

A QUÍMICA DE COORDENAÇÃO E A PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SOLARES

Sinval F. Sousa e Antonio Otavio T. Patrocínio*

Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2121, Santa Mônica, 38400-902 Uberlândia – MG, Brasil

Recebido em 18/09/2013; aceito em 17/12/2013; publicado na web em 20/02/2014

COORDINATION CHEMISTRY AND SOLAR FUEL PRODUCTION. Life on earth depends on the absorption and conversion of solar energy into chemical bonds, *i.e.* photosynthesis. In this process, sun light is employed to oxidize water into oxygen and reducing equivalents used to produce fuels. In artificial photosynthesis, the goal is to develop relatively simple systems able to mimic photosynthetic organisms and promote solar-to-chemical conversion. The aim of the present review was to describe recent advances in the application of coordination compounds as catalysts in some key reactions for artificial photosynthesis, such as water splitting and CO₂ reduction.

Keywords: solar fuels; artificial photosynthesis; coordination chemistry; photochemistry.

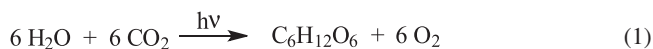
INTRODUÇÃO

Atualmente, o tópico energia tem despertado o interesse de diversos setores da sociedade devido ao dilema de suprir a crescente demanda sem aumentar os danos ambientais já causados pela exploração dos combustíveis fósseis.¹⁻⁵ O incentivo a novas tecnologias para energia renovável ganhou ainda mais força com estudos recentes que mostram o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera devido à queima de combustíveis fósseis, o que causa o chamado efeito estufa.^{6,7}

Nesse contexto, o aproveitamento da energia solar torna-se extremamente atraente devido ao seu baixo impacto ambiental e à grande oferta de energia. Anualmente, o fluxo de radiação sobre a terra chega a 3,4×10²⁴ J, o que supera em milhares de vezes o consumo de energia atual do mundo.⁷ De fato, o sol é nossa fonte primária de energia, responsável pela formação da biomassa, dos ventos, da maré, enfim, da vida no planeta.

O aproveitamento da energia solar envolve sua conversão em outras formas de energia. Atualmente, já se encontram amplamente difundidos nas residências sistemas para aquecimento de água a partir da luz solar. Outra possibilidade envolve a conversão da energia luminosa em eletricidade por meio de sistemas fotovoltaicos. Tais sistemas são baseados em células solares tradicionais de silício ou, mais recentemente, em novas gerações de dispositivos como as DSCs (*dye-sensitized solar cells*) e as OPVs (*organic photovoltaics*), cuja eficiência e estabilidade têm avançado constantemente.⁸⁻¹⁵

A energia solar pode ainda ser convertida e armazenada na forma de ligações químicas, como ocorre nos organismos fotossintéticos, em que espécies químicas de alto conteúdo energético (carboidratos) são formadas a partir de CO₂ e H₂O, equação 1.



Biologicamente, a fotossíntese promove a quebra de água em oxigênio e prótons, enquanto a respiração combina essas espécies de forma controlada e eficiente para produzir metabólitos. Assim, a síntese desses metabólitos representa a fixação de hidrogênio e consequente armazenamento da energia solar na forma de ligações químicas. Estima-se que os organismos fotossintéticos produzem

mais de 100 bilhões de toneladas de biomassa seca anualmente, o que equivale a 100 vezes o peso de toda a população humana na Terra e representa um estoque de energia de aproximadamente 100 TW.¹⁶

A produção de uma “folha artificial” capaz de gerar combustíveis a partir de substâncias abundantes e radiação solar, que possam ser armazenados e utilizados de acordo com a demanda em qualquer período do dia, vem de encontro com a busca da sociedade por fontes limpas de energia. A reprodução da fotossíntese fora do ambiente proteico dos organismos vivos constitui uma solução ideal para o problema energético e desafia químicos e cientistas de diversas áreas a desvendar “o segredo das plantas”, como já colocado por Ciamician em seu artigo na *Science* em 1912.¹⁷

Dentre os diversos estudos sobre a conversão de energia solar, a investigação das propriedades (foto)químicas de complexos metálicos, em especial aqueles de configuração d⁰, tem atraído bastante interesse nas últimas décadas.¹⁸⁻³³ As razões para o grande interesse nessa classe de compostos são várias, podendo-se citar:

- ✓ Absorção de radiação de baixa energia (região visível do espectro ou infravermelho próximo);
- ✓ grande versatilidade sintética;
- ✓ estados excitados com caráter, energias e dinâmicas diferentes, podendo apresentar intensa atividade redox e uma série de reações de transferência de elétrons e/ou de energia;
- ✓ forte acoplamento spin-órbita, especialmente para os metais da segunda e terceira série de transição, o que favorece o cruzamento intersistema e o aumento do tempo de vida dos estados excitados.

Uma busca simples na base de dados *Web of Science* utilizando as expressões “Water Oxidation” ou “CO₂ reduction” e “Metal Complex” retorna cerca de 410 entradas nos últimos 5 anos, o que mostra a grande atividade científica na área. Observa-se também um grande volume de investimentos na área com a formação de grandes redes de pesquisa ao redor do mundo.³⁴⁻⁴⁰

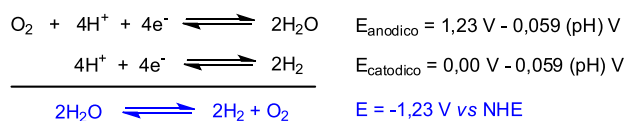
Nessa breve revisão, os avanços recentes e desafios na aplicação de complexos metálicos na conversão de energia solar em combustíveis serão discutidos e correlacionados com tópicos fundamentais da química de coordenação. Devido à vasta literatura na área e por limitações de espaço, esta revisão será focada em compostos de coordenação capazes de catalisar duas reações fundamentais para a produção de combustíveis solares: a oxidação da água e a redução do CO₂.

*e-mail: otaviopatrocínio@iqufu.ufu.br

A fotossíntese natural como base para o desenvolvimento de catalisadores para oxidação da água

Felizmente, diversos avanços recentes da ciência têm contribuído para desvendar o mecanismo fotossintético natural, seus componentes e principais etapas. Nas plantas e algas, a fotossíntese ocorre em dois sistemas conhecidos como fotossistemas I e II (PSI e PSII). No PS II, ocorre o chamado Ciclo de Kok,⁴¹ em que a energia solar é utilizada para oxidar a água a O₂ e produzir prótons, que são transferidos por meio de cofatores ao PS I, responsável pela redução do CO₂ (Ciclo de Calvin).

A etapa crítica do processo é a foto-oxidação da água em oxigênio molecular, em que a energia dos fótons absorvidos pela clorofila e outros pigmentos é efetivamente convertida em equivalentes redox. A princípio, tal reação pode ser obtida a partir da luz na região do visível ou do infravermelho próximo, uma vez que a diferença entre os potenciais das semirreações de redução de H₂ e oxidação da água é 1,23 V vs NHE, Esquema 1.^{42,43}



Esquema 1. Semirreações e respectivos potenciais eletroquímicos para a clivagem da água em H₂ e O₂

Termodinamicamente, a clivagem da água é um processo endergônico ($\Delta G^\circ = 4,92 \text{ eV}$), envolvendo a transferência de quatro elétrons e quatro prótons, sendo que a reação deve ocorrer o mais próximo possível do potencial termodinâmico para maximizar a eficiência do processo. Dessa forma, a formação de intermediários radiculares, como o $\cdot\text{OH}$, deve ser evitada, já que a oxidação subsequente exige agentes oxidantes fortes ou sobrepotenciais altos ($E^\circ(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,31 \text{ V}$).^{44,45}

Para evitar a formação de intermediários radiculares, é necessário um mecanismo no qual equivalentes redox sejam acumulados em um catalisador capaz de promover a formação da ligação O---O, liberar O₂ e ser regenerado ao final do ciclo catalítico. Nos organismos fotossintéticos tal etapa ocorre no chamado *Oxygen Evolving System* (OEC), localizado no PS II.

Um grande avanço no entendimento desse sistema foi dado com a determinação da estrutura cristalina do PS II da cianobactéria *Thermosynechococcus elongates* por difratometria de raios-X de alta resolução.^{46,47} Tal estudo revelou a composição e a organização em nível atômico do OEC, bem como do ambiente proteico ao seu redor. Com base nesses dados, diversos grupos têm proposto mecanismos para a foto-oxidação da água e a formação da ligação O=O.^{46,48-59}

Quimicamente, o OEC é um cluster contendo quatro íons manganês e um íon cálcio ligados por pontes oxo. Na estrutura proposta por Ferreira *et al.*,⁴⁶ três íons manganês e o íon cálcio formam um "cubo" de fórmula molecular Mn₃CaO₄, sendo que o quarto íon manganês está ligado ao oxigênio adjacente ao íon Ca²⁺. O cluster metálico é rodeado por uma série de resíduos de aminoácidos que atuam como ligantes para os centros metálicos ou promovem ligações de hidrogênio, que atuam na desprotonação das moléculas de água.

A ativação do ciclo catalítico se dá pela foto-oxidação de uma tirosina, Y_z, pela clorofila P680⁺, Figura 1. O cátion radical Y_z^{•+} oxida o OEC (S₀) gerando o primeiro de uma série de pelo menos quatro intermediários (S₁ a S₄) à medida que fótons são absorvidos. O estado S₁ tem os íons manganês com estado de oxidação III, III, IV, IV^{60,61} e é termodinamicamente estável no escuro.

O mecanismo de acumulação de equivalentes redox por meio da oxidação sucessiva do cluster Mn₄Ca envolve etapas em que a

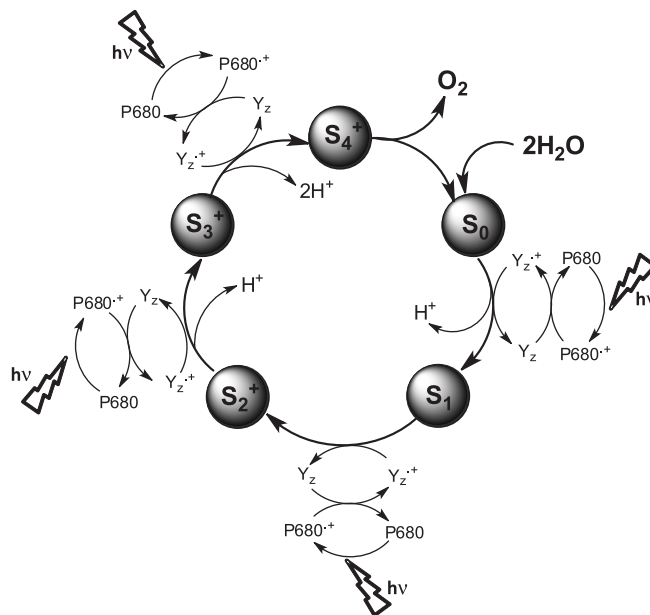
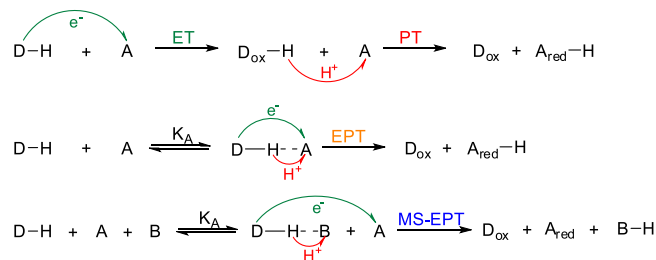


Figura 1. Ciclos de estados "S" do fotossistema II que resulta na oxidação da H₂O em O₂

transferência de elétrons está acoplada com a transferência de prótons. Esse processo evita a formação de intermediários instáveis e permite o acesso a espécies com estados de oxidação altos, que são efetivamente os catalisadores da oxidação da água, fixação de nitrogênio e outras reações biológicas importantes.⁶²⁻⁶⁴

O Esquema 2 apresenta os diferentes mecanismos para a transferência de elétron acoplada com prótons (PCET). No mecanismo ET-PT (*electron transfer-proton transfer*), a transferência de elétrons ocorre primeiro, o que provoca um aumento na constante de acidez do próton ligado ao centro doador (D) e consequente desprotonação. Já no mecanismo EPT (*electron proton transfer*), a transferência de prótons e elétrons ocorre de forma simultânea. Para tal, é necessária a associação entre doador e receptor (A) por meio de ligações de hidrogênio. Há ainda um terceiro mecanismo em que elétrons são transferidos para o receptor e, concomitantemente, prótons são transferidos para uma base de Brønsted (B) presente no meio, MS-EPT (*multiple-site electron proton transfer*). Maiores detalhes sobre os mecanismos de PCET, bem como exemplos envolvendo complexos metálicos e reações de interesse biológico podem ser encontrados em compilações feitas por Meyer e colaboradores,^{64,65} bem como em outros trabalhos na literatura.^{66-69,33}



Esquema 2. Diferentes mecanismos para a transferência de elétron acoplada com prótons

O entendimento do mecanismo de oxidação da água no OEC tem permitido avanços consideráveis no desenvolvimento de catalisadores artificiais. Recentemente, Nocera e colaboradores descreveram um catalisador automontado composto por íons cobalto e fosfato com estrutura semelhante ao OEC natural e também capaz de gerar

O₂ a partir da água em pH neutro.⁴² Outros grupos de pesquisa ao redor do mundo têm descrito uma série de catalisadores baseados em complexos de Ru(II), Ir(III) e Mn(II) que serão brevemente discutidos a seguir.

Catalisadores homogêneos para oxidação da água

O primeiro catalisador homogêneo para oxidação da água foi descrito por Meyer e colaboradores em 1982. Trata-se do complexo *cis,cis*-[(bpy)₂(H₂O)Ru^{III}ORu^{III}(OH₂)(bpy)₂]⁴⁺, bpy = 1,4-bipiridina, conhecido como *blue dimer*,⁷⁰ Figura 2.

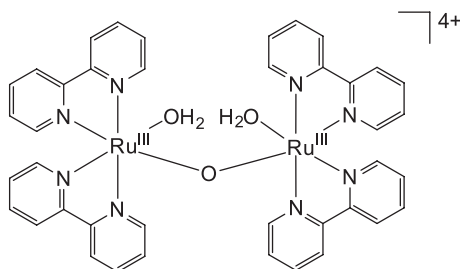


Figura 2. Estrutura do “blue dimer” – [(bpy)₂(H₂O)Ru^{III}ORu^{III}(OH₂)(bpy)₂]⁴⁺

O mecanismo de atuação do *blue dimer* foi extensamente estudado⁷¹⁻⁷⁴ por meio de técnicas eletroquímicas ou pela adição de agentes oxidantes fortes, como o Ce(IV), E⁰(Ce^{IV/III}) = 1,7 V a pH = 1,0. Da mesma forma que no OEC, os múltiplos equivalentes redox são formados a partir de transferências de elétrons acopladas com prótons, o que evita a formação de intermediários de alta energia. De fato, a química redox de aquo complexos de Ru(II) é fortemente dependente do pH, como pode ser visualizado em diagramas de Pourbaix dessas espécies.⁷⁵⁻⁷⁸

Para o *blue dimer*, a oxidação dos centros metálicos à Ru(III)/Ru(IV) leva a um aumento da acidez dos prótons dos ligantes aquos, com o primeiro pK_a decrescendo de 6 para aproximadamente 0.⁷² Assim, as espécies com alto estado de oxidação, como [(bpy)₂(O)Ru^VORu^{IV}(O)(bpy)₂]³⁺ e [(bpy)₂(O)Ru^VORu^V(O)(bpy)₂]⁴⁺ existem como díoxo complexos e são termodinamicamente capazes de oxidar a água em uma ampla faixa de pH. Uma proposta de mecanismo para oxidação da água pelo *blue dimer* é apresentada no Esquema 3. Dados cinéticos de cada uma das etapas, a detecção espectroscópica dos intermediários, bem como dados sobre estudos de marcação isotópica podem ser encontrados no trabalho revisão de Liu e colaboradores.⁷²

No Esquema 3, [(bpy)₂(O)Ru^VORu^V(O)(bpy)₂]⁴⁺ é a espécie cataliticamente ativa e interage com a água por meio de ligações

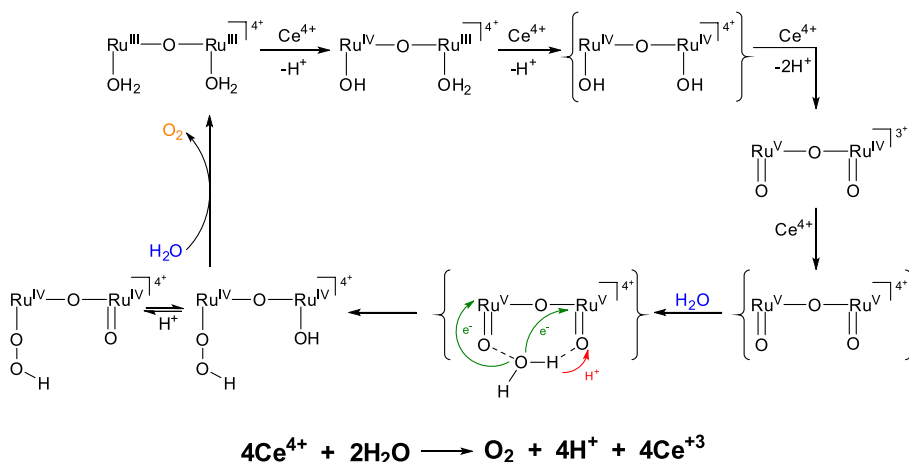
de hidrogênio com subsequente transferência de 2e⁻/1H⁺ por meio do mecanismo MS-EPT. Nesta etapa, a ligação O---O é formada. O ataque nucleofílico de uma segunda molécula de água ao centro metálico ligado ao grupo hidroperóxido leva à liberação de O₂ e à regeneração do catalisador.

A partir do *blue dimer*, outros aquocomplexos binucleares foram descritos como catalisadores frente à oxidação da água.^{75,79} Brudvig e colaboradores descreveram a evolução de O₂ pelo composto [(tpy)(OH₂)Mn^{IV}(O)₂Mn^{IV}(OH₂)(tpy)]³⁺, tpy = 2,2':6'2''-terpiridina, em que o grupo Mn^V=O é fundamental para a formação da ligação O---O.⁸⁰⁻⁸³

Uma nova geração de catalisadores envolve complexos mononucleares de Ru(II),^{71,84-88} Mn(II),^{89,48,90} ou Ir(III).⁹¹⁻⁹⁴ A eficiência dos catalisadores é geralmente avaliada por três parâmetros, a saber: sobrepotencial para oxidação da água, *Turn Over Number* (TON), que expressa o número de mols de O₂ produzido por mol de catalisador e o *Turn Over Frequency* (TOF), que expressa o número de ciclos catalíticos por unidade de tempo. Um bom catalisador apresenta baixo sobrepotencial, é estável (alto TON) e tem alta atividade catalítica (alto TOF).

Concepcion e colaboradores descreveram uma série de aquocomplexos de fórmula geral [Ru^{II}(LLL)(LL)(OH₂)₂]²⁺, (LLL = ligante tridentado; LL = ligante bidentado) que apresentaram atividade catalítica frente à oxidação da água em diferentes condições de pH.⁸⁴ O mecanismo de reação envolve uma série de transferências de prótons e elétrons para a geração de espécies como [Ru^{IV}(LLL)(LL)(O)₂]²⁺ ou [Ru^V(LLL)(LL)(O)]³⁺, termodinamicamente capazes de oxidar a água. Como esperado, os potenciais eletroquímicos e a estabilidade das espécies com alto estado de oxidação são fortemente influenciados pela capacidade σ doadora e π receptora dos ligantes.⁹⁵

Kohl *et al.* descreveram a produção estequiométrica de H₂ e O₂ a partir da água por meio de etapas térmica e fotoquímica mediadas pelo complexo [(PNN)Ru^{II}H(OH)(CO)], PNN = 2-(di-*tert*-butilfosfino-metil)-6-dietilaminometilpiridina.⁹⁶ Sun *et al.* avaliaram a atividade catalítica de complexos de Ru(II) contendo ligantes polipiridínicos carboxilados e a 4-metilpiridina (pic) como ligante ancilar.^{97,98} Observou-se que o mecanismo de oxidação da água é influenciado pela rigidez do ligante polipiridínico. Para complexos com o ligante ácido 2,2'-bipiridina-6,6'-dicarboxílico (bda), [Ru(bda)(pic)₂], sugere-se um mecanismo bimolecular para evolução de O₂, enquanto que para o complexo [Ru(pda)(pic)₂], pda = ácido 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxílico, o mecanismo é unimolecular, resultando em melhor estabilidade.⁹⁹ A diferença no mecanismo de oxidação dos dois complexos é atribuída à maior rigidez do ligante pda. O complexo com o ligante bda apresentou melhor TON, mas perdeu sua atividade catalítica em cerca de cinco



Esquema 3. Proposta de mecanismo de oxidação da água catalisada pelo “blue dimer”. Adaptado das ref. 72 e 76

minutos. Já o complexo com o ligante pda foi estável por até seis horas nas mesmas condições experimentais.

Posteriormente, o mesmo grupo de pesquisa propôs a substituição do ligante ancilar 4-metilpiridina pela isoquinolina (isoq).⁹⁸ A atividade catalítica do complexo $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{isoq})_2]$ é comparável à do OEC das plantas, com TOF maior que 300 s^{-1} e, adicionalmente, o complexo mostrou-se bastante estável nas condições reacionais (TON = 8360). O aumento da atividade catalítica devido à introdução do ligante isoquinolina é atribuído à formação de interações atrativas não covalentes entre anéis aromáticos de isoquinolinas ligadas a diferentes centros metálicos. Essas interações diminuem a energia de ativação para o acoplamento entre duas espécies, favorecendo o mecanismo binuclear para evolução de O_2 .

Bernhard *et al.* descreveram a síntese e atividade catalítica de aquocomplexos de Ir(III) ciclometalados.⁹² Os compostos se mostraram robustos frente à oxidação da água, contudo a evolução de O_2 observada foi muito lenta, cerca de 100 milhões de vezes mais lenta que no OEC. Brudvig e Crabtree descreveram o uso de ligantes com maior caráter doador, como o pentametilciclopentadienil (Cp^*), em complexos de Ir(III) tetracoordenados, o que levou a um aumento da atividade catalítica.^{100,101} Outros complexos de Ir(III) têm mostrado excelente resultados.^{26,102-104} Na Tabela 1 são listados alguns resultados sobre a atividade catalítica de compostos de coordenação de Ru(II), Mn(II) e Ir(III) frente à oxidação da água.

Os estudos de catalisadores para oxidação da água a partir de agentes oxidantes como o Ce^{IV} têm permitido grandes avanços no entendimento do mecanismo da produção de O_2 e um maior controle sobre reações secundárias que desativam o catalisador. Contudo, para a realização da fotossíntese artificial, é preciso substituir os agentes oxidantes por fótons, que ao serem absorvidos, iniciarão uma série de transferências de elétrons para produzir os equivalentes redox necessários para a oxidação da água. Adicionalmente, é indispensável que seja produzido um dispositivo como uma célula fotoeletroquímica, em que o catalisador esteja imobilizado, de forma a permitir a aplicação em maior escala.

As principais tentativas para produção de células fotoeletroquímicas para fotossíntese artificial têm se baseado na sensibilização de semicondutores de grande largura de banda,^{43,111-119} estratégia empregada com sucesso em dispositivos fotovoltaicos como as células solares sensibilizadas por corantes (DSCs).^{9,120-122} Esses dispositivos são conhecidos como DSPECs (do inglês, *Dye-sensitized photoelectrosynthesis cells*), Figura 3. Nas DSPECs, um catalisador para a oxidação da água, Cat_{ox} , está ligado a um cromóforo, C, que por sua vez, está adsorvido na superfície de um filme de semicondutor com separação grande de bandas, como o TiO_2 . Ao absorver a luz, o cromóforo injeta um elétron na banda de condução do óxido e é rapidamente reduzido pelo Cat_{ox} via transferência eletrônica acoplada com prótons. Dessa forma, o cromóforo pode absorver um segundo fóton e o ciclo se repetirá até que o Cat_{ox} alcance o estado de oxidação cataliticamente ativo. No contraeletrodo, os elétrons gerados pela oxidação da H_2O são utilizados para reduzir prótons gerando hidrogênio com o auxílio de um catalisador, Cat_{red} .

A dinâmica de transferência eletrônica em sistemas TiO_2 -C- Cat_{ox} tem sido extensamente estudada por Meyer e colaboradores por meio de técnicas fotoeletroquímicas e por absorção resolvida no tempo.^{113,117,119,123-125} Os estudos mostram que a acumulação de equivalentes redox no catalisador de oxidação depende dos potenciais de oxidação do cromóforo e do catalisador, que por sua vez, podem ser controlados pelos ligantes empregados. Adicionalmente, a cinética dos processos de transferência eletrônica e recombinação é fortemente influenciada pelo pH e pela composição do eletrólito utilizado.

Youngblood e colaboradores descreveram uma DSPEC com um fotoanodo constituído por um filme de TiO_2 sensibilizado por um

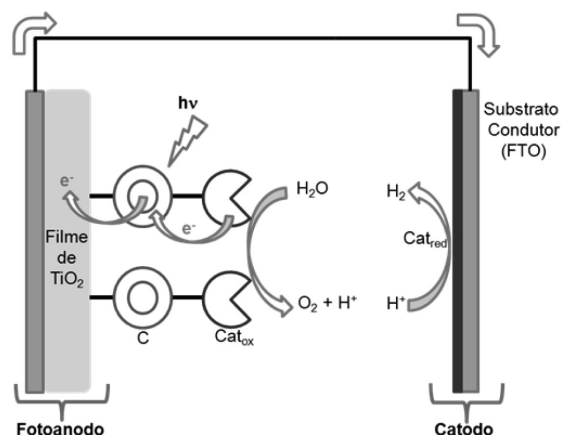


Figura 3. Esquema de uma DSPEC para foto-oxidação da água

complexo de Ru(II) com o ligante 4-metil-4'-dimetoximalonil-2,2'-bipiridina.¹²⁶ O grupo dimetoximalonil é capaz de se ligar a nanopartículas de $\text{IrO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$, que atuam como catalisador de oxidação. A irradiação do fotoanodo leva à fotoexcitação do complexo de Ru(II) e, conseqüente injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 . O cromóforo foto-oxidado é rapidamente reduzido pelas nanopartículas de $\text{IrO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ ($k = 10^3 \text{ s}^{-1}$). A acumulação de equivalentes redox nas nanopartículas resulta na oxidação da água e evolução de O_2 . O rendimento quântico da célula fotoeletroquímica foi de aproximadamente 0,9% ($\lambda_{\text{irr}} = 450 \text{ nm}$).

Li e colaboradores utilizaram uma abordagem diferente para promover a interação entre cromóforo e catalisador nas DSPECs.¹¹² Sobre o filme de TiO_2 sensibilizado por um complexo de Ru(II), foi depositado uma membrana de *Nafion*, na qual o catalisador $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{pic})_2]$ foi imobilizado. A membrana contém um número considerável de grupos sulfônicos, o que garante boa condutibilidade elétrica dependendo do pH. Os autores observaram a ocorrência de transferência eletrônica entre o cromóforo foto-oxidado e o catalisador. Observou-se também a produção de 140 nmol de O_2 após uma hora de irradiação com luz na região do visível. Estratégia semelhante foi empregada por Brimblecombe e colaboradores, empregando como catalisador o *cluster* de manganês $[\text{Mn}_4\text{O}_4\text{L}_6]^+$, L = *bis*(metoxifenil)fosfinato.¹¹¹

Os rendimentos e a estabilidade das DSPECs descritas até o momento ainda estão abaixo do esperado para se almejar uma aplicação em maior escala. Observa-se, porém, um avanço contínuo do entendimento sobre a dinâmica dos processos envolvidos e o desenvolvimento de catalisadores cada vez mais robustos. Desta forma, espera-se que as DSPECs possam se tornar, em um futuro próximo, uma opção para geração de combustíveis de forma limpa e renovável.

Catalisadores homogêneos para redução do CO_2

Outra reação de grande interesse na fotossíntese artificial é a redução do CO_2 .^{127,128} Por meio deste processo é possível produzir combustíveis como o metano, e também contribuir para o sequestro de CO_2 da atmosfera, diminuindo assim o efeito estufa e o aquecimento global.

Do ponto de vista termodinâmico, a redução do CO_2 por um único elétron para gerar $\text{CO}_2^{\cdot -}$ é bastante desfavorável ($E^0 = -1,90 \text{ vs NHE}$). Desta forma, o processo precisa ser promovido por meio de transferências de elétrons múltiplas assistidas por prótons, EPT ou MS-EPT. As reações 2 e 3 ilustram, respectivamente, a produção de CO e CH_4 por meio da redução do CO_2 .

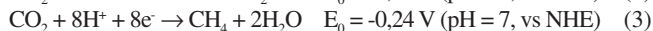
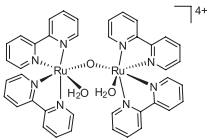
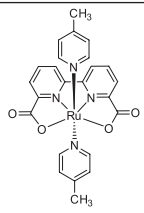
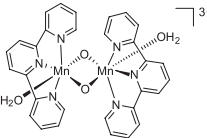
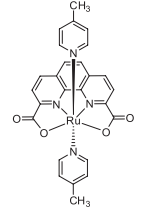
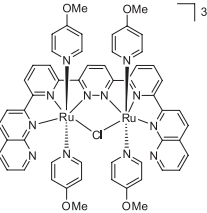
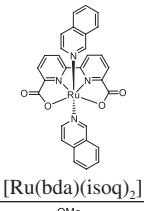
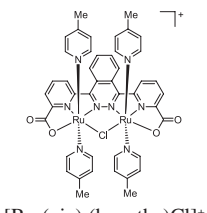
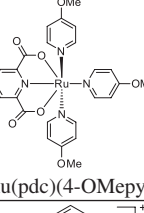
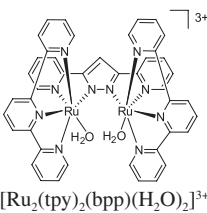
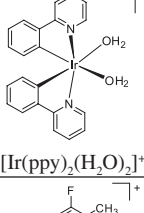
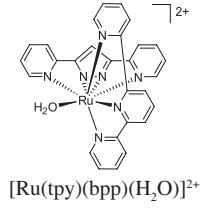
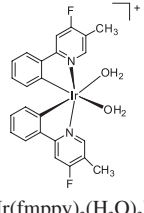
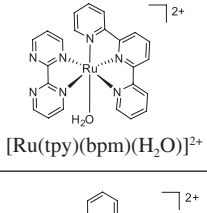
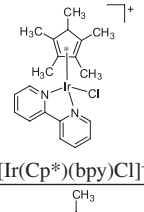
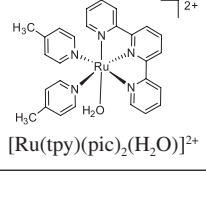
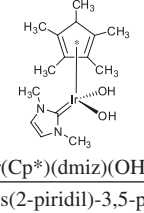
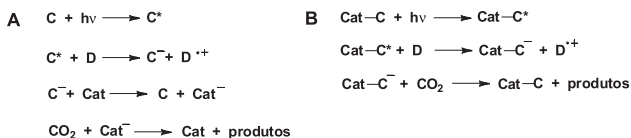


Tabela 1. Atividade catalítica de alguns compostos de Ru(II), Ir(III) e Mn(IV) frente à oxidação da água

Catalisador	TON ^a	TOF ^b (x 10 ³ s ⁻¹)	Oxidante	pH	Ref.	Catalisador	TON ^a	TOF ^b (x 10 ³ s ⁻¹)	Oxidante	pH	Ref.
 [Ru ₂ (bpy) ₄ (H ₂ O) ₂ (O)] ⁴⁺ (blue dimer)	13,2	2	Ce ^{IV}	1,0	70	 [Ru(bda)(pic) ₂]	1200	4500	Ce ^{IV}	1,0	99
 [Mn ₂ (tpy) ₂ (H ₂ O) ₂ (O) ₂] ³⁺	4	3,3	OCl ⁻	8,6	82	 [Ru(pda)(pic) ₂]	336	92	Ce ^{IV}	1,0	99
 [Ru ₂ (bnp)(4-OMepy) ₄ Cl] ³⁺	3200	77	Ce ^{IV}	1,0	105	 [Ru(bda)(isoq) ₂]	8360	300000	Ce ^{IV}	1,0	98
 [Ru ₂ (pic) ₄ (bcppthz)Cl] ⁺	10400	1200	Ce ^{IV}	1,0	106	 [Ru(pdc)(4-OMepy) ₃]	560	290	Ce ^{IV}	1,0	109
 [Ru ₂ (tpy) ₂ (bpp)(H ₂ O) ₂] ³⁺	200	14	Ce ^{IV}	1,0	107	 [Ir(ppy) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁺	2490	42	Ce ^{IV}	0,7	92
 [Ru(tpy)(bpp)(H ₂ O)] ²⁺	14	52	Ce ^{IV}	1,0	86	 [Ir(fmppy) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁺	2760	50	Ce ^{IV}	0,7	92
 [Ru(tpy)(bpm)(H ₂ O)] ²⁺	50	0,6	Ce ^{IV}	1,0	84	 [Ir(Cp*)(bpy)Cl] ⁺	320	240	Ce ^{IV}	0,9	101
 [Ru(tpy)(pic) ₂ (H ₂ O)] ²⁺	450	92	Ce ^{IV}	1,0	108	 [Ir(Cp*)(dmiz)(OH) ₂]	>2000	1500	Ce ^{IV}	-	110

bpp = bis(2-piridil)-3,5-pirazolato; bnp = 3,6-bis[6'-(1'',8''-naftirid-2''-il)pirid-2'-il]piridazina; OMepy = 4-metoxipiridina; bcppthz = 1,4-bis(6'-carboxipirid-2'-il)ftalazina; bpm = 2,2'-bipirimidina; pdc = ácido 2,6-piridildicarboxílico; ppy = 2-fenilpiridina; fmppy = 5-metil, 4'-fluor,2-fenilpiridina; dmiz = N-dimetilimidazolin-2-ilideno.

A utilização de compostos de coordenação para fotoredução de CO_2 é bastante investigada pela alta atividade catalítica dos compostos e a seletividade dos produtos obtidos.¹²⁷ Os principais sistemas descritos na literatura utilizam um cromóforo (C), um agente redutor de sacrifício (D) e um catalisador (Cat), Esquema 4A. Sobre irradiação, o cromóforo fotoexcitado é reduzido pelo agente de sacrifício. O catalisador reage com o cromóforo reduzido para gerar a espécie cataliticamente ativa, Cat. Alternativamente, o cromóforo e o catalisador podem estar covalentemente ligados para formar sistemas supramoleculares, Esquema 4B.¹²⁹



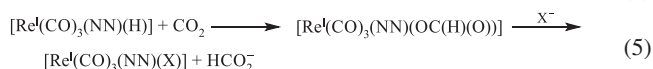
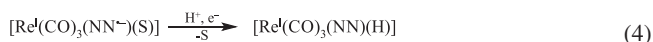
Esquema 4. Reações químicas envolvidas na fotoredução do CO_2 em sistemas envolvendo um cromóforo (C), um catalisador (Cat) e um agente redutor de sacrifício (D)

Tipicamente, os cromóforos mais utilizados são compostos polipiridínicos de Ru(II), caracterizados por bandas intensas de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) na região do visível e estados excitados com tempos de vida relativamente longos.¹³⁰ Como agentes redutores de sacrifício são utilizadas aminas terciárias (trietilamina, TEA ou trietanolamina, TEOA). Os catalisadores mais investigados envolvem compostos macrocíclicos de Ni(II) e Co(II),^{131,132} complexos carbonílicos de Ru(II),^{133,134} enzimas¹³⁵ e complexos polipiridínicos de Re(I),^{129,136-142} sendo que estes últimos apresentam alto rendimento e podem atuar simultaneamente como cromóforos e catalisadores.

Hawecker e colaboradores foram os primeiros a descrever complexos polipiridínicos de Re(I), $\text{fac-}[\text{Re}^I(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{X})]$, NN = ligante polipiridínico, X = haletos, como fotocatalisadores para redução do CO_2 .¹⁴³ A excitação da banda MLCT do complexo leva à formação da espécie $\text{fac-}[\text{Re}^{II}(\text{CO})_3(\text{NN}^*)(\text{X})]$, que sofre supressão redutiva na presença de aminas terciárias para gerar a espécie $\text{fac-}[\text{Re}^I(\text{CO})_3(\text{NN}^*)(\text{X})]$. Esta

espécie é instável e o ligante haletos tende a ser substituído por uma molécula de solvente (S) para gerar a espécie cataliticamente ativa $\text{fac-}[\text{Re}^I(\text{CO})_3(\text{NN}^*)(\text{S})]$. Na presença de CO_2 , ocorre a produção de formiato (HCO_2^-) e/ou CO com consequente regeneração do catalisador.

O mecanismo de formação do formiato é relativamente bem entendido e envolve a reação da espécie $\text{fac-}[\text{Re}^I(\text{CO})_3(\text{NN}^*)(\text{S})]$ com prótons para formar ligações Re^I-H (equação 4). O intermediário $\text{fac-}[\text{Re}^I(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{H})]$ reage com o CO_2 para formar o ânion formiato coordenado ao centro metálico (equação 5). Já o mecanismo de fotogeração de CO com catalisadores baseados em complexos de Re(I) ainda é tema de extenso debate e investigação. É sugerido que a geração de CO deve envolver um mecanismo bimolecular e a formação de um dímero de Re^I contendo um CO_2 como ligante ponte.^{127,144}



Ishitani e colaboradores estudaram a fotoreatividade de uma série de complexos de Re(I) na presença de CO_2 .¹⁴⁰ Os autores observaram que a mistura dos complexos $[\text{Re}^I(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ e $[\text{Re}^I(\text{CO})_3((\text{MeO})_2\text{bpy})(\text{P}(\text{OEt})_3)]^+$, (MeO_2bpy = 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina e $\text{P}(\text{OEt})_3$ = trietilfosfito, na proporção 1:25 (mol/mol) levou a fotoprodução de CO com rendimento quântico de 0,59. O alto rendimento está associado à facilidade de substituição do ligante CH_3CN no complexo $[\text{Re}^I(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ e à alta eficiência de formação do intermediário $[\text{Re}^I(\text{CO})_3((\text{MeO})_2\text{bpy}^*)(\text{P}(\text{OEt})_3)]^+$ ($\Phi = 1,6$). A Tabela 2 reúne alguns resultados para a fotoredução do CO_2 empregando complexos de Re(I) e Ru(II).

Os resultados listados na Tabela 2 mostram que os rendimentos quânticos para a geração de CO obtidos são relativamente altos, comprovando a eficiência dessa classe de compostos como fotocatalisadores para redução do CO_2 . Contudo, os valores de TON e TOF ainda são consideravelmente baixos, o que mostra a necessidade de mais estudos para o desenvolvimento de sistemas mais estáveis e rápidos.

Tabela 2. Atividade catalítica de alguns compostos de Ru(II) e Re(I) frente à fotoredução do CO_2

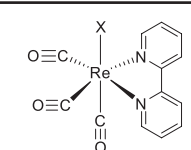
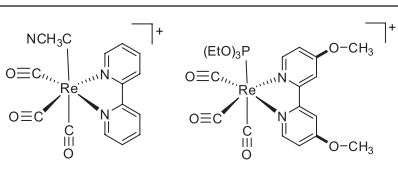
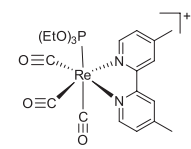
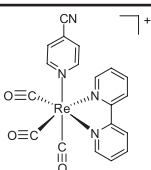
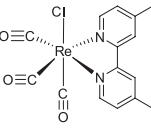
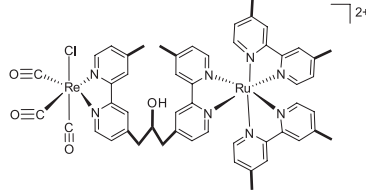
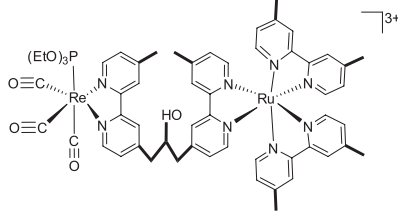
Catalisador	Agente de Sacrifício	Φ ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$)	TON/TOF (s^{-1})	Ref.
 $\text{fac-}[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$	TEOA	0,14 (X = Cl)	23/11,5	145
		0,15 (X = Br)	21/10,5	146
		0,05 (X = OCHO)	12/3,0	147
		0,38 (X = $\text{P}(\text{OEt})_3$)	7,5/0,5	148
 $\text{fac-}[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+ /$ $[\text{Re}((\text{MeO})_2\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OEt})_3)]^+$	TEOA	0,59	-	140
		 $\text{fac-}[\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OEt})_3)]^+$	TEOA	0,18

Tabela 2. continuação

Catalisador	Agente de Sacrifício	Φ (CO ₂ → CO)	TON/TOF (s ⁻¹)	Ref.
 $fac\text{-}[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{CNpy})]^+$	TEOA	0,13	3,5/0,4	149
 $fac\text{-}\{\text{ReCl}(\text{dmb})(\text{CO})_3\} / [\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+\S}$	BNAH	0,062	101/6,3	150
 $[(\text{dmb})_2\text{Ru}(\text{bpyC}_3\text{bpy})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]^{2+}$	BNAH	0,12	170/10,7	150
 $[(\text{dmb})_2\text{Ru}(\text{bpyC}_3\text{bpy})\text{Re}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OEt})_3)]^{3+}$	BNAH	0,21	232/19,3	151

bpyC₃bpy = 1,3-bis(4'-metil-[2,2']bipiridinil-4-il)-propan-2-ol; TEOA = trietanolamina; BNAH = 1-benzil-1,4-dihidronicotinamida. § sensibilizador.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A produção de combustíveis a partir da luz solar (fotossíntese artificial) é um tema multidisciplinar, desafiante e diretamente relacionado à busca da sociedade por fontes limpas de energia. Os compostos de coordenação se apresentam como catalisadores eficientes de reações fundamentais para a fotossíntese artificial, como a foto-oxidação da água e a fotorredução do CO₂. O desenvolvimento de novas metodologias sintéticas permitiu o ajuste das propriedades fotoeletroquímicas dos compostos em função dos ligantes empregados e um avanço considerável no rendimento dos processos catalíticos foi alcançado. Paralelamente, o maior entendimento do mecanismo das reações a nível molecular tem permitido racionalizar diversos aspectos relacionados à estabilidade dos catalisadores.

Alguns desafios que ainda precisarão ser superpostos envolvem o aumento da velocidade e da estabilidade dos catalisadores, o que está diretamente ligado ao melhor entendimento dos mecanismos de reação em diferentes condições de pH e da influência da composição do eletrólito na reatividade dos compostos. É necessário ainda o acoplamento eficiente destes catalisadores a dispositivos fotoeletroquímicos que possam ser reproduzidos em maior escala. Tais sistemas deverão ser ativos na região do infravermelho próximo, de forma a maximizar o aproveitamento da luz solar. Outros desafios envolvem o uso de metais mais abundantes como cobalto e cobre, e o desenvolvimento de novos catalisadores para produção de H₂, de forma a se evitar o uso de metais nobres como a platina.

Para superar estes desafios, cientistas de diferentes áreas têm estabelecido grandes redes multidisciplinares, capazes de desenvolver trabalhos coordenados nos diferentes aspectos que envolvem o tema.

Dado o grande investimento humano e financeiro, espera-se para um futuro próximo, uma nova geração de células fotoeletroquímicas capazes de converter eficientemente a luz solar em combustíveis limpos, o que muito contribuirá para a geração de energia limpa e sustentável.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e da Rede Mineira de Química (RQ-MG).

REFERÊNCIAS

- Lewis, N. S.; *Chem. Eng. News* **2001**, 79, 278.
- Serrano, E.; Rus, G.; Garcia-Martinez, J.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, 13, 2373.
- Meyer, T. J.; *Nat. Chem.* **2011**, 3, 757.
- Zhou, H.; Fan, T.; Zhang, D.; *ChemCatChem* **2011**, 3, 513.
- Styring, S.; *Faraday Discuss.* **2012**, 155, 357.
- Friedlingstein, P.; *Nature* **2008**, 451, 297.
- Vichi, F. M.; Mansor, M. T. C.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 757.
- Garcia, C. G.; Iha, N. Y. M.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 13.
- Grätzel, M.; *Nature* **2001**, 414, 338.
- De Paoli, M. A.; Gazotti, W. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, 13, 410.
- Longo, C.; De Paoli, M. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 889.
- Kroon, J. M.; Bakker, N. J.; Smit, H. J. P.; Liska, P.; Thampi, K. R.;

- Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Hinsch, A.; Hore, S.; Würfel, U.; Sastrawan, R.; Durrant, J. R.; Palomares, E.; Pettersson, H.; Gruszecski, T.; Walter, J.; Skupien, K.; Tulloch, G. E.; *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2007**, *15*, 1.
13. Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; *Science* **2011**, *334*, 629.
14. Lin, Y.; Li, Y.; Zhan, X.; *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245.
15. Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; *Nature* **2013**, *499*, 316.
16. Barber, J.; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 185.
17. Ciamician, G.; *Science* **1912**, *36*, 385.
18. Scandola, F.; Bignozzi, C. A.; Balzani, V.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 423.
19. Toma, H. E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 845.
20. Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Murakami Iha, N. Y.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1343.
21. Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Frin, K. M.; Patrocínio, A. O. T.; Murakami Iha, N. Y.; *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1669.
22. Carlos, R. M.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1686.
23. Elliott, P. I. P.; *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A: Inorg. Chem.* **2011**, *107*, 399.
24. Moore, G. F.; Blakemore, J. D.; Milot, R. L.; Hull, J. F.; Song, H.-e.; Cai, L.; Schmuttenmaer, C. A.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2389.
25. Winter, A.; Newkome, G. R.; Schubert, U. S.; *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1384.
26. Blakemore, J. D.; Schley, N. D.; Kushner-Lenhoff, M. N.; Winter, A. M.; D'Souza, F.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7749.
27. Happ, B.; Winter, A.; Hager, M. D.; Schubert, U. S.; *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2222.
28. Hintermair, U.; Hashmi, S. M.; Elimelech, M.; Crabtree, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9785.
29. Young, K. J.; Martini, L. A.; Milot, R. L.; Snoberger, R. C.; Batista, V. S.; Schmuttenmaer, C. A.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2503.
30. Blakemore, J. D.; Mara, M. W.; Kushner-Lenhoff, M. N.; Schley, N. D.; Konezny, S. J.; Rivalta, I.; Negre, C. F. A.; Snoberger, R. C.; Kokhan, O.; Huang, J.; Stickrath, A.; Lan Anh, T.; Parr, M. L.; Chen, L. X.; Tiede, D. M.; Batista, V. S.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1860.
31. Crabtree, R. H.; *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4104.
32. Luca, O. R.; Crabtree, R. H.; *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1440.
33. Wenger, O. S.; *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1517.
34. <http://www.esf.org/coordinating-research/eurocores/running-programmes/eurosolarfuels.html>, acessada em Setembro 2013.
35. <http://www.perspect-h2o.eu/>, acessada em Setembro 2013.
36. <http://www.hydrosol3d.org/>, acessada em Setembro 2013.
37. <http://www.solarfuelshub.org/>, acessada em Setembro 2013.
38. <http://www.k-cap.or.kr/eng/info/index.html?sidx=2>, acessada em Setembro 2013.
39. <http://llchemical.com/>, acessada em Setembro 2013.
40. <http://www.suncatalytix.com/index.html>, acessada em Setembro 2013.
41. Kok, B.; Forbush, B.; Mcgloin, M.; *Photochem. Photobiol.* **1970**, *11*, 45.
42. Kanan, M. W.; Nocera, D. G.; *Science*, **2008**, *321*, 1072.
43. Youngblood, W. J.; Lee, S. H. A.; Maeda, K.; Mallouk, T. E.; *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1966.
44. Meyer, T. J.; *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 163.
45. Alstrum-Acevedo, J. H.; Brennaman, M. K.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6802.
46. Ferreira, K. N.; Iverson, T. M.; Maghlaoui, K.; Barber, J.; Iwata, S.; *Science* **2004**, *303*, 1831.
47. Yano, J.; Kern, J.; Sauer, K.; Latimer, M. J.; Pushkar, Y.; Biesiadka, J.; Loll, B.; Saenger, W.; Messinger, J.; Zouni, A.; Yachandra, V. K.; *Science* **2006**, *314*, 821.
48. Sproviero, E. M.; Gascon, J. A.; McEvoy, J. P.; Brudvig, G. W.; Batista, V. S.; *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 395-415.
49. Chen, Z. F.; Concepcion, J. J.; Hu, X. Q.; Yang, W. T.; Hoertz, P. G.; Meyer, T. J.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107*, 7225.
50. Shevela, D.; Koroidov, S.; Najafpour, M. M.; Messinger, J.; Kurz, P.; *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5415.
51. Gagliardi, C. J.; Vannucci, A. K.; Concepcion, J. J.; Chen, Z.; Meyer, T. J.; *En. Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7704-7717.
52. Pace, R. J.; Jin, L.; Stranger, R.; *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11145.
53. Pace, R. J.; Stranger, R.; Petrie, S.; *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7179.
54. Yamanaka, S.; Kanda, K.; Saito, T.; Umena, Y.; Kawakami, K.; Shen, J. R.; Kamiya, N.; Okumura, M.; Nakamura, H.; Yamaguchi, K.; *Em Advances in Quantum Chemistry, Vol 64*; J.R. Sabin; E.J. Brandas, eds.; San Diego, 2012, pp. 121-187.
55. Cox, N.; Messinger, J.; *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **2013**, *1827*, 1020.
56. Cox, N.; Pantazis, D. A.; Neese, F.; Lubitz, W.; *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1588.
57. Krewald, V.; Neese, F.; Pantazis, D. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5726.
58. Lohmiller, T.; Ames, W.; Lubitz, W.; Cox, N.; Misra, S. K.; *Appl. Magn. Reson.* **2013**, *44*, 691.
59. Siegbahn, P. E. M.; *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **2013**, *1827*, 1003.
60. Ono, T.; Noguchi, T.; Inoue, Y.; Kusunoki, M.; Matsushita, T.; Oyanagi, H.; *Science* **1992**, *258*, 1335.
61. Meyer, T. J.; Huynh, M. H. V.; Thorp, H. H.; *Angew. Chem.* **2007**, *46*, 5284.
62. Proshlyakov, D. A.; Pressler, M. A.; Babcock, G. T.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1998**, *95*, 8020.
63. Tommos, C.; Babcock, G. T.; *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 18.
64. Huynh, M. H. V.; Meyer, T. J.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5004.
65. Weinberg, D. R.; Gagliardi, C. J.; Hull, J. F.; Murphy, C. F.; Kent, C. A.; Westlake, B. C.; Paul, A.; Ess, D. H.; McCafferty, D. G.; Meyer, T. J.; *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4016.
66. Fukuzumi, S.; *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1564.
67. Herzog, W.; Bronner, C.; Loeffler, S.; He, B.; Kratzert, D.; Stalke, D.; Hauser, A.; Wenger, O. S.; *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 1168.
68. Kuss-Petermann, M.; Wenger, O. S.; *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 5726.
69. Kuss-Petermann, M.; Wenger, O. S.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2535.
70. Gersten, S. W.; Samuels, G. J.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4029.
71. Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, *105*, 17632.
72. Liu, F.; Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Cardolaccia, T.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1727.
73. Cape, J. L.; Lyman, S. V.; Lightbody, T.; Hurst, J. K.; *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4400.
74. Xu, Y. H.; Akermark, T.; Gyollai, V.; Zou, D. P.; Eriksson, L.; Duan, L. L.; Zhang, R.; Akermark, B.; Sun, L. C.; *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2717.
75. Lebeau, E. L.; Adeyemi, S. A.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6476.
76. Yang, X.; Baik, M.-H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7476.
77. Concepcion, J. J.; Tsai, M. K.; Muckerman, J. T.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1545.
78. Tong, L.; Inge, A. K.; Duan, L.; Wang, L.; Zou, X.; Sun, L.; *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2505.
79. Xu, Y.; Duan, L.; Åkermark, T.; Tong, L.; Lee, B.-L.; Zhang, R.; Åkermark, B.; Sun, L.; *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9520.
80. Tagore, R.; Chen, H. Y.; Zhang, H.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2983.

81. Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Brennaman, M. K.; Hoertz, P. G.; Patrocínio, A. O. T.; Murakami Iha, N. Y.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J.; *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1954.
82. Cady, C. W.; Shinopoulos, K. E.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3985.
83. Zhang, F.; Cady, C. W.; Brudvig, G. W.; Hou, H. J. M.; *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *366*, 128.
84. Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16462.
85. Radaram, B.; Ivie, J. A.; Singh, W. M.; Grudzien, R. M.; Reibenspies, J. H.; Webster, C. E.; Zhao, X.; *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10564.
86. Roeser, S.; Farras, P.; Bozoglian, F.; Martinez-Belmonte, M.; Benet-Buchholz, J.; Llobet, A.; *ChemSusChem* **2011**, *4*, 197.
87. Yagi, M.; Tajima, S.; Komi, M.; Yamazaki, H.; *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3802.
88. Maji, S.; Lopez, I.; Bozoglian, F.; Benet-Buchholz, J.; Llobet, A.; *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3591.
89. Depaula, J. C.; Beck, W. F.; Brudvig, G. W.; *New J. Chem.* **1987**, *11*, 103.
90. Brimblecombe, R.; Bond, A. M.; Dismukes, G. C.; Swiegers, G. F.; Spiccia, L.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6441.
91. Flamigni, L.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P.; *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 857.
92. McDaniel, N. D.; Coughlin, F. J.; Tinker, L. L.; Bernhard, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 210.
93. Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1890.
94. Yagi, M.; Syouji, A.; Yamada, S.; Komi, M.; Yamazaki, H.; Tajima, S.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 139.
95. Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Norris, M. R.; Chen, Z. F.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1277.
96. Kohl, S. W.; Weiner, L.; Schwartsburd, L.; Konstantinovski, L.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Iron, M. A.; Milstein, D.; *Science* **2009**, *324*, 74.
97. Duan, L. L.; Fischer, A.; Xu, Y. H.; Sun, L. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10397.
98. Duan, L.; Bozoglian, F.; Mandal, S.; Stewart, B.; Privalov, T.; Llobet, A.; Sun, L.; *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 418.
99. Tong, L.; Duan, L.; Xu, Y.; Privalov, T.; Sun, L.; *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 445.
100. Hull, J. F.; Balcells, D.; Blakemore, J. D.; Incarvito, C. D.; Eisenstein, O.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8730.
101. Blakemore, J. D.; Schley, N. D.; Balcells, D.; Hull, J. F.; Olack, G. W.; Incarvito, C. D.; Eisenstein, O.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16017.
102. Savini, A.; Bellachioma, G.; Ciancaleoni, G.; Zuccaccia, C.; Zuccaccia, D.; Macchioni, A.; *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9218.
103. Parent, A. R.; Blakemore, J. D.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H.; *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11745.
104. Graeupner, J.; Brewster, T. P.; Blakemore, J. D.; Schley, N. D.; Thomsen, J. M.; Brudvig, G. W.; Hazari, N.; Crabtree, R. H.; *Organometallics* **2012**, *31*, 7158.
105. Zong, R.; Thummel, R. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12802.
106. Xu, Y. H.; Fischer, A.; Duan, L. L.; Tong, L. P.; Gabriellsson, E.; Akermark, B.; Sun, L. C.; *Angew. Chem.* **2010**, *49*, 8934.
107. Bozoglian, F.; Romain, S.; Ertem, M. Z.; Todorova, T. K.; Sens, C.; Mola, J.; Rodriguez, M.; Romero, I.; Benet-Buchholz, J.; Fontrodona, X.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; Llobet, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15176.
108. Duan, L.; Xu, Y.; Tong, L.; Sun, L.; *ChemSusChem* **2011**, *4*, 238.
109. An, J. X.; Duan, L. L.; Sun, L. C.; *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 267.
110. Hettler, D. G. H.; Reek, J. N. H.; *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2712.
111. Brimblecombe, R.; Koo, A.; Dismukes, G. C.; Swiegers, G. F.; Spiccia, L.; *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1146.
112. Li, L.; Duan, L. L.; Xu, Y. H.; Gorlov, M.; Hagfeldt, A.; Sun, L. C.; *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7307.
113. Song, W. J.; Glasson, C. R. K.; Luo, H. L.; Hanson, K.; Brennaman, M. K.; Concepcion, J. J.; Meyer, T. J.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1808.
114. Hanson, K.; Brennaman, M. K.; Luo, H.; Glasson, C. R. K.; Concepcion, J. J.; Song, W.; Meyer, T. J.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 1462.
115. Giokas, P. G.; Miller, S. A.; Hanson, K.; Norris, M. R.; Glasson, C. R. K.; Concepcion, J. J.; Bettis, S. E.; Meyer, T. J.; Moran, A. M.; *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 812.
116. Luo, H.; Song, W.; Hoertz, P. G.; Hanson, K.; Ghosh, R.; Rangan, S.; Brennaman, M. K.; Concepcion, J. J.; Binstead, R. A.; Bartynski, R. A.; Lopez, R.; Meyer, T. J.; *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 122.
117. Norris, M. R.; Concepcion, J. J.; Harrison, D. P.; Binstead, R. A.; Ashford, D. L.; Fang, Z.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2080.
118. Song, W.; Ito, A.; Binstead, R. A.; Hanson, K.; Luo, H.; Brennaman, M. K.; Concepcion, J. J.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11587.
119. Song, W. J.; Luo, H. L.; Hanson, K.; Concepcion, J. J.; Brennaman, M. K.; Meyer, T. J.; *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1240.
120. Grätzel, M.; *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788.
121. Patrocínio, A. O. T.; Murakami Iha, N. Y.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 574.
122. Patrocínio, A. O. T.; Paterno, L. G.; Murakami Iha, N. Y.; *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17954.
123. Brennaman, M. K.; Patrocínio, A. O. T.; Song, W.; Jurss, J. W.; Concepcion, J. J.; Hoertz, P. G.; Traub, M. C.; Murakami Iha, N. Y.; Meyer, T. J.; *ChemSusChem* **2011**, *4*, 216.
124. Song, W. J.; Brennaman, M. K.; Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Hoertz, P. C.; Luo, H. L.; Chen, C. C.; Hanson, K.; Meyer, T. J.; *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7081.
125. Ashford, D. L.; Stewart, D. J.; Glasson, C. R.; Binstead, R. A.; Harrison, D. P.; Norris, M. R.; Concepcion, J. J.; Fang, Z.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6428.
126. Younblood, W. J.; Lee, S. H. A.; Kobayashi, Y.; Hernandez-Pagan, E. A.; Hoertz, P. G.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D.; Mallouk, T. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 926.
127. Morris, A. J.; Meyer, G. J.; Fujita, E.; *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1983.
128. Windle, C. D.; Perutz, R. N.; *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2562.
129. Bian, Z. Y.; Chi, S. M.; Li, L.; Fu, W. F.; *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7884.
130. Lumpkin, R. S.; Kober, E. M.; Worl, L. A.; Murtaza, Z.; Meyer, T. J.; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 239.
131. Fujita, E.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-6*, 373.
132. Grodkowski, J.; Dhanasekaran, T.; Neta, P.; Hambright, P.; Brunshwig, B. S.; Shinozaki, K.; Fujita, E.; *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11332.
133. Wang, C.; Ma, X.-X.; Li, J.; Xu, L.; Zhang, F.-x.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *363*, 108.
134. Zhu, Y.; Zhang, S.; Ye, Y.; Zhang, X.; Wang, L.; Zhu, W.; Cheng, F.; Tao, F.; *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2403.
135. Woolerton, T. W.; Sheard, S.; Reisner, E.; Pierce, E.; Ragsdale, S. W.; Armstrong, F. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2132.
136. Koike, K.; Hori, H.; Ishizuka, M.; Westwell, J. R.; Takeuchi, K.; Ibusuki, T.; Enjouji, K.; Konno, H.; Sakamoto, K.; Ishitani, O.; *Organometallics* **1997**, *16*, 5724.
137. Hayashi, Y.; Kita, S.; Brunshwig, B. S.; Fujita, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11976.
138. Tsubaki, H.; Sekine, A.; Ohashi, Y.; Koike, K.; Takeda, H.; Ishitani, O.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15544.
139. Sato, S.; Sekine, A.; Ohashi, Y.; Ishitani, O.; Blanco-Rodriguez, A. M.; Vıcek, A.; Unno, T.; Koike, K.; *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3531.
140. Takeda, H.; Koike, K.; Inoue, H.; Ishitani, O.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2023.
141. Doherty, M. D.; Grills, D. C.; Fujita, E.; *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1796.
142. Tamaki, Y.; Watanabe, K.; Koike, K.; Inoue, H.; Morimoto, T.; Ishitani, O.; *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 115.
143. Hawecker, J.; Lehn, J. M.; Ziessel, R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 536.

144. Agarwal, J.; Fujita, E.; Schaefer, H. F.; Muckerman, J. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5180.
145. Lehn, J. M.; Ziessel, R.; *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 157.
146. Kotal, C.; Weber, M. A.; Ferraudi, G.; Geiger, D.; *Organometallics* **1985**, *4*, 2161.
147. Kitamura, N.; Tazuke, S.; *Chem. Lett.* **1983**, 1109.
148. Koike, K.; Hori, H.; Ishizuka, M.; Westwell, J. R.; Takeuchi, K.; Ibusuki, T.; Enjouji, K.; Konno, H.; Sakamoto, K.; Ishitani, O.; *Organometallics* **1997**, *16*, 5724.
149. Hori, H.; Ishihara, J.; Koike, K.; Takeuchi, K.; Ibusuki, T.; Ishitani, O.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1999**, *120*, 119.
150. Gholamkhash, B.; Mametsuka, H.; Koike, K.; Tanabe, T.; Furue, M.; Ishitani, O.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2326.
151. Sato, S.; Koike, K.; Inoue, H.; Ishitani, O.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2007**, *6*, 454.