

Redução fotocatalítica do CO₂ para CO utilizando complexos de Fe(II) e Co(II) contendo ligantes bis-(imidazol)fenildiimina

Jorge Ferreira Jr,^[1] Laura L. Gomes,^[1] Osvaldo L. Casagrande Jr,^[1] Adriana C. A. Casagrande.^{[1],*}

¹ Laboratory of Molecular Catalysis, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500, 90501-970, Porto Alegre, RS (Brazil).

Resumo/Abstract

RESUMO

Uma série de complexos contendo Fe(II) e Co(II) (**Cat1-Cat4**), foram sintetizados em uma única etapa a partir da condensação direta de um aldeído e diamina na presença de perclorato de ferro(II) ou cobalto(II). A redução fotocatalítica do CO₂ utilizando **Cat1-Cat4** foi investigada usando [Ru(bpy)₃]²⁺ e 1,3-dimetil-2-fenil-2,3-di-hidro-1H-benzo[d]imidazol (BIH). Após 24 horas de irradiação a 460 nm, **Cat1** e **Cat3** exibiram alta atividade para redução de CO₂ induzida por luz visível, com TON de 1.253 e 1.264, respectivamente. O monóxido de carbono (CO) foi o principal produto obtido para ambos os catalisadores, com seletividade superior a 71%. A presença de átomos de cloro afetou de forma distinta a atividade e seletividade dos complexos: **Cat2** mostrou alta seletividade para CO (80%), enquanto **Cat4** teve desempenho inferior (54%), indicando que o efeito eletrônico depende do centro metálico. Experimentos adicionais de redução fotocatalítica de CO₂ foram conduzidos usando **Cat1** para avaliar a influência dos parâmetros de reação na atividade e na seletividade do produto (CO vs. H₂). A redução da concentração de **Cat1** de 50,0 μM para 3,12 μM levou a um aumento de aproximadamente 11 vezes no valor do TON (14.113), com seletividade de CO de 92%. Além disso, o rendimento e a seletividade de CO melhoraram com o aumento do teor de água na mistura reacional, atingindo um TON máximo de 1.814 e 81% de seletividade, quando foi utilizado 30% de teor de água. Para obter mais informações sobre o tempo de vida e a estabilidade das espécies ativas, a produtividade de CO e a distribuição do produto foram monitoradas ao longo do tempo. A produção de CO aumentou de forma constante durante todo o período de irradiação, atingindo um TON final de 1.531, enquanto a seletividade de CO permaneceu quase constante em aproximadamente 71%.

Palavras-chave: Redução de CO₂, fotocatalise, complexo de ferro e cobalto, ligantes nitrogenados tetradentados

ABSTRACT -

A series of Fe(II) and Co(II) namely (**Cat1-Cat4**) were readily synthesized in a one-step from the direct condensation of an aldehyde and diamine in the presence of perchlorate of iron(II) or cobalt(II). The photocatalytic CO₂ reduction by **Cat1-Cat4** was initially investigated using [Ru(bpy)₃]²⁺ and 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH). After 24 hours of irradiation at 460 nm, **Cat1** and **Cat3** exhibited high activity for visible-light-driven CO₂ reduction, with turnover numbers of 1253 and 1264, respectively. Carbon monoxide (CO) was the major product for both catalysts, with selectivity exceeding 71%. The presence of chlorine atoms affected the activity and selectivity of the complexes differently: **Cat2** exhibited high CO selectivity (80%), while **Cat4** showed lower performance (54%), indicating that the electron-withdrawing effect depends on the metal center. Additional photocatalytic CO₂ reduction experiments were conducted using **Cat1** to evaluate the influence of reaction parameters on both activity and product selectivity (CO vs. H₂). Remarkably, decreasing the concentration of **Cat1** from 50.0 μM to 3.12 μM led to an approximately 11-fold increase in TON (TON = 14113), with CO selectivity of 92%. Furthermore, the CO yield and selectivity improved with increasing water content in the reaction mixture, reaching a maximum TON of 1814 and 81% selectivity at 30% water content. To gain further insight into the lifetime and stability of the active species, CO productivity and product distribution were monitored over time. CO production increased steadily throughout the irradiation period, reaching a final TON of 1531, while CO selectivity remained nearly constant at approximately 71%.

Keywords: CO₂ reduction, photocatalysis, iron complex, nitrogen tetradentate ligands

1. Introdução

O aumento das concentrações de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, causado principalmente pela queima de combustíveis fósseis e por atividades industriais, representa um dos maiores desafios ambientais da atualidade. Como principal gás de efeito estufa, o CO_2 contribui significativamente para o aquecimento global e mudanças climáticas. Enfrentar esse problema requer não apenas estratégias eficazes de captura e sequestro de CO_2 , mas também o desenvolvimento de métodos sustentáveis para converter esse gás abundante e quimicamente inerte em produtos de alto valor agregado.(1-3)

Diversas tecnologias de captura de CO_2 têm sido desenvolvidas, incluindo absorção química, adsorção em materiais sólidos e separação por membranas. Embora esses métodos sejam eficientes na remoção de CO_2 das emissões industriais, eles não resolvem a questão do seu acúmulo atmosférico a longo prazo. Nesse contexto, a conversão do CO_2 em compostos úteis—como monóxido de carbono (CO), ácido fórmico ou metano—tem despertado crescente interesse.(4-5)

Entre esses produtos, a redução do CO_2 a CO é particularmente atrativa. O CO é um importante intermediário na indústria química, especialmente em processos Fischer-Tropsch e na produção de combustíveis sintéticos.(6-7) Nesse cenário, a redução fotocatalítica do CO_2 utilizando catalisadores homogêneos surge como uma abordagem promissora, pois permite o aproveitamento da energia solar - uma fonte limpa, abundante e renovável - para promover transformações químicas.(8-10) Os catalisadores homogêneos se destacam nessa aplicação por operarem em condições brandas e por minimizarem reações paralelas indesejadas.

Complexos baseados em metais de transição - como rutênio, ródio e irídio - demonstraram excelente desempenho nas reações fotocatalíticas, no entanto, o alto custo e a escassez desses metais nobres limitam seu uso em larga escala. Para contornar essa limitação, tem-se voltado à atenção para os metais de transição como Fe,(11-12) Mn,(13-14) Co,(15-17) e Ni(18-19) que são abundantes na natureza, menos tóxicos e economicamente viáveis. Esses metais apresentam propriedades redox, que podem ser moduladas por meio do design de ligantes apropriados. Em particular, complexos de ferro(II) coordenados com ligantes nitrogenados polidentados, tais como: bipyridina, fenantrolina e derivados de porfirina (20-23) têm se destacado como candidatos promissores para a redução fotocatalítica de CO_2 a CO.

Neste trabalho nós apresentamos a síntese e caracterização de uma nova família de complexos de ferro(II) e cobalto(II) contendo ligantes bis-(1-imidazol)fenildiimina e uso destes na redução fotocatalítica do CO_2 a CO. A ênfase será dada à

compreensão das relações entre estrutura e atividade catalítica, com atenção especial à eficiência, seletividade e estabilidade desses sistemas em condições fotocatalíticas.

2. Experimental

2.1 Materiais

Todas as manipulações envolvendo compostos sensíveis ao ar e/ou à umidade foram realizadas sob nitrogênio utilizando técnicas padrão de Schlenk. Todos os solventes utilizados na síntese dos catalisadores e nas reações fotocatalíticas foram utilizados como recebidos. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ foram adquiridos da Sigma-Aldrich e utilizados sem purificação adicional. BIH (1,3-dimetil-2-fenil-2,3-di-hidro-1H-benzo[d]imidazol) foi preparado conforme procedimento previamente descrito.(10) Espectros de infravermelho foram obtidos com os produtos puros utilizando um espectrômetro FT-IR Bruker Alpha operando no modo ATR. As análises elementares foram realizadas pelo Serviço Central de Análises do Instituto de Química da UFRGS (Brasil) e representam a média de duas determinações independentes. Os produtos gasosos (H_2 e CO) presentes no espaço livre do reator foram quantificados por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo Agilent 7890A GC, equipado com uma coluna Porapak-Q de malha 80/100 e um detector de condutividade térmica (TCD) conectado em série com um metanizador e um detector de ionização por chama (FID). As análises foram realizadas em intervalos de 24 horas, empregando uma seringa estanque a gases com um volume de 50 μL (capacidade máxima de 100 μL). As condições operacionais da cromatografia foram: tempo de corrida de 19 minutos e 10 segundos, temperatura do forno de 250 $^\circ\text{C}$, entrada frontal com temperatura inicial de 180 $^\circ\text{C}$ e gás de arraste argônio, entrada posterior empacotada com temperatura inicial de 375 $^\circ\text{C}$ e gás hidrogênio. A coluna, contendo recheio catalisador de níquel, foi mantida a uma temperatura inicial de 35 $^\circ\text{C}$, atingindo um máximo de 250 $^\circ\text{C}$. O detector frontal (TCD) operou a 200 $^\circ\text{C}$ com aquecedor ativado, polaridade negativa e filamentos ligados. O detector posterior (FID) foi mantido a 400 $^\circ\text{C}$, com aquecedor e eletrômetro ligados.

2.2 Síntese do complexo de Fe(II) e Co(II) contendo o ligante bis(1-metil-imidazol-metilenodiimina)

2.2.1 $[\text{Fe}(\text{bimPh})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**Cat1**). Em um Schlenk, foram adicionados 0,46g (4,16 mmol) do 1-metilimidazol-2-carbaldeído e 0,22g (2,08 mmol) da o-fenilenodiamina em acetonitrila desgaseificada (15 mL). A mistura foi mantida sob agitação por 30 min. Em seguida, sob atmosfera inerte, adicionou-se uma solução contendo 0,60g (2,08 mmol) de perclorato de ferro hexahidratado ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em acetonitrila (15 mL). A mistura foi mantida sob agitação por 24 h, à temperatura ambiente.

Posteriormente, a solução foi concentrada e foi feita adição de éter etílico, o que resultou na formação de um sólido preto, o qual foi lavado com éter etílico (3 x 5 mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 0,6670g (64%) IR (ATR, cm^{-1}): 3123 (w), 2274 (w), 1610 (m), 1486 (m), 1442 (s), 1421 (s), 1075 (vs), 965 (s), 756 (s), 622 (vs). Calc. para $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{FeN}_8\text{O}_8$: C: 36,11, H: 3,94, N: 16,84. Encontrado: C: 36,77, H: 3,52, N: 16,08.

2.2.2 $[\text{Fe}(\text{bimPhCl}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**Cat2**). Em um Schlenk foram adicionados 0,25g (2,30 mmol) do 1-metilimidazol-2-carbaldeído e 0,20g (1,15 mmol) da diclorobenzeno1,2-diamina em acetonitrila desgasificada (15 mL). A mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos. Em seguida, sob atmosfera inerte, adicionou-se uma solução contendo 0,41g (1,15 mmol) de perclorato de ferro hexahidratado $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em acetonitrila (15 mL). A mistura permaneceu sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. Posteriormente, a solução foi decantada, o sólido verde resultante foi lavado com éter etílico (3 x 5 mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 0,7338g (92 %). IR (ATR, cm^{-1}): 3112 (w), 1604 (m), 1483 (m), 1438 (s), 1417 (s), 1322 (m), 1291 (m), 1072 (vs), 620 (vs). Calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{FeN}_8\text{O}_{10}$: C: 29,47, H: 2,78, N: 12,89. Encontrado: C: 29,41, H: 2,44, N: 12,74.

2.2.3 $[\text{Co}(\text{bimPh})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**Cat3**). Em um Schlenk foram adicionados 0,20g (1,85 mmol) do 1-metilimidazol-2-carbaldeído e 0,10g (0,93 mmol) da o-fenilenodiamina em acetonitrila (15 mL) desgasificada. A mistura foi mantida sob agitação por 30 min. Em seguida, sob atmosfera inerte, adicionou-se uma solução contendo 0,34g (0,93 mmol) de perclorato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em acetonitrila (15 mL). A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente, por 24 h. Posteriormente, a solução foi concentrada e foi feita adição de éter etílico, o que resultou na formação de um sólido laranja avermelhado, o qual foi lavado com éter etílico (3 x 5 mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 0,4196 g (77 %). IR (ATR, cm^{-1}): 3123 (w), 2274 (w), 1610 (w), 1541 (w), 1485 (w), 1442 (m), 1421 (m), 1324 (w), 1292 (w), 1235 (w), 1075 (vs), 965 (m), 893 (m), 756 (s), 622 (vs). Calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{CoN}_6\text{O}_{10}$: C: 32,78, H: 3,44, N: 14,34. Encontrado: C: 32,67, H: 3,31, N: 15,49.

2.2.4 $[\text{Co}(\text{bimPhCl}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**Cat4**). Em um Schlenk foram adicionados 0,25g (2,26 mmol) do 1-metilimidazol-2-carbaldeído e 0,20g (1,30 mmol) da diclorobenzeno1,2-diamina em acetonitrila (15 mL) desgasificada. A mistura foi mantida sob agitação por 30 min. Em seguida, sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,47g (1,30 mmol) de perclorato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em acetonitrila (15 mL). A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente, por 24 h. Posteriormente, a solução foi concentrada e foi feita adição de éter etílico, o que resultou na formação de um sólido marrom avermelhado, o qual foi lavado com éter etílico (3 x 5 mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 0,7859g (94 %). IR

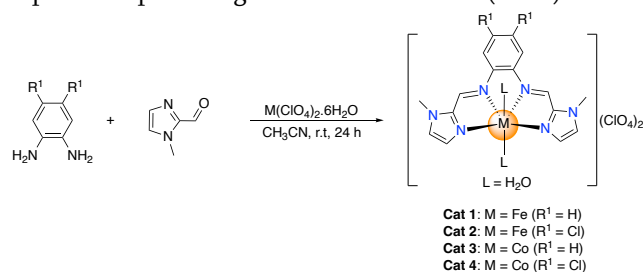
(ATR, cm^{-1}): 3945 (w), 3085 (w), 2995 (w), 1605 (s), 1533 (m), 1479 (m), 1436 (s), 1412 (s), 1326 (m), 1293 (m), 1233 (m), 962 (m), 893 (m), 749 (vs), 601 (s). Calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{CoN}_6\text{O}_{10}$: C: 29,34, H: 2,77, N: 12,83. Encontrado: C: 30,36, H: 2,54, N: 13,16.

3. Resultados e Discussão

3.1 Síntese e caracterização dos complexos de ferro e cobalto contendo ligantes bis-(imidazol)fenildiimina

Os complexos de Fe(II) e Co(II), (**Cat1-Cat4**), foram sintetizados em uma única etapa a partir da condensação direta de um aldeído e uma diamina, na presença de perclorato de ferro ou cobalto. A reação da o-fenilenodiamina com 2 equivalentes do 1-metilimidazol-2-carbaldeído e 1 equivalente do $(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ em acetonitrila, a temperatura ambiente resultou no complexo de Fe(II) (**Cat1**). A mesma reação, no entanto, utilizando a diclorobenzeno1,2-diamina produziu o complexo de Fe(II) (**Cat2**). Quando estas reações foram realizadas nas mesmas condições, no entanto na presença $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obteve-se os complexos de Co(II) (**Cat3 e Cat4**), respectivamente.

Os complexos foram isolados com rendimentos que variaram entre 64 e 94%. (Esquema 1). Estes complexos foram caracterizados por análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).



Esquema 1. Síntese dos complexos de Fe(II) e Co(II)

3.2 Redução fotocatalítica de CO_2

O desempenho catalítico dos complexos (**Cat1-Cat4**) foram avaliados utilizando 50 μM de catalisador, 0,3 mM de fotossensibilizador ($[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$) e 0,11 M do agente de sacrifício (BIH) numa solução de MeCN/ H_2O saturada com CO_2 , a 35° C. As reações foram realizadas sob irradiação de luz visível ($\lambda = 460 \text{ nm}$) por 24 horas, a menos que especificado de outra forma. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 1. Os produtos gasosos (CO and H_2) foram quantificados por análise de volume de gás (headspace) por cromatografia gasosa. O experimento realizado na ausência de catalisador, somente uma pequena quantidade de CO (TON = 61) e H_2 (TON = 14) foram produzidas (entrada 1, Tabela 1). Este resultado ressalta a necessidade de um catalisador para atingir maiores valores de TON, já que a reação na ausência de catalisador é significativamente menos eficiente.

Os complexos **Cat1** e **Cat3** exibiram alta atividade para a redução fotocatalítica do CO₂ com valores de TON de 1.253 e 1.264, respectivamente (Figura 1). Monóxido de carbono (CO) foi o principal produto para ambos os catalisadores, com seletividade acima de 71%. A presença de grupos eletronegativos, como os átomos de cloro, nos complexos **Cat2** e **Cat4** resulta em desempenhos catalíticos distintos. O complexo **Cat2** exibiu atividade

catalítica semelhante à do **Cat1**, porém com maior seletividade para a produção de CO (80%). Em contraste, a introdução de átomos de cloro no anel fenólico do complexo **Cat4** levou a uma menor atividade catalítica e a uma seletividade reduzida para CO (54%). Esses resultados sugerem que o efeito dos grupos retiradores de elétrons não segue um padrão, estando diretamente relacionado ao metal central presente no complexo.

Tabela 1. Reações fotocatalíticas de redução do CO₂ utilizando os complexos **Cat1-Cat4**.^a

Entrada	Catalisador	Tempo (h)	H ₂ O (%)	TON		[H] (mmol)	[CO] (mmol)	Sel. CO (%)*
				(H ₂)	(CO)			
1 ^b	-	24	7,5	14	61	16,8	73,2	81
2	Cat 1	24	7,5	498	1.253	99,7	250,1	71
3	Cat 2	24	7,5	300	1.201	60,0	240,0	80
4	Cat 3	24	7,5	296	1.264	59,2	25,8	81
5	Cat 4	24	7,5	572	656	114,3	131,2	54
6	Cat 1	4	7,5	55	335	11,0	67,0	86
7	Cat 1	48	7,5	622	1.332	124,4	266,4	68
8	Cat 1	72	7,5	766	1.461	153,2	292,3	66
9	Cat 1	96	7,5	634	1.531	126,7	306,0	71
10	Cat 1	24	10	52	1.126	10,4	225,2	94
11	Cat 1	24	30	438	1.814	87,5	362,8	81
12 ^c	Cat 1	24	7,5	431	2.348	43,1	235,0	85
13 ^d	Cat 1	24	7,5	782	4.141	39,1	207,1	84
14 ^e	Cat 1	24	7,5	878	12.892	22,0	322,3	93
15 ^f	Cat 1	24	7,5	1.255	14.113	15,2	176,4	92

^a Condições reacionais: 50,0 mM catalisador, 0,3 mM [Ru(bipy)₃]²⁺ e 0,11 M BIH, 24 h em solução de MeCN/H₂O (4 mL) saturada com CO₂. 38°C sob radiação de luz visível (460 nm). ^b sem catalisador. ^c concentração do catalisador de 25,0 mM, ^d concentração do catalisador de 12,5 mM, ^e concentração do catalisador de 6,25 mM, ^f concentração do catalisador de 3,12 mM. Todos os experimentos foram realizados pelo menos duas vezes, tendo boa reprodutibilidade (erro 5–10%). * SelCO = [mmol(CO)]/[mmol(H₂)+mmol(CO)]x100.

Entre os catalisadores estudados, **Cat1** foi selecionado visando avaliar o efeito das condições reacionais (tempo de irradiação, quantidade de catalisador e de água no meio reacional) na atividade e seletividade (CO vs H₂). O desempenho catalítico e a estabilidade do **Cat1** foram monitoradas ao longo do tempo (4, 24, 48, 72 e 96 horas),

como mostrado na Figura 2. O TON_{CO} (linha azul) apresentou um aumento significativo com o tempo de irradiação, atingindo 1.531 após 96 horas. Esse aumento progressivo no TON_{CO} sugere que o catalisador mantém alta integridade estrutural e atividade catalítica ao longo de períodos prolongados.

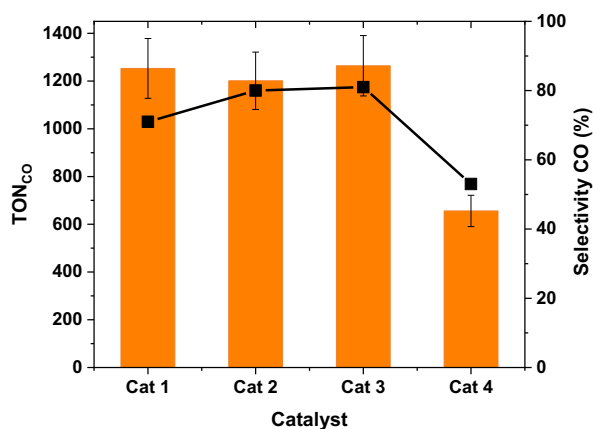


Figura 1. TON para a conversão fotocatalítica do CO₂ para CO utilizando os complexos **Cat1-Cat4** em solução de CH₃CN (7,5 % H₂O).

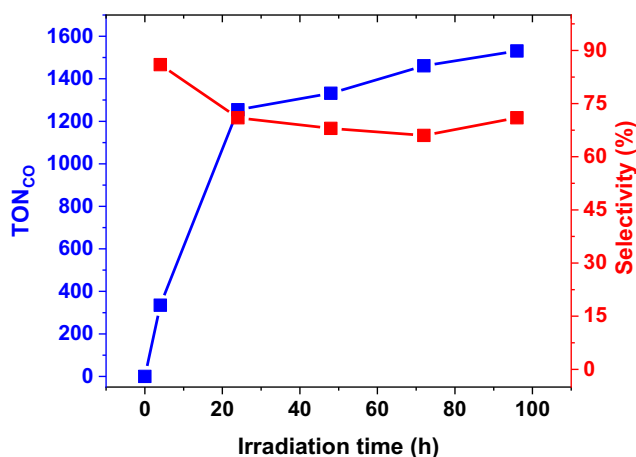


Figura 2. Estudo da atividade e seletividade de CO com o tempo de irradiação, utilizando o complexo **Cat1**.

Em contraste, a seletividade para a formação de CO (% , linha vermelha) apresentou uma queda durante as primeiras 24 horas de irradiação, diminuindo de aproximadamente 80% para cerca de 65%. Essa perda inicial de seletividade pode ser atribuída à degradação parcial das espécies catalíticas ativas responsáveis pela produção de CO, à alteração do ambiente de coordenação ao redor do centro metálico ou ao aumento da competição com a reação de evolução de hidrogênio (HER), uma reação secundária comum na redução fotocatalítica de CO₂. Após essa queda inicial, a seletividade estabilizou em torno de 65–70% até 100 horas, indicando que um estado estacionário foi alcançado.

O efeito da concentração (3,12 a 50,0 μM) do **Cat1** na eficiência da produção de CO foi avaliado, conforme

mostrado na Figura 3. A análise dos dados revela uma correlação inversa entre a concentração do catalisador e o TON_{CO} (barras pretas). Em concentrações muito baixas de catalisador (3,12 μM), observa-se um TON_{CO} excepcionalmente alto, superior a 14.000. À medida que a concentração do catalisador aumenta, o TON_{CO} diminui drasticamente, atingindo valores inferiores a 2000 para concentrações acima de 20 μM.

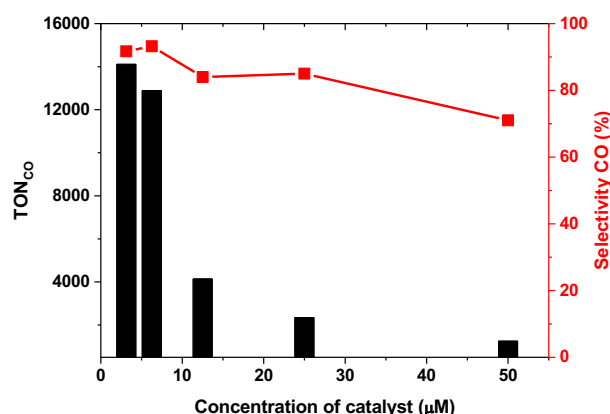


Figura 3. Influência da concentração do **Cat1** no valor de TON_{CO} e na seletividade.

Esse comportamento pode ser atribuído a vários fatores. Primeiramente, em baixas concentrações, cada molécula de catalisador é mais eficientemente exposta tanto ao CO₂ quanto à luz, maximizando a utilização dos centros ativos. Em contrapartida, concentrações mais elevadas podem favorecer processos de desativação intermolecular, como agregação de complexos excitados ou reações entre espécies intermediárias.

A seletividade para CO (linha vermelha) também é impactada pela concentração do catalisador, embora de forma menos acentuada. Em concentrações baixas, a seletividade para CO é elevada (95%), decrescendo gradualmente para cerca de 70% a 50 μM. Esse decréscimo na seletividade pode indicar que em altas concentrações, reações paralelas, como a reação de evolução de hidrogênio (HER) se tornam mais favorecidas.

A concentração de água influencia significativamente a atividade e seletividade na redução fotocatalítica de CO₂, apresentando dependência não linear entre o teor de água e o desempenho catalítico (Tabela 1, entradas 2, 10 e 11). Com 7,5% H₂O, observa-se produção moderada de CO (TON = 1.253) e alta evolução de H₂ (TON = 498), indicando forte competição entre as reações. Com 10% H₂O, o TON de CO diminui levemente (1.126), mas a produção de H₂ é drasticamente diminuída (TON = 52), atingindo-se a maior seletividade para CO (94%). Este comportamento sugere que o teor de água exerce influência significativa no processo catalítico em questão.

Em 30% H₂O, a produção de CO atinge seu máximo (TON = 1.814), com evolução elevada de H₂ (TON = 438) e seletividade intermediária (81%). Esses resultados sugerem que a água influencia simultaneamente vários aspectos do sistema catalítico, incluindo a disponibilidade de prótons, o ambiente de solvatação do catalisador e a solubilidade do CO₂ no meio reacional, impactando nos resultados obtidos.

4. Conclusão

Neste trabalho, foi demonstrado o potencial de complexos homogêneos de Fe(II) e Co(II), contendo ligantes nitrogenados tetradentados derivados de imidazol, como catalisadores para a redução fotocatalítica do CO₂ a monóxido de carbono (CO) sob luz visível. Os complexos **Cat1** e **Cat3** apresentaram as maiores atividades catalíticas, com valores de TON superiores a 1.200 e seletividades para CO acima de 70%, destacando-se como sistemas promissores para aplicações em conversão de CO₂. O melhor desempenho do **Cat1**, em particular, foi evidenciado pela sua estabilidade em longos períodos de irradiação (até 96 horas) e pelo expressivo aumento da atividade catalítica em concentrações mais baixas, atingindo um TON de 14.113 com seletividade de 92%. Este estudo contribuiu para o avanço do entendimento sobre a relação entre estrutura do catalisador e atividade fotocatalítica, reforçando o potencial de complexos de metais abundantes e não-nobres como alternativas sustentáveis aos catalisadores baseados em metais nobres. Os resultados apresentados contribuem para o desenvolvimento de sistemas mais eficientes e economicamente viáveis voltados à valorização do CO₂ e à mitigação de seus impactos ambientais.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao RITE-FAPERGS (Número do Processo: 22/2551-0000386-9) e ao INCT/CNPq-Catálise (Número do Processo 465454/2014-3) pelo apoio financeiro.

6. Referências

1. Nocera, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 616–619.
2. Takeda, H.; Cometto, C.; Ishitani, O.; Robert, M. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 70–88.
3. Pannwitz, A.; Klein, D. M.; Rodríguez-Jiménez, S.; Casadevall, C.; Song, H.; Reisner, E.; Hammarström, L.; Bonnet, S. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 4833–4855.
4. Appel, A. M.; Bercaw, J. E.; Bocarsly, A. B.; Dobbek, H.; DuBois, D. L.; Dupuis, M.; Fujita, E.; P. J. A.; Morris, R. H.; Peden, C. H. F.; Portis, A. R.; Ragsdale, S. W.; Rauchfuss, T. B.; Reek, J. N. H.; Seefeldt, L. C.; Thauer, R. K.; Waldrop, G. L. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6621–6658.
5. Tang, B.; Xiao, F.-X. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 9023–9057.
6. Kunene, T.; Xiong, L.; Rosenthal, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2019**, *116*, 9693–9695.
7. Rosenthal, J. In *Prog. Inorg. Chem.*, Karlin, K. D., Ed.; Wiley: Hoboken, NJ, **2014**, *59*, 40.
8. Masdeu-Bultó, A. M.; Reguero, M.; Claver, C., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202100975.
9. Dalle, K. E.; Warnan, J.; Leung, J. J.; Reuillard, B.; Karmel, I. S.; Reisner, E. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2752–2875.
10. Ma, F.; Luo, Z.-M.; Wang, J.-W.; Aramburu-Trošelj, B. M.; Ouyang, G. *Coord. Chem. Rev.* **2024**, *500*, 215529.
11. Guo, Z.; Cheng, S.; Cometto, C.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Ng, S.-M.; Ko, C.-C.; Liu, G.; Chen, L.; Robert, M.; Lau, T.-C., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9413–9416.
12. Wang, Y.; Liu, T.; Chen, L.; Chao, D. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 5590–5597.
13. Steinlechner, C.; Roesel, A. F.; Oberem, E.; Pöpcke, A.; Rockstroh, N.; Gloaguen, F.; Lochbrunner, S.; Ludwig, R.; Spannenberg, A.; Junge, H.; Francke, R.; Beller, M. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2091–2100.
14. Bassan, E.; Inoue, R.; Fabry, D.; Calogero, F.; Potenti, S.; Gualandi, A.; Cozzi, P. G.; Kamogawa, K.; Ceroni, P.; Tamaki, Y.; Ishitani, O. *Sustain. Energy Fuels* **2023**, *7*, 3454–3463.
15. Zhang, X.; Yamauchi, K.; Sakai, K. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 10436–10449.
16. Boudreaux, C. M.; Nugegoda, D.; Yao, W.; Le, N.; Frey, N. C.; Li, Q.; Qu, F.; Zeller, M.; Webster, C. E.; Delcamp, J. H.; Papish, E. T., *ACS Catal.* **2022**, *12*, 8718–8728.
17. Ho, P.-Y.; Cheng, S.-C.; Yu, F.; Yeung, Y.-Y.; Ni, W.-X.; Ko, C.-C.; Leung, C. F.; Lau, T.-C.; Robert, M. *ACS Catal.* **2023**, *13*, 5979–5985.
18. Hong, D.; Kawanishi, T.; Tsukakoshi, Y.; Kotani, H.; Ishizuka, T.; Kojima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20309–20317.
19. Manafe, S. Y.; Le, N.; Lambert, E. C.; Curiac, C.; Nugegoda, D.; Das, S.; Hunt, L. A.; Qu, F.; Whitt, L. M.; Fedin, I.; Hammer, N. I.; Webster, C. E.; Delcamp, J. H.; Papish, E. T. *ACS Catal.* **2024**, *14*, 6589–6602.
20. E. A. Mohamed, Z. N. Zahran and Y. Naruta, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 16900.
21. S. Sinha and J. J. Warren, *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 12650.
22. S. Fukuzumi, Y.-M. Lee, H. S. Ahn and W. Nam, *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 6017.
23. A. Ogawa, K. Oohora, W. Gao and T. Hayashi, *Chem. Commun.*, **2018**, *55*, 493.
24. Sampaio, R. N.; Grills, D. C.; Polyansky, D. E.; Szalda, D. J.; Fujita, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2413–2428.