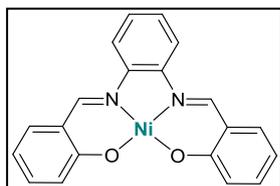
6.3.1. Síntese de L1



Procedimento de acordo com a literatura.^[70] Adicionou-se *o*-fenilenodiamina (8,32 mmol; 0,9 g) ao salicilaldeído (16,4 mmol; 2,0 g; 1,71 mL) e agitou-se por 15 minutos. Aqueceu-se a mistura viscosa formando-se um sólido laranja que foi recristalizado de etanol (2,215 g; 84 %). ¹H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) δ /ppm: 12,94 (s, 2H); 8,94

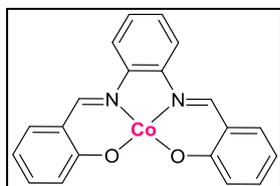
(s, 2H); 7,67 (m, 2H); 7,44 (m, 6H); 6,97 (m, 4H). **FTIR (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$):** 3444 (br, $\nu_{\text{O-H}}$), 3052 (w, $\nu_{\text{C-H(rom)}}$), 1612 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1585, 1561 (s, $\nu_{\text{C=C(rom)}}$), 760 (s, $\nu_{\text{C-H(rom)}}$).

6.3.2. Síntese de NiL1



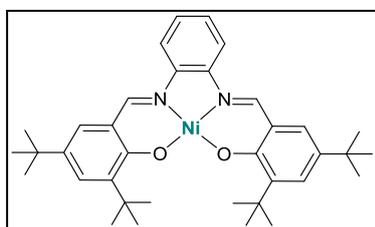
Procedimento através de modificações do reportado na literatura.^[70] Adicionou-se acetato de níquel(II) tetrahidratado (0,50 mmol; 0,124 g) a uma solução de **L1** (0,47 mmol; 0,150 g) em 40 mL de etanol, sendo a mistura colocada em refluxo durante 1h. Arrefeceu-se a solução a 0°C e filtrou-se o sólido a vácuo, sendo posteriormente lavado com etanol e éter dietílico e seco (0,152 g; 87%). **¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ /ppm:** 8,91 (s, 2H); 8,16 (m, 2H); 7,61 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H); 7,34 (m, 4H); 6,90 (d, $J = 12,0$ Hz, 2H); 6,68 (m, 2H). **FTIR (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$):** 3047, 3012 (w, $\nu_{\text{C-H(rom)}}$), 1605 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1575, 1522 (s, $\nu_{\text{C=C(rom)}}$), 757 (s, $\nu_{\text{C-H(rom)}}$).

6.3.3. Síntese de CoL1·H₂O



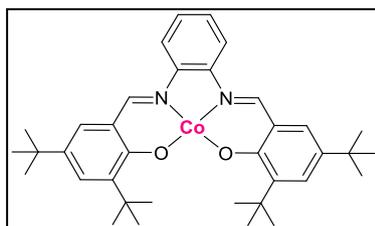
Procedimento de acordo com a literatura.^[70] Adicionou-se acetato de cobalto(II) tetrahidratado (0,50 mmol; 0,125 g) a uma solução de **L1** (0,47 mmol; 0,150 g) em 40 mL de metanol, sendo a mistura colocada em refluxo durante 1h. Arrefeceu-se a solução a 0°C e filtrou-se o sólido a vácuo, sendo posteriormente lavado com metanol e éter dietílico e seco (0,156 g; 89%). **FTIR (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$):** 3044, 3008 (w, $\nu_{\text{C-H(rom)}}$), 1607 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1579, 1522 (s, $\nu_{\text{C=C(rom)}}$), 749 (s, $\nu_{\text{C-H(rom)}}$). **Análise Elementar do CoL1·H₂O (%):** C₂₀H₁₆CoN₂O₃ (391,29 g/mol): exp. C 61,33 H 4,09 N 7,24 calc. C 61,39 H 4,12 N 7,16.

6.3.4. Síntese de NiL2



Procedimento através de modificações do reportado na literatura.^[61] Adicionou-se uma solução de acetato de níquel(II) tetrahidratado (0,5 mmol, 0,124 g) em 10 mL de etanol gota a gota à solução de 3,5-di-*tert*-butilsalicilaldeído (1 mmol, 0,234 g) em 10 mL de etanol. Agitou-se durante 15 minutos. De seguida, adicionou-se gota a gota uma solução de *o*-fenilenodiamina (1 mmol, 0,108 g) em 13 mL de etanol quente, sendo a mistura colocada em refluxo durante 20h. Após a reação, a solução vermelha escura foi arrefecida à temperatura ambiente e filtrada a vácuo obtendo-se um sólido vermelho que foi lavado com etanol e *n*-hexano e seco (0,087 g; 30%). **¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ /ppm:** 8,84 (s, 2H); 8,18 (m, 2H); 7,46 (m, 2H); 7,34 (m, 2H); 7,31 (m, 2H); 1,40 (s, 18H); 1,28 (m, 18H). **FTIR (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$):** 3004 (w, $\nu_{\text{C-H(rom)}}$), 2956, 2904, 2866 (s, $\nu_{\text{C-H(tBu)}}$), 1607 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1580, 1526 (s, $\nu_{\text{C=C(rom)}}$), 739 (s, $\nu_{\text{C-H(rom)}}$).

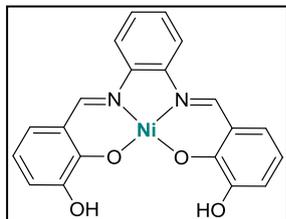
6.3.5. Síntese de CoL2



Procedimento através de modificações do reportado na literatura.^[61] Em atmosfera inerte, dissolveu-se o 3,5-di-*tert*-butilsalicilaldeído (1 mmol, 0,234 g) em 13 mL de etanol e adicionou-se *o*-fenilenodiamina (1 mmol, 0,108 g) e 3 gotas de ácido fosfórico, aquecendo a refluxo durante 7h. De seguida, adicionou-se gota a gota uma solução desarejada de acetato de cobalto(II) tetrahidratado (0,5 mmol, 0,125 g) em 5 mL de etanol à solução laranja. Deixou-se reagir em refluxo durante 20h. Arrefeceu-se a solução vermelha escura à temperatura ambiente e filtrou-se a vácuo o sólido púrpura

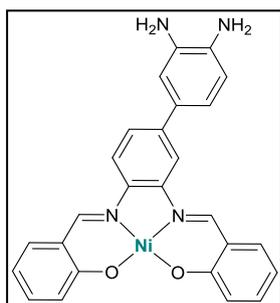
que foi lavado com etanol e *n*-hexano e seco (0,128 g; 43%). **FTIR (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$):** 3047, 3002 (w, $\nu_{\text{C-H(arom)}}$), 2956, 2902, 2866 (s, $\nu_{\text{C-H(tBu)}}$), 1614 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1574, 1522 (s, $\nu_{\text{C=C(arom)}}$), 740 (s, $\nu_{\text{C-H(arom)}}$). **Análise Elementar do CoL2 (%):** C₃₆H₄₆CoN₂O₂ (597,71 g/mol): exp. C 72,54 H 8,14 N 5,17 calc. C 72,34 H 7,76 N 4,69.

6.3.6. Síntese de NiL3



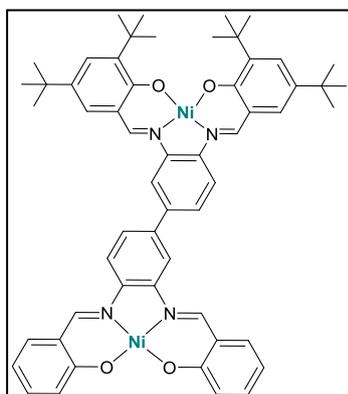
Procedimento de acordo com a literatura.^[72,76,77] Dissolveu-se 3-hidroxisalicilaldeído (2 mmol; 0,276 g) em metanol (50 mL) e adicionou-se *o*-fenilenodiamina (1 mmol; 0,108 g), aquecendo com agitação até obter a coloração laranja-vermelho. De seguida, adicionou-se por ordem, uma solução de acetato de níquel(II) tetrahidratado (1 mmol; 0,248 g) em metanol (25 mL) e outra de hidróxido de lítio monohidratado (1 mmol; 0,042 g) em metanol (25 mL), sendo a mistura colocada em refluxo por 2h. Após a reação arrefeceu-se à temperatura ambiente, o sólido vermelho foi filtrado a vácuo, sendo lavado com metanol frio, éter dietílico e *n*-hexano e seco (0,320 g, 79%). **¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ /ppm:** 9,12 (s, 2H); 8,54 (s, 2H); 8,17 (m, 2H); 7,35 (m, 2H); 7,09 (m, 2H); 6,81 (dd, *J* = 4,0; 8,0 Hz, 2H); 6,54 (m, 2H). **FTIR (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$):** 3329 (br, $\nu_{\text{O-H}}$), 3055, 3034 (w, $\nu_{\text{C-H(arom)}}$), 1613 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1580, 1549 (s, $\nu_{\text{C=C(arom)}}$), 739 (s, $\nu_{\text{C-H(arom)}}$).

6.3.7. Síntese de NiL4



Procedimento de acordo com a literatura.^[61] Adicionou-se salicilaldeído (1 mmol; 0,122 g; 0,104 mL) a uma suspensão de bicarbonato de potássio (1 mmol; 0,100 g) em 8 mL de etanol, agitando durante 15 minutos. De seguida, uma solução etanólica de 5 mL de acetato de níquel(II) tetrahidratado (0,5 mmol; 0,124 g) foi adicionada gota a gota, à solução anterior e agitada durante 30 minutos. Posteriormente, adicionou-se gota a gota uma solução de 3,3'-diaminobenzidina (0,5 mmol; 0,107 g) em 13 mL de etanol quente à solução vermelha, sendo a mistura colocada em refluxo durante 20h. Arrefeceu-se a solução e filtrou-se a vácuo o sólido castanho, o qual foi lavado com etanol, éter dietílico e *n*-hexano e seco (0,182 g; 76%). **¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ /ppm:** 9,02 (s, 1H); 8,83 (s, 1H); 8,23 (s, 1H); 8,10 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H); 7,67 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H); 7,60 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H); 7,47 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H); 7,34 (m, 3H); 6,98-6,88 (m, 5H); 6,70-6,61 (m, 4H); 4,77 (s, 2H), 4,58 (s, 2H). **FTIR (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$):** 3425, 3406 (w, ν_{NH_2}), 3047, 3010 (w, $\nu_{\text{C-H(arom)}}$), 1606 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1571, 1522 (s, $\nu_{\text{C=C(arom)}}$), 752 (s, $\nu_{\text{C-H(arom)}}$).

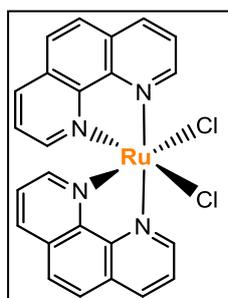
6.3.8. Síntese de Ni₂L5



Procedimento de acordo com a literatura.^[61] Dissolveu-se o 3,5-di-*tert*-butilsalicilaldeído (0,117 g; 0,5 mmol) em etanol e adicionou-se gota a gota uma solução de acetato de níquel(II) tetrahidratado (0,25 mmol; 0,071 g) em 5 mL de etanol. Agitou-se a mistura em refluxo durante 30 minutos. Posteriormente, adicionou-se uma solução de NiL4 (0,25 mmol; 0,120 g) em 10 mL de *N,N'*-dimetilformamida quente (10 mL) gota a gota juntamente com 5 gotas de ácido fosfórico. Agitou-se a 120°C durante 48h. Filtrou-se o precipitado obtido, sendo lavado com diclorometano e recuperado o produto no filtrado que foi posteriormente evaporado. O sólido obtido foi lavado com *n*-hexano e

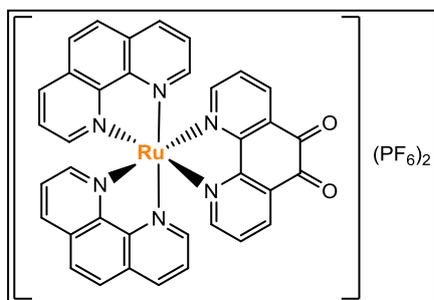
redissolvido em diclorometano, filtrado e evaporado, obtendo-se um produto castanho (0,110 g; 45%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) δ/ppm : 9,11 (s, 1H); 9,01 (s, 1H); 8,96 (s, 1H); 8,87 (s, 1H); 8,53 (d, $J = 12,0$ Hz, 2H); 8,28 (dd, $J = 8,0; 12,0$ Hz, 2H); 7,84 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H); 7,81 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H); 7,64 (m, 2H); 7,49 (m, 2H); 7,36 (m, 4H); 6,92 (m, 2H); 6,70 (m, 2H); 1,42 (s, 18H); 1,30 (s, 18H). **FTIR** (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3051, 3012 (w, $\nu_{\text{C-H(aron)}}$), 2949, 2904, 2864 (s, $\nu_{\text{C-H(tBu)}}$), 1613 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1584, 1523 (s, $\nu_{\text{C=C(aron)}}$), 754 (s, $\nu_{\text{C-H(aron)}}$).

6.3.9. Síntese de $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$



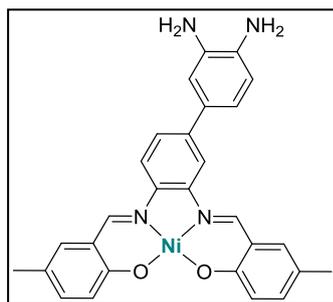
Procedimento através de modificações do reportado na literatura.^[80,81] Em atmosfera inerte, dissolveu-se cloreto de rutênio(III) hidratado (1,91 mmol; 0,397 g), 1,10-fenantrolina (3,83 mmol; 0,690 g) e cloreto de lítio (8,91 mmol; 0,378 g) em *N,N*-dimetilformamida (3 mL) previamente desarejada durante 1h com N_2 . Deixou-se reagir durante 3h em refluxo com agitação, no escuro. Após a reação, arrefeceu-se a solução à temperatura ambiente e filtrou-se o precipitado. Adicionou-se acetona recentemente destilada ao sólido e deixou-se no frigorífico durante a noite. No dia seguinte, o mesmo foi filtrado e lavado com acetona (10 mL). Este foi purificado por cromatografia em coluna utilizando alumina neutra como fase estacionária e uma mistura de diclorometano:metanol (97:3) como fase móvel. O produto obtido foi guardado sob atmosfera inerte (0,316 g; 29%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) δ/ppm : 10,28 (d, $J = 4,0$ Hz, 2H); 8,72 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H); 8,30-8,20 (m, 6H); 8,14 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H); 7,75 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H); 7,34 (dd, $J = 4,0; 8,0$ Hz, 2H). **FTIR** (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3434 (br, $\nu_{\text{O-H}}$), 3041 (w, $\nu_{\text{C-H(aron)}}$), 1624 (w, $\nu_{\text{C=N(aron)}}$), 1594, 1569 (w, $\nu_{\text{C=C(aron)}}$), 731 (s, $\nu_{\text{C-H(aron)}}$). **Análise Elementar do $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (%)**: $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Ru}$ (568,42 g/mol): exp. C 51,31 H 3,40 N 9,85 calc. C 50,71 H 3,55 N 9,86.

6.3.10. Síntese de $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phendione})][\text{PF}_6]_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$



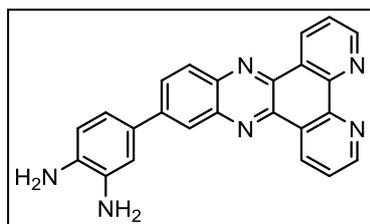
Procedimento através de modificações do reportado na literatura.^[82] Em atmosfera inerte, dissolveu-se 1,10-fenantrolina-5,6-diona (0,4 mmol; 0,091 g) e $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ (0,4 mmol; 0,227 g) em etanol recentemente destilado (25 mL), aquecendo-se a refluxo no escuro durante 20h. Após a reação, arrefeceu-se a solução à temperatura ambiente, filtrou-se e precipitou-se através da adição de uma solução saturada de hexafluorofosfato de potássio (11,3 mmol; 2,088 g) em água (25 mL). Deixou-se no frigorífico a 4°C durante a noite, filtrou-se o precipitado e lavou-se com água, etanol e éter dietílico. Secou-se na linha de vácuo o sólido castanho (0,168 g; 43%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) δ/ppm : 8,87 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H); 8,76 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H); 8,52 (br, 1H); 8,40 (m, 2H); 8,27 (m, 1H); 7,99 (m, 2H); 7,90 (br, 1H); 7,73 (m, 1H); 7,58 (br 1H). **FTIR** (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3090 (w, $\nu_{\text{C-H(aron)}}$), 1705 (s, $\nu_{\text{C=O}}$), 1630 (w, $\nu_{\text{C=N(aron)}}$), 1597, 1566 (w, $\nu_{\text{C=C(aron)}}$), 867 (s, $\nu_{\text{P-F}}$), 719 (s, $\nu_{\text{C-H(aron)}}$), 557 (s, $\nu_{\text{P-F}}$). **Análise Elementar do $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phendione})][\text{PF}_6]_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (%)**: $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_7\text{P}_2\text{Ru}$ (1067,63 g/mol): exp. C 41,20 H 3,18 N 8,44 calc. C 41,62 H 3,40 N 7,87.

6.3.11. Síntese do NiL7·H₂O



Sintetizou-se um composto novo através de modificações do reportado na literatura.^[61] Dissolveu-se 5-metilsalicilaldeído (1 mmol; 0,136 g) em etanol (5 mL) e adicionou-se gota a gota uma solução de acetato de níquel(II) tetra hidratado (0,5 mmol; 0,124 g) em etanol (5 mL). Deixou-se reagir por 15 minutos à temperatura ambiente, adicionando de seguida uma solução de 3,3'-diaminobenzidina (0,5 mmol; 0,107 g) em etanol quente (10 mL). Deixou-se reagir em refluxo por 20h. Posteriormente, arrefeceu-se a solução à temperatura ambiente e filtrou-se o precipitado vermelho. Lavou-se com etanol e ciclohexano e secou-se (0,138 g; 55%). **¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ/ppm:** 8,92 (s, 1H); 8,72 (s, 1H); 8,20 (s, 1H); 8,07 (d, J = 4,0 Hz, 1H); 7,44 (m, 2H); 7,35 (m, 1H); 7,15 (t, J = 8,0 Hz; 3H); 6,97 (s, 1H); 6,94 (d, J = 8,0 Hz, 1H); 6,80 (m, 3H); 6,61 (d, J = 8,0 Hz, 1H); 4,77 (s, 2H); 4,57 (s, 2H); 2,22 (s, 6H). **FTIR (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$):** 3422, 3389, 3339 (w, ν_{NH_2}), 3046, 3007 (w, $\nu_{\text{C-H(arom)}}$), 2913, 2856 (w, $\nu_{\text{C-H(alif)}}$), 1621 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1592, 1574 (s, $\nu_{\text{C=C(arom)}}$), 1456 (s, $\nu_{\text{C-H(alif)}}$), 822, 806 (s, $\nu_{\text{C-H(arom)}}$). **Análise Elementar do NiL7·H₂O (%):** C₂₈H₂₆N₄NiO₃ (525,23 g/mol): exp. C 63,99 H 4,46 N 9,68 calc. C 64,03 H 4,99 N 10,67.

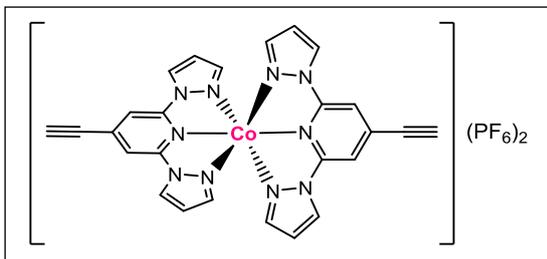
6.3.12. Síntese do I1



Procedimento através de modificações do reportado na literatura.^[83] Dissolveu-se 1,10-fenantrolina-5,6-diona (0,5 mmol; 0,113 g) em 10 mL de etanol:acetonitrilo (1:1) quente. Adicionou-se gota a gota, uma solução de 10 mL de 3,3'-diaminobenzidina (0,5 mmol; 0,107 g) em etanol quente, deixando reagir em refluxo durante 20h. Posteriormente, arrefeceu-se a solução à temperatura ambiente,

filtrou-se o sólido vermelho, lavou-se com etanol, éter dietílico e acetato de etilo e secou-se (0,080 g; 41%). **¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ/ppm:** 9,55 (m, 2H); 9,21 (m, 2H); 8,37-8,29 (m, 3H); 7,95 (m, 2H); 7,25 (d, J = 4,0 Hz, 1H); 7,14 (dd, J = 4,0; 8,0 Hz, 1H); 6,70 (d, J = 8,0 Hz, 1H); 4,96 (s, 2H); 4,72 (s, 2H). **FTIR (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$):** 3412, 3392, 3329 (w, ν_{NH_2}), 3055 (w, $\nu_{\text{C-H(arom)}}$), 1638, 1616 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1584, 1583 (s, $\nu_{\text{C=C(arom)}}$), 739 (s, $\nu_{\text{C-H(arom)}}$). **Análise Elementar do I1 (%):** C₂₄H₁₆N₆ (388,43 g/mol): exp. C 73,07 H 3,82 N 20,31 calc. C 74,21 H 4,15 N 21,64.

6.3.13. Síntese do [Co(bpp)₂][PF₆]₂

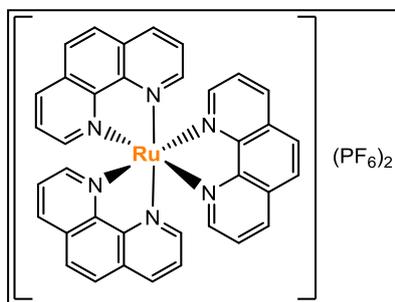


Sintetizou-se um composto novo através de modificações do reportado na literatura.^[85] Adicionou-se uma solução de cloreto de cobalto(II) hexahidratado (0,5 mmol; 0,137 g) a uma suspensão de **bpp** (1 mmol; 0,235 g) em metanol (10 mL). Aqueceu-se a 65°C durante 2h. Posteriormente, arrefeceu-se a solução à temperatura ambiente e adicionou-se uma solução de

hexafluorofosfato de potássio (5 mmol; 0,920 g) em água (10 mL), deixando reagir à temperatura ambiente durante 1h. Após a reação, colocou-se a solução no congelador durante a noite, sendo filtrada no dia seguinte, lavada com água e seca (0,284 g; 69%). **¹H NMR (400 MHz, acetona-*d*₆, 298 K) δ/ppm:** 76,14 (s, 1H), 72,61 (s, 1H), 62,18 (s, 1H), 55,92 (s, 1H), 8,80 (s, 1H). **FTIR (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$):** 3311, 3301 (m, $\nu_{\text{C-H(alcin)}}$), 3165, 3138, 3099 (m-w, $\nu_{\text{C-H(arom)}}$), 2124 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 1626 (s, $\nu_{\text{C=N(arom)}}$), 1566, 1529 (s, $\nu_{\text{C=C(arom)}}$), 831 (s, $\nu_{\text{P-F}}$), 777 (s, $\nu_{\text{C-H(arom)}}$), 628 (s, $\nu_{\text{C-H(alcin)}}$), 558 (s, $\nu_{\text{P-F}}$). **Análise Elementar do**

[Co(bpp)₂][PF₆]₂ (%): C₂₆H₁₈CoF₁₂N₁₀P₂ (819,36 g/mol): exp. C 38,54 H 5,05 N 17,33 calc. C 38,11 H 2,21 N 17,10.

6.3.14. Síntese do [Ru(phen)₃][PF₆]₂·CH₃CN·2H₂O



Procedimento através de modificações do reportado na literatura.^[98]

Sob atmosfera inerte, dissolveu-se cloreto de rutênio(III) hidratado (0,456 g; 2,2 mmol) e hidroquinona (0,716 g; 6,5 mmol) em 25 mL de etanol seco. Adicionou-se 1,10-fenantrolina monohidratada (1,407 g; 7,1 mmol) e deixou-se reagir em refluxo durante 24h no escuro. Arrefeceu-se a mistura e adicionou-se uma solução saturada de hexafluorofosfato de potássio em água e deixou-se reagir à temperatura ambiente durante 24h no escuro. Filtrou-se o precipitado escuro e lavou-se com etanol e éter dietílico e secou-se. O composto foi purificado por cromatografia em coluna utilizando fase estacionária de alumina neutra e uma mistura de diclorometano:(metanol/solução de amônia (9/1)) (97:3) como eluente. Posteriormente, lavou-se o sólido com etanol e éter dietílico. Por fim, recristalizou-se o sólido laranja através de evaporação lenta da mistura de solventes diclorometano/acetonitrilo (0,520 g; 25%). **¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*⁶, 298 K)** δ/ppm: 8,77 (d, J = 8,0 Hz, 6H), 8,38 (s, 6H), 8,08 (d, J = 4,0 Hz, 6H), 7,76 (dd, J = 8,0; 16,0 Hz, 6H). **FTIR (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$)**: 3089 (w, $\nu_{\text{C-H(arom)}}$), 1629 (w, $\nu_{\text{C=N(arom)}}$), 1601, 1578 (w, $\nu_{\text{C=C(arom)}}$), 836 (s, $\nu_{\text{P-F}}$), 723 (s, $\nu_{\text{C-H(arom)}}$), 557 (s, $\nu_{\text{P-F}}$). **Análise Elementar do [Ru(phen)₃][PF₆]₂·CH₃CN·2H₂O (%)**: C₃₉H₃₆F₁₂N₇O₂P₂Ru (1025,76 g/mol): exp. C 46,27 H 4,32 N 9,58 calc. C 45,67 H 3,54 N 9,56.

6.3.15. Síntese do 1,3-dimetil-2-fenil-2,3-dihidro-1*H*-benzo[*d*]imidazole (BIH)

Para a síntese do **BIH** utilizou-se um procedimento da literatura,^[99] no qual foi necessário sintetizar dois intermediários, o 1-metil-2-fenil-1*H*-benzo[*d*]imidazole (**I2**) e o 1,3-dimetil-2-fenil-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ium (**I3**) (Figura 6.1).

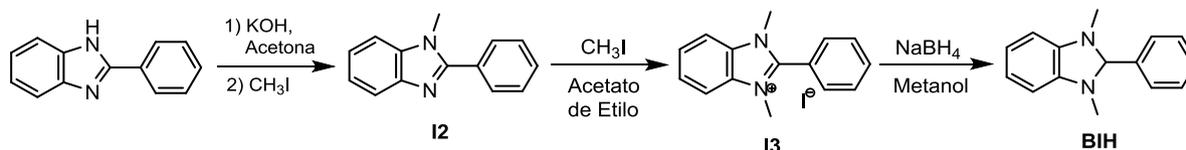
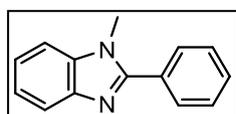


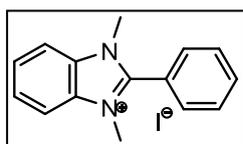
Figura 6.1. Esquema da via de síntese do **BIH**.

Síntese do 1-metil-2-fenil-1*H*-benzo[*d*]imidazole (**I2**)



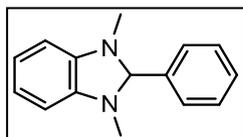
Procedimento através de modificações do reportado na literatura.^[99] Em atmosfera inerte, foi dissolvido 2-fenil-1*H*-benzo[*d*]imidazole (3,496 g; 18,0 mmol) em acetona (150 mL) na presença de hidróxido de potássio (1,504 g; 26,8 mmol). De seguida, adicionou-se iodeto de metilo (1,35 mL; 21,7 mmol) e deixou-se reagir em refluxo com agitação durante 20h. Após a reação obteve-se um sólido branco, filtrou-se e guardou-se para posterior análise por NMR. Evaporou-se o solvente filtrado no evaporador rotativo, obtendo-se uma mistura de um óleo-sólido laranja, o qual foi dissolvido em acetato de etilo (50 mL) e purificado através da extração com água milliQ (2 x 150 mL). Evaporou-se a fase orgânica e obteve-se um óleo laranja, o qual foi analisado por NMR. Verificou-se assim, que o sólido branco obtido corresponde ao **I3** (5,845 g, 93%) e o óleo corresponde ao **I2** (1,328 g, 35%). **¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K)** δ(I1)/ppm: 7,85 (m, 2H), 7,67 (d, J = 8,0 Hz, 1H), 7,63–7,57 (m, 4H), 7,31–7,22 (m, 2H), 3,88 (s, 3H). δ(I2)/ppm: 8,13 (m, 2H), 7,90 (m, 2H), 7,86–7,74 (m, 5H), 3,89 (s, 6H).

Síntese do iodeto de 1,3-dimetil-2-fenil-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ium (I3)



Procedimento de acordo com a literatura.^[99] Em atmosfera inerte, dissolveu-se **I2** (1,934 g; 9,3 mmol) em acetato de etilo (150 mL) e adicionou-se iodeto de metilo (0,87 mL; 13,9 mmol). Deixou-se reagir em refluxo a 80°C com agitação durante a noite 20h. Após a reação, filtrou-se o sólido branco, lavou-se com acetato de etilo e secou-se (0,157 g, 5%). **¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ/ppm:** 8,13 (m, 2H), 7,90 (m, 2H), 7,86–7,74 (m, 5H), 3,89 (s, 6H).

Síntese do 1,3-dimetil-2-fenil-2,3-dihidro-1*H*-benzo[*d*]imidazole (BIH)

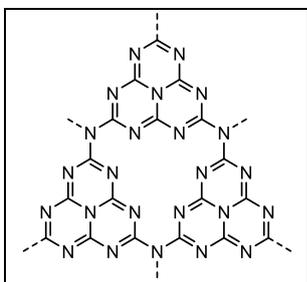


Procedimento de acordo com a literatura.^[99] Em atmosfera inerte, dissolveu-se **I3** (2,000 g; 5,7 mmol) em metanol (80 mL) e arrefeceu-se em banho de gelo, adicionando borohidreto de sódio (1,080 g; 28,6 mmol) lentamente. De seguida, deixou-se reagir à temperatura ambiente durante 30 minutos. Após a reação, evaporou-se o solvente obtendo um sólido amarelo claro, o qual foi lavado com água milliQ, filtrado e seco. Purificou-se o produto através de uma recristalização a quente com uma mistura etanol:água (5:1), obtendo-se um sólido branco (0,491 g, 38%). **¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ/ppm:** 7,55 (m, 2H), 7,45 (m, 3H), 6,62 (m, 2H), 6,46 (m, 2H), 4,87 (s, 1H), 2,48 (s, 6H).

6.4. Síntese e Caracterização de Materiais

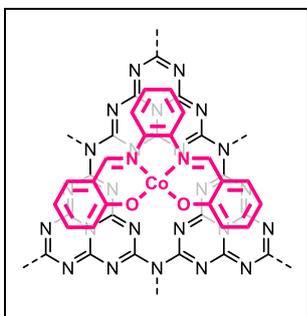
A síntese dos materiais foi realizada com base em procedimentos da literatura,^[18,54] sendo a do **g-C₃N₄-CoL1** realizada sob atmosfera inerte.

6.4.1. Síntese de g-C₃N₄



Procedimento de acordo com a literatura.^[18] Num almofariz, macerou-se 5 g de ureia até obter um pó fino, o qual foi colocado num cadinho de alumina fechado. Efetuou-se a calcinação numa mufla aquecendo a 5°C/min até atingir 550°C, que foi mantido durante 2h. Após arrefecer à temperatura ambiente, obteve-se um sólido amarelo (0,057 g; 1%). **FTIR (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$):** 3439 (w, ν_{NH_2}), 3253, 3157, 3082 (w, $\nu_{\text{O-H}}$), 1637, 1572, 1539 (s, $\nu_{\text{C=N(arom)}}$), 1459, 1333, 1241 (s, $\nu_{\text{C-N(arom)}}$), 811 (m, ν_{trizina}).

6.4.2. Síntese de g-C₃N₄-CoL1



Sintetizou-se um material novo através de modificações do reportado na literatura.^[54] Em atmosfera inerte, dissolveu-se **CoL1** (0,010 g) em *N,N*-dimetilformamida (3 mL) e adicionou-se ao **g-C₃N₄** (0,090 g), reagindo à temperatura ambiente com agitação durante 48h. Filtrou-se o sólido rosacastanhado e lavou-se com etanol e diclorometano, secando na linha de vácuo posteriormente (0,066 g; 66%). **FTIR (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$):** 3450 (w, ν_{NH_2}), 3254, 3164 (w, $\nu_{\text{O-H}}$), 1640, 1573, 1542 (s, $\nu_{\text{C=N(arom)}}$), 1458, 1332, 1240 (s, $\nu_{\text{C-N(arom)}}$), 809 (m, ν_{trizina}).

6.4.3. Cálculo da E_g

Para determinar a E_g de cada material, utilizaram-se os dados do espectro de RD(%) vs. λ /nm (Figura 3.6), de modo a calcular o valor de E (eV) para cada λ /nm, com base na relação de Planck (Equação 6.1) e tendo em conta que $h = 6,63 \times 10^{-34}$ Js, $c = 3 \times 10^8$ m/s e $1 \text{ J} = 6,24 \times 10^{18}$ eV.

$$E(\text{eV}) = hv = \frac{hc}{\lambda} \times 10^{-9} \times 6,24 \times 10^{18} = \frac{1240}{\lambda} \text{ eV} \quad (6.1)$$

Posteriormente, utilizaram-se os valores de RD(%) em sistema unitário (RD) (Equação 6.2), de modo a converter para Kubelka-Munk (KM) (Equação 6.3).

$$RD = \frac{RD(\%)}{100} \quad (6.2)$$

$$KM = \frac{(1 - RD)^2}{2RD} \quad (6.3)$$

Por fim, calculou-se o valor de $(KMh\nu)^2$, de modo a traçar a relação $(KMh\nu)^2$ vs. E (eV) (Figura 6.2a), observando-se as bandas de hiato ótico dos materiais entre 2,91 eV – 3,21 eV. Deste modo, traçou-se uma reta tangente em cada banda (Figura 6.2b), obtendo-se o valor de E_g na interseção com o eixo E (eV), com valores de 3,05 eV e 3,01 eV para o **g-C₃N₄** e **g-C₃N₄-CoL1**, respetivamente.

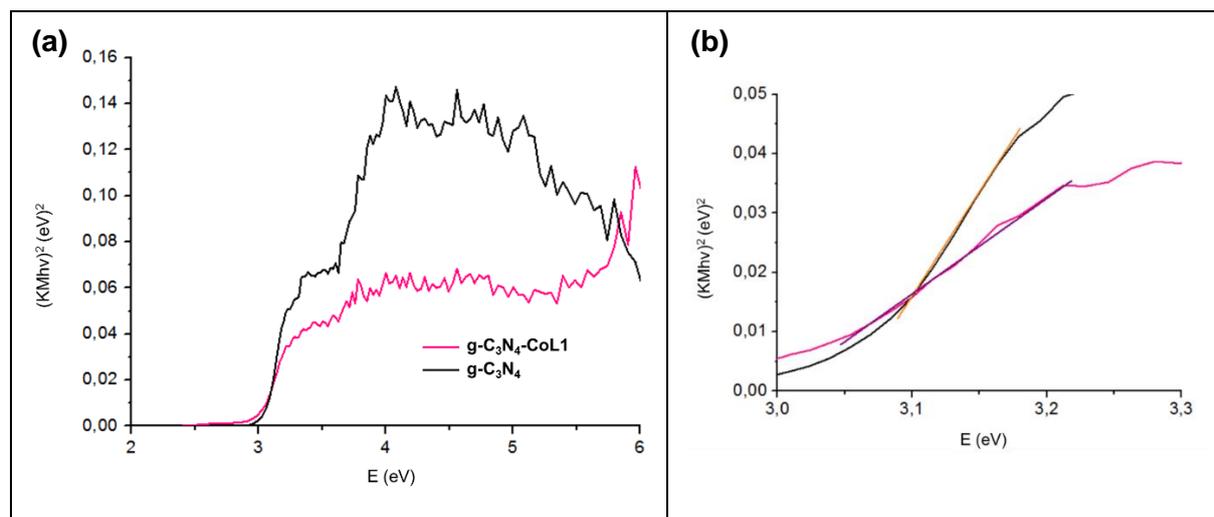


Figura 6.2. (a) $(KMh\nu)^2/(eV)^2$ vs. E/eV dos materiais **g-C₃N₄** (preto) e **g-C₃N₄-CoL1** (rosa). (b) Retas tangentes às bandas de hiato ótico dos materiais **g-C₃N₄** (laranja - preto) e **g-C₃N₄-CoL1** (roxo - rosa).

6.5. Estudos de Fotorredução de CO₂

6.5.1. Quantificação dos produtos gasosos da fotorredução de CO₂ por GC-TCD

No âmbito de quantificar os produtos gasosos resultantes do processo de fotorredução de CO₂ identificados pela técnica de GC-TCD, foram realizadas retas de calibração para o H₂ (Equação 6.4), CO (Equação 6.5) e CH₄ (Equação 6.6), através da injeção de quantidades conhecidas de gás ($V_{gas}/\mu\text{L}$) no GC-TCD e integração da área obtida (A_{gas}) no cromatograma gasoso.

$$A_{H_2} = 37,344 \times V_{H_2} \quad (6.4)$$

$$A_{\text{CO}} = 3,5861 \times V_{\text{CO}} \quad (6.5)$$

$$A_{\text{CH}_4} = 15,408 \times V_{\text{CH}_4} \quad (6.6)$$

A partir dos cromatogramas obtidos nos ensaios de fotorredução de CO_2 , converteu-se a área de cada produto em volume (V), pelas Equações 6.4-6.6. Tendo em conta que o volume do espaço de cabeça do reator (V_{HS}) é de 5000 μL e o volume injetado (V_{inj}) é de 250 ou 500 μL , utilizou-se a Equação 6.7 para obter o volume total do produto obtido ($V_{\text{T,produto}}$).

$$V_{\text{T,produto}} = \frac{V_{\text{reta;produto}} \times V_{\text{HS}}}{V_{\text{inj}}} \quad (6.7)$$

Para obter o número de moles, utilizou-se a equação dos gases perfeitos (Equação 6.8), onde p é a pressão (1 atm), V é o volume (L), n é o número de moles (mol), R é a constante dos gases perfeitos ($0,0821 \text{ LatmK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) e T a temperatura (298 K).

$$n = \frac{pV}{RT} \quad (6.8)$$

6.5.2. Análise de ácido fórmico/formato da fotorredução de CO_2 por espectroscopia de NMR

No âmbito de analisar os produtos líquidos resultantes do processo de fotorredução de CO_2 , nomeadamente a identificação e quantificação de ácido fórmico/formato, tentou-se aplicar um método por espectroscopia de NMR adaptado da literatura.^[89] Para tal, adicionou-se num tubo de NMR, 250 μL duma solução de um dos ensaios de fotorredução de CO_2 , juntamente com 250 μL duma solução de padrão interno (4,3 mM de ácido maleico + 0,2 M de ácido clorídrico em D_2O). Deste modo, efetuou-se a experiência de NMR de ^1H (Figura 6.3), de modo a determinar o sinal correspondente aos prótons da água. Este último verificou-se em duplicado, sendo o valor intermédio de 4,69 ppm.

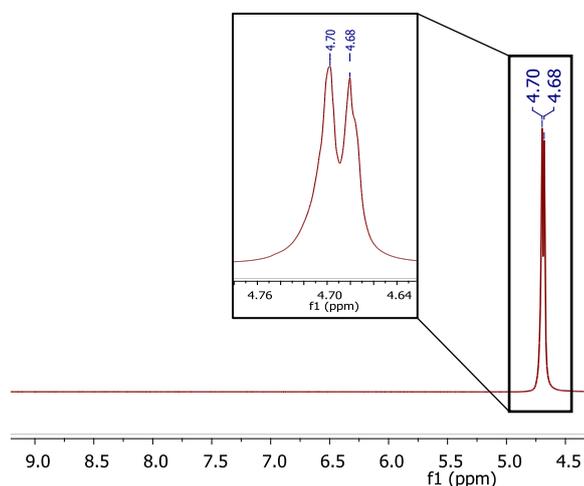


Figura 6.3. Espectro de NMR de ^1H da solução com 250 μL do ensaio de fotorredução de CO_2 + 250 μL de padrão interno (4,3 mM de ácido maleico + 0,2 M de ácido clorídrico em D_2O).

De seguida, realizou-se uma experiência de NMR de ^1H com supressão de água, com o O1P = 4,69 ppm (Figura 6.4). Deste modo, foi possível visualizar o sinal correspondente aos prótons da dupla ligação do ácido maleico em duplicado ($\delta = 6,59$ e $6,61$ ppm) e também, vários sinais com baixa definição na zona de 7,90 - 8,88 ppm, que poderão corresponder aos prótons do $[\text{Ru}(\text{phen})_3][\text{PF}_6]_2$. Por outro lado, observa-se também um sinal alargado entre 8,30 - 8,51 ppm que poderá corresponder ao formato, pois segundo a literatura, o respetivo próton aparece a 8,44 ppm.^[89]

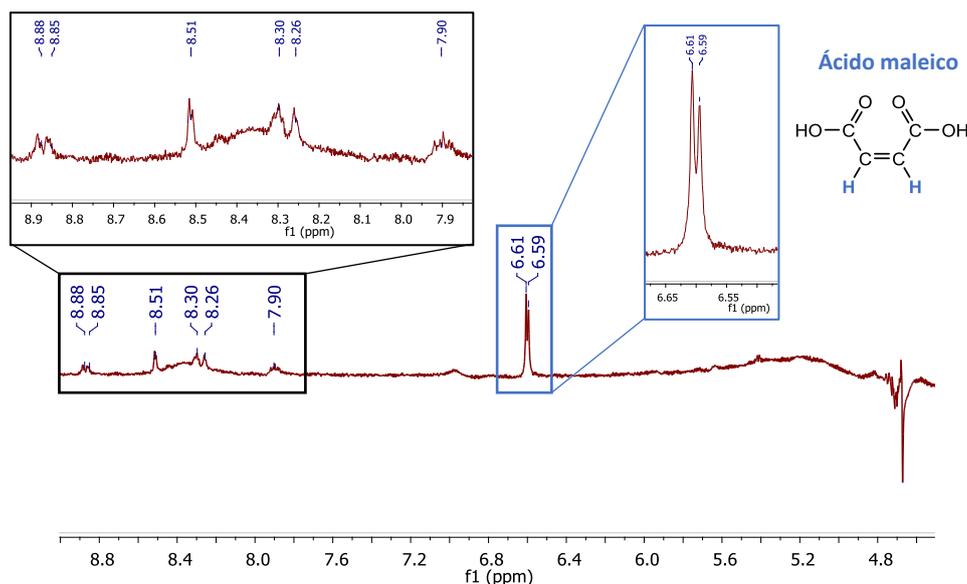


Figura 6.4. Espectro de NMR de ^1H com supressão de água (OIP = 4,69 ppm) com 250 μL do ensaio de fotorredução de CO_2 + 250 μL de padrão interno (4,3 mM de ácido maleico + 0,2 M de ácido clorídrico em D_2O).

De modo a confirmar a presença de formato/ácido fórmico, adicionou-se 20 μL numa solução de 53 mM de ácido fórmico em D_2O ao tubo de NMR analisado anteriormente e efetuou-se a experiência de NMR de ^1H com supressão de água nas mesmas condições (Figura 6.5 a verde). Verificou-se assim, que o pico alargado entre 8,30 - 8,50 ppm (Figura 6.5 a vermelho), poderá corresponder a formato/ácido fórmico como esperado. No entanto, não foi possível quantificar devido a ser um sinal alargado e também pelo pico do formato/ácido fórmico demonstrar multiplicidade de multipletto ($\delta = 8,51$ e 8,52 ppm), sendo que o esperado era um singuleto.

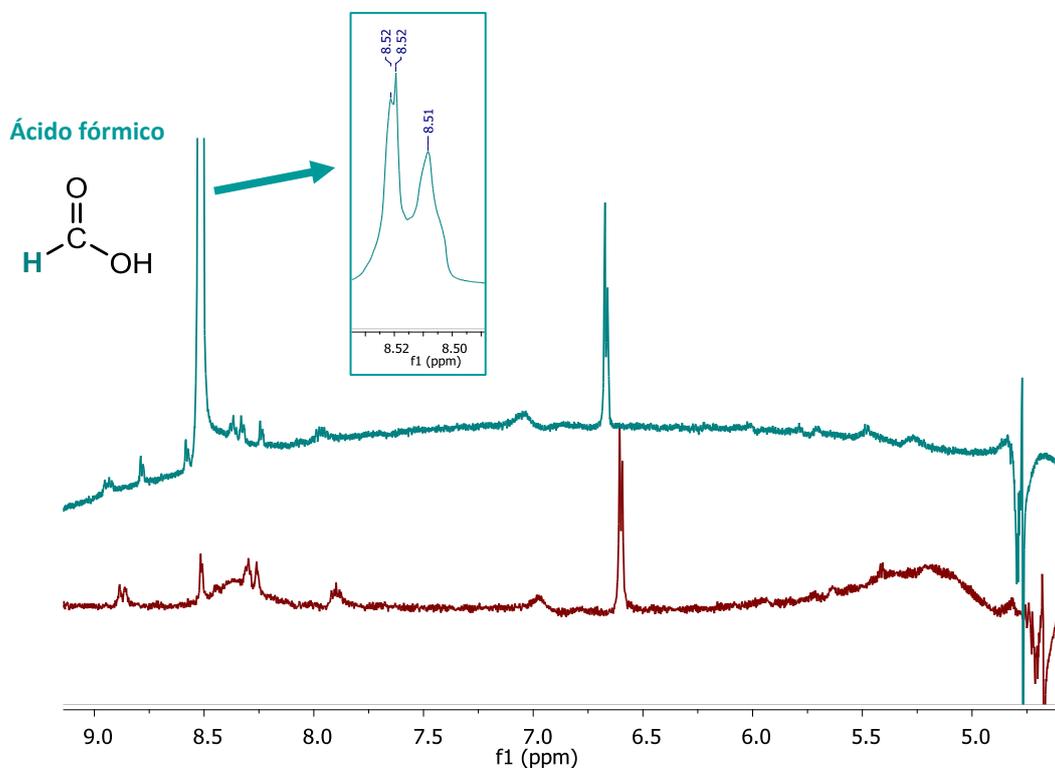


Figura 6.5. Sobreposição dos espectros de NMR de ^1H com supressão de água ($\delta = 4,69$ ppm) com 250 μL do ensaio de fotorredução de CO_2 + 250 μL de padrão interno (4,3 mM de ácido maleico + 0,2 M de ácido clorídrico em D_2O) (vermelho) com 20 μL de uma solução de 53 mM de ácido fórmico em D_2O (verde).

Deste modo, será necessário melhorar o método de modo a que os sinais correspondentes aos prótons da água, do ácido maleico e do ácido fórmico/formato demonstrem multiplicidade de singuleto e também, que todos sinais apresentem melhor definição, para possibilitar a sua quantificação.

6.5.3. Determinação do fluxo de fótons por actinometria química

De modo a calcular o rendimento quântico do processo de fotoredução de CO₂, foi necessário determinar o fluxo de fótons num dado sistema, com geometria e radiação específica recorrendo à actinometria absoluta ou química. A primeira utiliza um dispositivo (ex.: fotodiodo) que converte a energia no número de fótons incidentes no sinal elétrico quantificável. Por outro lado, a actinometria química é a mais comum e utiliza um actinómetro químico que consiste numa substância de referência que reage fotoquimicamente e apresenta um rendimento quântico conhecido e calibrado por um dispositivo físico, tendo também sido estudado por métodos calorimétricos.^[100] Usualmente, para ser um actinómetro químico, este composto fotoativo deve ter um rendimento quântico conhecido e que seja independente do comprimento de onda de excitação, temperatura, concentração, estável face a impurezas mínimas e presença de oxigénio, no entanto, nenhum dos actinómetros químicos conhecidos cumprem todos estes requisitos. Os mais comuns (Figura 6.6) são o trioxalatoferrato(III) de potássio, oxalato de uranilo(VI), sal de Reinecke, azobenzeno e abercromio 540, sendo estes dois últimos actinómetros fotocromicos.^[100]

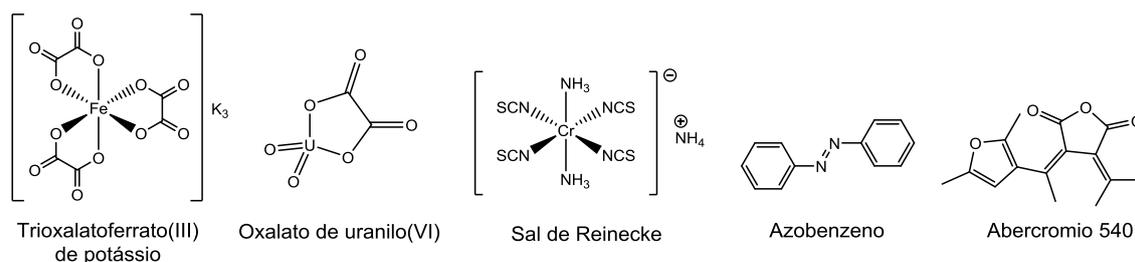
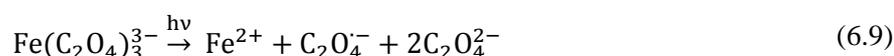


Figura 6.6. Actinómetros químicos mais comuns. Adaptado de Montalti *et al.*^[100]

Neste contexto, escolheu-se o trioxalatoferrato(III) de potássio como actinómetro químico, dado a que é o mais utilizado para radiações desde a ultravioleta à visível até 500 nm (radiação correspondente às fontes de luz utilizadas nas montagens I e IV) e acessível sinteticamente.

Para tal, preparou-se uma solução de trioxalatoferrato(III) de potássio 0,15 M e ácido sulfúrico 0,05 M em 3 mL de água destilada. Esta solução foi colocada no reator utilizado nos estudos de fotoredução de CO₂ e foi irradiada durante 5 minutos com a radiação utilizada nas experiências (luz visível azul: 450-495 nm). Após a irradiação, retirou-se uma alíquota de 0,180 mL e adicionou-se a 2 mL de uma solução de 1,10-fenantrolina/ácido sulfúrico (0,015 M/0,5 M) em água destilada, preenchendo o volume até 25 mL. Posteriormente, deixou-se repousar durante 30 minutos e determinou-se a absorvância da solução a 510 nm. Por fim, repetiu-se o procedimento para uma solução não irradiada.^[101]

Durante a irradiação, o Fe(III) é reduzido a Fe(II) ocorrendo também a dissociação do complexo, como indica a seguinte reação (Equação 6.9).^[100]



Ao adicionar a solução de 1,10-fenantrolina, este ligando coordena-se ao Fe(II), formando-se o $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (Equação 6.10) que, por sua vez, absorve radiação a 510 nm com o coeficiente de extinção de $11100 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.^[100]



Por outro lado, a escolha da concentração de ácido sulfúrico e do intervalo de tempo de irradiação, foram de modo a evitar que o $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ precipitasse.^[102]

Os resultados obtidos demonstraram que a 510 nm, o complexo de Fe(III) não apresenta uma banda de absorção, mas o de Fe(II) sim (Figura 6.7).

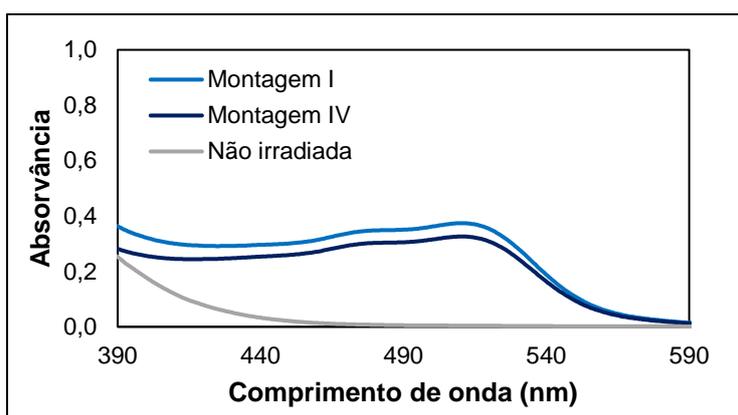


Figura 6.7. Espectros de absorção da solução irradiada com a fonte de luz da montagem I (azul claro), da montagem IV (azul escuro) e da solução não irradiada (cinzento).

Assim sendo, é possível calcular o número de moles do complexo de Fe^{2+} formado, relacionando-o com os valores de absorvância de ambos, pela lei de Lambert-Beer (Equação 6.11).^[101]

$$n_{\text{Fe}^{2+}} (\text{mol}) = \frac{V_1 \times V_3 \times (\text{Abs} - \text{Abs}_0)}{10^3 \times l \times V_2 \times \epsilon_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (6.11)$$

Sendo V_1 o volume de solução irradiada (3 mL), V_3 o volume total da solução analisada por UV-vis (25 mL), V_2 a alíquota retirada da solução irradiada (0,180 mL), Abs a absorvância da solução irradiada (complexo de Fe^{2+}), Abs_0 a absorvância da solução não irradiada (complexo de Fe^{3+}), l o percurso óptico da radiação (1 cm) e $\epsilon_{\text{Fe}^{2+}}$ o coeficiente de absorvidade molar do complexo de Fe^{2+} ($11100 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).^[101]

Posteriormente, calculou-se o fluxo de fótons pela Equação 6.12 onde ϕ_{510} é o rendimento quântico ao comprimento de onda de 510 nm (0,89)^[102] e t o tempo de irradiação (300 s).^[101]

$$\text{Fluxo de fótons (fótons/s)} = \frac{6,022 \times 10^{23} \times n_{\text{Fe}^{2+}}}{\phi_{510} \times t} \quad (6.12)$$

Os valores obtidos para as montagens I e IV encontram-se na Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Fluxo de fótons emitidos pelas diferentes fontes de luz nas montagens I e IV.

Montagem	Fonte de luz	Fluxo de fótons (fótons/s)
I	LEDs azuis	$3,13 \times 10^{16}$
IV	Simulador solar com filtro azul	$2,73 \times 10^{16}$

6.5.4. Propriedades dos QDs de CdTe

Os QDs utilizados nos ensaios de fotorredução de CO₂ são constituídos por CdTe funcionalizados com ácido tioglicólico (Figura 6.8).

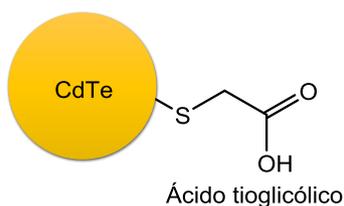


Figura 6.8. Estrutura dos QDs de CdTe.

Efetuuou-se a sua caracterização por espectroscopia de emissão e absorção (Figura 6.9), o que permitiu determinar o comprimento de onda do máximo de emissão (λ_{emi}) e de absorção (λ_{abs}) a 536 nm e 505 nm, respetivamente.

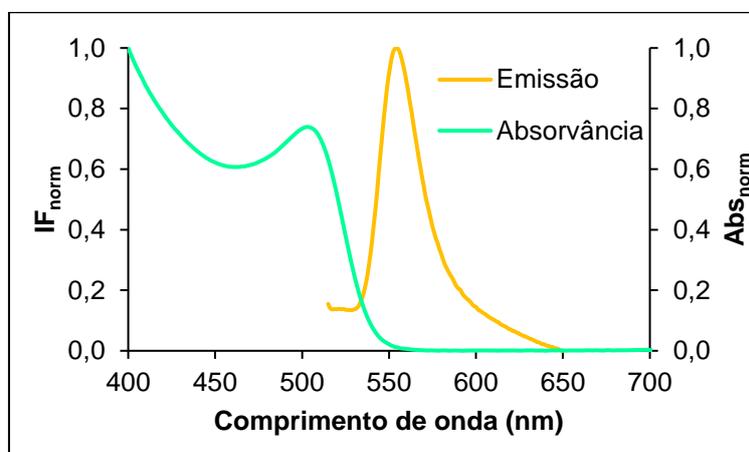


Figura 6.9. Espectros normalizados de absorvância (Abs_{norm} , verde) e de emissão (IF_{norm} , amarelo) dos QDs de CdTe.

Por outro lado, a caracterização por DLS (Figura 6.10) permitiu determinar o diâmetro hidrodinâmico (HD) do nanocristal de $6,28 \pm 0,38$ nm.

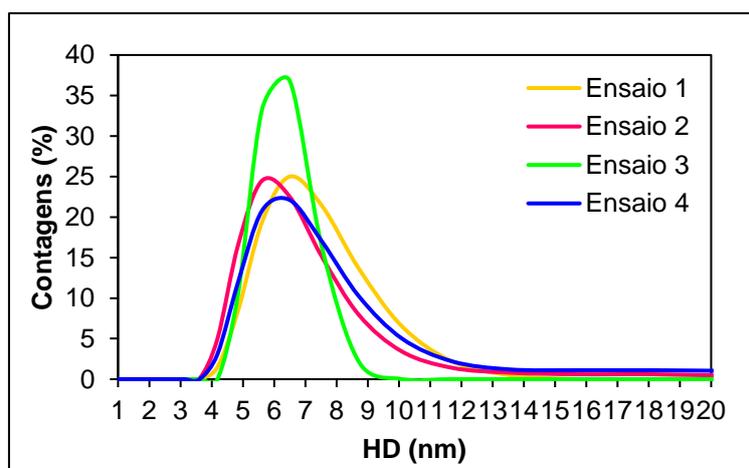


Figura 6.10. Distribuição do HD/nm dos nanocristais dos QDs de CdTe, determinado por DLS.

Capítulo 7 - Referências

7. Referências

- [1] S. Solomon, D. Qin, M. Manning, M. Marquis, K. Averyt, M. M. B. Tingnon, H. L. Miller Jr., Z. Cheng, in *Clim. Chang. 2007 Phys. Sci. Basis. Contrib. Work. Gr. I to Fourth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.* (Ed.: Cambridge University Press), Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, **2007**, pp. 115–116.
- [2] “BioRender,” can be found under [BioRender.com](https://www.biorender.com), **n.d.**
- [3] “PNGWING,” can be found under <https://www.pngwing.com>, **n.d.**
- [4] “What Is Climate Change?,” can be found under <https://www.un.org/en/climatechange/what-is-climate-change>, **n.d.**
- [5] A. Rosas-Hernández, C. Steinlechner, H. Junge, M. Beller, *Top. Curr. Chem.* **2018**, *376*, 229–253.
- [6] M. Aresta, A. Dibenedetto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2007**, 2975–2992.
- [7] R. Francke, B. Schille, M. Roemelt, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4631–4701.
- [8] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Edinburgh Gate, **2012**.
- [9] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709–1742.
- [10] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the “Gold Book”)*, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997), **2019**.
- [11] D. C. Liu, D. C. Zhong, T. B. Lu, *EnergyChem* **2020**, *2*, 100034–100087.
- [12] E. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185–186*, 373–384.
- [13] A. Albini, M. Fagnoni, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 63–66.
- [14] S. Zhu, D. Wang, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700841–1700865.
- [15] Y. Yamazaki, H. Takeda, O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2015**, *25*, 106–137.
- [16] X. Yang, D. Wang, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 6657–6693.
- [17] A. J. Morris, G. J. Meyer, E. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1983–1994.
- [18] Z. Guo, G. Chen, C. Cometto, B. Ma, H. Zhao, T. Groizard, L. Chen, H. Fan, W. L. Man, S. M. Yiu, K. C. Lau, T. C. Lau, M. Robert, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 801–808.
- [19] P. Mandal, S. K. Tiwari, T. Ganguly, S. Sinha, *J. Lumin.* **2009**, *129*, 958–965.
- [20] Y. Wang, X. W. Gao, J. Li, D. Chao, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12170–12173.
- [21] C. Miliani, A. Romani, G. Favaro, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 141–150.
- [22] J. Hawecker, J. Lehn, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 536–538.

- [23] S. L. F. Chan, T. L. Lam, C. Yang, S. C. Yan, N. M. Cheng, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7799–7801.
- [24] C. A. Craig, L. O. Spreer, J. W. Otvos, M. Calvin, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7957–7960.
- [25] J. L. Grant, K. Goswami, L. O. Spreer, J. W. Otvos, M. Calvin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2105–2109.
- [26] K. Mochizuki, S. Manaka, I. Takeda, T. Kondo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5132–5136.
- [27] M. F. Kuehnel, C. D. Sahm, G. Neri, J. R. Lee, K. L. Orchard, A. J. Cowan, E. Reisner, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2501–2509.
- [28] A. H. A. Tinnemans, T. P. M. Koster, D. H. M. W. Thewissen, A. Mackor, *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **1984**, *103*, 288–295.
- [29] S. Matsuoka, K. Yamamoto, T. Ogata, M. Kusaba, N. Nakashima, S. Yanagida, E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 601–609.
- [30] S. Matsuoka, K. Yamamoto, C. Pac, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **1991**, *20*, 2099–2100.
- [31] E. Kimura, M. Shionoya, S. Wada, S. Maruyama, X. Bu, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4542–4546.
- [32] E. Kimura, S. Wada, M. Shionoya, Y. Okazaki, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 770–778.
- [33] C. Herrero, A. Quaranta, S. El Ghachtouli, B. Vauzeilles, W. Leibl, A. Aukauloo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 12067–12072.
- [34] W. J. Liu, H. H. Huang, T. Ouyang, L. Jiang, D. C. Zhong, W. Zhang, T. B. Lu, *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24*, 4503–4508.
- [35] S. Realista, S. A. Milheiro, N. A. G. Bandeira, L. G. Alves, F. Madeira, J. Ø. Calhorda, P. N. Martinho, *Chem. - A Eur. J.* **2019**, *25*, 11670–11679.
- [36] J. Wang, H. Huang, J. Sun, T. Ouyang, D. Zhong, *ChemSusChem* **2018**, *11*, 1025–1031.
- [37] D. Liu, T. Ouyang, R. Xiao, W. Liu, D. Zhong, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 2166–2170.
- [38] T. Ouyang, H. Huang, J. Wang, D. Zhong, T. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 738–743.
- [39] D. Liu, H. Wang, J. Wang, L. Jiang, T. Lu, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11308–11311.
- [40] D. Liu, H. Wang, T. Ouyang, W. Wang, L. Jiang, D. Zhong, T. Lu, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 2452–2459.
- [41] T. Ouyang, H. Wang, H. Huang, J. Wang, S. Guo, W. Liu, C. Zhong, T. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16480–16485.
- [42] T. Ouyang, C. Hou, J. Wang, W. Liu, D. Zhong, Z. Ke, T. Lu, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7307–7311.
- [43] D. Liu, H. Huang, J. Wang, L. Jiang, D. Zhong, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3435–3440.
- [44] Y. Wang, D. He, H. Chen, D. Wang, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2019**, *40*,

- 117–149.
- [45] K. Maeda, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1808205–1808243.
- [46] J. Wu, Y. Huang, W. Ye, Y. Li, *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1700194–170023.
- [47] K. E. Dalle, J. Warnan, J. J. Leung, B. Reuillard, I. S. Karmel, E. Reisner, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2752–2875.
- [48] S. Sahai, A. Ikram, S. Rai, R. Shrivastav, S. Dass, V. R. Satsangi, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *68*, 19–27.
- [49] K. E. Jasim, in *Sol. Cells - New Approaches Rev.*, **2015**, pp. 303–331.
- [50] M. F. Kuehnel, K. L. Orchard, K. E. Dalle, E. Reisner, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7217–7223.
- [51] J. Lin, B. Qin, Z. Fang, *Catal. Letters* **2019**, *149*, 25–33.
- [52] W. J. Ong, L. L. Tan, Y. H. Ng, S. T. Yong, S. P. Chai, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7159–7329.
- [53] J. Low, B. Cheng, J. Yu, M. Jaroniec, *Energy Storage Mater.* **2016**, *3*, 24–35.
- [54] A. Kumar, P. K. Prajapati, M. S. Aathira, A. Bansiwala, R. Boukherroub, S. L. Jain, *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *543*, 201–213.
- [55] H. Schiff, *Ann. Chem. Suppl.* **1864**, *3*, 343–370.
- [56] C. Freire, M. Nunes, C. Pereira, D. M. Fernandes, A. F. Peixoto, M. Rocha, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *394*, 104–134.
- [57] A. K. Asatkar, M. Tripathi, D. Asatkar, in *Stab. Appl. Coord. Compd.*, **2020**, pp. 1–20.
- [58] T. W. G. Solomons, C. B. Fryhle, *Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, **2011**.
- [59] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, **2009**.
- [60] P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410–421.
- [61] S. Realista, A. S. Viana, B. D. P. Cardoso, A. M. Botelho Do Rego, P. D. Vaz, A. I. Melato, P. N. Martinho, M. J. Calhorda, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 39495–39504.
- [62] S. Realista, P. Ramgi, B. D. P. Cardoso, A. I. Melato, A. S. Viana, M. J. Calhorda, P. N. Martinho, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 14725–14733.
- [63] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801–2803.
- [64] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7345–7348.
- [65] D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388–2410.
- [66] C. B. Li, Y. Chu, J. He, J. Xie, J. Liu, N. Wang, J. Tang, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 6324–6331.
- [67] C. B. Li, P. Gong, Y. Yang, H. Y. Wang, *Catal. Letters* **2018**, *148*, 3158–3164.

- [68] Y. Liu, J. H. Guo, X. Y. Dao, X. Du Zhang, Y. Zhao, W. Y. Sun, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 4110–4113.
- [69] C. Freire, B. de Castro, *J. Am. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1998**, 1491–1497.
- [70] D. Chen, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1026–1030.
- [71] Y. X. Zhang, L. Z. Tang, Y. F. Deng, S. Z. Zhan, *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *72*, 100–104.
- [72] U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, C. Benelli, *Inorganica Chim. Acta* **1993**, *207*, 39–58.
- [73] E. Boutin, L. Merakeb, B. Ma, B. Boudy, M. Wang, J. Bonin, E. Anxolabéhère-Mallart, M. Robert, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 5772–5809.
- [74] N. Elgrishi, M. B. Chambers, X. Wang, M. Fontecave, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 761–796.
- [75] L. Chen, G. Chen, C. F. Leung, C. Cometto, M. Robert, T. C. Lau, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 7271–7283.
- [76] P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, C. Benelli, *Inorganica Chim. Acta* **1991**, *189*, 19–27.
- [77] A. Aguiari, E. Bullita, U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, *Inorganica Chim. Acta* **1992**, *202*, 157–171.
- [78] T. G. Appleton, *J. Chem. Educ.* **1977**, *54*, 443–444.
- [79] O. Rotthaus, O. Jarjayes, F. Thomas, C. Philouze, C. P. Del Valle, E. Saint-Aman, J. L. Pierre, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 2293–2302.
- [80] E. Wachter, D. K. Heidary, B. S. Howerton, S. Parkin, E. C. Glazer, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9649–9651.
- [81] L. Lu, L. Zhang, W. Miao, X. Wang, G. Guo, *Anal. Chem.* **2020**, *92*, 9613–9619.
- [82] J. R. Alston, S. Kobayashi, T. J. Younts, J. C. Poler, *Polyhedron* **2010**, *29*, 2696–2702.
- [83] Y. Pellegrin, K. E. Berg, G. Blondin, E. Anxolabéhère-Mallart, W. Leibl, A. Aukauloo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1900–1910.
- [84] R. M. Hartshorn, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5919–5925.
- [85] C. Yang, G. Nikiforidis, J. Y. Park, J. Choi, Y. Luo, L. Zhang, S. C. Wang, Y. T. Chan, J. Lim, Z. Hou, M. H. Baik, Y. Lee, H. R. Byon, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1–10.
- [86] G. Zhang, J. Zhang, M. Zhang, X. Wang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8083–8091.
- [87] S. Martha, A. Nashim, K. M. Parida, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 7816–7824.
- [88] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76–80.
- [89] T. Chatterjee, E. Boutin, M. Robert, *Dalt. Trans.* **2020**, *49*, 4257–4265.
- [90] “Mol Sieve 5A PLOT Capillary GC Column - Merck,” can be found under

- https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/product/supelco/25463?gclid=CjwKCAiAp8iMBhAqEiwAJb94zxWwpZ9uEsVxmgH-Sv2SDIy9wBepApuqqfXrSM_KhSQqd81C3L2LzhoCZi0QAvD_BwE, n.d.
- [91] P. L. Cheung, C. W. Machan, A. Y. S. Malkhasian, J. Agarwal, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3192–3198.
- [92] K. Stangeland, D. Kalai, H. Li, Z. Yu, *Energy Procedia* **2017**, *105*, 2022–2027.
- [93] V. S. Thoi, N. Komienko, C. G. Margarit, P. Yang, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14413–14424.
- [94] B. Ma, G. Chen, C. Fave, L. Chen, R. Kuriki, K. Maeda, O. Ishitani, T. Lau, J. Bonin, M. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6188–6195.
- [95] S. F. Eaton, “American Laboratory,” can be found under <https://americanlaboratory.com/913-Technical-Articles/584-Ensuring-the-Purity-of-Acetonitrile-During-Quality-Control-Testing/>, **2010**.
- [96] R. Chandrasekar, F. Schramm, O. Fuhr, M. Ruben, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2649–2653.
- [97] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier Science, Butterworth-Heinemann, Australia, **2009**.
- [98] A. Carreño, D. Páez-Hernández, C. Zúñiga, A. Ramírez-Osorio, J. Nevermann, M. M. Rivera-Zaldívar, C. Otero, J. A. Fuentes, *Chem. Pap.* **2019**, *73*, 1629–1637.
- [99] R. N. Sampaio, D. C. Grills, D. E. Polyansky, D. J. Szalda, E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2413–2428.
- [100] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, Boca Raton, FL, **2006**.
- [101] P. G. Alsabeh, A. Rosas-Hernández, E. Barsch, M. Beller, H. Junge, R. Ludwig, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3623–3630.
- [102] C. A. Parker, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1953**, *220*, 104–116.

Anexos

Anexos

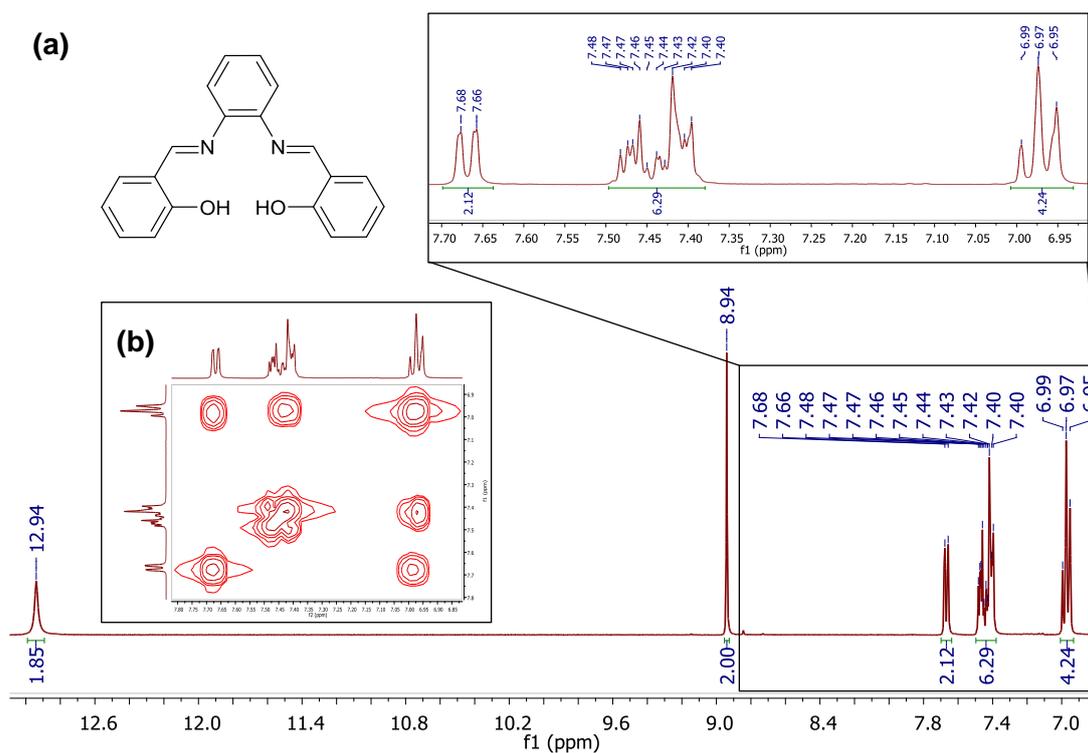


Figura A. 1. Espectros de NMR de ^1H (a) e de ^1H - ^1H COSY (b) do **L1** em $\text{DMSO-}d_6$.

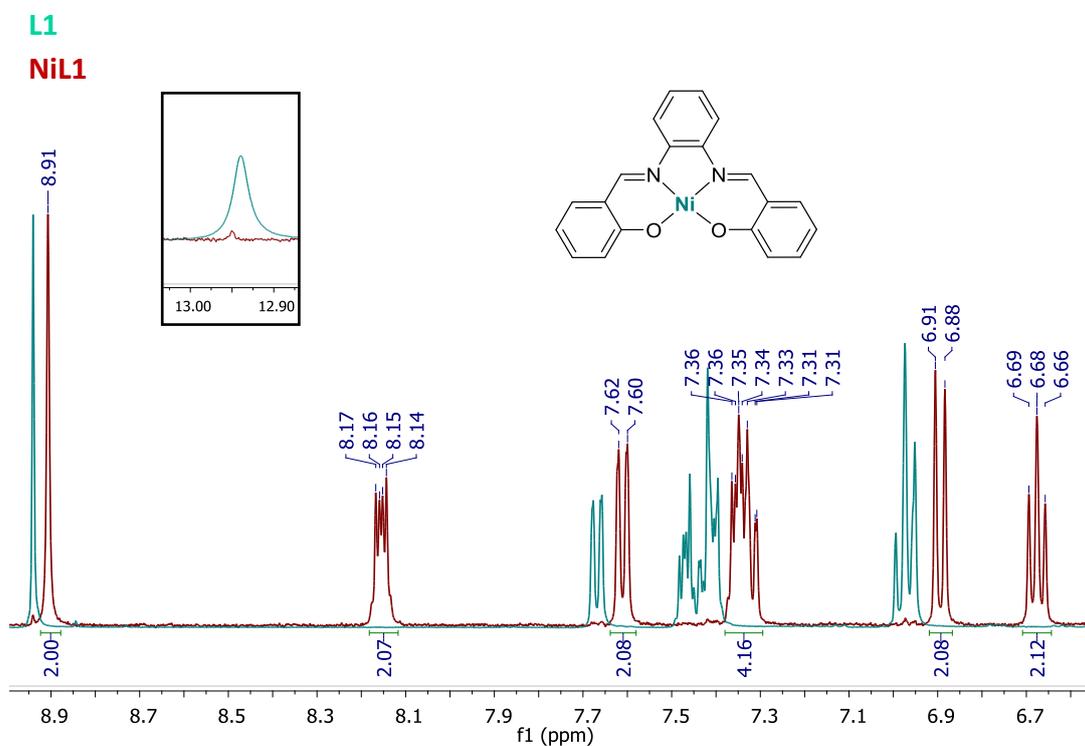


Figura A. 2. Sobreposição dos espectros de NMR de ^1H do **NiL1** (vermelho) e do **L1** (verde), em $\text{DMSO-}d_6$.

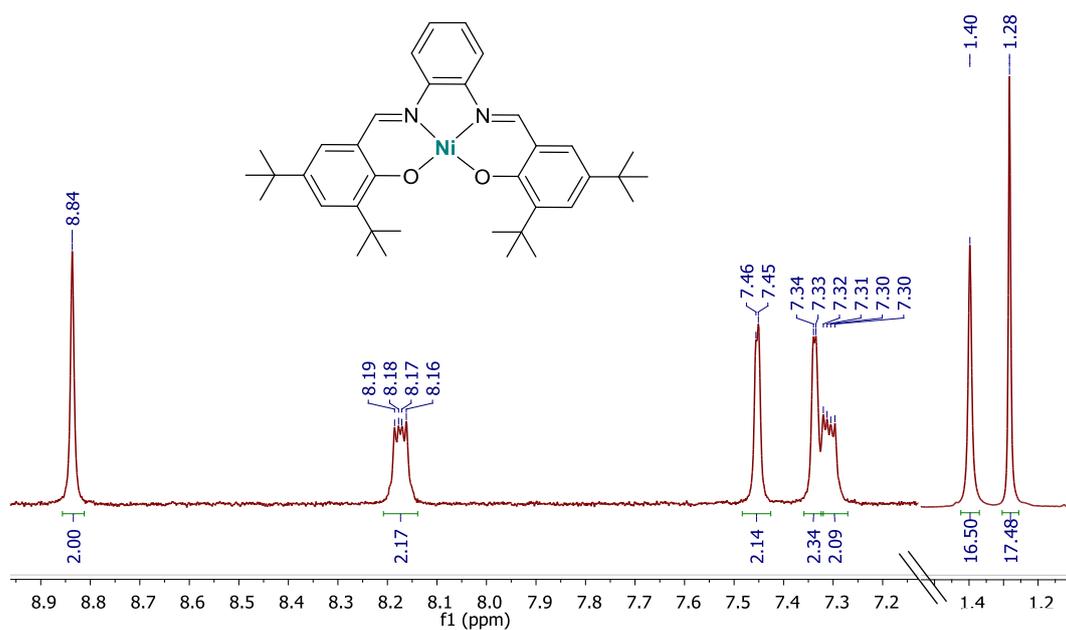


Figura A. 3. Espectro de NMR de ^1H do NiL2 em DMSO- d_6 .

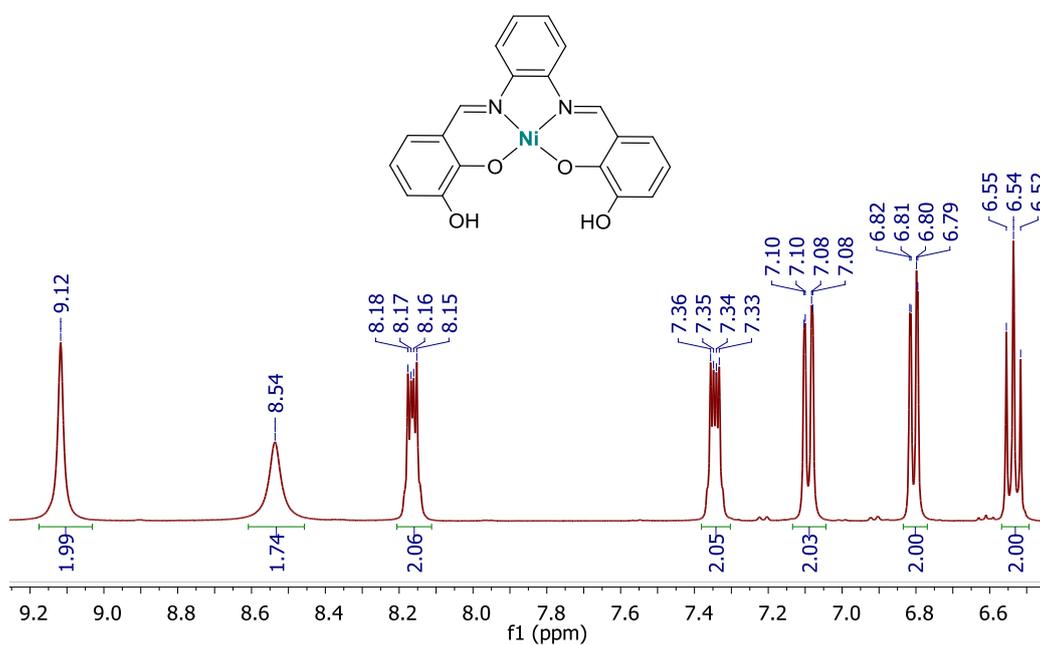


Figura A. 4. Espectro de NMR de ^1H do NiL3 em DMSO- d_6 .

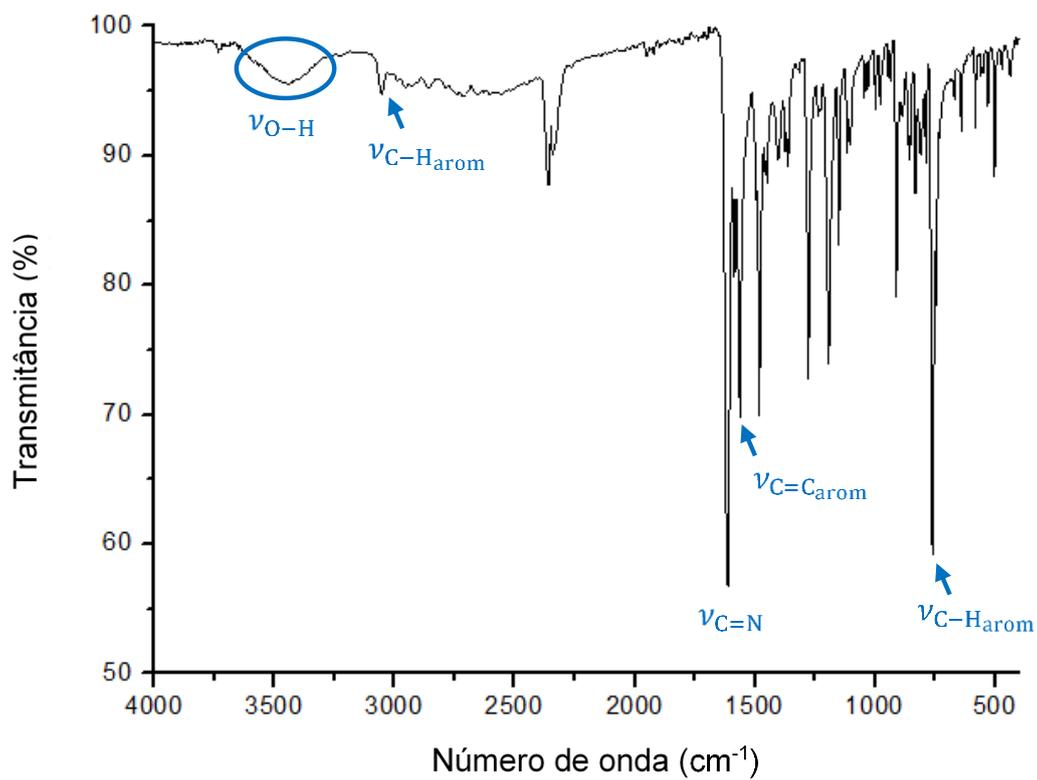


Figura A. 5. Espectro de FTIR do L1 em KBr.

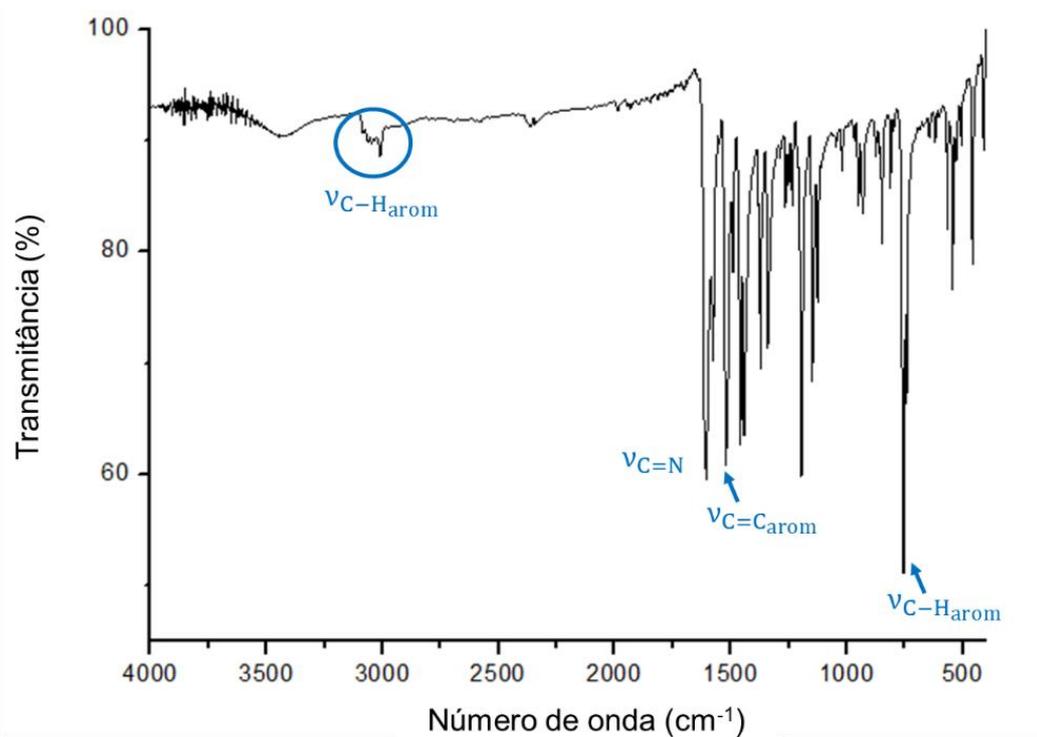
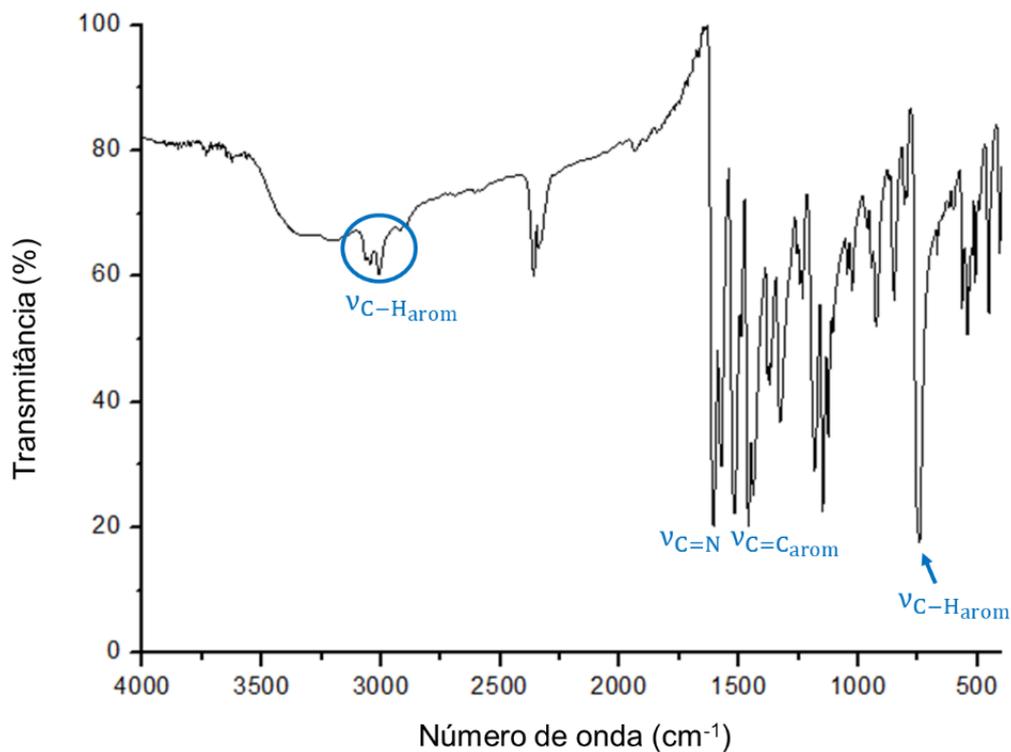
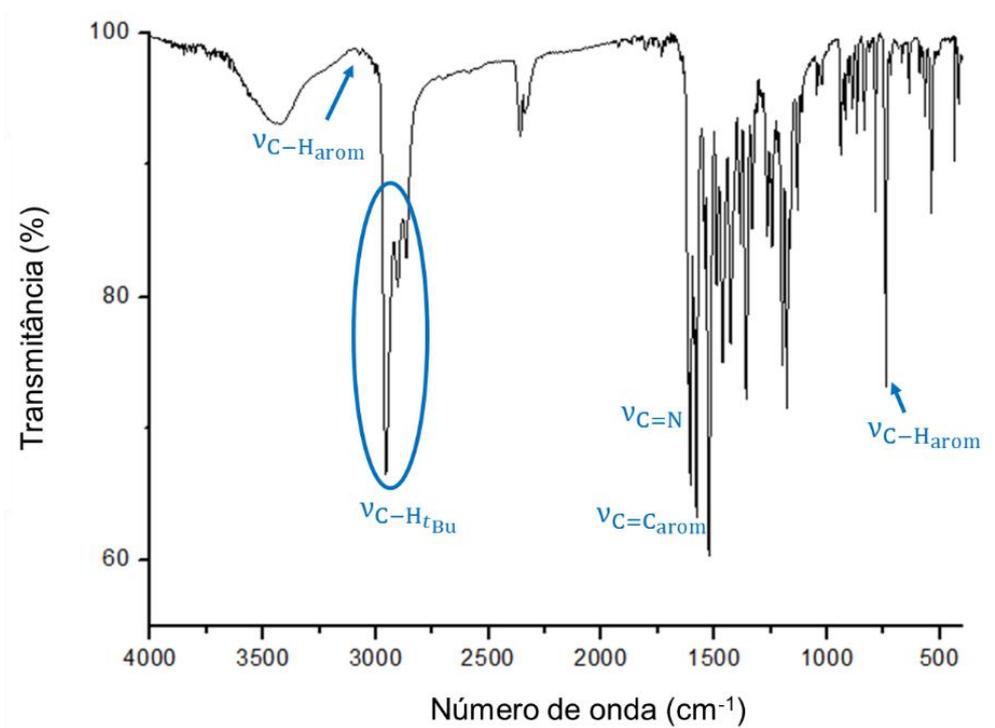


Figura A. 6. Espectro de FTIR do NiL1 em KBr.

Figura A. 7. Espectro de FTIR do **CoL1** em KBr.Figura A. 8. Espectro de FTIR do **NiL2** em KBr.

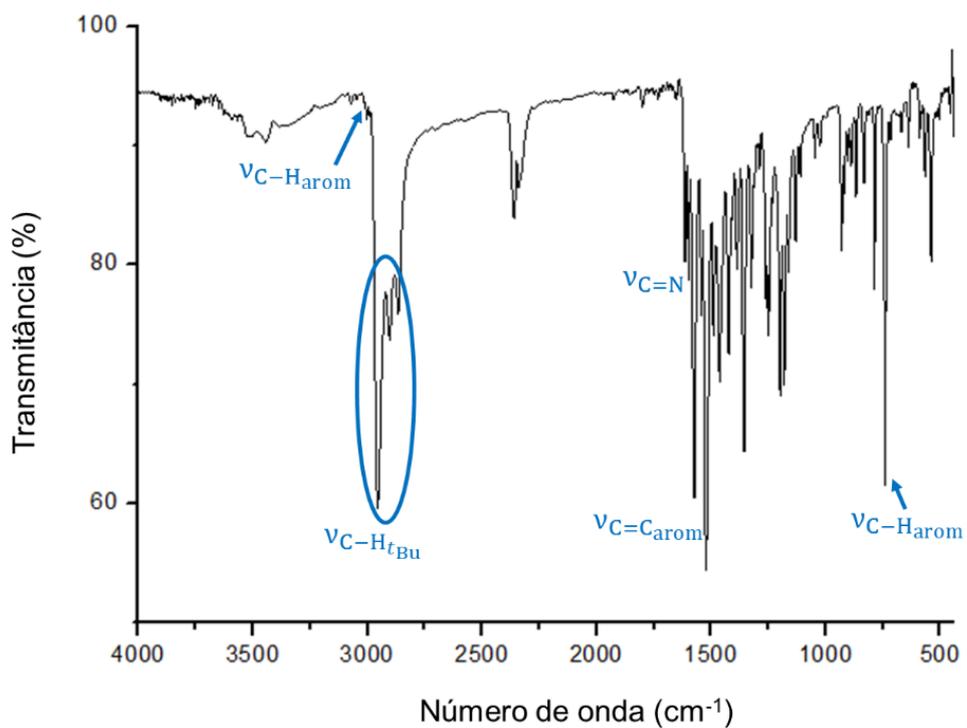


Figura A. 9. Espectro de FTIR do CoL2 em KBr.

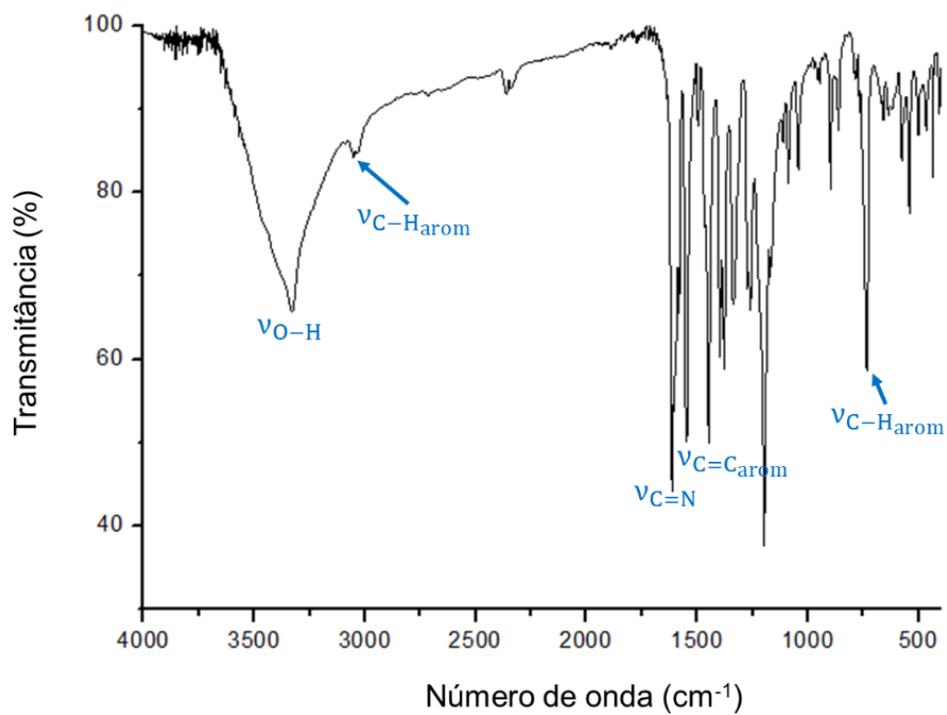
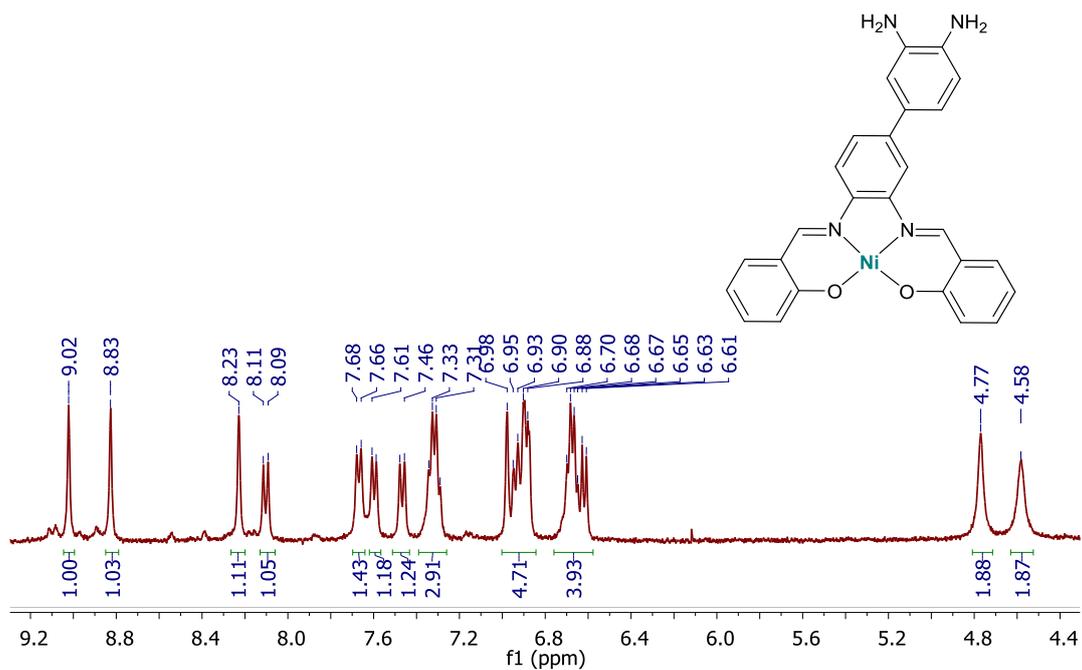
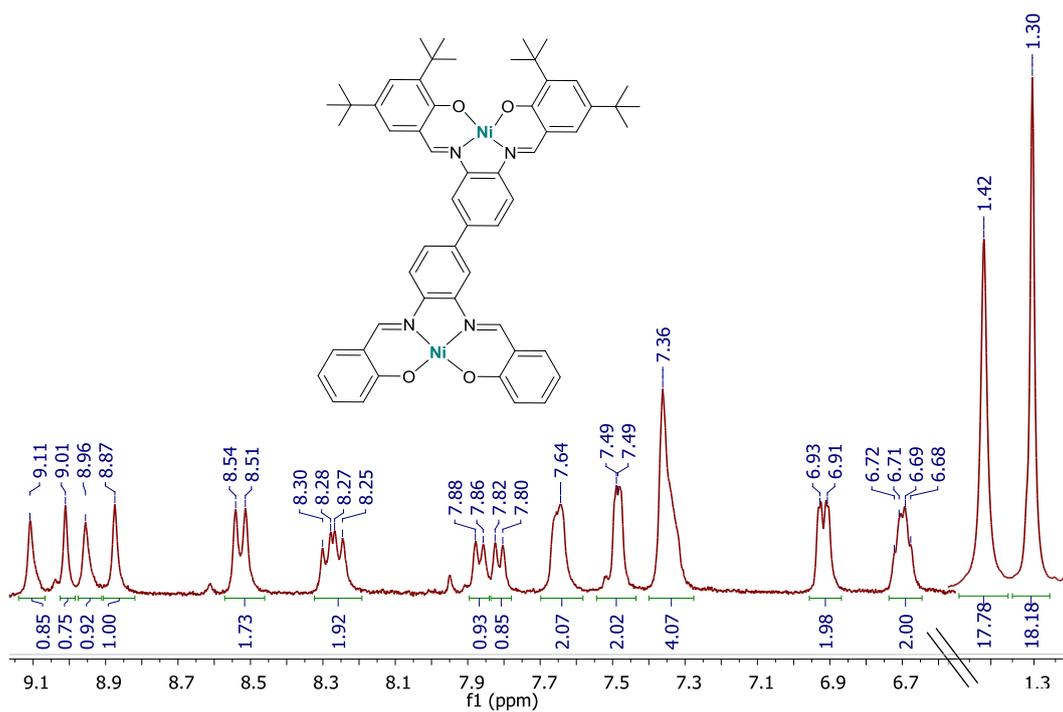


Figura A. 10. Espectro de FTIR do NiL3 em KBr.

Figura A. 11. Espectro de NMR de ^1H do NiL4 em $\text{DMSO-}d_6$.Figura A. 12. Espectro de NMR de ^1H do NiL5 em $\text{DMSO-}d_6$.

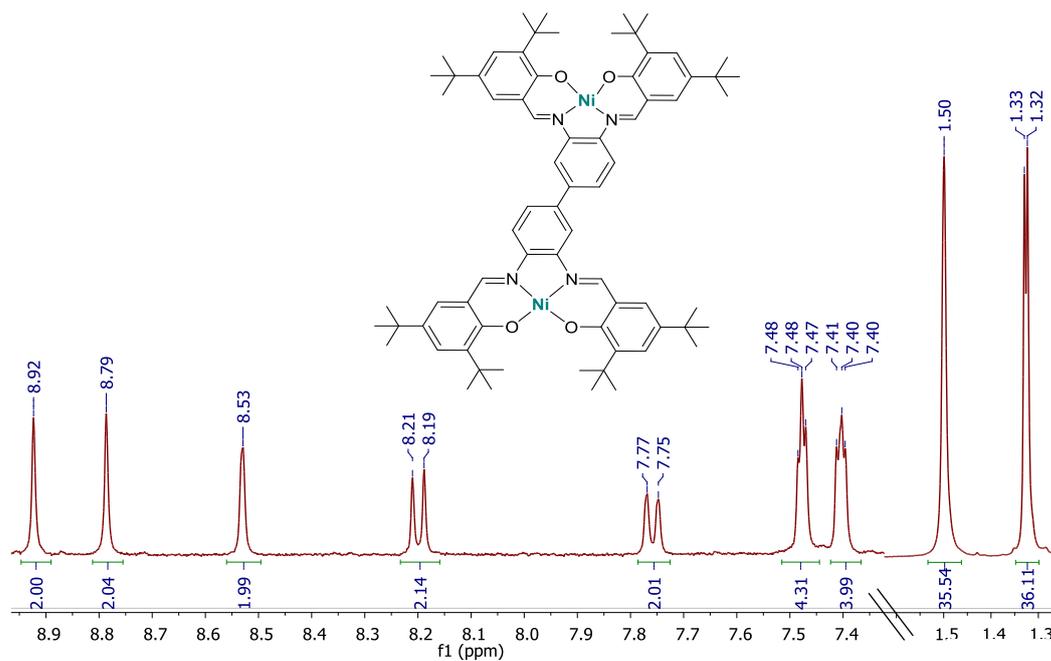


Figura A. 13. Espectro de NMR de ^1H do $\text{Ni}_2\text{L6}$ em acetona- d_6 .

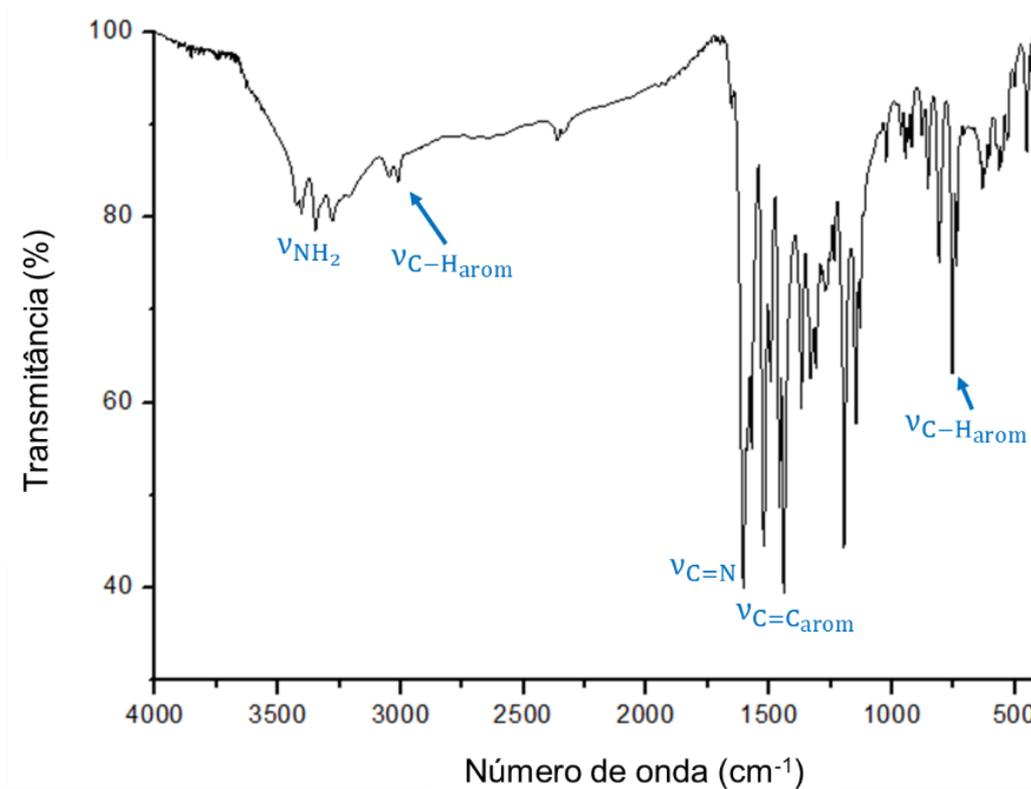
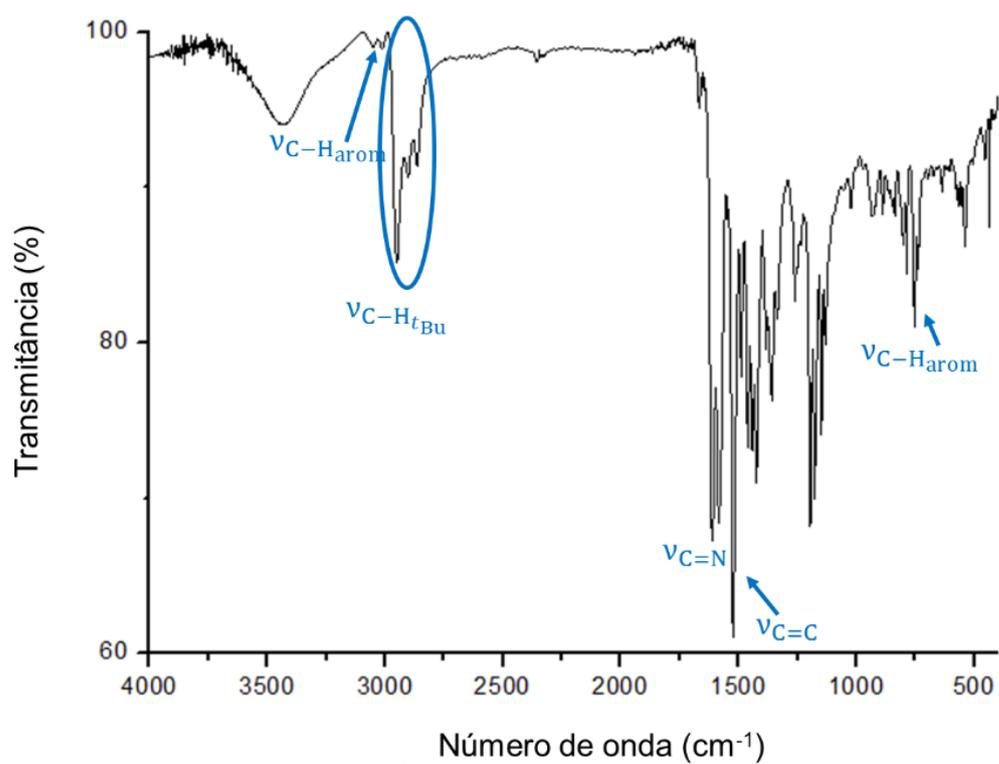
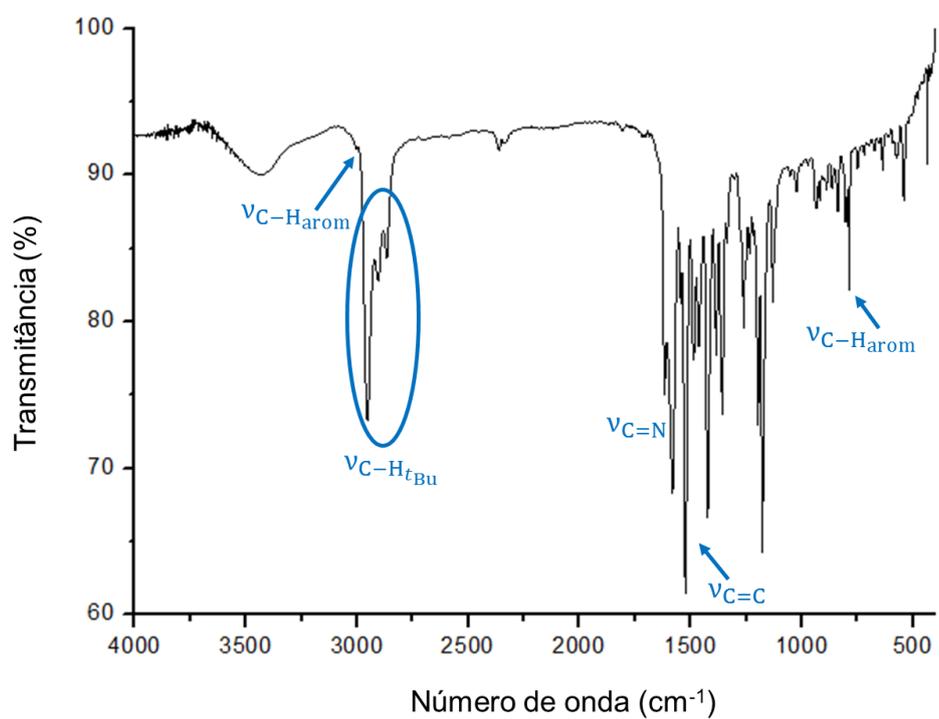


Figura A. 14. Espectro de FTIR do NiL4 em KBr.

Figura A. 15. Espectro de FTIR do Ni₂L5 em KBr.Figura A. 16. Espectro de FTIR do Ni₂L6 em KBr.

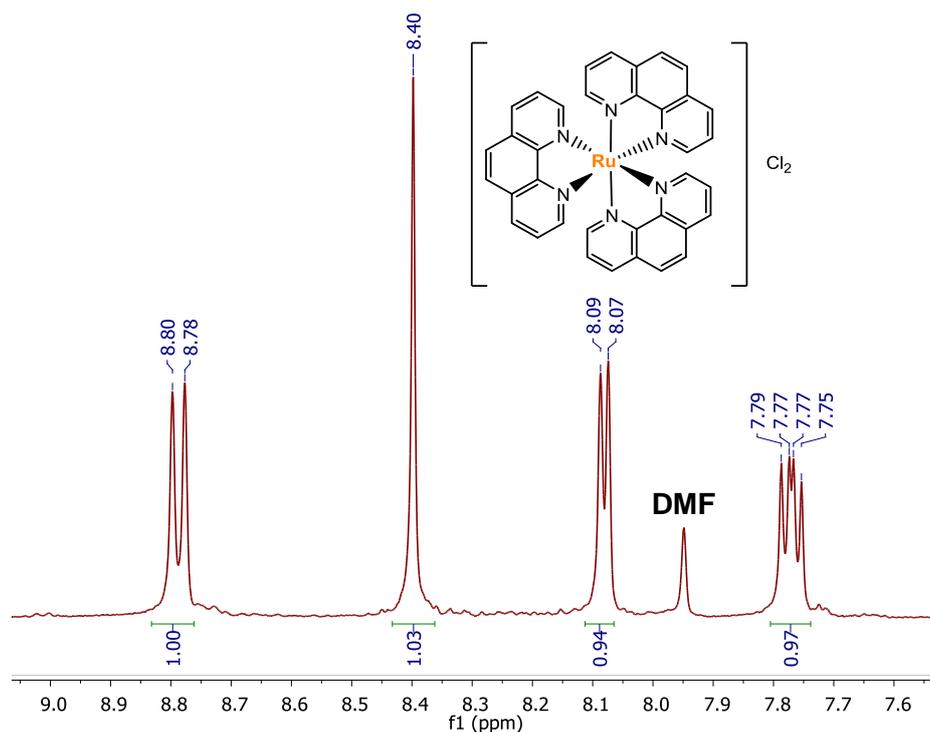


Figura A. 17. Espectro de NMR de ^1H do $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ obtido como produto secundário da síntese do $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em $\text{DMSO-}d_6$.

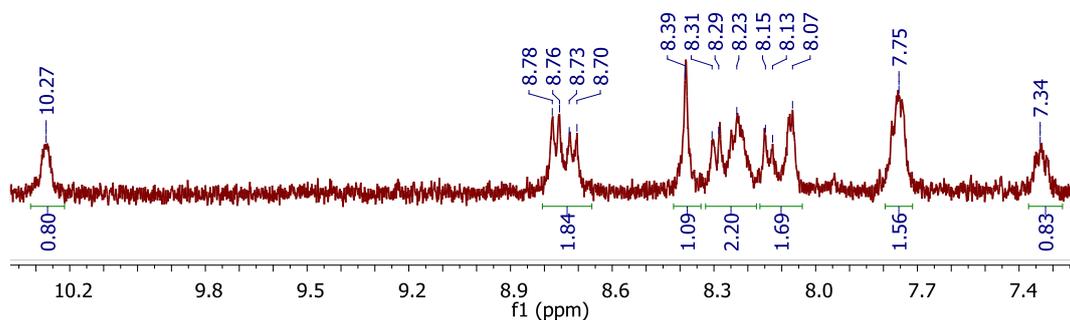


Figura A. 18. Espectro de NMR de ^1H do produto impuro da síntese do $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ em $\text{DMSO-}d_6$.

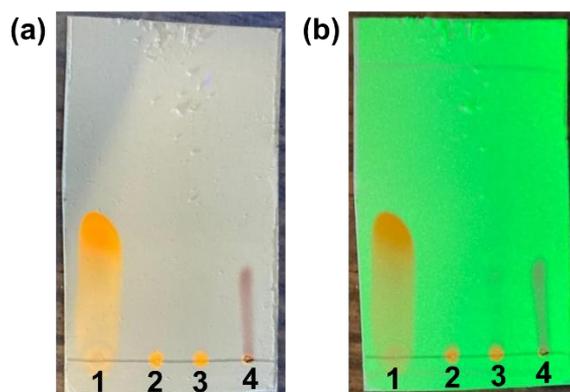


Figura A. 19. Cromatografia em camada fina em alumina neutra com diclorometano:metanol (97:3) como eluente, com luz lilás a $\lambda = 365 \text{ nm}$ (a) e luz verde a $\lambda = 254 \text{ nm}$ (b) do 1) $[\text{Ru}(\text{phen})_3][\text{PF}_6]_2$; 2) $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$; 3) Solução filtrada da síntese do $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$; 4) Precipitado filtrado da síntese do $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$.

Tentativa de síntese do derivado de *salphen*
Ni₂L6

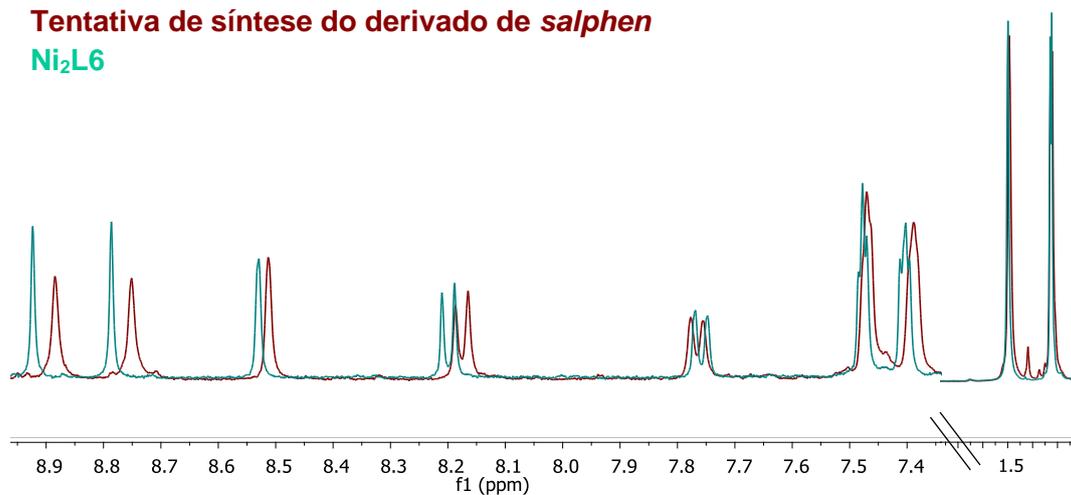


Figura A. 20. Sobreposição dos espectros de NMR de ¹H da tentativa de síntese de um derivado de *salphen* análogo ao **NiL4** com o 3,5-di-*tert*-butil-salicilaldeído (vermelho) e do **Ni₂L6** (verde), em acetona-*d*₆.

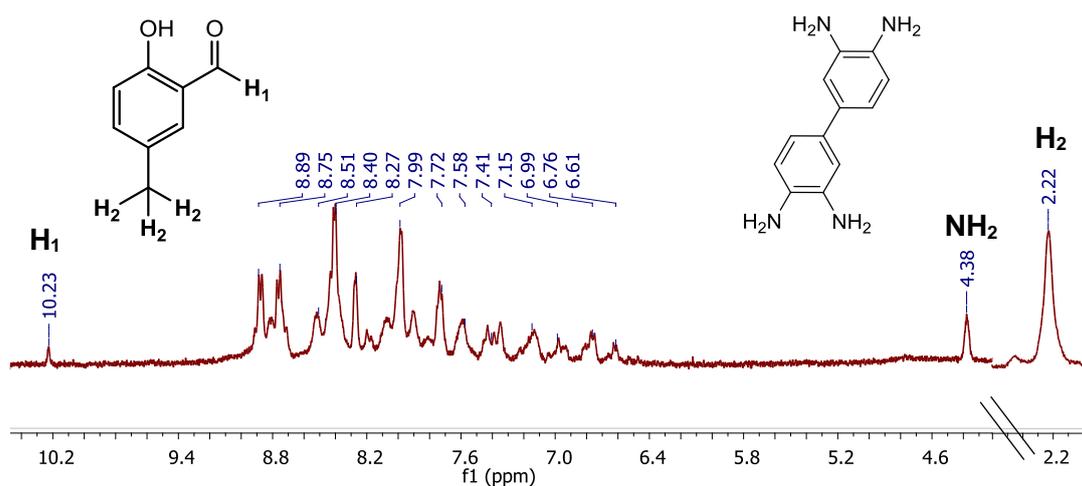


Figura A. 21. Espectro de NMR de ¹H do sólido obtido da tentativa de síntese do complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II) (passo (d) da via de síntese 1) em DMSO-*d*₆.

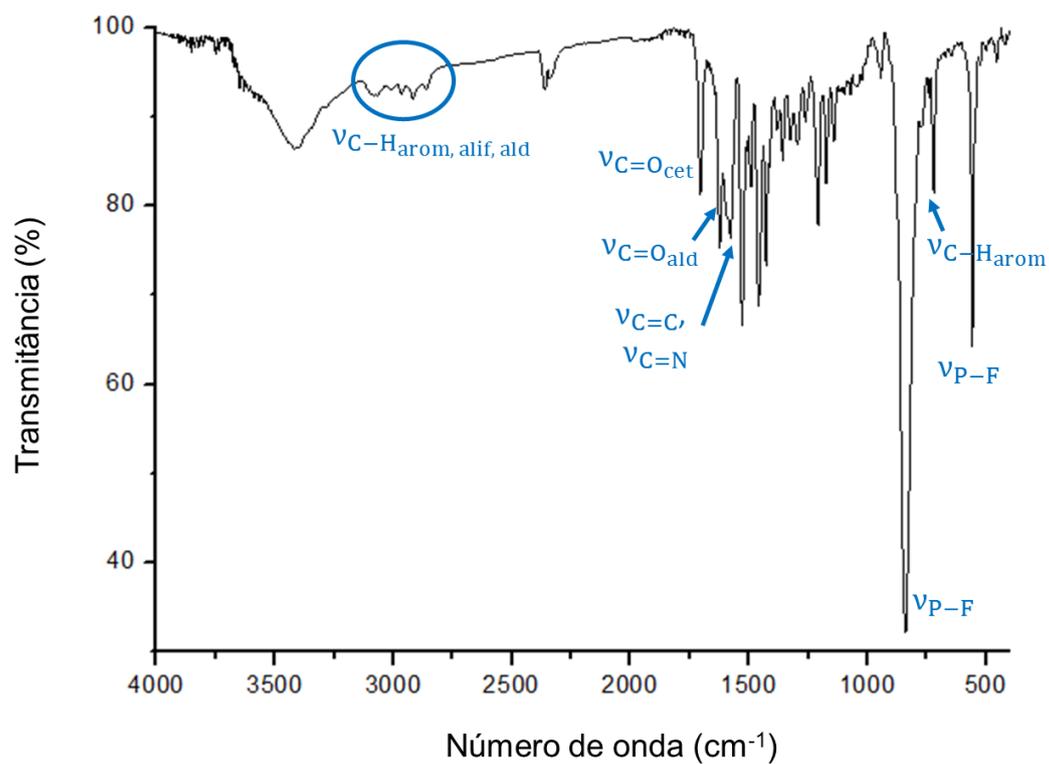


Figura A. 22. Espectro de FTIR da tentativa de síntese do complexo binuclear de Ru(II) e Ni(II) (passo (d) da via de síntese 1) em KBr.

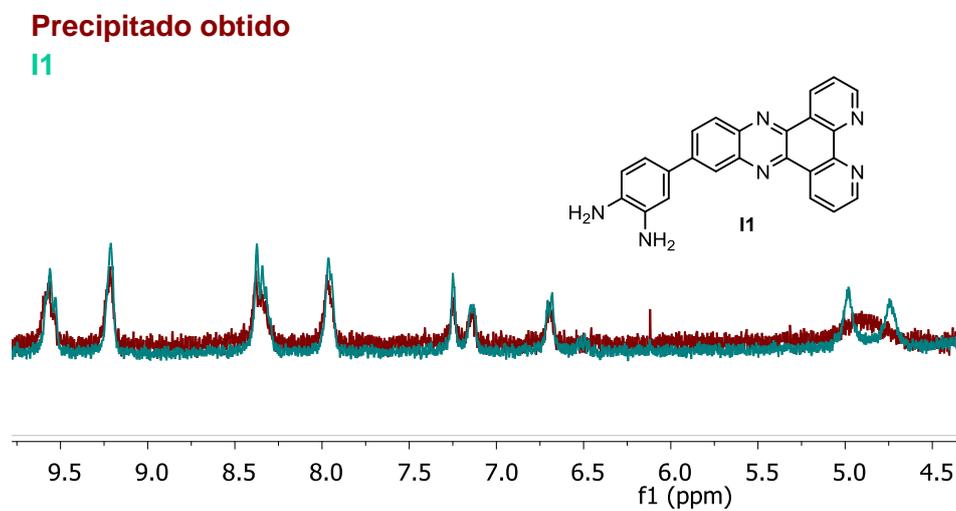


Figura A. 23. Sobreposição dos espectros de NMR de ^1H do precipitado obtido na síntese (vermelho) e do **I1** (verde), em $\text{DMSO-}d_6$.

Sólido obtido pela evaporação do solvente
3,5-di-*tert*-butilsalicilaldeído

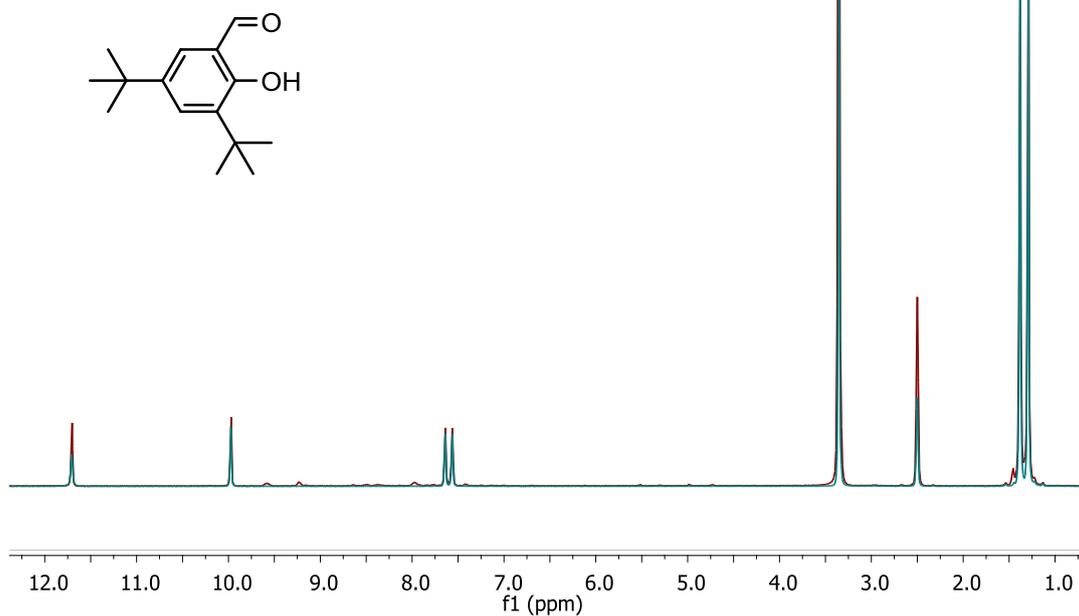


Figura A. 24. Sobreposição dos espectros de NMR de ^1H do sólido obtido através da evaporação do solvente da tentativa de síntese (vermelho) e do 3,5-di-*tert*-butilsalicilaldeído (verde), em $\text{DMSO-}d_6$.

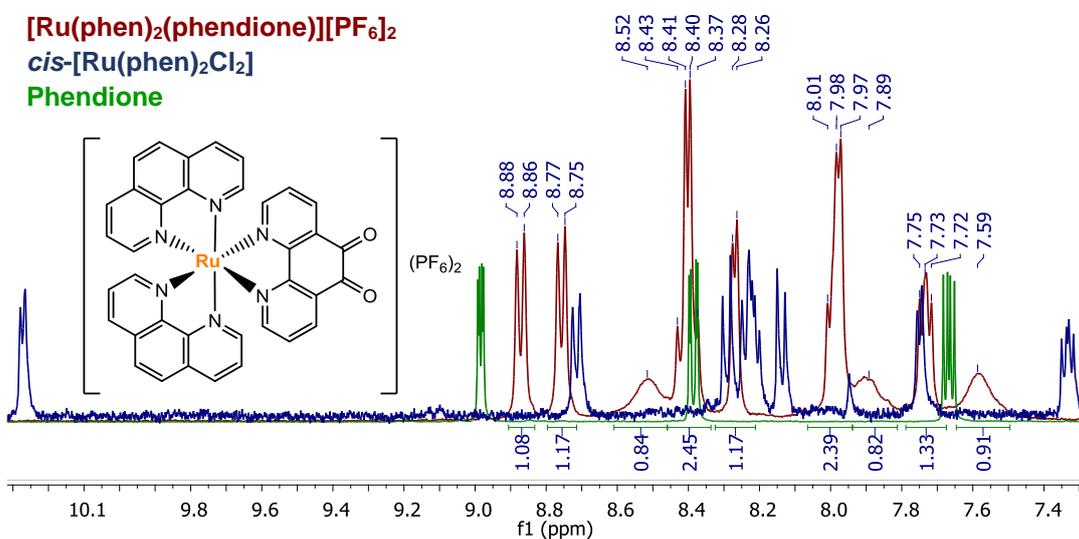


Figura A. 25. Sobreposição dos espectros de NMR de ^1H do $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phendione})][\text{PF}_6]_2$ (vermelho), $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ (azul) e phendione (verde), em $\text{DMSO-}d_6$.

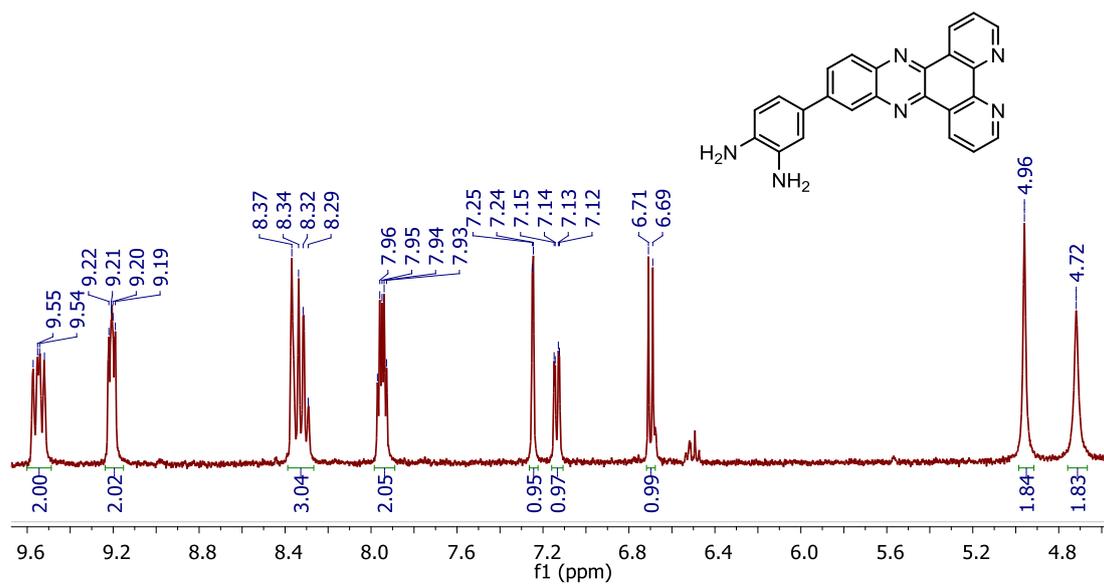


Figura A. 26. Espectro de NMR de ^1H do **II** em $\text{DMSO-}d_6$.

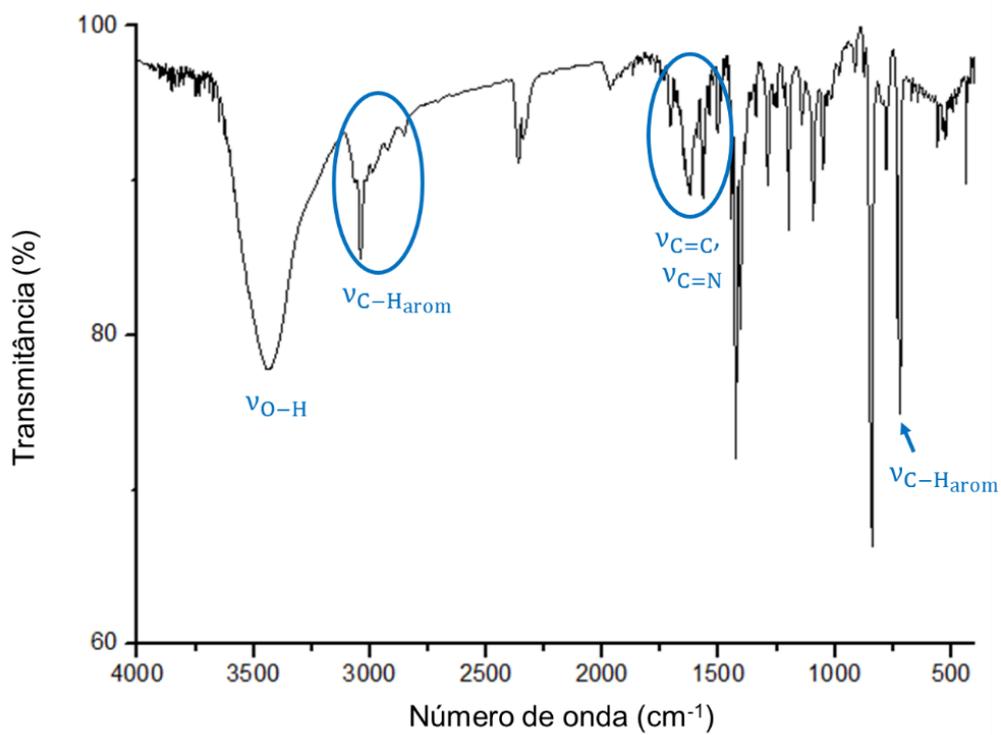


Figura A. 27. Espectro de FTIR do $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ em KBr.

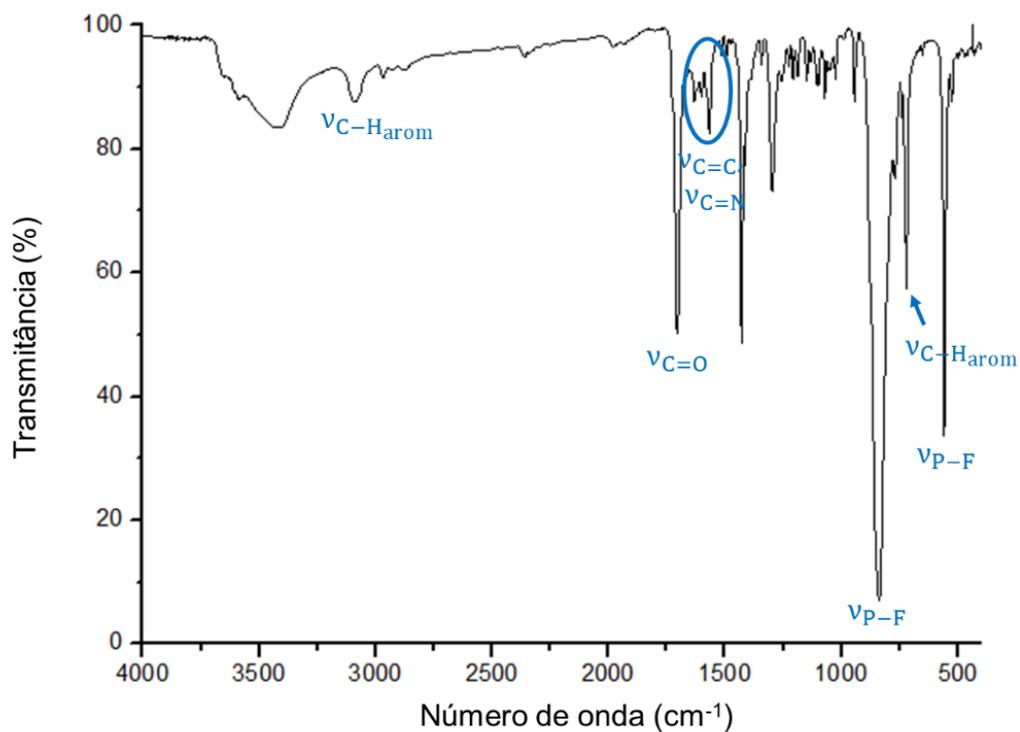


Figura A. 28. Espectro de FTIR do $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phendione})][\text{PF}_6]_2$ em KBr.

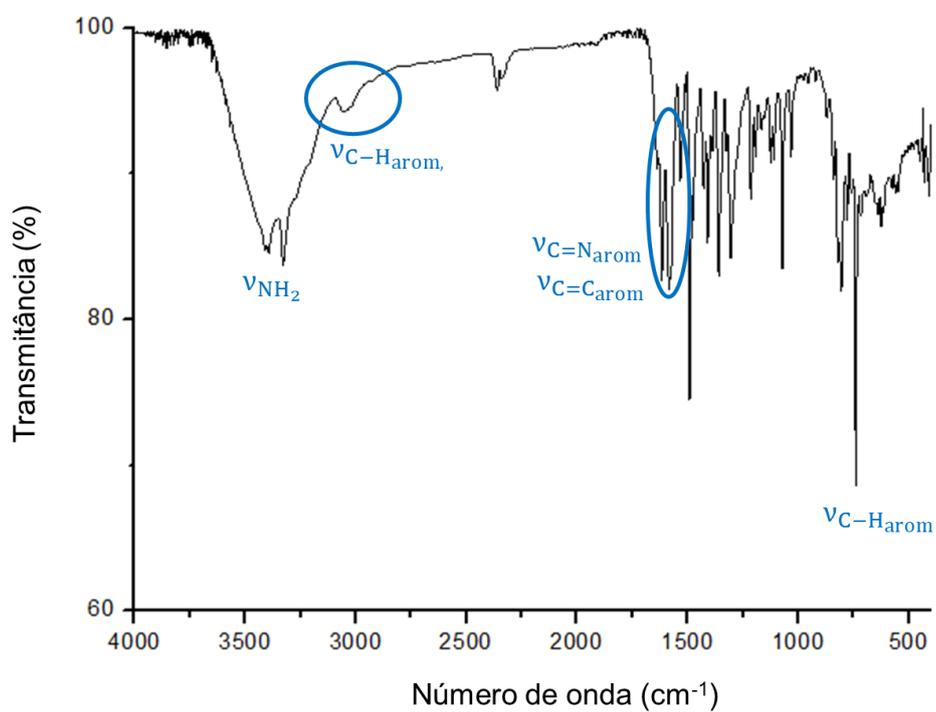
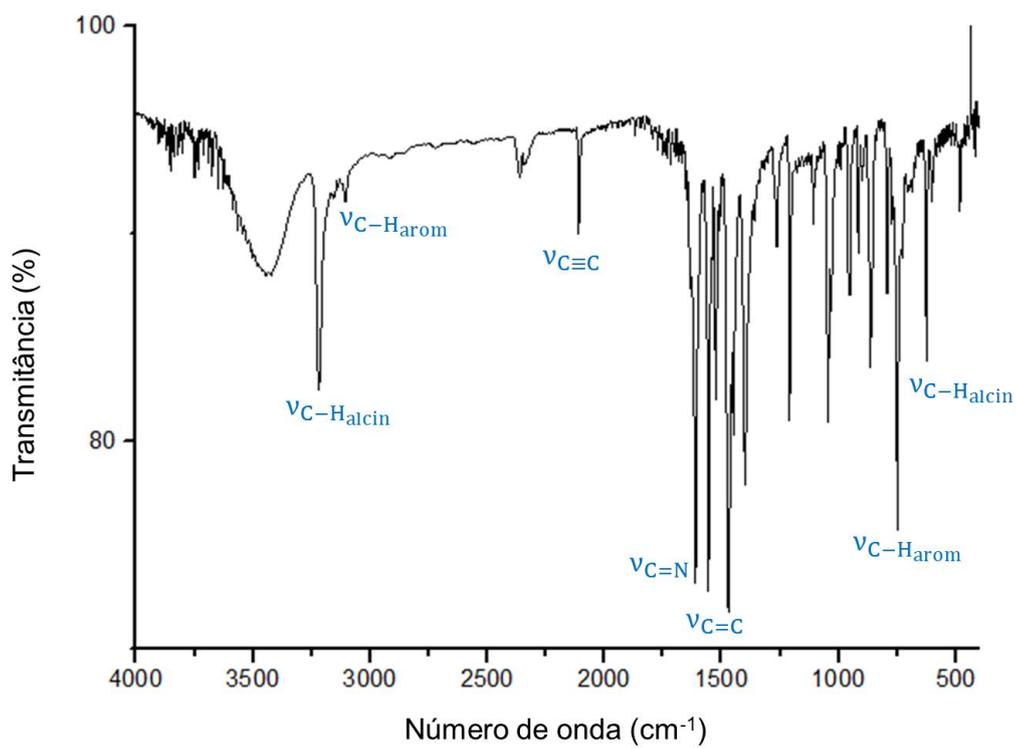
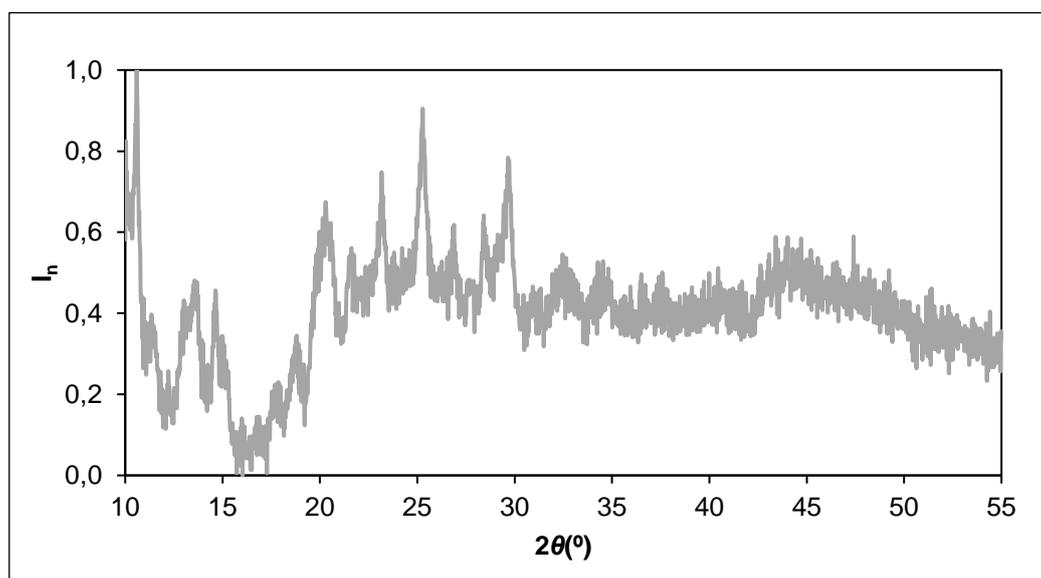


Figura A. 29. Espectro de FTIR do **II** em KBr.

Figura A. 30. Espectro de FTIR do **bpp** em KBr.Figura A. 31. Difratograma de raios-X do **CoL1**.

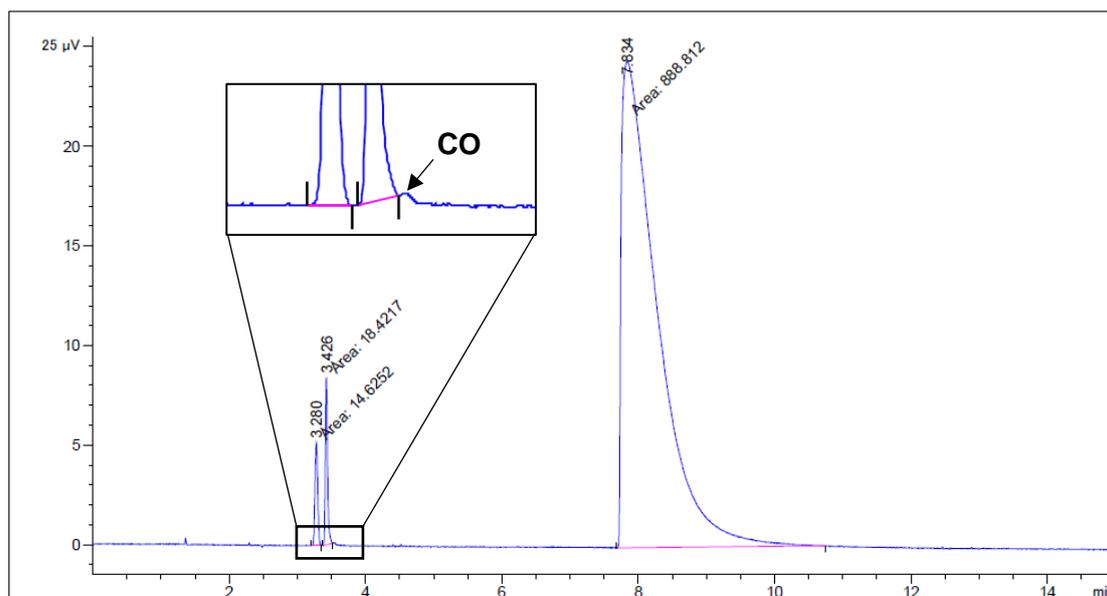


Figura A. 32. Exemplo de um cromatograma gasoso com vestígios de CO (ensaio utilizando 25 nM de NiL3 como CAT no SFC 2).

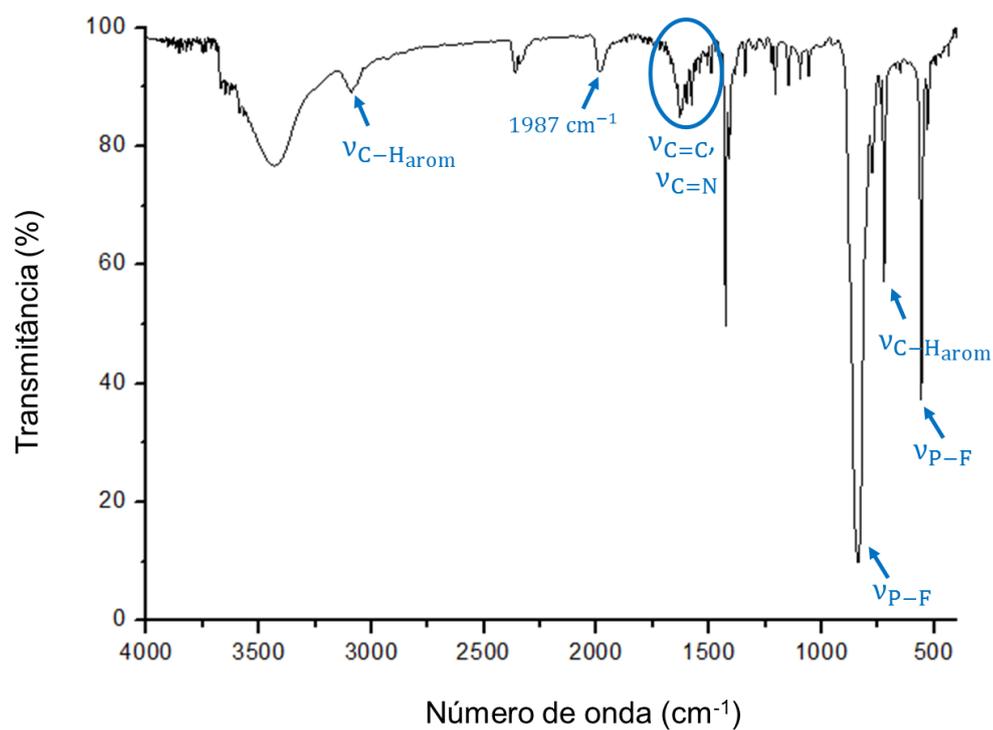


Figura A. 33. Espectro de FTIR do $[\text{Ru}(\text{phen})_3][\text{PF}_6]_2$ em KBr.

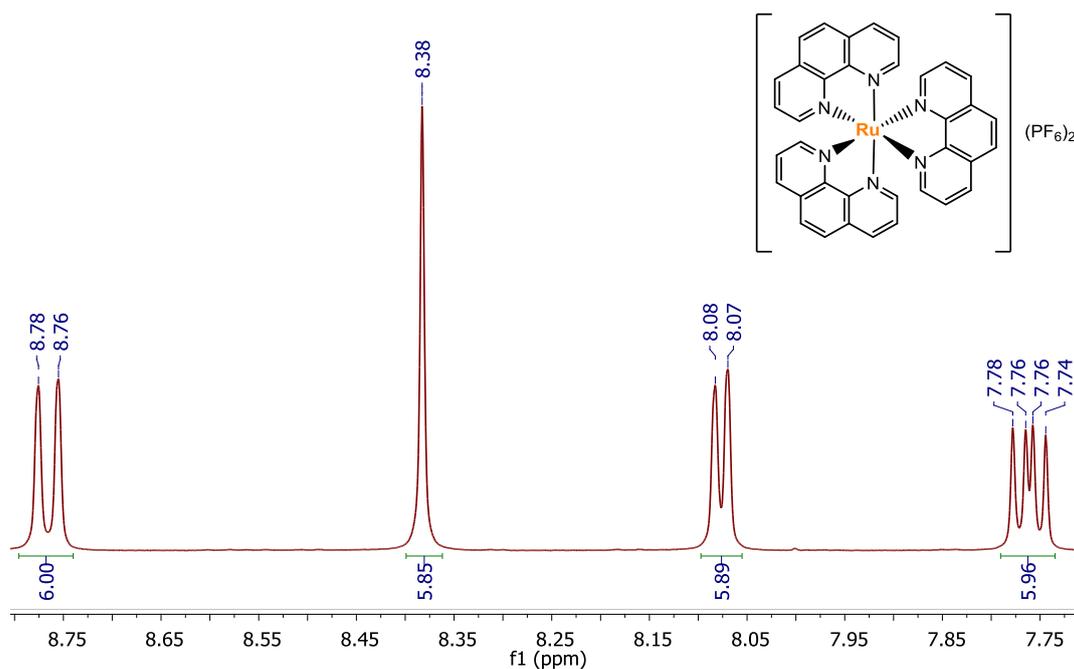


Figura A. 34. Espectro de NMR de ^1H do $[\text{Ru}(\text{phen})_3][\text{PF}_6]_2$ em $\text{DMSO-}d_6$.

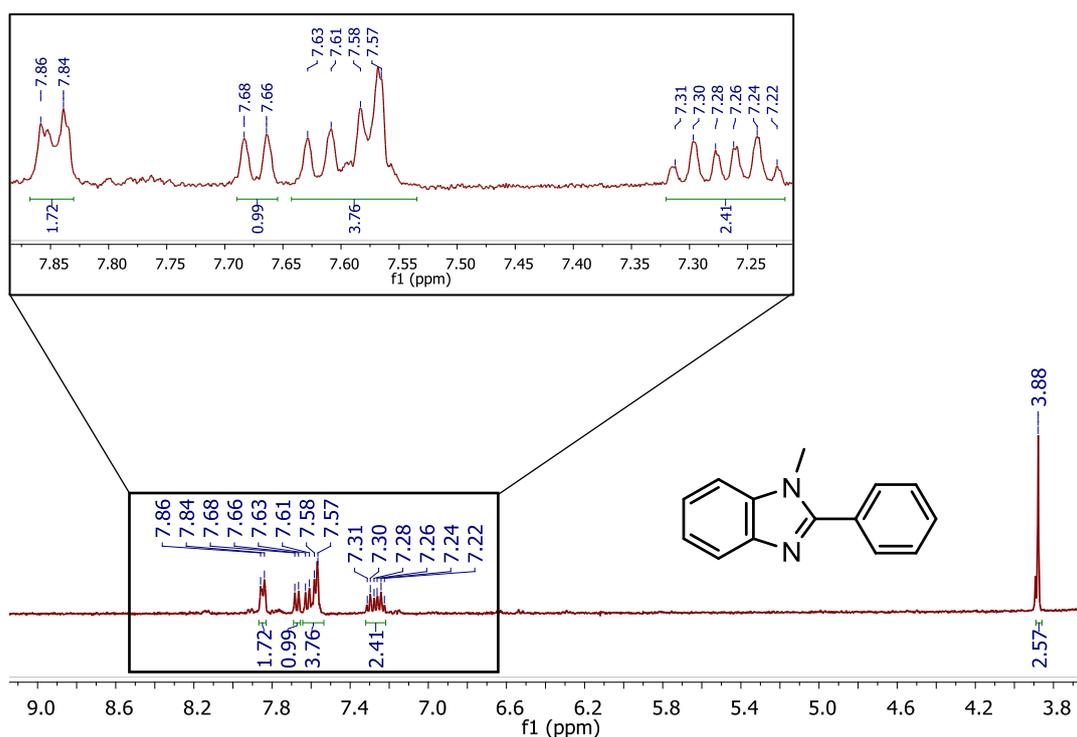


Figura A. 35. Espectro de NMR de ^1H do **I2** em $\text{DMSO-}d_6$.

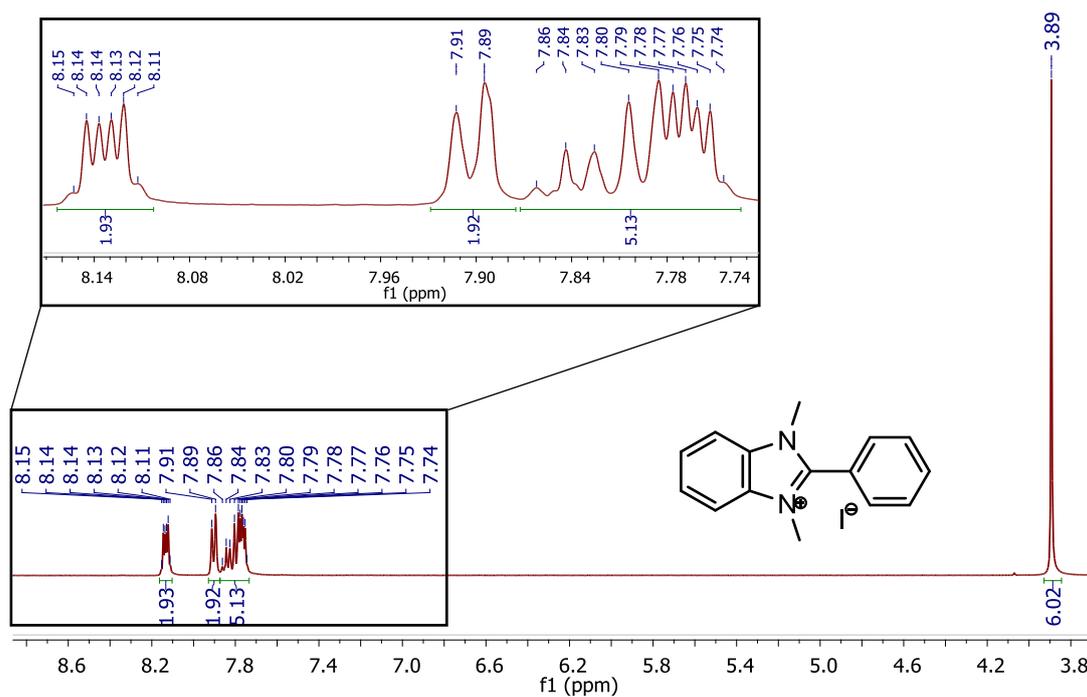


Figura A. 36. Espectro de NMR de ^1H do **I3** em $\text{DMSO-}d_6$.

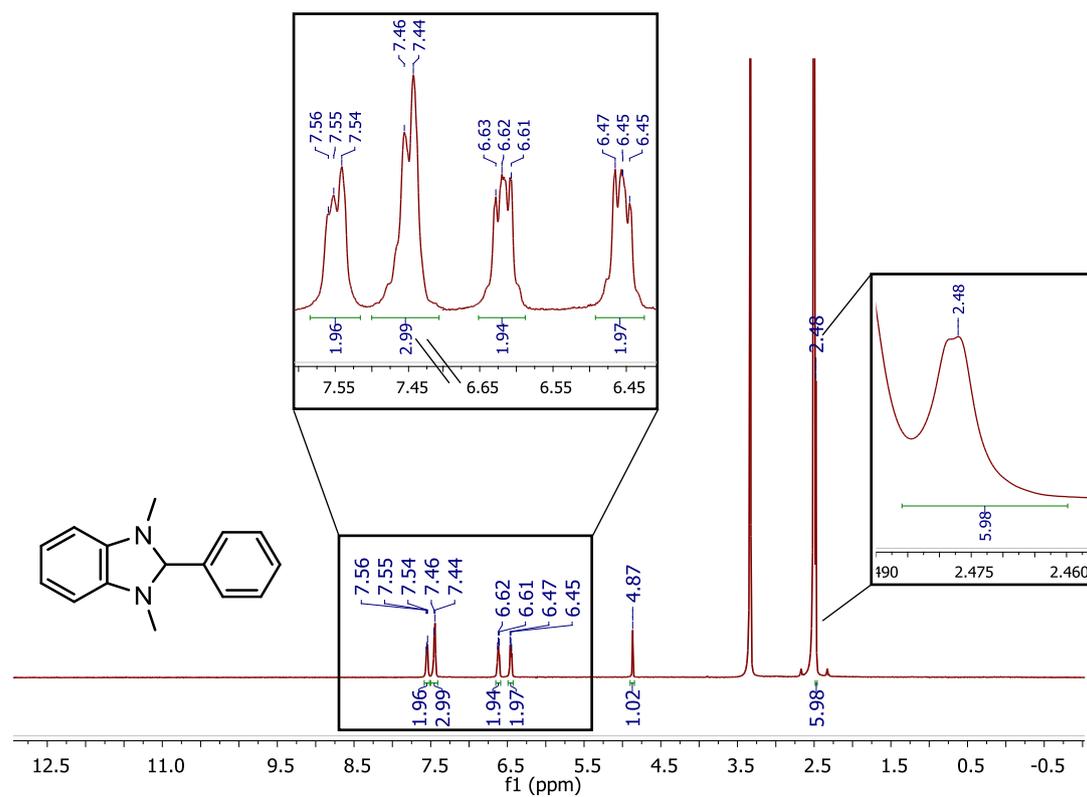


Figura A. 37. Espectro de NMR de ^1H do **BIH** em $\text{DMSO-}d_6$.