

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Jennifer Dayana Rozendo de Lima

**Uso de catalisadores de Ir e Rh em técnicas para  
hidrogenação de CO<sub>2</sub> e Furfural**

Versão corrigida da tese defendida

São Paulo

Data de depósito na SPG:

**23/02/2022**

JENNIFER DAYANA ROZENDO DE LIMA

**Uso de catalisadores de Ir e Rh em técnicas para  
hidrogenação de CO<sub>2</sub> e furfural**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade de São Paulo para obtenção do  
Título de Doutora em Ciências (Química).*

*Orientador: Prof. Dr. Pedro Miguel Vidinha Gomes*

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:  
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

R893u      Rozendo, Jennifer  
            Uso de catalisadores de Ir e Rh em técnicas para  
            hidrogenação de CO<sub>2</sub> e Furfural / Jennifer Rozendo. -  
            São Paulo, 2022.  
            152 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da  
Universidade de São Paulo. Departamento de Química  
Fundamental.

Orientador: Vidinha, Pedro

1. Química Ambiental. 2. Catálise homogênea. 3.  
Catalisadores organometálicos. 4. Valorização de  
CO<sub>2</sub>. 5. Valorização de biomassa. I. T. II. Vidinha,  
Pedro, orientador.



Universidade de São Paulo  
**Instituto de Química**

"Uso de catalisadores de Ir e Rh em técnicas para hidrogenação  
de CO<sub>2</sub> e Furfural"

**JENNIFER DAYANA ROZENDO DE LIMA**

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutora em Ciências - no Programa de Química.

---

Prof. Dr. Pedro Miguel Vidinha Gomes  
(Orientador e Presidente)

**APROVADO(A) POR:**

---

Prof. Dr. Atualpa Albert Carmo Braga  
IQ - USP

---

Profa. Dra. Camila Palombo Ferraz  
UFRJ

---

Prof. Dr. Robert Jan Wojcieszak  
ECL-Lille

SÃO PAULO  
24 de maio de 2022

## **DEDICATÓRIA**

Ao meu eterno mestre Osvaldo Sala

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Prof. Dr. Pedro Vidinha pela orientação e amizade.

Aos estimados: Dr. Marco Aurélio Suller, Dr. Atualpa Braga, Dr. Marco Aurélio Suller, Dra. Liane Rossi, Dr. Luis Gonçalves Dr. Nikola Tasic e Dr. Robert Wojcieszak; pela colaboração científica e ensinamentos.

Aos professores do grupo GQVA: Reinaldo Bazito, Renato Freire e Cassius Stevani, pelos ensinamentos diversos.

Ao meu grande amigo Vinícius Marques da Silva pelo companheirismo, amizade e apoio.

Aos meus amigos e colegas do Instituto de Química: Carolina, Cássio, Bianca, Diego, Douglas, Felipe, Gustavo, Karla, Maitê, Maria e Monalisa. Um agradecimento especial aos amigos Adolfo e Bruno, pois fizeram a minha trajetória muito melhor.

A Capes pela bolsa concedida durante os quatro anos e três meses de doutorado.

À FAPESP e RCGI (Research Centre for Gas Innovation) pelo suporte financeiro.

“Trabalho duro é inútil para aqueles que não acreditam em si mesmos”

Masashi Kishimoto

## RESUMO

Rozendo, J. D. **Estratégias catalíticas para hidrogenação de CO<sub>2</sub> e biomassa em condições amenas**. 2022. 152 p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de processos catalíticos baseados em catalisadores homogêneo para a hidrogenação do CO<sub>2</sub> e furfural (um importante derivados de biomassa). Para atingir este objetivo, uma série de catalisadores organometálicos solúveis em água, baseados em complexos metálicos de Ir e Rh com grupos aromáticos (fenantrolina e ciclopentadienila), foram sintetizados com diferentes grupos substituintes (NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e H). Os resultados obtidos mostram que o CO<sub>2</sub> pode ser eficientemente reduzido a álcoois diversos (metanol, etanol isopropanol e butanol) em temperaturas de 40 °C utilizando uma mistura reacional constituída por água e CO<sub>2</sub> supercrítico. Nosso sistema catalítico foi capaz de converter CO<sub>2</sub> a butanol com seletividade superior a 95%. Ficando igualmente demonstrado o impacto da quantidade de água na seletividade dos diferentes catalisadores preparados. Além disso, foi igualmente proposto o mecanismo de reação para a conversão de CO<sub>2</sub> a metanol, através de cálculos teóricos e análise de ESI-MS de diferentes intermediários de reação. Por outro lado, a conversão de furfural a álcool furfúrico foi bastante bem-sucedida utilizando os mesmos catalisadores organometálicos, mostrando deste modo a sua enorme versatilidade para a hidrogenação em condições suaves. Os resultados para conversão de furfural a álcool furfúrico mostram ser possível obter uma conversão de furfural >99% exibindo uma seletividade de aproximadamente 90% em temperaturas menores de 120 °C.

**Palavras-chave:** Catálise homogênea, organocomplexos, CO<sub>2</sub> supercrítico, redução de CO<sub>2</sub>, redução de biomassa.



## ABSTRACT

Rozendo, J. D. **Catalytic strategies for hydrogenation of CO<sub>2</sub> and biomass in mild conditions**. 2022. 152 p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The aim of this work was to develop different catalytic processes towards the hydrogenation of CO<sub>2</sub> and furfural using homogenous catalysis. To accomplish this aim, different water-soluble organometallic catalysts, based on metal complexes (iridium and rhodium) with aromatic groups (phenanthroline and cyclopentadienyl), were synthesized with different types of substituents (NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and H). The obtained results show that CO<sub>2</sub> can be efficiently reduced to different alcohols (methanol, ethanol isopropanol and butanol) at temperatures of 40 °C using a mixture of water and supercritical CO<sub>2</sub> as reaction media. The proposed catalytic system was able to convert CO<sub>2</sub> into butanol with a selectivity greater than 95%. Moreover, the results also show the impact of the amount water on the selectivity of the different catalysts. Furthermore, the reaction mechanism that leads to the conversion of CO<sub>2</sub> into methanol was also elucidated, using a theoretical approach based on DFT and ESI-MS analysis. On the other hand, the conversion of furfural into furfuryl alcohol was successfully reported using the same organometallic catalysts. The results show that the conversion of furfural into furfuryl alcohol was >99 % and the selectivity towards furfuryl alcohol as nearly 90% at temperatures below 120 °C.

**Keywords:** Homogeneous catalysis, organocomplexes, supercritical CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> reduction, biomass reduction.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Emissões anuais de CO <sub>2</sub> por localidades.....	14
Figura 2: Alteração da temperatura global em diferentes cenários de políticas climáticas. ....	15
Figura 3: Fluxograma simplificado abrangendo as diferentes formas de tratamentos possíveis de CO <sub>2</sub> .....	20
Figura 4: Diagrama molecular qualitativo da molécula de CO <sub>2</sub> .....	21
Figura 5: Modos vibracionais fundamentais do CO <sub>2</sub> e suas respectivas energias de absorção e atividades no IV.....	22
Figura 6: Espectro IV do CO <sub>2</sub> .....	23
Figura 7: Produtos derivados do furfural via catálise homogênea.....	37
Figura 8: Cadeia de conversão da celulose em produtos de valor agregado: 2,5-dimetilfurano e 2,5-hexanodiona.....	40
Figura 9: Ciclo catalítico para conversão de HMF e furfural em álcoois de cadeias lineares.....	43
Figure 10: Sequência geral de passos para síntese dos catalisadores organometálicos.....	46
Figure 11: Estrutura do dímero [M(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (M= Ir ou Rh), utilizado para sintetizar os complexos (acima) 1- [(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Ir(phen-NH <sub>2</sub> )Cl], 2- [(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Ir(phen-H)Cl], 3-[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Ir(phen-NO <sub>2</sub> )Cl], 4- [(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Rh(phen-NH <sub>2</sub> )Cl], 5-[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Rh(phen-H)Cl] e 6-[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Ir(phen-NO <sub>2</sub> )Cl].....	47
Figura 12: Espectros TGA dos complexos indicados em diferentes temperaturas.....	50
Figura 13: Complexos sintetizados e utilizados para as reações de hidrogenação catalítica do CO <sub>2</sub> a álcoois. 1- [(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Ir(phen-NH <sub>2</sub> )Cl] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> , 2- [(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Ir(phen-H)Cl] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> e 3- [(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Ir(phen-NO <sub>2</sub> )Cl] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> .....	54
Figura 14: (a)TON x Constante de Hammett (σ <sub>meta</sub> ), (b) % MeOH seletividade x Constante de Hammett (σ <sub>meta</sub> ).....	56
Figura 15: Ciclo catalítico proposto para a reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> a metanol, utilizando o catalisador [(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Ir(phen-NH <sub>2</sub> )Cl] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> (acima) Digrama de energia potencial proposto para o ciclo catalítico da reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> a metanol (abaixo).....	59
Figura 16: Estruturas dos A) TS <sub>5/6</sub> , B) TS <sub>7/8</sub> , C)TS <sub>10/11</sub> e D) TS <sub>12/13</sub> das reações de hidrogenação de CO <sub>2</sub> a metanol.....	62
Figura 17: Espectros GC-MS EI <sup>+</sup> do CH <sub>3</sub> OH obtido do <sup>12</sup> CO <sub>2</sub> (a) e do <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> (b).....	66
Figure 18: Estabilidade dos complexos conferida pela ligações de hidrogênio intermoleculares entre as moléculas de água e os ligantes -NO <sub>2</sub> e -NH <sub>2</sub> .....	70
Figura 19: Seletividades de produção de álcoois nos catalisadores indicados.....	74
Figure 20: Valores de TON para os catalisadores 1-[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Ir(fen-NH <sub>2</sub> )Cl] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> , 2- [(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Ir(fen-H)Cl] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> e 3-[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Ir(fen-NO <sub>2</sub> )Cl] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> em diferentes % de água.....	76

Figura 21: Complexos utilizados como catalizadores 4- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ , 5- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{fen-H})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ e 6- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{fen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ .....	79
Figura 22: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados na conversão de furfural (a) e valores de TON (b).....	87
Figura 23: Superfície de resposta da a) conversão e b) TON em função da temperatura e do tempo.....	91
Figura 24: Os gráficos a, b e c mostram a evolução de ln concentração de furfural em função do tempo, em 90, 100 e 120 °C, respectivamente e o gráfico d mostra o comportamento de ln da constante de velocidade (k) em função do inverso da temperatura da reação de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico.....	93
Figura 25: Ciclo catalítico proposto para hidrogenação de furfural em álcool furfurílico.....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Método de obtenção e as aplicações relevantes dos produtos químicos derivados do furfural. .	39
Tabela 2: Dados de atividade e seletividade dos diferentes catalisadores. ....	55
Tabela 3: Dados de atividade e seletividade da reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> a metanol em diferentes condições de temperatura e pressão. ....	66
Tabela 4: Valores de TON, TOF, seletividade e concentrações de álcoois produzidos nas reações com os diferentes complexos. ....	68
Tabela 5: Dados de atividade e seletividade dos diferentes catalisadores. ....	79
Tabela 6: Parâmetros reacionais utilizados para o planejamento fatorial. ....	82
Tabela 7: Performance dos diferentes catalisadores na hidrogenação seletiva do FF a FFA em diferentes condições de temperatura e tempo reacional. ....	84
Tabela 8: ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustado a dados experimentais de conversão de furfural a álcool furfurílico utilizando catalisadores de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ .....	89
Tabela 9: ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustado a dados experimentais de conversão de furfural a álcool furfurílico utilizando catalisadores de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ .....	89

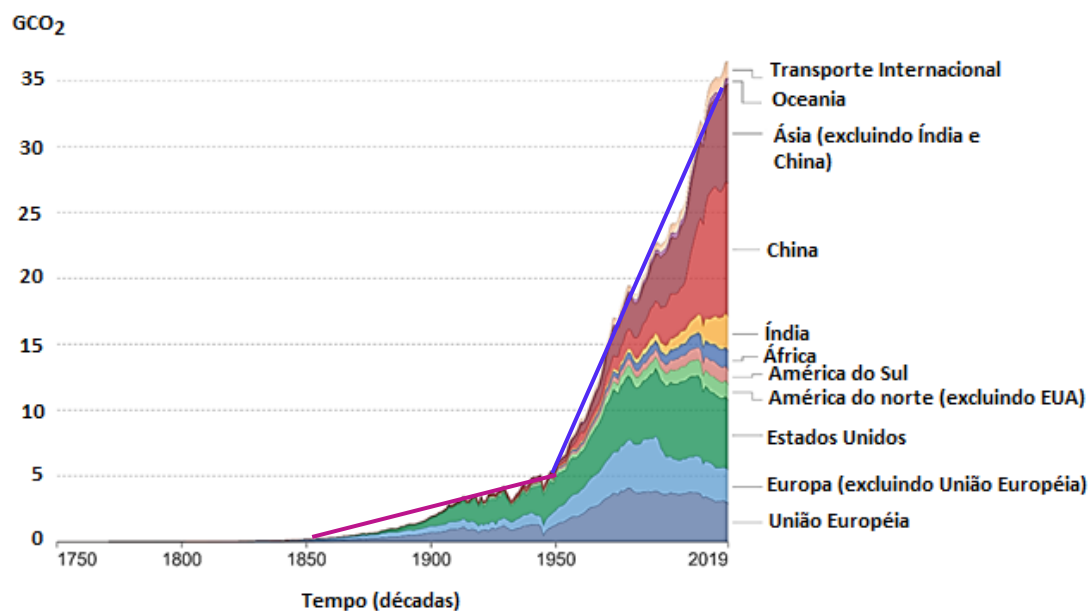
## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	14
1.1 Principais tratados internacionais do meio ambiente relacionados à emissões de gases do efeito estufa: breve histórico .....	14
1.2 Impactos ambientais, características do CO <sub>2</sub> e alternativas em potencial.....	19
1.3 Sistemas catalíticos para valorização de CO <sub>2</sub> .....	25
1.4 Catálise homogênea para hidrogenação de CO <sub>2</sub> a álcoois .....	30
1.5 Catálise homogênea para hidrogenação de furfural .....	36
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	45
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	46
3.1 Materiais .....	46
3.2 Síntese e caracterização dos complexos.....	46
3.3 Reação catalítica de hidrogenação de CO <sub>2</sub> supercrítico .....	52
3.4 Hidrogenação do ácido formico enquanto intermediário para formação do metanol.....	52
3.5 Reação catalítica de hidrogenação de furfural .....	53
3.6 Detalhes computacionais .....	54
<b>4. HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub> UTILIZANDO CATALISADORES DE IRÍDIO E RÓDIO</b> .....	54
<b>5. HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE FURFURAL A ÁLCOOL FURFURÍLICO UTILIZANDO [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ir(fen-NH<sub>2</sub>)Cl]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup></b> .....	82
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	97
<b>7. PERSPECTIVAS</b> .....	99
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	100
<b>ANEXOS</b> .....	117
<b>ANEXO B: <sup>1</sup>HNMR e <sup>13</sup>CNMR dos complexos de irídio e ródio</b> .....	120
<b>ANEXO C – Espectros de Massa dos intermediários de reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol</b> .....	125
<b>ANEXO D: GC-MS EI<sup>+</sup> do CH<sub>3</sub>OH</b> .....	127
<b>ANEXO E – coordenadas atômicas em Ångstrons para as espécies reportadas</b> .....	128

## INTRODUÇÃO

### 1.1 Principais tratados internacionais do meio ambiente relacionados à emissões de gases do efeito estufa: breve histórico

O crescimento da quantidade de CO<sub>2</sub> causa consequências perigosas à temperatura terrestre, alavancando processos em cadeia que afetam processos vitais relacionados à constituição, funcionamento e interações que englobam os seres vivos<sup>1</sup>. Logo, esse aumento não passou despercebido e vem sendo um tópico muito discutido, tanto no âmbito acadêmico como econômico<sup>2</sup>. O gráfico da Figura 1 mostra o comportamento das emissões globais de CO<sub>2</sub> das principais regiões, sendo que, embora a maioria constitua continentes ou consórcios econômicos/políticos, países com grandes emissões unitárias também estão representados, como é o caso da China, Estados Unidos e Índia<sup>3</sup>.



**Figura 1:** Emissões anuais de CO<sub>2</sub> por localidades.

**Fonte:** Figura adaptada da referência<sup>3</sup>

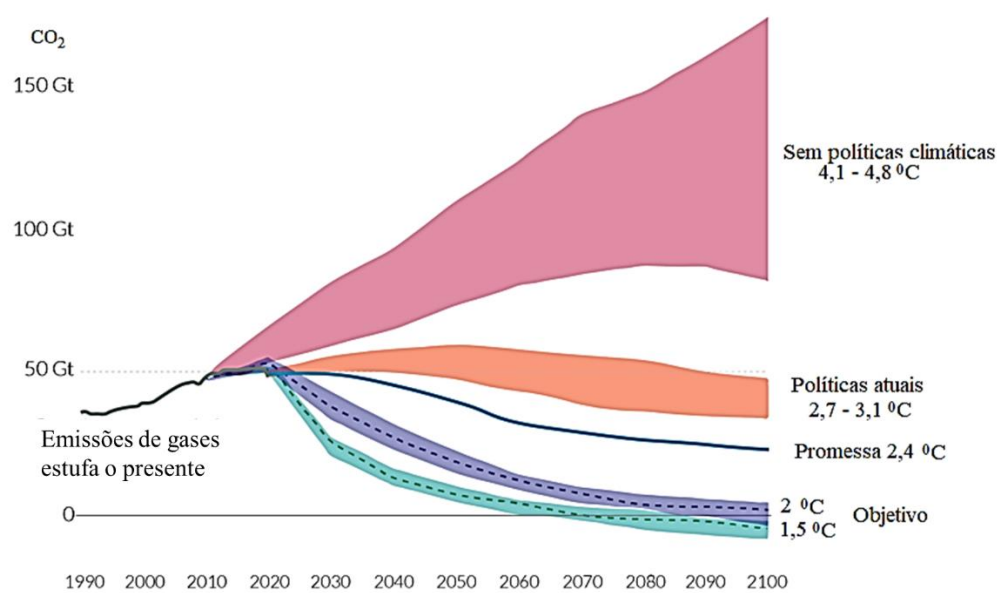
Pode-se observar na Figura 1 que o crescimento vertiginoso das emissões de CO<sub>2</sub> ocorre após a Revolução Industrial, a partir da segunda metade do século XVIII. O crescimento das emissões de CO<sub>2</sub> se mostrava discreto até o começo do século XX. Passando-se uma reta imaginária sobre o início do aumento das emissões, até 1950, percebe-se uma inclinação em torno de 15° (reta rosa). Entretanto, a partir dessa década em diante pode-se observar um coeficiente angular de aproximadamente 45° (reta azul). Assim, somente em 1950, o mundo já havia emitido cerca de 6 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub>. Já em 1990, esse número quase quadruplicou, atingindo mais de 22 bilhões de toneladas. As emissões continuaram crescendo rapidamente e, agora, são emitidos mais de 36 bilhões de toneladas por ano.

Em 1990 cerca de 90% das emissões globais eram dominadas pela Europa e pelos Estados Unidos. Até 1950, os Estados Unidos e os países do continente europeu eram responsáveis por mais de 85% das emissões anuais. Na segunda metade do século XX, houve uma mudança significativa em emissões em termos de localidades. Na Ásia, em especial na China, observamos um aumento significativo nas emissões, comparativamente aos demais países do mundo. Atualmente, os EUA e a Europa respondem por pouco menos de um terço das emissões mundiais.

Diversos acordos internacionais foram sendo propostos na tentativa de contornar o problema de emissões exacerbadas de CO<sub>2</sub>. O primeiro importante acordo estabelecido entre líderes mundiais, principalmente dos países desenvolvidos, foi o Protocolo de Kyoto, assinado em 11 de dezembro de 1997, que entrou em vigor em 16 de fevereiro de 2005<sup>4-6</sup>. O Protocolo de Kyoto foi um acordo internacional, no qual 55 países assumiram o compromisso de reduzir suas emissões de gases do efeito estufa<sup>7</sup>. A meta desse protocolo seria que, até 2012, houvesse a redução de 6% nos níveis de emissão que tínhamos no início dos anos 1990<sup>7</sup>. Entretanto, ao final de 2012, os níveis de emissão de

CO<sub>2</sub> ultrapassaram os 31 Gigatoneladas (Gt), ou seja, houve o aumento de 35% nas emissões de CO<sub>2</sub> desde 1990<sup>8</sup>. Com o fracasso do Protocolo de Kyoto e a emissão de CO<sub>2</sub> sem precedentes, outro acordo firmado entre os países para reduzir a emissão de gases do efeito estufa foi o Acordo de Paris em 2015<sup>9-12</sup>. Este acordo foi entre 195 países e tinha como objetivo principal a redução da emissão de gases do efeito estufa<sup>13-15</sup>.

A principal meta do Acordo de Paris foi manter o aumento da temperatura do planeta bem abaixo de 2 °C, de preferência 1,5 °C em comparação aos níveis pré-industriais<sup>9,10,15</sup>. A diminuição da temperatura global deve ser atingida até o final do século. Os objetivos do Tratado de Paris são ambiciosos e requerem que os países envolvidos diminuam intensamente suas emissões. O gráfico da Figura 2 mostra diferentes cenários que refletem diretamente nas emissões.



**Figura 2:** Alteração da temperatura global em diferentes cenários de políticas climáticas.

**Fonte:** Figura adaptada da referência 16.

No gráfico da Figura 2 é possível observar a progressão do aumento da temperatura média da Terra em função da emissão de gases do efeito estufa. O ponto de partida para



cada progressão e cenários partem do ano de 2019. Além disso, na Figura 2, o gráfico é exibido em termos de quantidades de CO<sub>2</sub> equivalente. CO<sub>2</sub> equivalente é uma unidade de medida que indica a quantidade de gases estufa em termos de quantidade de CO<sub>2</sub><sup>17</sup>. Um CO<sub>2</sub> equivalente é uma unidade relativa, ou seja, mede o potencial dos gases do efeito estufa em relação ao CO<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub>, sendo a referência, tem o valor de potencial de aquecimento global (GWP) igual a 1<sup>18</sup>. O valor representado no gráfico da Figura 2 é referente a todos os gases do efeito estufa expressos em quantidades de equivalentes de CO<sub>2</sub>. Para calcular esses valores, basta uma simples multiplicação entre a quantidade de gases do efeito estufa e o GWP do gás em questão. Por exemplo, o CH<sub>4</sub> e NO<sub>2</sub> (típicos gases do efeito estufa) têm valores de GWP igual a 25 e 310, respectivamente. Isso quer dizer, em termos gerais, que o CH<sub>4</sub> possui um potencial de aquecimento global 25 vezes maior do que o do CO<sub>2</sub>, enquanto o NO<sub>2</sub> possui um potencial de aquecimento global 310 vezes maior do que o CO<sub>2</sub>.

Desta forma, dizemos que 1 tonelada de CH<sub>4</sub>, pode ser representada por 25 toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente, enquanto que 1 tonelada de NO<sub>2</sub> representa 310 toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente.<sup>19</sup>

Assim, esse gráfico fornece um panorama geral de possíveis resultados de emissões de gases de efeito estufa sob uma série de cenários. O primeiro cenário supõe que se nenhuma política climática for implementada, e os níveis de emissão podem atingir mais de 150 Gt. Caso isso ocorra, a temperatura média da Terra pode sofrer um aumento de 4,1 a 4,8 °C até o final do século; o segundo cenário supõe que se as políticas atuais continuarem em vigor, os níveis de emissão de equivalentes de CO<sub>2</sub> ficariam em torno de 50 Gt e o aumento da temperatura média terrestre ficariam entre 2,7 e 3,1 °C. No terceiro cenário, onde todos os países cumprissem suas promessas ambientais atuais, os níveis de emissão de equivalentes de CO<sub>2</sub> não ultrapassariam 30 Gt e o aumento da temperatura

média terrestre não passaria de 2,4 °C. No quarto cenário (o mesmo estabelecido pelo Acordo de Paris) a temperatura da terra estaria no limite de 1,5 e 2,0 °C. Para alcançar esse propósito, todas as políticas ambientais devem ser seguidas; além disso, as emissões de equivalentes de CO<sub>2</sub> devem chegar a zero<sup>5,6</sup>

O Acordo de Paris possui uma meta que está distante de ser cumprida, tendo em vista os índices atuais das emissões globais que ultrapassam os 35 Gt apenas de CO<sub>2</sub><sup>3,9,10</sup>. Além disso, a meta do acordo de Paris sofreu um forte impacto quando um dos maiores emissores de CO<sub>2</sub> antropogênicos do planeta (Estados Unidos) decidiu abandonar o acordo<sup>11</sup>. Em 1 de junho de 2017, o então Presidente dos Estados Unidos Donald Trump anunciou que o país deixaria toda sua participação no Acordo de Paris sobre mudanças climáticas, que tinha sido firmado em 2015<sup>11</sup>. Já em 2021, Joe Biden declarou a volta dos Estados Unidos ao Acordo e assumiu o protagonismo na Cúpula dos Líderes sobre o Clima e fortaleceu ainda mais as metas estabelecidas<sup>20</sup>. O Acordo de Paris estabelece que todos os países envolvidos são convidados a comunicar suas estratégias de baixa emissão de gases de efeito estufa em meados do século<sup>10,21</sup>. Desta forma, o parlamento da União Europeia aprovou em 2019 um projeto ambicioso em que o objetivo é tornar a União Europeia neutra em emissões de gases do efeito estufa até o ano de 2050<sup>22</sup>.

Os tratados ambientais internacionais de Kyoto e de Paris foram propostos na tentativa de minimizar as emissões de gases que aumentam o efeito estufa exacerbado na atmosfera<sup>23</sup>. O CO<sub>2</sub> é um dos exemplos tradicionais de gás do efeito estufa que vem sendo gerado ao longo das últimas décadas<sup>10</sup>. Entretanto, estima-se que apenas a diminuição das emissões de CO<sub>2</sub> não será suficiente para impedir os efeitos catastróficos do aquecimento global no planeta<sup>2</sup>. Segundo o Laboratório de Monitoramento Global (GML) da Administração Oceânica e Atmosférica Nacional (NOAA), até o momento (agosto, 2021) houve emissões de aproximadamente 415 ppm de CO<sub>2</sub> antropogênico de atmosfera<sup>16</sup>.

Desta forma, além da diminuição das emissões de CO<sub>2</sub> antropogênico, é necessário propor estratégias para capturar o excesso deste gás que já existe na atmosfera terrestre.

## **1.2 Impactos ambientais, características do CO<sub>2</sub> e alternativas em potencial**

Efeito estufa é um processo natural extremamente importante para a manutenção do equilíbrio energético na Terra<sup>23</sup>. A nossa atmosfera é composta principalmente por N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, em uma proporção de aproximadamente 78 e 21%, respectivamente<sup>24</sup>. Esses dois gases não absorvem radiação no infravermelho, sendo assim não são responsáveis pelo efeito estufa natural da Terra. O 1% restante é formado principalmente pelos gases do efeito estufa, em que cerca de 97% desse valor é de água e partículas que contém água absorvida. Os outros 3% se devem a gases como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub> e outros<sup>25,26</sup>.

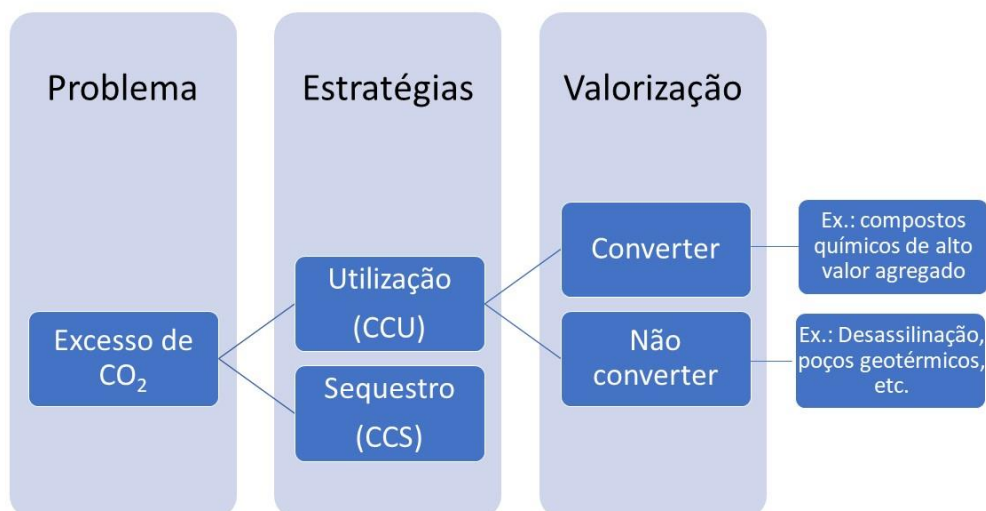
Quando a energia solar chega ao nosso planeta, parte é refletida e retorna ao espaço. Outra parte atravessa a atmosfera terrestre e é absorvida pelas águas do oceano e pela superfície terrestre<sup>27</sup>. Esse processo fornece calor à Terra. Uma fração remanescente desse calor deveria ser refletida de volta ao espaço<sup>27</sup>. Entretanto, os gases do efeito estufa bloqueiam a saída do calor, fazendo com que a Terra funcione de maneira semelhante a uma estufa, mantendo a temperatura média no nosso planeta sempre constante, cerca de +14 °C<sup>28</sup>. Os ciclos naturais do carbono, nitrogênio e água são responsáveis pelo efeito estufa que preserva a temperatura terrestre<sup>29</sup>.

A concentração de CO<sub>2</sub> presente na atmosfera é regulada pelo ciclo de carbono, e esse processo é um dos responsáveis pela vida no planeta<sup>25</sup>. O efeito estufa natural ajuda na retenção de calor na troposfera, energia essa essencial para processos biológicos complexos.<sup>29,30</sup> Faz parte do ciclo natural de CO<sub>2</sub> a respiração de animais e plantas e a

decomposição de matéria orgânica, em que o oxigênio e os nutrientes são convertidos em CO<sub>2</sub> e energia<sup>25</sup>. A respiração e a deterioração das plantas liberam cerca de 90 Gt por ano. Erupções vulcânicas também liberam carbono de rochas que estão presentes profundamente na crosta terrestre, mas a quantidade é relativamente pequena em escala global<sup>23</sup>. Entre os anos de 2011 a 2020, aproximadamente 55% das emissões globais de CO<sub>2</sub> foram absorvidas pelo ciclo natural do carbono. Durante esse período, parte do CO<sub>2</sub> foi sequestrado pelos solos (11,2 Gt por ano), pelos oceanos (10,2 Gt por ano) e pela atmosfera (18,6 Gt por ano). Entretanto, uma grande parte não foi consumida e ficou retido na atmosfera terrestre, afetando todo o ciclo natural do carbono<sup>31</sup>. Este desequilíbrio gasoso é chamado de ciclo de carbono antropogênico, responsável pelo efeito estufa exacerbado<sup>32</sup>. Esse ciclo é produzido principalmente pela queima de combustíveis fósseis (34,8 Gt por ano), e pelo desmatamento sem precedentes (4,1 Gt por ano)<sup>31</sup>.

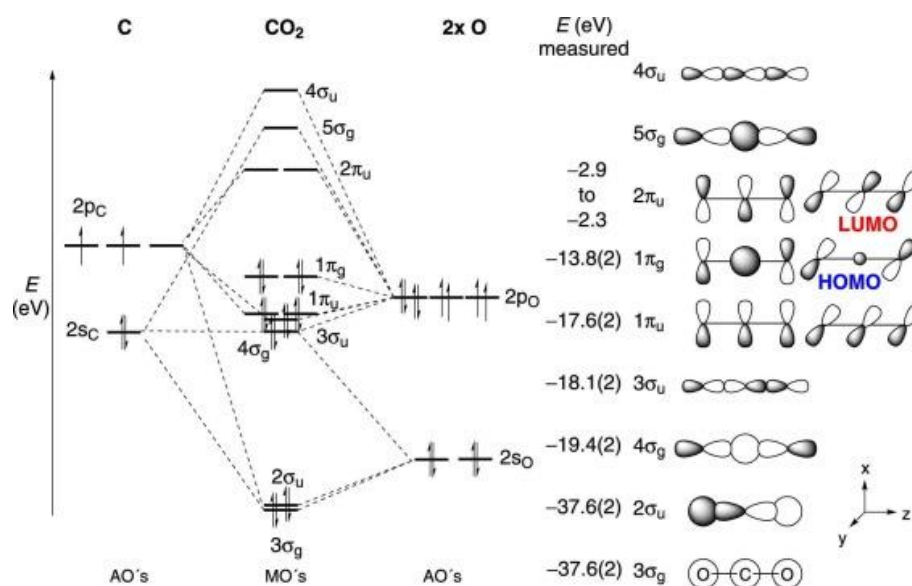
Na tentativa de minimizar os efeitos nocivos causados pelo aumento excessivo da quantidade de CO<sub>2</sub> na atmosfera, algumas estratégias estão sendo elaboradas para captura de CO<sub>2</sub><sup>2,33,34</sup>. Existem dois modos de tratar o CO<sub>2</sub> após sua captura: o sequestro (CCS, *Carbon Capture and Storage*) e a utilização (CCU, *Carbon Capture and Utilization*)<sup>35</sup>. No sequestro, o gás retirado da atmosfera é armazenado em fontes geológicas<sup>36,37</sup>. A utilização consiste no aproveitamento do gás, utilizado de forma pura ou convertendo-o em produtos de alto valor agregados em diversos setores industriais<sup>38</sup>, conforme ilustra o fluxograma da Figura 3. Assim, a utilização do CO<sub>2</sub>, na sua forma natural ou para

formação de produtos de alto valor agregados para indústria química, biológica e de mineração, é o que chamamos de valorização de CO<sub>2</sub><sup>32,39,40</sup>.



**Figura 3:** Fluxograma simplificado abrangendo as diferentes formas de tratamentos possíveis de CO<sub>2</sub>.

Embora sejam estratégias promissoras, sua aplicação em larga escala é onerosa e de difícil implementação, principalmente, no caso de conversão de CO<sub>2</sub> em produtos de alto valor agregado. Transformar o CO<sub>2</sub> em outra molécula, é uma tarefa desafiadora<sup>41</sup>. O desafio se dá, principalmente, em virtude da alta estabilidade da molécula de CO<sub>2</sub><sup>41</sup>. Isso porque o CO<sub>2</sub> é uma molécula linear, centrossimétrica formada por dois orbitais  $\pi$  perpendiculares entre si, ou seja, o carbono central faz duas ligações duplas com os átomos de oxigênios adjacentes<sup>41-43</sup>. Essa característica confere demasiada estabilidade à molécula. No diagrama de orbital molecular mostrado na Figura 4, pode ser observada a simetria e a energia dos orbitais atômicos e moleculares envolvidos na molécula.

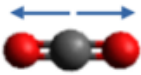
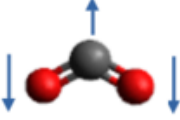
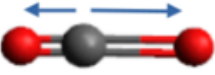


**Figura 4:** Diagrama molecular qualitativo da molécula de CO<sub>2</sub>.

**Fonte:** Figura retirada com permissão da referência <sup>44</sup>

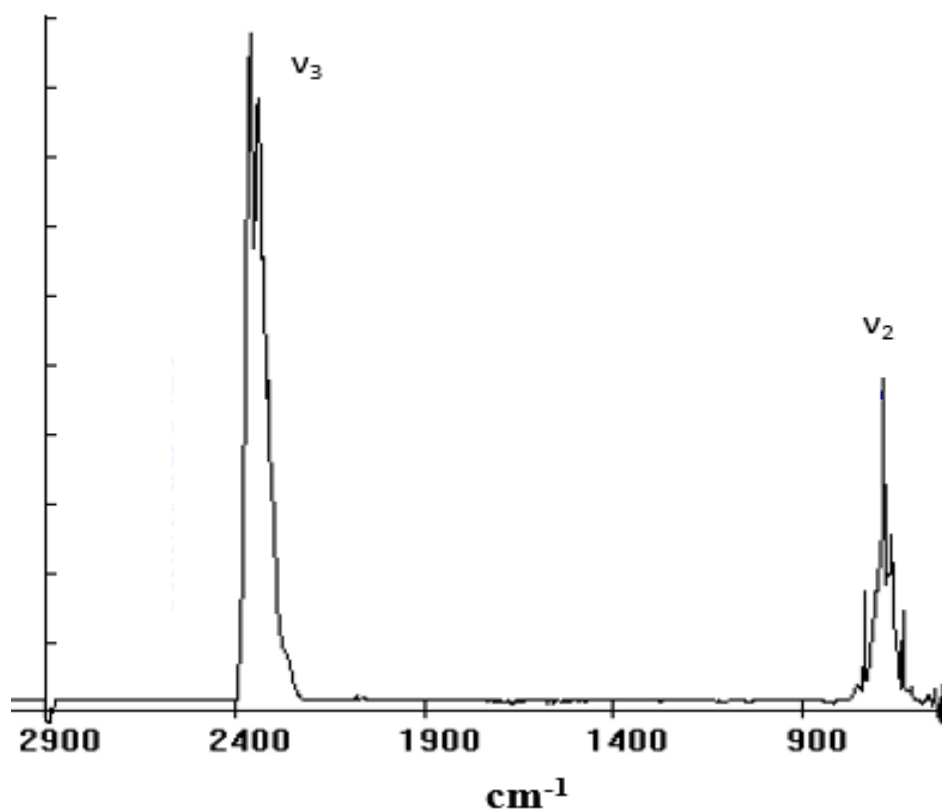
Em virtude da carga nuclear efetiva, os orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  dos átomos de oxigênio possuem energias menores do que os orbitais atômicos do carbono com mesmas simetrias<sup>41,43</sup>. Na base do diagrama, apenas os orbitais atômicos  $\sigma$  dos átomos de oxigênio contribuem efetivamente para o orbital molecular<sup>43</sup>. Os quatro elétrons são distribuídos entre os orbitais moleculares ligantes  $\sigma_g$  e  $\sigma_u$ <sup>44</sup>. No topo do diagrama, é mostrado que os orbitais atômicos  $\pi$  do carbono central se combinam com os orbitais atômicos de mesma simetria dos oxigênios. Além disso, os elétrons que formam os orbitais moleculares estão todos emparelhados, não havendo ocupação de orbitais antiligantes, o que proporciona uma estabilidade extra à molécula<sup>44</sup>.

A habilidade de absorção na faixa do infravermelho (IV) é a característica que torna gases como o CO<sub>2</sub>, um gás do efeito estufa<sup>26</sup>. As características espectroscópicas do CO<sub>2</sub> é muito importante nesse contexto. Na Figura 5 é possível observar os modos fundamentais vibracionais do CO<sub>2</sub>.

Modo vibracional	Denominação	Energia (cm <sup>-1</sup> )	Atividade IV
	Estiramento simétrico v <sub>1</sub>	1537	Inativo
	Deformação angular v <sub>2</sub>	546	Ativo
	Estiramento anti simétrico v <sub>3</sub>	2345	Ativo

**Figura 5:** Modos vibracionais fundamentais do CO<sub>2</sub> e suas respectivas energias de absorção e atividades no IV.

O primeiro modo vibracional é o totalmente simétrico; nesse modo não há variação de momento de dipolo com a vibração; logo, não resulta em uma absorção de energia na faixa do infravermelho. Os outros três modos vibracionais causam variação no momento de dipolo, o que faz com que haja absorção de energia na faixa do infravermelho<sup>45-47</sup>. O espectro infravermelho do CO<sub>2</sub> é mostrado na Figura 6.



**Figura 6:** Espectro IV do CO<sub>2</sub>.

Na Figura 6 é possível observar as bandas referentes aos modos vibracionais fundamentais ativos no infravermelho. A banda em 546 e 2345 cm<sup>-1</sup> correspondem aos modos vibracionais resultantes da deformação angular,  $v_2$  e estiramento antissimétrico,  $v_3$ <sup>41</sup>.

A capacidade de certos modos vibracionais absorverem radiação infravermelho durante a vibração, torna gases como o CO<sub>2</sub> um gás do efeito estufa. Desta forma, o acúmulo de moléculas como o CO<sub>2</sub> na atmosfera pode causar o aquecimento global um perigo iminente. Desta forma, as propriedades espectroscópicas associadas a alta estabilidade, tornam o CO<sub>2</sub> um dos gases ambientalmente mais preocupantes.

Para minimizar os problemas causados pelo acúmulo de CO<sub>2</sub> na atmosfera, além de diminuir as emissões deste gás, é necessário desenvolver estratégias para retirar o CO<sub>2</sub> antropogênico já existente. Nesse contexto, a transformação catalítica do CO<sub>2</sub> pode ser



uma estratégia extremamente eficiente, pois possibilita a ativação da molécula de CO<sub>2</sub>, possibilitando sua conversão<sup>48,49</sup>. Embora não seja uma tarefa fácil, é um objetivo tangível e que faz parte da linha de pesquisa de diversos cientistas, tanto a nível acadêmico quanto industrial<sup>50,51</sup>. Além de ser um processo necessário para a mitigação do CO<sub>2</sub>, a transformação catalítica do CO<sub>2</sub>, se bem aplicada, pode trazer benefícios econômicos futuros, associados à preservação do meio ambiente.

Para o processo de redução de CO<sub>2</sub> na atmosfera, como mencionado, precisa-se diminuir a emissão deste gás, bem como capturar o excesso já existente na atmosfera<sup>39,52</sup>. Considerando que a maior parte do CO<sub>2</sub> antropogênica provém da queima de combustíveis fósseis<sup>53-57</sup>, uma estratégia para o desenvolver tecnologias sustentáveis para a substituição da energia gerada por esse tipo de atividade precisa ser proposta. Desta forma, uma alternativa interessante é a utilização de derivados da biomassa, como por exemplo o furfural<sup>58-61</sup>.

Nos últimos anos, a pesquisa com furfural vem despertando interesse da comunidade científica, em virtude de suas amplas funcionalidades na produção de produtos químicos e combustíveis de valor agregado<sup>62-68</sup>. Vários sistemas e metodologias catalíticas têm sido extensivamente explorados para a transformação desses furanos em uma série de produtos, incluindo álcoois e alcanos de cadeia longa<sup>58-60</sup>. Sendo assim, diversas propostas que incluem processos catalíticos envolvendo biomassa estão sendo descritos na literatura nos últimos anos<sup>59-61,69-72</sup>.

### **1.3 Sistemas catalíticos para valorização de CO<sub>2</sub>**

Existem atualmente diversos trabalhos na literatura dedicados a discutir as melhores metodologias para valorização de CO<sub>2</sub><sup>15,35,73-76</sup>. Dentre essas metodologias, a catálise ocupa uma posição elevada. Em um sistema catalítico, mesmo a molécula de CO<sub>2</sub>

com sua demasiada estabilidade química, pode ser convertido em produtos de alto valor agregado. Neste contexto, diversos trabalhos envolvendo eletrocatalise, fotocatalise, catalise heterogênea e homogênea, vem sido amplamente publicados na literatura<sup>77,78</sup>.

Eletrocatalise tem sido amplamente empregadas para conversão eletroquímica do CO<sub>2</sub>. Eletrocatalisadores metálicos têm sido utilizados para a conversão eletroquímica de CO<sub>2</sub> a álcoois<sup>48,49,79</sup>. Atualmente, a utilização de metais não nobres, principalmente Cu, para sistemas eletrocatalíticos é desejável, em virtude da vantagem econômica. Hori e colaboradores<sup>80</sup> desenvolveram o primeiro eletrocatalisador a base de Cu (único metal capaz de hidrogenar o CO<sub>2</sub> em água) para a redução de CO<sub>2</sub>. Thomas F. Jaramillo e colaboradores<sup>81</sup> investigaram a hidrogenação de CO<sub>2</sub> a álcoois utilizando eletrocatalisador tandem bimetálico de Au-Cu. Sichao Ma e colaboradores<sup>82</sup> mostraram que é possível converter CO<sub>2</sub> a álcoois utilizando eletrocatalisadores de Cu com uma eficiência faradaica relativamente alta. Mais recentemente, Xianbiao Fu e colaboradores<sup>83</sup> mostraram que é possível reduzir eletroquimicamente CO<sub>2</sub> a ácido acético, etanol e n-propanol utilizando catalisadores de Ni. Apesar da eletrocatalise ser uma boa alternativa para redução do CO<sub>2</sub>, alguns obstáculos ainda não foram superados, tais como a baixa eficiência energética do processo, o consumo de energia e principalmente a baixa eficiência e estabilidade dos eletrocatalisadores<sup>84</sup>.

A conversão fotocatalítica do gás de efeito estufa CO<sub>2</sub> em produtos de alto valor agregado é uma estratégia promissora para enfrentar simultaneamente as questões ambientais globais e a crise energética. Considerando o papel vital dos sítios ativos na determinação da atividade e seletividade em reações fotocatalíticas de redução de CO<sub>2</sub>, grandes esforços têm sido direcionados á fabricação de fotocatalisadores eficientes. Chenggang Ci e colaboradores<sup>85</sup> desenvolveram um interessante trabalho onde a fotorredução de CO<sub>2</sub> foi realizada utilizando um catalisador de {Re (L) -POM}. Neste

trabalho, além da parte experimental, um mecanismo baseado em cálculos teóricos foi proposto. O grupo de Xie<sup>86</sup> relatou que as camadas atômicas de  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  dopadas com Ni exibem uma seletividade de CO 3,5 vezes maior do que as camadas atômicas de  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  não dopadas para redução fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  para CO e  $\text{CH}_4$ . Embora a valorização de  $\text{CO}_2$  por fotocatalise seja uma alternativa ambientalmente interessante em termos de energia, é extremamente difícil obter seletividade nos produtos de reação.

A valorização do  $\text{CO}_2$  via catálise heterogênea (mais especificamente na conversão de  $\text{CO}_2$  a metanol) teve um grande destaque quando, em 1960, o processo de produção de metanol através da hidrogenação e  $\text{CO}_2$  por catalisadores a base de  $\text{Cu/ZnO}$ <sup>51</sup>. A partir disso, os estudos científicos envolvendo diversas formas para otimização desses catalisadores foi crescente<sup>87</sup>. Dentre essa classe de catalisadores, o  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  é tido como o catalisador última geração para produção de metanol a partir de  $\text{CO}_2$ <sup>88</sup>. Sistemas catalíticos heterogêneos para hidrogenação de  $\text{CO}_2$  têm se mostrado muito eficientes. Um dos grandes exemplos da literatura é o trabalho conduzido por Tominaga<sup>89</sup> e colaboradores. Os catalisadores  $\text{Mo/SiO}_2$  podem catalisar a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  para formar álcoois  $\text{C}_{2+}$  a 250 °C. O grupo e pesquisa mostrou que o conteúdo de álcoois  $\text{C}_{2+}$  na mistura de álcool chegar a 75,6% de seletividade<sup>89</sup>.

Nieskens e colaboradores<sup>90</sup> sintetizaram um catalisador baseado em  $\text{CoMoS}$  para sintetizar álcoois C1 – C3 via hidrogenação de  $\text{CO}_2$  a 340 °C, e o maior teor de álcool  $\text{C}_{2+}$  na mistura de álcool foi de 35,6%. Li e colaboradores<sup>91</sup> preparou um catalisadores de leito  $\text{K / Cu – Zn}$ , que foi usado para hidrogenar  $\text{CO}_2$  a álcoois  $\text{C}_{2+}$  na reação a 300 ° C, utilizando promotores de  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{ZnO}$ .

He e colaboradores<sup>92</sup> sintetizaram catalisadores  $\text{PtRu/Fe}_2\text{O}_3$ , no qual os catalisadores bimetálicos Pt e Ru foram suportados em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Os catalisadores foram

utilizados na hidrogenação de CO<sub>2</sub> a álcoois. Além disso, os autores demonstraram que a reação teve melhor atividade e seletividade a 200 °C.

A grande desvantagem de catálise homogênea em relação à heterogênea está na separação do catalisador. Num sistema homogêneo, o catalisador está na mesma fase do meio reacional, o que dificulta a separação. Para contornar essa desvantagem, um caráter heterogêneo pode ser conferido a catálise homogênea adicionando suporte no catalisador, assim facilitando sua separação para posterior reutilização<sup>93</sup>.

A catálise homogênea por complexos de metais de transição solúveis oferece muitas vantagens sobre a catálise heterogênea, como condições de reação mais suaves, atividades e seletividades mais elevadas e melhor controle das condições operacionais. Esse desempenho superior decorre da capacidade dos metais de transição para complexo com uma grande variedade de ligantes em uma série de geometrias e para facilmente mudar de um estado de oxidação para outro. Embora, na indústria em geral, o uso de catalisadores heterogêneos seja dominante<sup>94,95</sup>, a importância e a participação na engenharia de catalisadores homogêneos vem crescendo. O aumento da participação dos catalisadores industrialmente se deve, dentre outros fatores, o avanço na química organometálica<sup>94</sup>.

O mecanismo de catálise homogênea é proposto por uma combinação de reações elementares. Portanto, são mais simples de ser estudado em relação aos mecanismo de catálise heterogênea<sup>93</sup>. O processo catalítico da catálise homogênea deve apresentar pelo menos três etapas etapas: substituição de ligantes ou adição oxidativa, a ativação do ligante pelo centro metálico e indução da reação e por fim substituição do ligante ou eliminação reductiva<sup>96</sup>.

Para qualquer sistema catalítico seja eficiente, a primeira preocupação é a escolha correta de um catalisador. Na perspectiva de catálise química, compostos

organometálicos de metais de transição estão sendo extremamente utilizados. Isso se deve as diversas variações estruturais e propriedades que esses compostos podem apresentar<sup>97-99</sup>.

Os compostos organometálicos de metais de transição exibem diversas variações estruturais que se manifestam em diferentes produtos químicos e propriedades. Muitos desses compostos organometálicos de metais de transição são principalmente de interesse nas perspectivas de catálise química. Ao contrário dos compostos organometálicos do grupo principal, que usam principalmente orbitais  $ns$  e  $np$  em ligações químicas, os compostos de metal de transição usam regularmente os orbitais  $(n - 1) d$ ,  $ns$  e  $np$  para ligações químicas. O preenchimento parcial desses orbitais, portanto, torna esses centros de metal tanto doadores de elétrons quanto aceptadores de elétrons, permitindo-lhes participar de interações sinérgicas doador  $\sigma$  / aceitador  $\pi$  com ligantes doador-aceitador como carbonilas, carbenos, arenos, isonitrilas, etc. Essas características fazem com que os complexos organometálicos sejam ótimas opções para sintetizar catalisadores, pois a sua versatilidade permite a utilização de diferentes ligantes para modular a sua atividade e seletividade catalítica. De acordo com o exposto até o momento, em catálise homogênea é mais simples a investigação do mecanismo reacional, visto que, esses mecanismos são dados como uma série de reações elementares. Além da vantagem do uso de catálise homogênea em termos mecanísticos, podemos usar condições mais brandas de temperatura para ativar e iniciar a reação catalítica. Desta forma, nesse trabalho, investigamos a formação de produtos de alto valor agregado formados através de  $CO_2$  e de derivado de biomassa (Fufural) via catálise homogênea.

#### 1.4 Catálise homogênea para hidrogenação de CO<sub>2</sub> a álcoois

Apesar do investimento considerável em sustentabilidade, seguimentos de mercado de energia e mobilidade para desenvolver uma economia circular de carbono, a tendência de crescimento das emissões não foi substancialmente afetada<sup>100</sup>. Portanto, nas últimas duas décadas, diferentes abordagens sobre o sequestro de CO<sub>2</sub> e sua utilização têm sido intensivamente pesquisadas e publicadas<sup>101</sup>. Um dos principais objetivos do CCU é usar o CO<sub>2</sub> como um bloco de construção químico para produzir combustíveis e produtos químicos, o que chamou a atenção de cientistas e investidores<sup>102-104</sup>. O objetivo de tal abordagem é estabelecer um ciclo de carbono econômico para CO<sub>2</sub> antropogênico com base no sequestro local de CO<sub>2</sub>. Esta etapa é seguida pela conversão de CO<sub>2</sub> para CO ou CH<sub>3</sub>OH usando H<sub>2</sub> como doador de hidreto<sup>74,105,106</sup>. Este último deve ser obtido a partir de um determinado processo baseado em energia renovável. Essa integração pode levar à produção de blocos de construção importantes, como CH<sub>3</sub>OH ou CO, que são moléculas valiosas para produzir álcoois superiores, hidrocarbonetos ou aromáticos<sup>73,107</sup>. Com base neste conceito, a conversão de CO<sub>2</sub> para diferentes produtos, como, ácido fórmico, metanol ou etanol, foi imensamente investigada. A maioria desses exemplos usa catalisadores heterogêneos devido ao uso industrial de tais processos catalíticos. Por exemplo, o único processo em grande escala para converter CO<sub>2</sub> em metanol é o processo Vucanol®<sup>34,100</sup>. Este processo foi implementado na Islândia e converte o CO<sub>2</sub> emitido pelo vulcão em metanol, usando energia geotérmica para obtenção de calor e hidrogênio. Entre outros produtos da hidrogenação de CO<sub>2</sub>, o metanol é uma opção atraente uma vez que pode ser usado como combustível<sup>108</sup> ou como uma molécula de plataforma para outros produtos químicos<sup>24</sup>. Além disso, o metanol é líquido em condições atmosféricas,

o que significa que é mais fácil de armazenar e transportar do que o metano, que seria outro possível produto da hidrogenação do  $\text{CO}_2$ <sup>109</sup>.

Catalisadores homogêneos também têm sido usados para valorizar o  $\text{CO}_2$ . Neste caso, os exemplos descritos na literatura usam vários catalisadores com base em complexos de metais de transição para hidrogenar  $\text{CO}_2$  em metanol ou ácido fórmico<sup>110</sup>. Uma das primeiras estratégias para a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  foi descrita por Wesselbaum e colaboradores<sup>111</sup> que relataram a conversão de  $\text{CO}_2$  em metanol usando  $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$  e o ligante tridentado Trifos (Trifos=1,1,1-tris (difenilfosfinometil) etano) no presença de ácido orgânico adicional. Esses autores obtiveram um TOF  $9,20 \text{ h}^{-1}$  em THF a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  pela adição de um equivalente de triflimida ao meio de reação. Por exemplo, Everett e Wass relataram um sistema para reduzir  $\text{CO}_2$  em metanol usando catalisadores homogêneos de rutênio combinados com diferentes auxiliares de amina. Esses autores descobriram que a modificação desta amina produziu um efeito dramático no rendimento e na seletividade da reação. O sistema catalítico do catalisador  $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})_2$  usando com um auxiliar de diisopropilamina exibiu um TOF de  $4500 \text{ h}^{-1}$  em tolueno contendo EtONa como promotor. Seguindo um conceito semelhante, Wang e colegas de trabalho<sup>112</sup> descobriram que um catalisador bimetálico  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2/\text{Co}_4(\text{CO})^{12}$  usando LiI como um promotor e N-etil-2-pirrolidona como o solvente era um bom sistema para reduzir  $\text{CO}_2$  a álcoois em  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ . O TOF obtido para o etanol foi de  $7,5 \text{ h}^{-1}$  e a seletividade do etanol no total de produtos atingiram  $65,0 \text{ mol}\%$ . Além disso, Kothandaraman et colaboradores<sup>105</sup> relataram ser um sistema catalítico homogêneo eficiente para produzir  $\text{CH}_3\text{OH}$  a partir de  $\text{CO}_2$  usando pentaetilenohexamina e  $\text{K}_3\text{PO}_4$  e Ru-MACHO-BH a  $125\text{--}165 \text{ }^\circ\text{C}$  em diferentes orgânicos solventes, a um TOF inicial de  $70 \text{ h}^{-1}$ . Mais recentemente, um metal homogêneo não nobre à base de cobalto também foi empregado com sucesso na hidrogenação de  $\text{CO}_2$  para metanol por

Schneidewind e colaboradores<sup>113</sup>, usando uma mistura de THF e etanol como solvente, HNTf<sub>2</sub> como aditivo, e atingindo uma TON de 50 (24 h) ao usar 70 bar de H<sub>2</sub> e 20 bar de CO<sub>2</sub> a 100 °C. O TON aumentou até 125 (24 h) nas mesmas condições quando vários ligantes derivados de trifos foram usados pelo mesmo grupo. Todos esses exemplos usam um promotor/aditivo básico ou ácido externo para regenerar ou promover uma determinada etapa do ciclo catalítico.

Esses aditivos aumentam a complexidade do sistema de reação dificultando a purificação do produto. Portanto, para abordar esta questão, alguns autores propuseram abordagens diferentes para contornar o uso de aditivos ou promotores<sup>114-116</sup>. O uso de excesso de H<sub>2</sub> também é muito comum na hidrogenação de CO<sub>2</sub> o que não é o ideal visto que a intenção desse processo é valorizar o desperdício de CO<sub>2</sub>, e estima-se que o consumo de H<sub>2</sub> seja o principal custo de um processo de valorização de CO<sub>2</sub><sup>117</sup>. Além disso, a maioria das estratégias catalíticas com base no uso de catalisadores homogêneos são realizadas em condições mais severas, especialmente em relação ao uso de aditivos básicos/ácidos, temperaturas acima de 100 °C, e solventes orgânicos como meio de reação. O último geralmente aumenta a solubilidade do catalisador e aumenta a solubilidade dos substratos gasosos no meio de reação. Para resolver essas questões, propomos uma estratégia catalítica homogênea com base em três catalisadores organometálicos de irídio usando água e CO<sub>2</sub> supercrítico (scCO<sub>2</sub>) como meios de reação. Essas condições permitiram a conversão de CO<sub>2</sub> em álcoois próximos à temperatura ambiente, a 40 °C. O uso de scCO<sub>2</sub> como reagente e meio de reação foi descrito anteriormente em hidrogenação de CO<sub>2</sub> por catalisadores homogêneos. Jessop et al<sup>118</sup>, relatou a hidrogenação de CO<sub>2</sub> em ácido fórmico, com um complexo RuH<sub>2</sub>(P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, trietilamina, e vestígios de água, a um TOF de 1.400 h<sup>-1</sup> na primeira hora, onde uma pressão total de 205 atm foi empregada com 85 atm de H<sub>2</sub>. As pressões mais altas



favorecem a seletividade para álcoois na hidrogenação de  $\text{CO}_2$ <sup>119</sup>. Uma das características mais interessantes do processo descrito aqui é o uso de um grande excesso de  $\text{CO}_2$ , com uma pressão total de 280 bar e uma razão  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  de 12/1. Os catalisadores de irídio organometálico foram escolhidos por sua capacidade de hidrogenar vários substratos próximos à ambiente temperatura. Por exemplo, Canivet e colaboradores<sup>120</sup> mostraram que o complexo de ródio catiônico como base nos ligantes fenantrolina e pentametilciclopentadienil foram capazes de reduzir  $\text{NAD}^+$  à  $\text{NADH}$  em meio aquoso à 60 °C com TOF de  $2.000 \text{ h}^{-1}$  usando formato de sódio como o doador de hidrogênio. Maenaka et al<sup>121</sup> também descreveram um conceito semelhante mostrando que  $\text{NAD}^+$  poderia ser reduzido a  $\text{NADH}$  por  $\text{H}_2$  na presença de um complexo de organoiridium  $[\text{IrIII}(\text{Cp}^*)(4\text{-(1H-pirazol-1-il-}\kappa\text{N}_2)\text{ ácido benzóico-}\kappa\text{C}_3) - (\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$  sob uma pressão atmosférica de  $\text{H}_2$  à temperatura ambiente em água fracamente básica. Inspirados por esses conceitos, investigamos a possibilidade de ativar o  $\text{CO}_2$  com esse tipo de catalisador e convertendo-o em álcoois em baixas temperaturas. Além disso, também realizamos estudos teóricos para obter uma visão inicial sobre possíveis mecanismos para redução de  $\text{CO}_2$  a metanol catalisados pelo complexo organometálico de irídio.

A hidrogenação de  $\text{CO}_2$  para transformação desse gás em produtos altamente valorizados baseados em carbono é um dos desafios científicos e tecnológicos mais discutidos deste século<sup>84,122–125</sup>. Atualmente, a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  a álcoois é uma das rotas mais importantes de valorização de  $\text{CO}_2$  e tem recebido muita atenção da comunidade científica, especialmente para a produção de metanol. Entretanto, muitas vezes, a produção de álcoois superiores ( $\text{C}_{2+}$ ) são produtos mais desejáveis, apesar da hidrogenação de  $\text{CO}_2$  a álcoois superiores ser termodinamicamente menos favorável<sup>126–128</sup>, tornando essa tarefa um grande desafio para a comunidade científica. Na última década muitos catalisadores homogêneos estão sendo propostos e utilizados na produção

de C<sub>2+</sub> a partir do CO<sub>2</sub> e muitos deles têm mostrado excelentes resultados<sup>73,115,129-132</sup>

O grupo de Buxing Han<sup>133</sup>, investigou a hidrogenação de CO<sub>2</sub> à álcoois C<sub>2+</sub>, utilizando um catalisador homogêneo bimetálico Ru-Rh e uma série de promotores a base de Li, tais como LiI e LiCl. O sistema catalítico utilizado pelos autores, quando otimizado, foi capaz de catalisar a reação de forma eficaz em 200 °C e 12h, usando diversos solventes. Os produtos obtidos foram etanol, propanol, 2-methyl propanol, butanol and 2-methyl butanol, além de metanol. Nas condições reacionais supracitadas, o grupo de Buxing Han relatou que o uso de promotores é de extrema importância para a reação, pois ao excluir o promotor da reação, uma pequena quantidade de metanol foi gerada, e a quantidade de álcoois C<sub>2+</sub> foi desprezível. Dentre os promotores usados pelos pesquisadores, o LiI foi o que apresentou o melhor resultado, pois oferece sítios de coordenação durante a reação. Além disso, os autores observaram que o solvente teve efeito significativo para os resultados da reação. Os experimentos realizados utilizando água como solvente, por exemplo, tiveram uma conversão menor em álcoois superiores (3,6%) em relação ao solvente DMI (96,4%). Isso ocorre em virtude da estabilidade do catalisador em DMI, o mesmo não ocorre com água. Um outro aspecto interessante do trabalho realizado por Buxing Han e seu grupo está relacionado ao mecanismo de formação de C<sub>2+</sub> a partir de CO<sub>2</sub>. Os resultados apresentados pelos autores sugerem que o metanol foi produto direto de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> na reação. O metanol atua como intermediário para a geração de C<sub>2+</sub>. Ou seja, a hidrogenação de CO<sub>2</sub> à álcoois superiores não passaria pelo CO como intermediário, fato que vai contra o que é proposto na literatura<sup>134,135</sup>.

Baffour e colaboradores<sup>136</sup> desenvolveram uma série de catalisadores homogêneos de Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>/Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> ou Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>/Ni<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> para uso na produção de álcoois C<sub>2+</sub> pela hidrogenação de CO<sub>2</sub> a temperaturas superiores a 180 °C. Nas reações de hidrogenação de CO<sub>2</sub>, os autores utilizaram DMI como solvente e LiI como promotor.

Além disso, desenvolveram uma série de rotas para a produção de etanol usando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  para reagir com alguns substratos, como metanol, éter dimetílico, éter arilmetílico, lignina ou paraformaldeído.

A estrutura dos catalisadores é extremamente importante para o sucesso da reação, mas, o solvente também desempenha um papel crítico na determinação da reatividade catalítica. Os primeiros trabalhos relatados sobre a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  por catalisadores moleculares, mostraram que a água acelera a taxa de produção de ácido fórmico<sup>137,138</sup>.

Muitas vezes, a escolha de um solvente em relação a outro resulta de considerações tecnológicas, tais como: catalisadores moleculares são normalmente mais solúveis em solventes orgânicos do que em água, o uso de  $\text{CO}_2$  supercrítico, pois o solvente facilita muito a separação do produto e aumenta a solubilidade de  $\text{H}_2$ , e por fim a água é comumente vista como o solvente verde final<sup>138</sup>.

Um dos desenvolvimentos mais significativos para a elucidação do mecanismo de hidrogenação  $\text{CO}_2$  consistiu no reconhecimento de que a termodinâmica para a transferência de hidreto de um complexo de hidreto de metal para  $\text{CO}_2$  é notavelmente mais favorável ao passar do solvente orgânico para a água<sup>138</sup>. Este efeito do solvente pode ser quantificado considerando a energia livre de doação de hidreto (hidricidade) do hidreto metálico e do formato. Wiedner e colaboradores mostram que a transferência de hidreto para o  $\text{CO}_2$  será termodinamicamente mais favorável quando maior a hidricidade for o hidreto no metal<sup>138,139</sup>. Creutz e colaboradores foram os primeiros a demonstrar esse efeito para catalisadores de  $[\text{HRu}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{bpy})]^+$ : a transferência de hidreto deste complexo para  $\text{CO}_2$  é superior em  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  em acetonitrila<sup>140</sup> mas inferior em  $-3,9 \text{ kcal mol}^{-1}$  na água<sup>141</sup>. Desde o trabalho pioneiro de Creutz<sup>142</sup>, outros sistemas de hidreto de metal foram descobertos onde o simples ato de passar de um solvente orgânico para água faz com que a transferência de hidreto para  $\text{CO}_2$  se torne termodinamicamente

possível.

A síntese de álcoois  $C_{2+}$  a partir da hidrogenação catalítica de  $CO_2$  têm recebido muita atenção da comunidade científica. Porém, os catalisadores heterogêneos sofrem de baixa de seletividade ao hidrogenar  $CO_2$  em álcoois  $C_{2+}$  sob altas temperaturas de reação. Apesar da temperatura aumentar a atividade dos catalisadores homogêneos, temperaturas altas significa mais gasto consumo de energia, algo que não é desejável. Desta forma, é de enorme importância desenvolver sistemas catalíticos que possam produzir álcoois  $C_{2+}$  em condições relativamente amenas. Neste contexto, estudamos a hidrogenação de  $CO_2$  em álcoois  $C_1-C_5$  catalisada por catalisadores homogêneos sem utilizar qualquer aditivo e/ou promotor. Os catalisadores utilizados foram complexos organometálicos a base de Ir e Rh, e fenantrolina e ciclopentadienila como ligantes. Os substituintes no grupo fenantrolina foram variados, usando doadores e receptores  $\pi$ . Os resultados mostram que existe uma relação direta entre a hidrogenação de  $CO_2$  e o efeito doador/aceptor  $\pi$  do substituinte. Este é um dos estudos pioneiros em hidrogenação de  $CO_2$  em álcoois  $C_1-C_4$  em condições amenas de temperatura utilizando água como solvente sem nenhum tipo de aditivos ou promotores na reação

### **1.5 Catálise homogênea para hidrogenação de furfural**

Uma biorrefinaria é definida como uma rede de instalações onde são realizados processos para conversão de biomassa com o objetivo de produzir biocombustíveis para transporte, energia e diversos produtos químicos, e ainda derivados refinados de biomassa<sup>54,143</sup>. Biorrefinaria pode ser definido como uma ou uma série de instalações integrantes de processos de valorização de biomassa, convertendo-a em biocombustíveis, energia e/ou produtos químicos de alto valor agregado<sup>144</sup>. O conceito de biorrefinarias é similar a refinarias de petróleo que produzem combustíveis e produtos derivados do

petróleo (queima de combustíveis fósseis)<sup>56,145</sup>. A produção de combustível e produtos químicos a partir de biomassa, tem recebido muita atenção em vista da substituição da produção baseada em petróleo<sup>53-57</sup>.

A biomassa lignocelulose é um material natural de origem orgânica proveniente de plantas e animais e que armazenam energia proveniente do sol. A biomassa oferece uma alternativa ao carbono proveniente do petróleo<sup>53-56,145-147</sup>. A biomassa contém quantidades variáveis de celulose, hemicelulose e lignina<sup>146</sup>

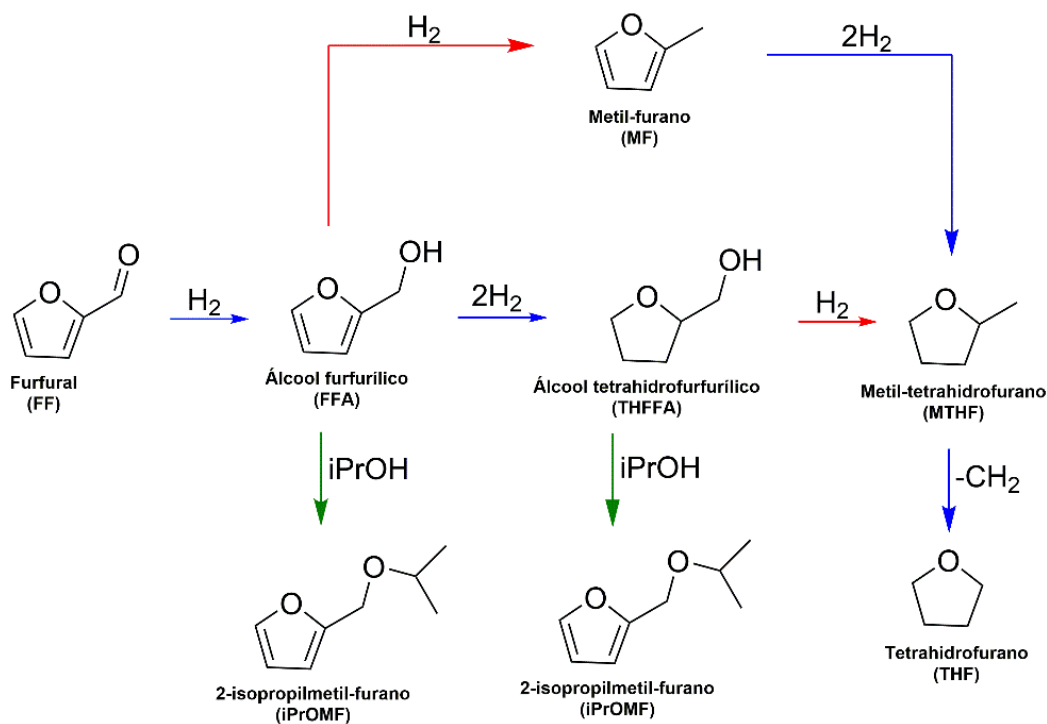
A celulose pode ser hidrolisada a glicose que por sua vez pode ser convertida a hidroximetilfurfural (HMF) ou fermentada a etanol ou acetaldeído. Os hemiacetais podem ser hidrolisados a xilose e açúcares (sobretudo as pentoses) ou convertidos a furfural. A lignina podem ser convertidas em óleo, fenois, ácido acético, formadeído gás de síntese e vanilina<sup>148</sup>.

Como a biomassa é geralmente uma mistura muito complexa de compostos poliméricos com muitos tipos de componentes em quantidades diferentes, a produção de produtos químicos a partir de biomassa ainda é um desafio<sup>149-151</sup>.

Nas últimas décadas, furanos derivados de biomassa, como o 2-furfuraldeído (furfural) e o 5-hidroximetil-2-furfural (HMF), receberam atenção especial devido às suas amplas aplicações na produção de vários produtos químicos e combustíveis de valor agregado e industrialmente importantes<sup>62-68</sup>. Vários sistemas e metodologias catalíticas têm sido extensivamente explorados para a transformação desses furanos em uma ampla gama de produtos, incluindo dicetonas de anel aberto, cetoácidos, álcoois e alcanos de cadeia longa. Sendo assim, diversas propostas que incluem processos catalíticos estão sendo descritos na literatura nos últimos anos<sup>58,60,69-71,152-155</sup>.

Moléculas como o furfural e HMF são consideradas industrialmente como produtos químicos valiosos extraído de biomassa. Embora inicialmente não tenha sido incluído na lista

"Top 10" de produtos químicos obtidos a partir de biomassa no relatório elaborado para o Departamento de Energia dos EUA<sup>58</sup>, o interesse pela formação e aplicabilidade dos derivados de biomassa resultou em muitas publicações nos últimos anos<sup>60</sup>. O Furfural é uma molécula orgânica altamente oxidada em comparação com a maioria dos produtos petroquímicos. Além disso, a conversão de furfural geralmente envolve redução catalítica<sup>59,61,156</sup>. Tanto o furfural como o HMF são compostos multifuncionais e muitos tipos de reação pode prosseguir nas conversões catalíticas. O Furfural possui ligações C=C e C=O, as quais podem ser hidrogenadas por diferentes catalisadores. Os produtos da hidrogenação do furfural são o álcool furfurílico (FFA), álcool tetra-hidrofurfural e tetra-hidrofurfurílico (THFA), e aqueles na hidrogenação de HMF são 2,5-bis (hidroximetil) furano (BHF), 5-hidroximetiltetrahidrofurfural e 2,5-bis (hidroximetil) tetra-hidrofurano (BHTHF)<sup>66,157</sup>. As reações de hidrogenação do Furfural são promissoras, pois resultam em diversos produtos quimicamente valiosos supracitados, conforme mostra Figura 7.

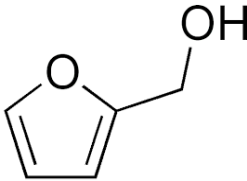
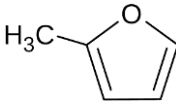


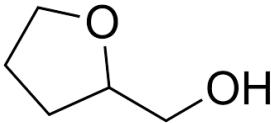
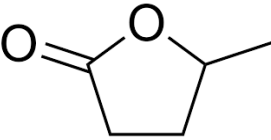
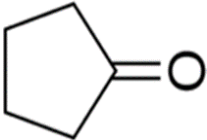
**Figura 7:** Produtos derivados do furfural via catálise homogênea.

A Figura 7 mostra os possíveis produtos formados a partir da hidrogenação de FF. A hidrogenação direta do furfural (FF) forma o ácido furfurílico (FFA). Entretanto dependendo das condições reacionais, pode se formar muitos outros produtos a partir da reação catalítica de FF. Ao formar FFA, a reação pode seguir dois caminhos, o FFA é reduzido a álcool tetrahydrofurfurílico (THFFA) ou ainda, o FFA pode sofrer hidrogenólise e formar metil-furano (MF). Tanto a hidrogenação do MF quanto a hidrogenólise do THFFA forma a espécie metil-tetrahydrofurano (MTHF). O MTHF por sua vez pode ser hidrogenado a tetrahydrofurano (THF). O THF é o produto cíclico mais reduzido que pode ser formado a partir da redução catalítica do FF. Além disso, não se deve esquecer que, principalmente em altas temperaturas, a reação de esterificação entre o solvente e as espécies FFA e THFFA pode acontecer, formando o 2-isopropilmetil-furano (iPrOMF). Na Figura 6, as setas azuis representam reações de hidrogenações, as setas vermelhas representam reações de hidrogenólise e as setas verdes representam as reações de formação de éteres.

Os produtos de alto valor agregado formados a partir do Furfural são descritos abaixo.

**Tabela 1:** Método de obtenção e as aplicações relevantes dos produtos químicos derivados do furfural.

Derivados do Furfural	Processo	Aplicações	Referências
<p><b>Álcool Furfurílico</b></p> 	Hidrogenação catalítica de Furfural	Solvente, resinas, indústria farmacêutica e cosmética	8
<p><b>2-metilfurano</b></p> 	Descarboxilação do furfural	Aditivos de combustível, solvente e plásticos	158

<p><b>Álcool tetrahydrofurfurílico</b></p> 	<p>Hidrogenação catalítica de Furfural</p>	<p>Solvente, resinas e agroquímicos</p>	<p>159</p>
<p><b><math>\gamma</math>-valerolactonas</b></p> 	<p>Hidrogenação e hidrólise do furfural</p>	<p>Aditivos de combustíveis</p>	<p>160</p>
<p><b>Ciclopentanona</b></p> 	<p>Hidrogenação catalítica de Furfural</p>	<p>Pesticidas, herbicidas, fragrância e farmacêuticos</p>	<p>161</p>

**Fonte:** Tabela inspirada na referência <sup>146</sup>.

Na Tabela 1 produtos de alto valor agregado derivados do furfural são obtidos, principalmente da hidrogenação catalítica. Os produtos principais são álcool tetrahydrofurfurílico, álcool tetrahydrofurfurílico,  $\gamma$ -valerolactonas e ciclopentanona. No presente trabalho, o álcool furfurílico (FFA) foi o principal produto obtido a partir do FF. A produção seletiva de FFA é de muito interessante do ponto de vista industrial. O FFA é utilizado como matéria prima em uma gama de produtos, principalmente não só como solvente mas igualmente na fabricação de resinas, plásticos, fragrância, adesivos e vitamina C<sup>156</sup>. Além disso, o FFA pode ser convertido em diversas moléculas de suma importância na indústria, tais como diálcoois, MTHF, ácido luvílico<sup>162</sup>. É importante ressaltar que a hidrogenação de ácido luvílico resulta na  $\gamma$ -valerolactonas que pode ser usada como combustível ou aditivo para combustível<sup>163,164</sup>.

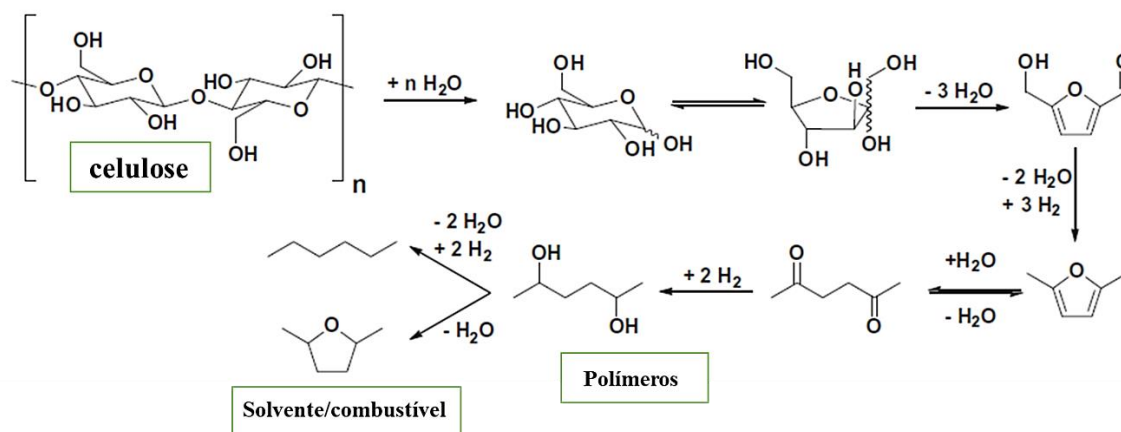
Atualmente, a produção de o álcool furfurílico em via industrial, consiste no uso de cromito de cobre como catalisador, em reações em fase líquida e gasosa. Entretanto esse método não é vantajoso do ponto de vista ambiental pois o cromito de cobre



( $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ ) é uma espécie tóxica e nociva para o ambiente. Além disso, a síntese faz uso de altas pressões de  $\text{H}_2$  e altas temperaturas, o que resulta num consumo elevado de energia<sup>70</sup>. Nesse contexto existem diversos estudos com objetivo de encontrar catalisadores eficientes para hidrogenação de furfural que seja ambientalmente limpo.

Tukacs e colaboradores<sup>156</sup> mostraram que é possível converter seletivamente furfural em álcool furfurílico com catalisadores homogêneos de Ru com ligantes bidentados, com TON 2956 em  $160\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>156</sup>. Os autores demonstraram que as reações realizadas com catalisadores homogêneos bidentados Ru/ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$  foram capazes de converter furfural em ácido furfurílico sem adição de solventes.

Sullivan e colaboradores<sup>70</sup> recentemente demonstraram que o uso dos complexos  $[\text{Ru}(\text{OTf})(\text{bipy})(4'\text{-Ph-terpy})](\text{OTf})$  e  $[(4'\text{-Ph-terpy})(\text{quS})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)](\text{OTf})$  ( $4'\text{-Ph-terpy}$  = 4'-phenyl-2,20:60,2''-terpyridine, OTf = trifluoromethanesulfonate) como catalisadores homogêneos para reação de hidrogenação de biomassa em meio ácido tem um rendimento de até 80%. A reação completa é mostrada na Figura 8.



**Figura 8:** Cadeia de conversão da celulose em produtos de valor agregado: 2,5-dimetilfuranona e 2,5-hexanodiona.

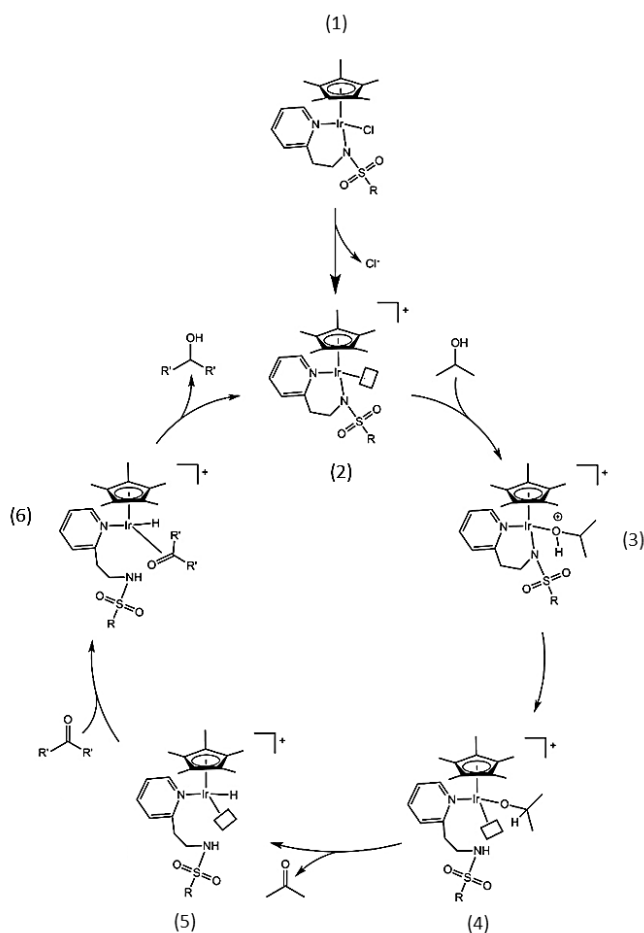
**Fonte:** Figura adaptada da Referência<sup>70</sup>

Na Figura 8 observa-se que o catalisador utilizado pelos autores é capaz de converter a celulose em HMF, através das reações consecutivas de hidrólise e

desidratação. A partir do HMF obtêm-se dois produtos de alto valor agregado: 2,5-dimetilfurano e 2,5 hexadiona através de consecutivas reações de desidratação/hidrogenação.

As reações de hidrogenação propostas por Sullivan e colaboradores<sup>70</sup> foram realizadas em temperaturas relativamente altas (175 a 225 °C), considerando que os catalisadores são homogêneos. Os resultados, corroborados por cálculos DFT, da hidrogenação do catalisador Ru(OTf)(bipy)(4'-Ph-terpy)](OTf) mostraram que sua atividade é baixa, atingindo um rendimento combinado máximo de produtos totalmente hidrogenados (2,5-DMTHF e 2,5-hexandiol) de apenas 11% a 200 °C e 21% a 225 °C. Isso corresponde a um TON de 420 e TOF de 14 h<sup>-1</sup>. Resumindo, a conversão requer uma temperatura de reação muito elevada. Além disso, o catalisador sofre decomposição a acima de 200°C.

Townsend e colaboradores<sup>68</sup> mostraram que é possível hidrogenar HMF e furfural, seletivamente a álcoois lineares usando catalisadores homogêneos de Cp\*Ir(pyridinesulfonamide)Cl em isopropanol. Substratos heterocíclicos, incluindo 5-hidroximetilfurfural e 2-furfural derivados de biomassa, foram reduzidos a álcoois em temperatura de 85 °C em apenas 30 minutos com seletividade maior que 95%. O ciclo catalítico proposto pelos autores é mostrado na Figura 9.



**Figura 9:** Ciclo catalítico para conversão de HMF e furfural em álcoois de cadeias lineares

**Fonte:** Figura adaptada da referência <sup>68</sup>.

Na Figura 9 a primeira etapa do ciclo catalítico, proposto por Townsend e colaboradores<sup>68</sup>, consiste no abandono do íon  $\text{Cl}^-$  do complexo, deixando o metal Ir com uma vacância, gerando assim o catalisador ativo. O catalisador ativo por sua vez reage com o solvente (isopropanol) formando a espécie (3) do ciclo catalítico. O hidrogênio ligado ao oxigênio da espécie (3) é transferido ao carbono mais substituído do ligante -  $\text{HO}(\text{CH}_3)_2^+$  gerando a espécie (4). Em seguida, a molécula  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (produto da redução do solvente) é desprendida do metal e ocorre a doação de H ao Ir formando a espécie (5). A espécie (5) reage com o substrato (HMF e furfural) formando álcoois de cadeias lineares e restabelecendo o catalisador. Embora o ciclo catalítico tenha sido

proposto pelos autores, não foi realizada a síntese dos intermediários, tampouco cálculos DFT que corroborem esse ciclo catalítico.

Existem poucos trabalhos na literatura utilizando catálise homogênea para hidrogenação e furfural. Isso se deve, principalmente ao fato de os catalisadores homogêneos sofrerem degradação em temperaturas muito altas. Inspirados por esses conceitos, investigamos a possibilidade de hidrogenar o Furfural via catálise homogênea utilizando os catalisadores homogêneos de  $\text{Cp}^*\text{Ir}(1,5\text{-NH}_2\text{-phenantroline})$  e  $\text{Cp}^*\text{Rh}(1,5\text{-NH}_2\text{-phenantroline})$  pois já esses já se mostraram eficientes para hidrogenação catalítica de  $\text{CO}_2$  em condições amenas de temperatura.

## 2. OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é propor um método catalítico que seja capaz de hidrogenar o CO<sub>2</sub> e o furfural em produtos de alto valor agregado em condições brandas de temperatura. Para atingir esse objetivo utilizamos catalisadores homogêneos a base de metais nobres, como Ir e Ródio e utilizamos ligantes de fenantrolina e penta-metil-ciclopentadiemila (CP\*) com diversos substituintes.

Os três objetivos específicos deste trabalho são: (i) a produção de metanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub>, propondo um mecanismo para essa reação, baseado em técnicas avançadas de espectrometria de massas e cálculos DFT, (ii) a produção de álcoois C<sub>2+</sub> a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub>, determinando qual a influência da quantidade de solvente e o caráter doador/retirador de elétrons nas reações e (iii) utilizar o catalisador de Ir que se mostrou mais eficaz para hidrogenar CO<sub>2</sub> a álcoois, na valorização do furfural (importante derivado da biomassa) em condições amenas de temperatura e pressão.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O aparato experimental é detalhadamente descrito nos tópicos abaixo.

#### 3.1 Materiais

Os padrões analíticos (methanol, ethanol, isopropanol, and butanol), diclorometano, éter dietílico e acetonitrila foram adquiridos da Sigma-Aldrich com pureza de 99.9%. O sal  $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , o dímero  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2$ , a 1,10-fenantrolina, a 5-amino-1,10-fenantrolina e a 5-nitro-1,10-fenantrolina foram obtidas da Sigma-Aldrich, com  $\geq 99\%$  de pureza.

#### 3.2 Síntese e caracterização dos complexos

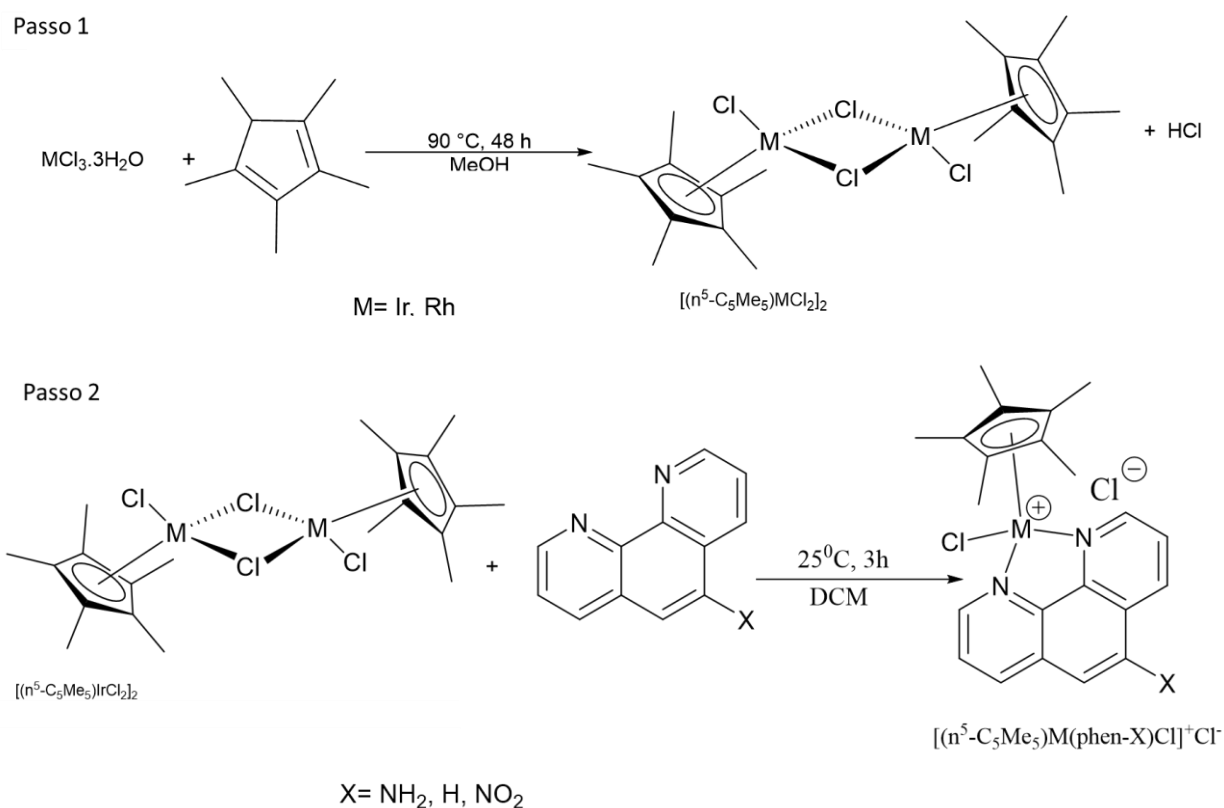
A síntese dos catalisadores de irídio foi inspirada pelas metodologias de White et al<sup>165</sup> and Canivet et al<sup>120</sup>. A síntese dos complexos foi realizada em dois passos reacionais descritos a seguir.

**Síntese do dímero  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}_2]_2$ :** Cerca de 10g de  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e 6g de pentametilciclopentadieno foi dissolvido em 300 mL de metanol. A solução foi submetida a agitação magnética por 48 horas a 90 °C. Após este tempo, o metanol é evaporado e um precipitado vermelho escuro é observado. Após este procedimento, ele é filtrado reversamente com éter. O produto é um sólido laranja insolúvel em éter. O sólido é dissolvido em algumas gotas de diclorometano.

O dímero de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2$  utilizado para sintetizar o complexo foi obtido comercialmente pela Sigma Aldrich.

**Síntese do complexo  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{phen-X})\text{Cl}]$ :** dois equivalentes molares da fenantrolina desejada foram adicionados a uma suspensão de dímero  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_2]_2$  (0.15 mmol) em diclorometano. A mistura reacional foi agitada durante 5 horas à

temperatura ambiente. A solução passou de laranja para amarelo. Após a secagem do material, o resíduo foi solubilizado em água ultrapura, previamente desgaseificada com fluxo de nitrogênio por 40 minutos. O produto foi filtrado reversamente e o sobrenadante foi liofilizado, produzindo o catalisador. As etapas de síntese são mostradas na Figura 10.

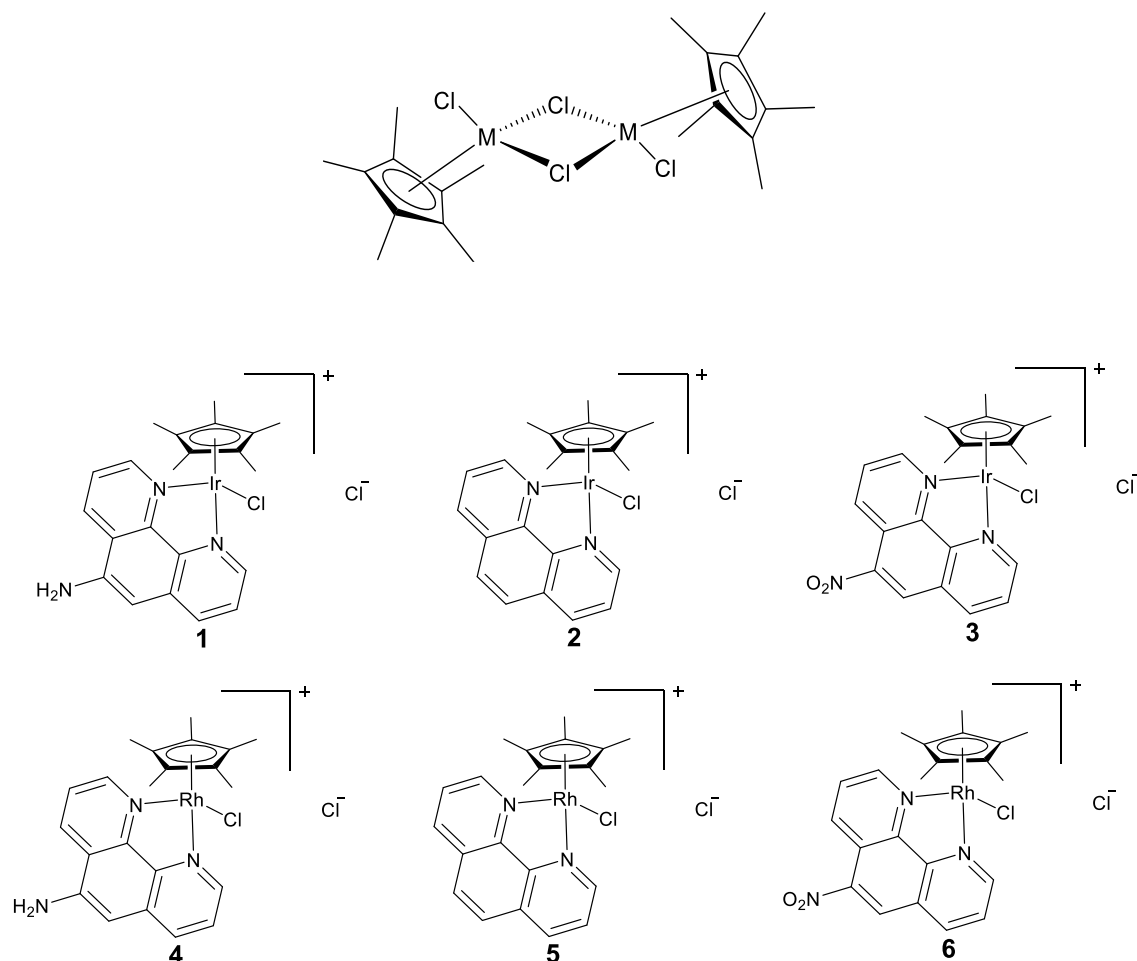


**Figure 10:** Sequência geral de passos para síntese dos catalisadores organometálicos.

Todos os procedimentos de síntese e reação do catalisador foram realizados sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.

Os dois passos reacionais para formação dos complexos de Ir e Rh. O primeiro passo, baseia-se na formação do dímero de Ir, no caso da síntese dos complexos  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(phen-NH_2)Cl]$ ,  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(phen-H)Cl]$  e  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(phen-NO_2)Cl]$ . O segundo passo é a formação efetiva dos complexos metálicos. Pode-se observar na Figura 6, que ao invés de usar o símbolo Ir, foi utilizado o símbolo genérico M. Isso se deve ao

fato de que utilizamos da mesma síntese para sintetizar complexos de Rh. Os grupos substituintes foram expressados com o termo genérico R, pois os diferentes complexos foram sintetizados da mesma maneira. As estruturas do dímero precursor e dos complexos são mostradas na Figura 11.



**Figure 11:** Estrutura do dímero  $[M(C_5Me_5)Cl]_2$  ( $M= Ir$  ou  $Rh$ ), utilizado para sintetizar os complexos (acima) 1-  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(phen-NH_2)Cl]$ , 2-  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(phen-H)Cl]$ , 3-  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(phen-NO_2)Cl]$ , 4-  $[(\eta^5-C_5Me_5)Rh(phen-NH_2)Cl]$ , 5-  $[(\eta^5-C_5Me_5)Rh(phen-H)Cl]$  e 6-  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(phen-NO_2)Cl]$ ,

Para caracterizar dímeros e complexos de metal de irídio foi realizado ESI-MS, ICP e RMN. A análise de ICP mostrou que a % de Ir nos catalisadores é entre 28 e 30%, enquanto a % de Ir no dímero é de 45%



Os espectros de NMR do dímero de Ir foram registrados em CD<sub>3</sub>Cl com um espectrômetro Bruker 500 MHz. Os espectros de NMR dos complexos de Ir foram registrados em D<sub>2</sub>O com um espectrômetro Bruker 500 MHz. A análise de ICP (Inductively Coupled Plasma) foi realizada em Perkin Elmer 2400 série ii, equipado com detector TCD (detector de condutividade térmica).

Os resultados das análises de <sup>1</sup>HMRN e <sup>13</sup>CRMN, ESI-MS e da análise de ICP foram descritos abaixo.

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>** Yield: 56%. <sup>1</sup>HNMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>Cl, 30 °C):  $\delta$  = 1.84 (s, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>CNMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O, 30 °C)  $\delta$  = 8.47 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 76.64 - 78.64 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 86.35 (CH<sub>3</sub>) ppm. MS (ESI) (m/z): C<sub>20</sub>H<sub>30</sub> Ir<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (796.7) [M+H]<sup>+</sup> = 797.7. ICP: 45.9% (Ir).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ir(phen-NH<sub>2</sub>)Cl]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>** Yield: 86%. <sup>1</sup>HNMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O, 30 °C):  $\delta$  = 1.64 (s, CH<sub>3</sub>), 6.65 (s, CH), 7.83–7.95 (dd, 3 J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 3 J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, CH), 7.96–8.07 (m, 3 J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, CH), 8.54–8.58 (d, 3 J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, CH), 8.88–8.90 (d, 3 J<sub>H,H</sub> = 4.4 Hz, CH), 9.22–9.24 (d, 3 J<sub>H,H</sub> = 4.1 Hz, CH) ppm. <sup>13</sup>CNMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O, 30 °C)  $\delta$  = 8.47 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 97.9 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 107.56 (CH), 126.52 (C), 126.80 (CH), 128.02 (CH), 128.91 (CH), 134.49 (CH), 136.00 (C), 138.41 (C), 145.54 (C), 148.94 (C), 151.81 (CH), 155.71 (CH) ppm. MS (ESI) (m/z): C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>IrN<sub>3</sub> (593.0) [M]<sup>+</sup> = 558.2, [M-HCl]<sup>+</sup> = 522.3. ICP: 21.3% (Ir).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ir(phen-H)Cl]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>** Yield: 87%. <sup>1</sup>HNMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O, 30 °C)  $\delta$  = 1.69 (s, CH<sub>3</sub>), 7.99 (s, CH), 8.05–8.12 (dd, 3 J<sub>H,H</sub> = 5.1 Hz, 3 J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, CH), 8.67–8.71 (d, 3 J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, CH), 9.28–9.31 (d, 3 J<sub>H,H</sub> = 5.1 Hz, CH) ppm. <sup>13</sup>CNMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O, 30 °C):  $\delta$  = 8.32 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 97.9 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 126.63 (CH), 127.62 (CH), 130.98 (CH), 139.47 (CH), 146.08 (C), 155.62 (C) ppm. MS (ESI) (m/z): C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>IrN<sub>2</sub> (578.0) [M]<sup>+</sup> = 543.2, [M-HCl]<sup>+</sup> = 507.2. ICP: 26.7% (Ir).

***[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ir(phen-NO<sub>2</sub>)Cl]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>*** - Yield: 86%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, MeOD, 30 °C):  $\delta$  = 1.61 (s, CH<sub>3</sub>), 8.1–8.2 (dd, 3 JH,H = 5.3 Hz, 3 JH,H = 8.8 Hz, CH), 8.9 (s, CH), 9.08–9.11 (d, 3 JH,H = 8.7 Hz, CH), 9.28 (d, 3 JH,H = 5.2 Hz, CH), 9.31 (d, 3 JH,H = 5.4 Hz, CH) ppm. <sup>13</sup>CNMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O, 30 °C):  $\delta$  = 8.5 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 90.75 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 124.12 (C), 127.85 (CH), 128.20 (C), 128.82 (CH), 128.93 (CH), 136.71 (CH), 141.74 (CH), 144.43 (C), 147.32 (C), 148.48 (C), 153.37 (CH), 154.96 (CH) ppm. MS (ESI) (m/z): C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>IrN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (623.1) [M]<sup>+</sup> = 588.1, [M-HCl]<sup>+</sup> = 552.2. ICP: 28.8% (Ir).

***[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh(NH<sub>2</sub>-phen)Cl]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>*** : Yield: 80%, 78.7 mg. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, MeOD, 21 °C):  $\delta$  = 1.8 (s, CH<sub>3</sub>), 7.27 (s, CH), 7.50–7.60 (dd, 3JH,H = 5.4 Hz, 3JH,H = 8.7 Hz, CH), 8.08–8.15 (m, 3JH,H = 8.8 Hz, CH), 8.50–8.55 (d, 3JH,H = 8.4 Hz, CH), 8.80–8.85 (d, 3JH,H = 4.4 Hz, CH), 9.20–9.24 (d, 3JH,H = 4.1 Hz, CH) ppm. <sup>13</sup>C NMR (200 MHz, MeOD, 21 °C):  $\delta$  = 8.10 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 97.0 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 108.0 (CH), 126.52 (C), 125.18 (CH), 127.0 (CH), 133.4 (CH), 134.00 (C), 137.10 (C), 145.4 (C), 146.64 (C), 149.51 (CH), 153.31 (CH) ppm. MS (ESI): m/z = 468 [M]<sup>+</sup>. C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Rh (504.26).

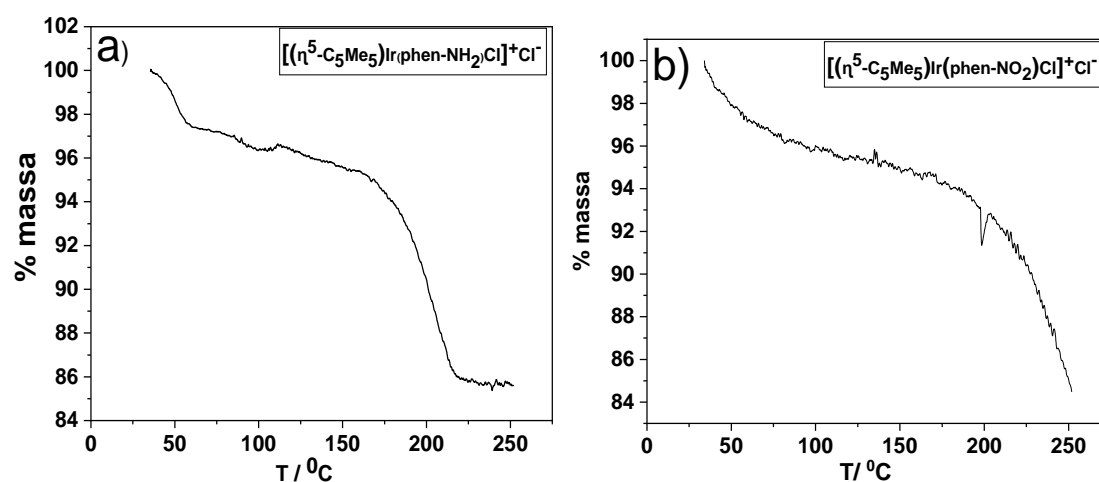
***[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh(phen)Cl]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>*** : Yield: 74%, 80.8 mg. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, MeOD, 21 °C):  $\delta$  = 1.20 (s, CH<sub>3</sub>), 7.2 (s, CH), 8.05–8.32 (dd, 3JH,H = 5.1 Hz, 3JH,H = 8.1 Hz, CH), 8.70–8.75 (d, 3JH,H = 8.1 Hz, CH), 9.38–9.41 (d, 3JH,H = 5.1 Hz, CH) ppm. <sup>13</sup>C NMR (200 MHz, MeOD, 21 °C):  $\delta$  = 8.32 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 97.9 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 126.63 (CH), 127.62 (CH), 130.98 (CH), 139.47 (CH), 146.08 (C), 155.62 (C) ppm. MS (ESI): m/z = 453 [M]<sup>+</sup>. C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Rh (489.24).

***[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh(NO<sub>2</sub>-phen)Cl]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>***: Yield: 85%, 85.4 mg. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, MeOD, 21 °C):  $\delta$  = 1.68 (s, CH<sub>3</sub>), 7.99 (s, CH), 8.16–8.21 (quint, 3JH,H = 4.5 Hz, CH), 8.83–8.85 (d, 3JH,H = 8.2 Hz, CH), 8.96 (s, CH), 9.19–9.22 (d, 3JH,H = 8.7 Hz, CH), 9.36 (d, 3JH,H = 4.7 Hz, CH), 9.41 (d, 3JH,H = 4.8 Hz, CH) ppm. <sup>13</sup>C NMR (200 MHz,

MeOD, 21 °C):  $\delta$  = 8.52 [C5(CH3)5], 98.8 [C5(CH3) 5], 123.62 (C), 127.63 (CH), 127.81 (C), 128.38 (CH), 128.41 (CH), 136.51 (CH), 141.71 (CH), 144.31 (C), 145.72 (C), 146.98 (C), 153.44 (CH), 155.14 (CH) ppm. MS (ESI):  $m/z$  = 498 [M<sup>+</sup>]. C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Rh (534.24): calcd. C 49.46, H 4.15, N 7.87; found C 49.32, H 4.18, N 7.63.

Os espectros de ESI-MS e RMN dos complexos de Ir e Rh são mostrados no Anexo A e B, respectivamente.

A estabilidade térmica dos complexos de Ir foram investigadas por TGA (Análise Gravimétrica Térmica) na faixa de 25 a 250 °C. Os espectros de TGA foram mostrados na Figura 12.



**Figura 12:** Espectros TGA dos complexos indicados em diferentes temperaturas.

A massa do complexo  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  (Figura 12.a) sofre um decréscimo de apenas 7% da massa total. A massa do complexo  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  (Figura 12.b) sofrem decréscimo de aproximadamente 16% de suas respectivas massas totais. Os complexos foram testados depois da análise de TGA. Portanto, a pequena perda de massa molecular é atribuída a perda de água e não afeta a atividade catalítica dos complexos.

### 3.3 Reação catalítica de hidrogenação de CO<sub>2</sub> supercrítico

Os experimentos de hidrogenação de CO<sub>2</sub> foram conduzidos em CO<sub>2</sub> supercrítico em sistema bifásico água / ScCO<sub>2</sub> usando uma célula de alta pressão de volume variável de 25 mL. O volume inicial desta célula foi fixado em 15 mL. A célula foi preenchida com 5 mL de solução de catalisador (0,4 mg.mL<sup>-1</sup>). Em seguida, o reator foi purgado com H<sub>2</sub> e preenchido com CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, na proporção de 12: 1. Uma proporção maior de CO<sub>2</sub> em relação ao H<sub>2</sub> é cineticamente mais favorável para a reação de hidrogenação.<sup>24</sup> Além de ser um reagente, a pressão parcial faz parte do processo de reação, pois os produtos são solúveis em sCO<sub>2</sub>. O reator foi submerso em banho-maria a 40 °C sob agitação magnética. A fase gasosa foi coletada borbulhando o gás em 1 mL de água ultrapura fria (18,2 MΩ cm) à temperatura ambiente. Ambas as fases foram analisadas via GC-FID, em um cromatógrafo de gás Trace GC da ThermoScientific equipado com uma coluna Stabilwax DA 60 mx 0,25 mm x 0,25 um da Restek, começando a 60 ° C por 6,5 minutos, depois aquecendo a 145 ° C (20 ° C.min-1) e finalmente a 220 ° C (30 ° Cmin-1), mantendo por 2 minutos. O gás transportador era N<sub>2</sub> a 1,7 mL.min-1. As temperaturas do detector e do injetor eram de 250 °C.

### 3.4 Hidrogenação do ácido fórmico enquanto intermediário para formação de metanol

Os experimentos de hidrogenação do ácido fórmico foram conduzidos em sistema bifásico água, usando uma célula de alta pressão de volume fixo de 10 mL. A célula foi preenchida com 3,3 mL de solução de catalisador (0,4 mg.mL<sup>-1</sup>). O volume de 3,3 mL representa 33% do volume do reator (10 mL). Em seguida, o reator foi purgado com N<sub>2</sub> e preenchido com 25 bar de H<sub>2</sub>. O reator foi submerso em banho-maria a 40 °C sob agitação magnética. A fase gasosa foi coletada borbulhando o gás em 1 mL de água

ultrapura fria (18,2 M $\Omega$  cm) à temperatura ambiente. Ambas as fases foram analisadas via GC-FID, em um cromatógrafo de gás Trace GC da ThermoScientific equipado com uma coluna Stabilwax DA 60 mx 0,25 mm x 0,25 um da Restek, começando a 60 ° C por 6,5 minutos, depois aquecendo a 145 ° C (20 ° C.min<sup>-1</sup>) e finalmente a 220 ° C (30 ° C.min<sup>-1</sup>), mantendo por 2 minutos. O gás transportador era N<sub>2</sub> a 1,7 mL.min<sup>-1</sup>. As temperaturas do detector e do injetor eram de 250 °C.

### **3.5 Reação catalítica de hidrogenação de Furfural**

Os experimentos de hidrogenação catalítica de Furfural foram conduzidos em isopropanol usando uma célula de alta pressão de volume fixo de 10 mL. Uma solução de 50 mL isopropanol e 86  $\mu$ L de furfural. A célula foi preenchida com 2 mL da solução de isopropanol/ furfural e 2,0 mg do catalisador. Em seguida, o reator foi purgado com N<sub>2</sub> e preenchido com 20 bar de H<sub>2</sub>. O reator foi aquecido na temperatura durante o tempo desejado.

O estudo estatístico foi realizado para determinar as condições experimentais ideais para hidrogenação do furfural a álcool furfurílico. Foi realizado um planejamento fatorial composto com duas variáveis independentes (tempo reacional e temperatura). As reações do ponto central foram realizados (90 °C e 7,5 h) em triplicata a fim de investigar a o impacto dessas variáveis na eficiência da reação.

Os produtos reacionais foram analisados via GC-FID, em um cromatógrafo de gás Trace GC da ThermoScientific equipado com uma coluna Stabilwax DA 60 mx 0,25 mm x 0,25 um da Restek, começando a 60 °C por 6,5 minutos, depois aquecendo a 145 °C (20 °C.min<sup>-1</sup>) e finalmente a 220 °C (30 °C.min<sup>-1</sup>), mantendo por 2 minutos. O gás transportador era N<sub>2</sub> a 1,7 mL.min<sup>-1</sup>. As temperaturas do detector e do injetor foram de 250 °C.

### 3.6 Detalhes computacionais

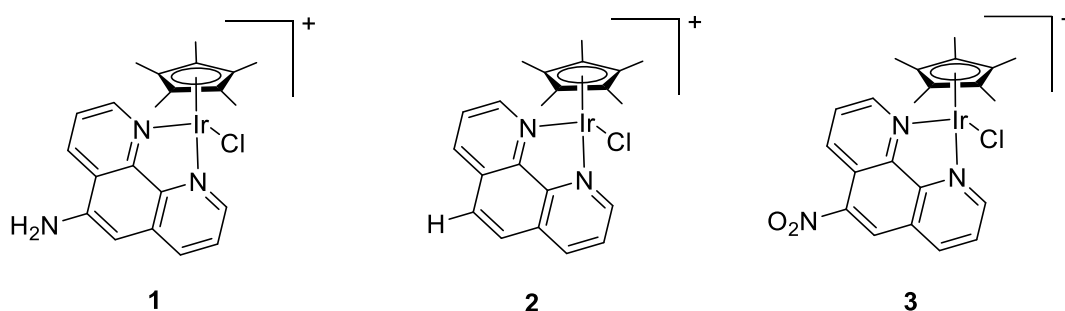
Todos os cálculos da estrutura eletrônica foram realizados usando o conjunto de programas Gaussian 0931. O nível de teoria M06L / 6-31 + G (d)-SDD (Ir)<sup>166-169</sup> usando a integração "ultrafina"<sup>170</sup> junto com o modelo de solvatação implícita SMD<sup>171</sup> para contabilizar o solvente de água foi aplicado. Cálculos de referência em sistemas relacionados mostram que o funcional de densidade M06L apresenta um compromisso favorável entre custo computacional e precisão<sup>170</sup>. Os pontos estacionários na superfície de energia potencial foram confirmados como um mínimo (frequências imaginárias zero) ou um estado de transição (uma frequência imaginária). Para contornar o desafio de calcular a energia de solvatação dos íons H<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> por modelos de solventes implícitos, energias de solvatação de protocolos ab initio de alto nível foram empregados, respectivamente, -265,9 e -74,5 kcal.mol<sup>-1</sup> em água. Foi usado para obter correções térmicas e energias livres de Gibbs, nas mesmas condições experimentais, usando a aproximação quase harmônica de Grimme<sup>172</sup> juntamente com a correção de Whitesides<sup>173</sup> para entropia translacional em solução. Todas as energias livres de Gibbs relativas relatadas no texto incluem ambas as correções.

## 4. HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub> UTILIZANDO CATALISADORES DE IRÍDIO E RÓDIO

A discussão a respeito dos resultados obtidos com os catalisadores de Ir e Rh na hidrogenação de CO<sub>2</sub> é mostrada nos subcapítulos a seguir.

### 4.1 Hidrogenação de scCO<sub>2</sub> a metanol em fase aquosa utilizando catalisadores de irídio

A Figura 13 mostra os catalisadores usados para redução de CO<sub>2</sub> em condições moderadas e a Tabela 2 mostra os valores de TON, TOF e seletividade para metanol e C<sub>2+</sub> (etanol e isopropanol).



**Figura 13:** Complexos sintetizados e utilizados para as reações de hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub> a álcoois. 1-  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ , 2-  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen-H})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  e 3-  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ .

**Tabela 2:**Dados de atividade e seletividade dos diferentes catalisadores.

Cat	TON <sup>a</sup>	TOF <sup>b</sup>	Seletividade (C-mol%)			
			MeOH	EtOH	iPrOH	C <sub>2+</sub>
1	5,4	0,3	40,9	33,8	25,3	59,1
2	0,6	0,01	27,1	72,9	-	72,9
3	0,2	0,01	>99	-	-	-

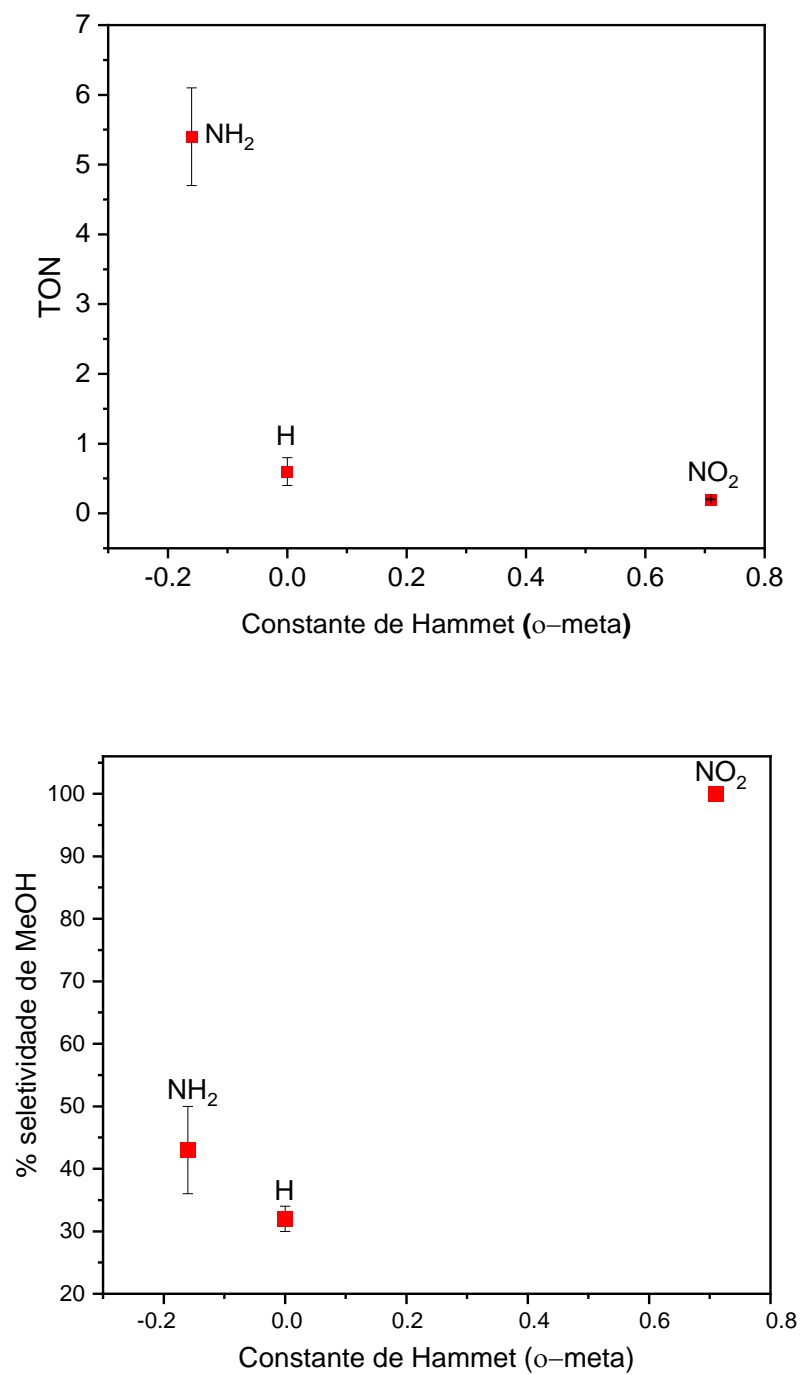
Condições reacionais: Temperatura 40° C, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (12:1) = 280 bar, catalisador 2 mg, volume reacional – 15 mL, tempo reacional – 24 h; a) mol de álcoois/mol de irídio, b) mol de álcoois/mol de irídio.24h

Os ligantes de 1,10-fenantrolina com diferentes substituintes (-H, -NH<sub>2</sub> ou -NO<sub>2</sub>) nos complexos exibiram TON e seletividade significativamente diferentes. Por exemplo, o catalisador com ligante 5-amino-1,10-fenantrolina (catalisador 1) apresentou a maior atividade para hidrogenação de CO<sub>2</sub>, mas uma seletividade menor (40%) para o metanol do que o catalisador com 5-nitro-1,10-fenantrolina (catalisador 3). O catalisador forneceu seletividade para álcoois C<sub>2+</sub> (etanol e isopropanol) de 59%. Um efeito oposto foi observado no catalisador com 5-nitro-1,10-fenantrolina (catalisador 3). Nesse caso, o

catalisador foi totalmente seletivo para o metanol, mas sua atividade foi drasticamente reduzida. Por outro lado, o catalisador com 1,10-fenantrolina (catalisador 2) exibiu um TON mais próxima do catalisador 3, mas a maior seletividade para álcool C<sub>2+</sub> (etanol) da série de catalisadores.

Parâmetro de Hammett é uma constante de proporcionalidade que relaciona tanto o efeito indutivo quanto o efeito de ressonância dos substituintes de compostos aromáticos. Desta forma, uma correlação entre o parâmetro de Hammett e a seletividade e atividade do catalisador foi usada para racionalizar o impacto dos efeitos eletrônicos do ligante nas propriedades catalíticas, conforme mostrado na Figura 14.





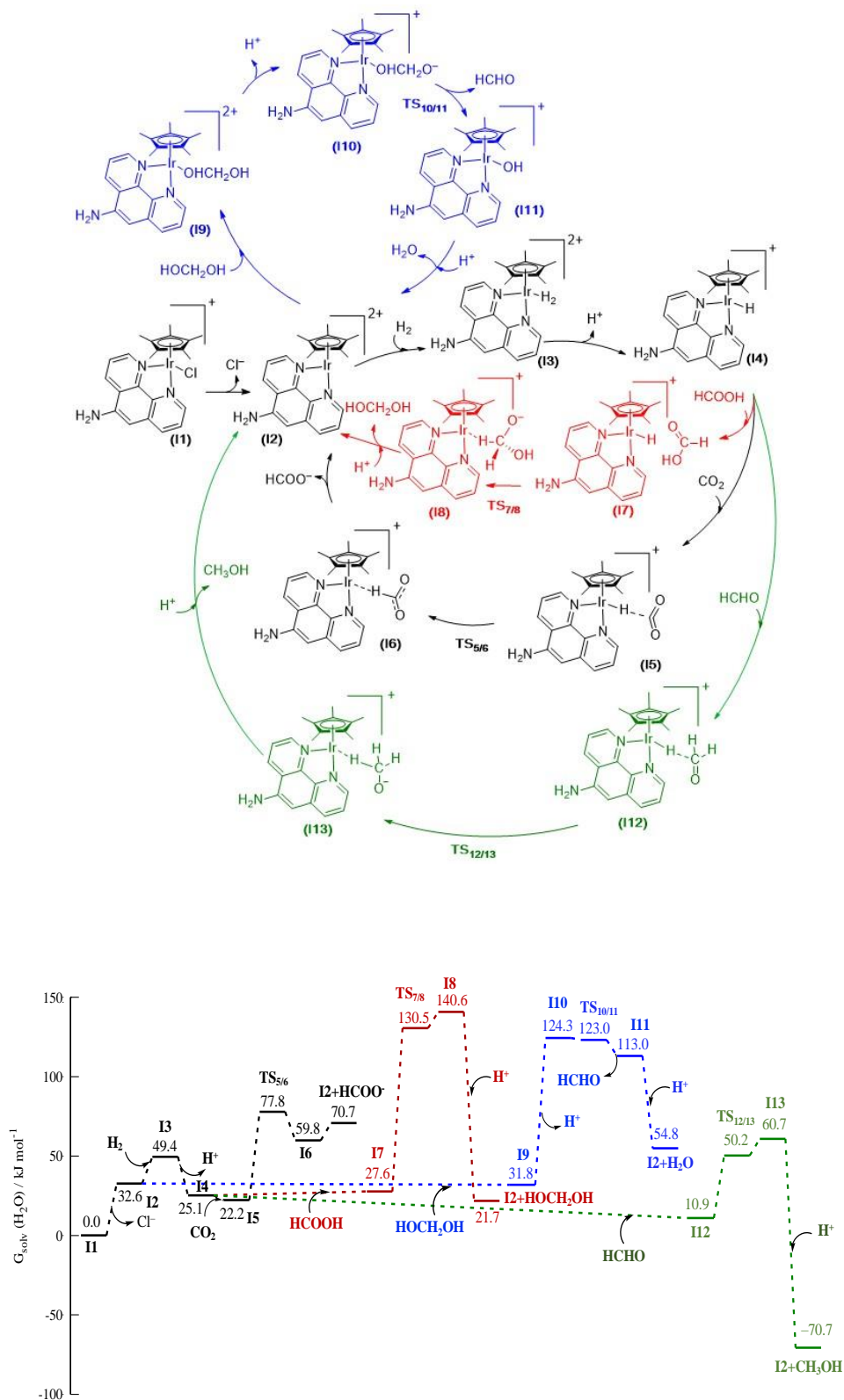
**Figura 14:** (a)TON x Constante de Hammett ( $\sigma_{meta}$ ), (b) % MeOH seletividade x Constante de Hammett ( $\sigma_{meta}$ )

Na Figura 14.a é possível observar, nas condições reacionais descritas, a relação entre os valores de TON e as constantes de Hammett. O substituinte do catalisador 1 é altamente eletrodoador de elétrons ( $\text{NH}_2$ ) e mostrou o melhor resultado considerando o TON. O valor da constante de Hammett para o catalisador  $\text{NH}_2$  ( $\sigma^+ = -0,02$ ). Enquanto o substituinte dos catalisador 2, H ( $\sigma^+ = 0$ ) mostrou um TON de 0,6. O catalisador 3 que possui o substituinte mais eletronegativo,  $\text{NO}_2$  ( $\sigma^+ = 0,71$ ) mostrou um de TON de e 0,2. Considerando o efeito dos substituintes em relação aos valores de seletividade, o catalisador 3 que possui o maior valor da constante de Hammett, mostrou-se ser o mais seletivo, formando apenas metanol. Enquanto que o catalisador 1 e o catalisador 2 foram menos seletivos para metanol, 40,1 e 27,1 respectivamente. Os resultados mostram que a atividade catalítica mais alta do catalisador 1 pode ser atribuída à forte capacidade de doação de elétrons do grupo ( $\sigma^+ = 0$ ). Além disso, os resultados obtidos com os catalisadores 2 e 3 sugerem que quanto menor o poder de doação de elétrons menor a atividade catalítica. Entretanto, a seletividade se mostrou maior no catalisador que possui o substituinte mais eletronegativo ( $\text{NO}_2$ ), seguido como mostrado na Figura 14.b. Na Figura 14.b pode-se observar que a seletividade para metanol é maior no catalisador 3, seguida pelos catalisadores 1 e 2.

Esses resultados sugerem que o efeito doador de elétrons trazido pela presença da fração  $\text{NH}_2$  no ligante 1,10-fenantrolina aumenta significativamente o TON do complexo catalisador, uma vez que o catalisador 1 apresentou TON significativamente maior que os outros. O impacto positivo de fortes grupos doadores de elétrons do catalisador 1 na atividade catalítica para a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  está de acordo com os resultados relatados por Jessop e colaboradores<sup>118</sup>. Mais recentemente, Himeda e colaboradores<sup>132</sup> também verificaram um efeito semelhante de catalisadores de irídio baseados em  $\text{Cp}^*$  combinados com diferentes ligantes de bipyridina e fenantrolina para a hidrogenação de bicarbonato

em uma solução aquosa alcalina sem aditivo. Os autores relataram que a seletividade foi dramaticamente afetada pelo caráter de retirada de elétrons dos ligantes usados, o que também concorda com nossos resultados para o catalisador. No entanto, os resultados obtidos para o catalisador 2 não puderam ser racionalizados ou previstos, uma vez que sua seletividade está mais próxima do catalisador 1 e sua atividade está mais próxima do catalisador 3, sugerindo que outros efeitos além da densidade eletrônica também podem contribuir para explicar as diferenças entre os três catalisadores.

Para obter uma visão inicial sobre as espécies presentes junto com a reação e como elas interagem com outra, cálculos da teoria funcional da densidade (DFT) foram realizados, revelando intermediários (I) e estados de transição (TS). O catalisador 1 mais ativo foi escolhido para este estudo. De acordo com nossos cálculos, um possível mecanismo para a conversão de CO<sub>2</sub> em metanol contém quatro ciclos principais (Figura 15). O primeiro envolve a hidrogenação de CO<sub>2</sub> a ácido fórmico (preto); o ciclo 2 apresenta a redução do ácido fórmico a metileno glicol (vermelho); o ciclo 3 traz a conversão do metileno glicol em formaldeído e H<sub>2</sub>O (azul) e o ciclo 4 descreve a formação de metanol (verde).



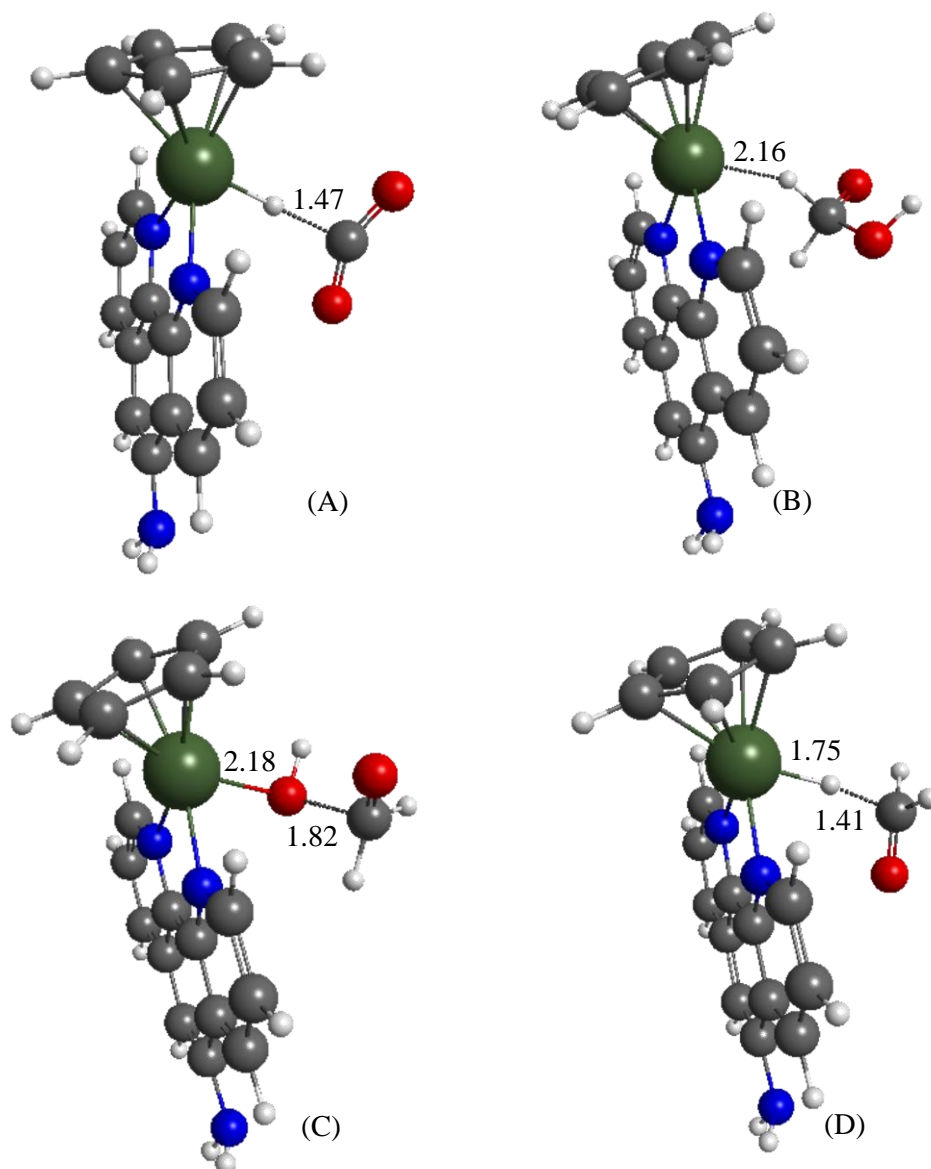
**Figura 15:** Ciclo catalítico proposto para a reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol, utilizando o catalisador  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  (acima) Digrama de energia potencial proposto para o ciclo catalítico da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol (abaixo).

O complexo organoiridium  $I_1$  perde seu ligante cloro para produzir a espécie  $I_2$ , que é a espécie ativa que catalisa a redução de  $CO_2$  a metanol. O mecanismo completo junto com as energias livres relativas calculadas é mostrado na Figura 15 (abaixo). Após o  $Cl^-$  perdido durante o primeiro ciclo da reação, a molécula de  $H_2$  se coordena para a posição vaga de  $I_2$  produzindo o intermediário  $I_3$  em  $49,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  na superfície de energia potencial explorada (PES). A divisão de  $H_2$  ocorre na etapa de descida de  $21,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , formando o complexo de hidreto de irídio  $I_4$ . Em seguida, uma molécula de  $CO_2$  se aproxima do complexo de hidreto para formar o complexo de van der Waals  $I_5$ , que é convertido em  $I_6$  por meio do estado de transição  $TS_{5/6}$  ( $\Delta G^\ddagger = 77,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Figura 16A. A próxima etapa envolve a dissociação do ânion formato, regenerando  $I_2$  em uma mudança ascendente de  $70,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Devido à acidez do meio de reação ( $\text{pH} \sim 3$ )<sup>45</sup>, espera-se que esse ânion formato seja protonado, portanto, encontrado como uma molécula de ácido fórmico na reação. Os intermediários  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_4$ ,  $I_5$  ou  $I_6$ ,  $I_7$  ou  $I_8$  e  $I_{11}$ . Propostos em nosso mecanismo de reação foram detectados experimentalmente pelo espectro ESI-MS (+) por sua massa molecular e distribuição isotópica, conforme mostrado no ANEXO C.

O ácido fórmico vai para o segundo ciclo do mecanismo (vermelho) reagindo com o complexo de hidreto de irídio  $I_4$  formado durante o ciclo 1. Uma vez que o  $HCOOH$  se aproxima de  $I_4$ , o complexo de van der Waals  $I_7$  é formado rapidamente e então pode ser convertido em  $I_8$  via o estado de transição  $TS_{7/8}$  ( $\Delta G^\ddagger = 130,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Este estado de transição está associado à maior barreira de energia do mecanismo e descreve a abstração de hidreto do centro de metal de irídio, Figura 16B. A etapa final deste ciclo envolve a formação da molécula de metileno glicol ( $HOCH_2OH$ ) e a regeneração das espécies ativas  $I_2$ .

A interação entre HOCH<sub>2</sub>OH e I<sub>2</sub> inicia o terceiro ciclo do mecanismo de reação formando o intermediário I<sub>9</sub> por meio de uma interação Ir-O com uma distância de 2,35 Å. Usando uma energia de 92,5 kJ. mol<sup>-1</sup>, I<sub>9</sub> pode ser convertido em I<sub>10</sub>. O intermediário I<sub>10</sub> leva à formação do formaldeído e I<sub>11</sub> através do estado de transição TS<sub>10/11</sub> ( $\Delta G^\ddagger = 123,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). A estrutura otimizada do TS<sub>10/11</sub> é vista na Figura 16C. A dissociação de H<sub>2</sub>CO é seguida pela protonação do grupo hidroxila em I<sub>11</sub> para regenerar I<sub>2</sub> e produzir H<sub>2</sub>O.

O ciclo final (verde) envolve a obtenção do metanol por meio da hidrogenação do formaldeído previamente formado. A molécula de HCHO se aproxima do hidreto de irídio de I<sub>4</sub> e forma o complexo de van der Waals I<sub>12</sub>. A última etapa de transferência de hidreto é caracterizada pelo estado de transição TS<sub>12/13</sub> ( $\Delta G^\ddagger = 50,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), Figura 16D e descreve a conversão do HCHO em um grupo metoxi, como visto no intermediário I<sub>13</sub>. A protonação do O grupo metoxi em I<sub>13</sub> é seguido pela dissociação do metanol em um processo que libera 70,7 kJ mol<sup>-1</sup>.



**Figura 16:** Estruturas dos A) TS<sub>5/6</sub>, B) TS<sub>7/8</sub>, C)TS<sub>10/11</sub> e D) TS<sub>12/13</sub> das reações de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol.

O mecanismo proposto está de acordo com os trabalhos de Himeda<sup>132</sup> e Yang<sup>174,175</sup>. Por exemplo, Yang e colaboradores relataram um mecanismo de transferência de hidreto direcionado com três ciclos para a conversão de CO<sub>2</sub> em metanol, usando [Cp\*Co (bpy-Me) OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Embora esses autores tenham descrito o mecanismo usando um catalisador à base de cobalto, é possível estabelecer uma boa comparação com nossa proposta de mecanismo. Curiosamente, ambos os mecanismos descrevem a redução de CO<sub>2</sub> a metanol

em 3 ciclos com formação de ácido fórmico, metileno glicol e formaldeído antes da formação de metanol. No entanto, várias diferenças podem ser observadas durante os três ciclos. Por exemplo, descrevemos a formação de resultados de metileno glicol a partir da abordagem direta de HCOOH ao hidreto no centro catalítico seguido pela captação de próton do meio. Yang<sup>175</sup> sugeriu um mecanismo mais complexo baseado na abordagem de duas moléculas de HCOOH, a mais próxima do centro metálico se liga ao hidreto, e um próton da outra molécula de HCOOH é então transferido, levando à formação de metileno glicol. Nossa proposta é consistente com o menor pH proporcionado pela maior quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvido na água acima do ponto crítico. Por outro lado, Himeda e colaboradores<sup>176</sup> relataram a hidrogenação/desproporção de ácido fórmico em CO<sub>2</sub> e metanol usando [Cp\*Ir(bpy-Me) OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Embora as reações sejam diferentes, algumas etapas são comuns em ambos os mecanismos. Esses autores propuseram um mecanismo baseado em dois ciclos principais: desproporção de HCOOH que leva à formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> e hidrogenação de HCOOH a MeOH. Este mecanismo foi descrito por RMN usando substratos marcados. A fim de obter uma imagem detalhada deste mecanismo, Yang e colaboradores<sup>177</sup> realizaram um estudo mecanístico do exemplo acima usando DFT. Curiosamente, Yang propôs a mesma rota descrita aqui para a etapa de limitante, destacando a importância da acidez do meio de reação para a etapa limitante, o que corrobora o efeito do CO<sub>2</sub> supercrítico no desempenho catalítico dos catalisadores aqui descritos.

Com o objetivo de demonstrar experimentalmente a importância do CO<sub>2</sub> supercrítico, foi realizada uma reação a 26 bar, mantendo a mesma temperatura de 40 °C e relação CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> de 12/1. Metanol e etanol ainda foram observados, no entanto, o TON obtido foi muito menor do que quando uma pressão de 280 bar foi usada, conforme visto na Tabela 2.



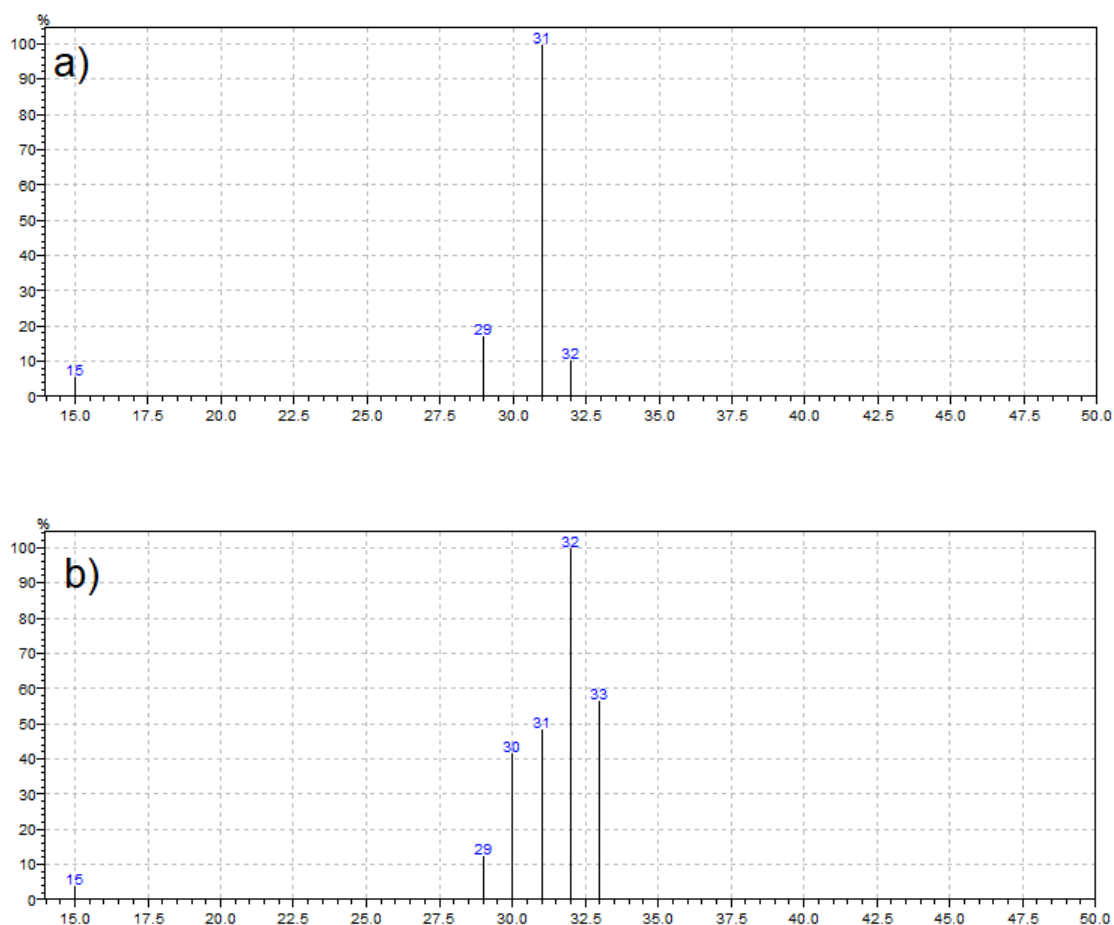
A hidrogenação do CO<sub>2</sub> supercrítico em álcoois apresentada aqui a 40 °C é altamente interessante, pois ajuda a pavimentar o caminho para a compreensão da valorização do CO<sub>2</sub> em produtos de valor agregado. Não obstante, os números de rotatividade são bastante baixos, com o catalisador mais ativo atingindo apenas uma TON de 5,4. Assim, procurou-se aumentar a temperatura de reação para obter maiores rendimentos de álcoois. A temperatura mais elevada testada foi de 160 °C porque em temperaturas mais altas o catalisador começará a se degradar, conforme observado na análise de TGA (Figura 12)-. Como pode ser visto na Tabela 2, a 160 °C o TON aumentou para 17,9, o que é uma melhoria significativa em relação a 5,4 inicial observada a 40 °C. No entanto, apesar da menor atividade observada a 40 °C, a seletividade para álcoois superiores é maior na temperatura mais baixa estudada de 40 °C onde atinge 59%, e diminui para 42% a 160 °C. Assim, uma troca entre seletividade para álcoois superiores e atividade é feita ao ajustar a temperatura de reação. O efeito da pressão também é bastante significativo, com as reações realizadas a pressões abaixo do ponto crítico de CO<sub>2</sub> formam apenas a pequenas quantidades de produto. De fato, no equilíbrio termodinâmico da hidrogenação de CO<sub>2</sub> em álcoois avaliada pela minimização da energia livre de Gibbs, altas pressões e baixas temperaturas têm um efeito positivo na conversão de CO<sub>2</sub>, o que está de acordo com nossos resultados<sup>178</sup>. Além disso, na Tabela 3 é possível observar que realizar a reação com excesso de H<sub>2</sub> em vez de CO<sub>2</sub>, a 160 °C e 280 bar com relação CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> de 1/4, não impacta significativamente a seletividade, e diminui a atividade, mostrando um TON muito mais baixo de 6,2 contra um TON de 17,9 quando a razão CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> era 12/1, o que significa que este catalisador se beneficia de uma alta pressão de CO<sub>2</sub>.

**Tabela 3:** Dados de atividade e seletividade da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol em diferentes condições de temperatura e pressão.

Temperatura	Pressão	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	Selectividade (C-mol%)				TON <sup>a</sup>
			MeOH	EtOH	i-PrOH	C <sub>2+</sub> OH	
40	280	12/1	40,9	33,8	25,3	59,1	5,4
80	280	12/1	65,9	26,7	7,4	34,1	6,9
120	280	12/1	66,2	26,1	7,7	33,8	7,05
160	280	12/1	57,7	34,5	7,9	42,4	17,9
160	280	1/4	55,6	40,1	4,2	44,3	6,2
40	26	12/1	34,6	65,4	0	65,4	0,05
160	16	1/4	74,7	25,3	0	25,3	0,02

Condições reacionais: catalisador 2 mg, volume reacional – 15 mL, tempo reacional – 24 h; <sup>a</sup>TON = mol de álcoois/mol de irídio

A fim de confirmar que os álcoois foram produzidos a partir de CO<sub>2</sub>, um experimento foi realizado com <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> marcado isotopicamente. Porém, o <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> só estava disponível comercialmente a 2 bar e a pressão máxima atingida durante essas reações foi de 16 bar da pressão total, na proporção de 1/4 de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Apesar da reação formar apenas vestígios de metanol e etanol nessas condições de baixa pressão, um espectro de massa dos produtos marcados isotopicamente foi obtido (Figura 17), confirmando que o CO<sub>2</sub> é a origem dos álcoois detectados.



**Figura 17:** Espectros GC-MS EI<sup>+</sup> do CH<sub>3</sub>OH obtido do <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> (a) e do <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> (b)

Na Figura 17.a é mostrado o espectro do produto da reação <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> e o catalisador  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ . Pode-se observar a fragmentação típica do etanol contendo <sup>12</sup>C. Enquanto na Figura 17.b é mostrado o espectro de massa do produto da reação proveniente da reação entre o <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> e o  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  e pode-se observar a fragmentação típica do etanol contendo <sup>13</sup>C.

Embora os valores de TON obtidos nessas reações sejam menores quando comparados a outros exemplos na literatura, por exemplo Wesselbaum e colaboradores<sup>111</sup> que obtiveram TON até 221 em THF como solvente e com EtOH e HNTf<sub>2</sub> como aditivos, é digno de nota que a maioria dos trabalho recente sobre catálise homogênea de

hidrogenação de CO<sub>2</sub> em metanol é feito em solventes orgânicos na presença de aditivos<sup>179-181</sup>, enquanto as reações aqui descritas foram realizadas sem aditivos e em meio aquoso, o que é preferível do ponto de vista da química verde. As coordenadas x, y e z utilizadas nos cálculos DFT são mostradas no ANEXO E.

#### 4.2 Hidrogenação de CO<sub>2</sub> a álcoois a C<sub>2+</sub> utilizando catalisadores de Ir

Nosso sistema catalítico utilizando catalisadores a base de Ir (Figura 16) mostrou-se capaz de gerar metanol e álcoois C<sub>2+</sub> (etanol, isopropanol, butanol) em condições amenas de temperatura. Os produtos foram obtidos em 40 °C e a seletividade de reação para álcoois C<sub>2+</sub> pode chegar a 97%. Esses resultados foram possíveis variando a razão entre CO<sub>2</sub> e água. A quantidade de água foi variada em função do volume total do reator. O volume total do reator é de 15 mL e os experimentos foram conduzidos em 5, 15 e 33% do volume total do reator. Desta forma, os volumes utilizados para as reações de hidrogenação do CO<sub>2</sub> a álcoois C<sub>2+</sub> foram de 0,75, 2,25 e 5 mL. Os valores de TON, TOF, seletividade e quantidades formadas pelas reações aquosas de hidrogenação de CO<sub>2</sub> em diferentes condições são mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Valores de TON, TOF, seletividade e concentrações de álcoois produzidos nas reações com os diferentes complexos.

Catalisador	H <sub>2</sub> O (v/v%)	TON <sup>a</sup>	TOF <sup>b</sup>	Seletividade MeOH (%)	Seletividade C <sub>2+</sub> (%)
1	5	10,0	0,4	3,0	97,0
2	5	0,8	0,03	86,6	13,4
3	5	0,3	0,01	92,5	7,5
1	15	5,0	0,21	38,3	61,7
2	15	0,5	0,02	68,8	31,2
3	15	0,2	0,08	100	-
1	33	5,4	0,23	40,9	59,1
2	33	0,6	0,02	33,8	72,9
3	33	0,2	0,01	100	-

Condições reacionais: Temperatura 40° C, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (12:1) = 280 bar, catalisador 2 mg, volume reacional – 15 mL, tempo reacional – 24 h; a) mol de álcoois/mol de irídio, b) mol de álcoois/mol de irídio.24h

As reações catalíticas foram realizadas com diferentes catalisadores de Ir e os resultados foram mostrados na Tabela 4. O primeiro diferencial deste estudo em relação aos trabalhos encontrados na literatura é a ausência de aditivos para formação dos álcoois  $C_{2+}$ . Apesar da ausência de aditivos ou promotores, nosso sistema foi capaz de hidrogenar  $CO_2$  de forma eficiente, pois a seletividade de 97% é maior do que a média relatada na literatura para formação de álcoois  $C_{2+}$ <sup>90,133,134,182</sup>.

Os catalisadores de Ir utilizados nesse trabalho possuem uma habilidade interessante de produzir, além de metanol, álcoois superiores. O fator mais notável é que a seletividade e a porcentagem de conversão são alteradas com o aumento da porcentagem de água adicionada ao meio reacional.

A menor porcentagem de água que utilizamos nos experimentos foi de 5% em relação ao volume total do reator. Portanto, se o reator fixado em 15 mL, o menor valor de água foi de 0,75 mL. Vale ressaltar que experimentos realizados sem adição de água não mostraram conversão de  $CO_2$  a álcoois.

A água é um solvente que apresenta um importante papel na reação de hidrogenação de  $CO_2$ . A água pode estabilizar alguns intermediários e/ou estados de transição em uma reação e pode servir como um ligante cuja labilidade viabiliza diversas reações catalíticas. A água pode ainda contribuir de uma maneira significativa para aumentar a taxa de reação facilitando a interação entre o hidreto no Ir e o substrato, no caso das reações de redução, o  $CO_2$ <sup>183</sup>.

Utilizado um volume de 33% de água, os complexos  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(fen-NH_2)Cl]^+Cl^-$  e  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(fen)Cl]^+Cl^-$  foram capazes de hidrogenar o  $CO_2$  a álcoois superiores com seletividade de 59,1 e 72,9 % (Tabela 4). Enquanto o complexo  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(fen-NO_2)Cl]^+Cl^-$  hidrogenaram o  $CO_2$  a metanol com seletividade de 100% (Tabela 4). Os resultados sugerem que a água possui um papel de suma importância na

formação de ácido fórmico, um dos principais intermediários de reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol (conforme Figura 13 do mecanismo da sessão anterior). Esse resultado está de acordo com o trabalho realizado por Leitner e colaboradores<sup>184</sup>. Os autores realizaram experimentos utilizando diferentes porcentagens de água na reação catalítica de CO<sub>2</sub> (a 60 °C) em ácido fórmico e constataram que utilizando água na mistura reacional a conversão aumenta em virtude da estabilização do ácido fórmico em água conferida por ligações de hidrogênio.

A fim de confirmar que o ácido fórmico/ íon formato é um intermediário na reação de hidrogenação e CO<sub>2</sub> a álcoois, experimentos utilizando ácido fórmico, H<sub>2</sub> e catalisador de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  foram realizados. Os resultados mostraram que nessas condições a reação de hidrogenação de ácido fórmico possui seletividade de 98,6% para metanol.

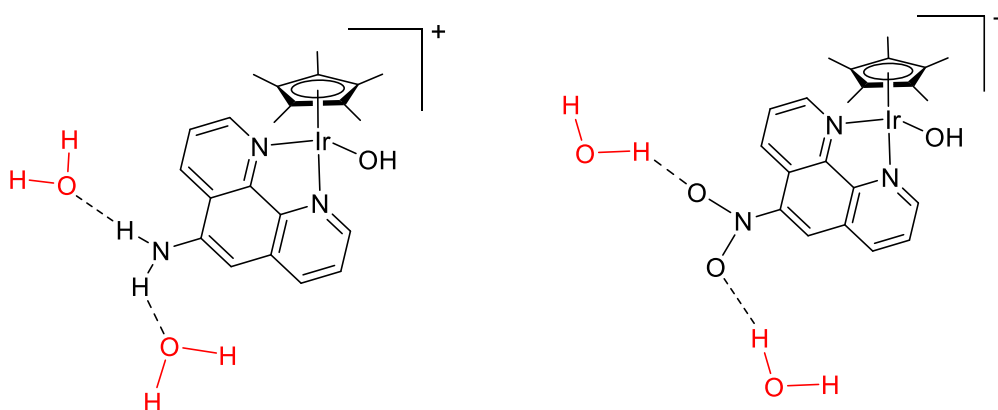
Utilizando-se um volume de 15% de água (2,25 mL), nas reações de hidrogenação de CO<sub>2</sub>, observou-se uma maior seletividade do catalisador  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  para a produção de C<sub>2+</sub>. Esses resultados estão de acordo com o esperado, pois com um número reduzido de moléculas de água, a estabilização de intermediários, como o ácido fórmico, é menor, consequentemente a produção de metanol diminui em relação aos experimentos realizados com 33% de água. As reações utilizando 5% de água corroboram ainda mais esses resultados, pois os experimentos conduzidos usando o complexo  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  mostraram que este complexo foi capaz de hidrogenar CO<sub>2</sub> a butanol com seletividade de 97%.

Os resultados dos experimentos realizados com o catalisador  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  mostram um comportamento similar ao do catalisador  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ , onde com o aumento da porcentagem de água, maior é seletividade de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para a formação de metanol. Nos volumes de água iguais a 33 e

15% de água, o catalisador  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  foi capaz de reduzir o  $\text{CO}_2$  a metanol com 100% de seletividade, em 5% de água, a seletividade para metanol foi de 85%. Esses resultados estão de acordo com o esperado e sugerido por Leitner e colaboradores<sup>184</sup>.

Em contraponto, os resultados das reações de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  utilizando o catalisador  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-H})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ , mostrou um comportamento inverso, neste caso, a formação de  $\text{C}_{2+}$  era tão maior quanto a porcentagem de água no meio reacional. Os valores de seletividade para metanol desse catalisador em 33, 15 e 5% eram de 33,8, 68,8 e 86,6%, respectivamente. Esses resultados são contrários aos que foram obtidos nas reações com os catalisadores de fenentrolina substituindo o catalisador  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  e  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ .

Reações catalíticas em fase aquosa possui características ímpares que precisam ser consideradas. Uma das principais características a serem pontuadas é a forte coordenação, a polaridade da água<sup>185</sup>. A água é capaz de formar ligações de hidrogênio entre si e entre os grupos  $\text{NH}_2$  e  $\text{NO}_2$ . Desta forma, uma possível explicação pode ser a estabilidade extra conferida aos catalisadores  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  e  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  em virtude de ligações de hidrogênio entre os substituinte  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{NO}_2$ , conforme ilustra a Figura 18.

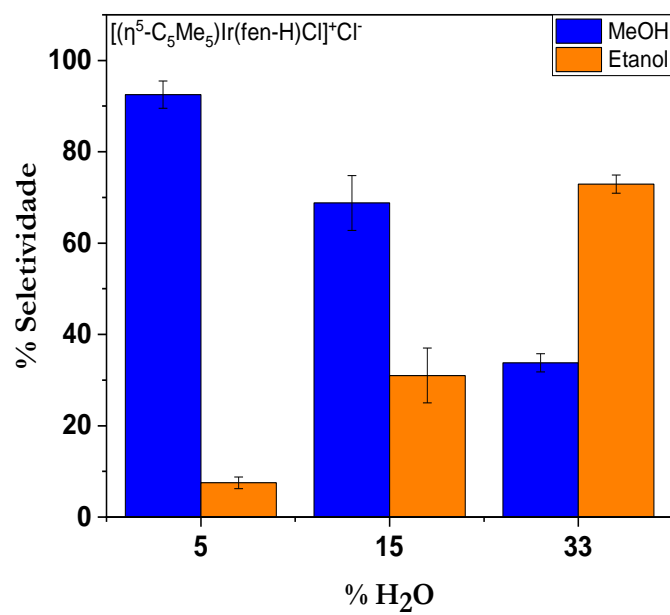
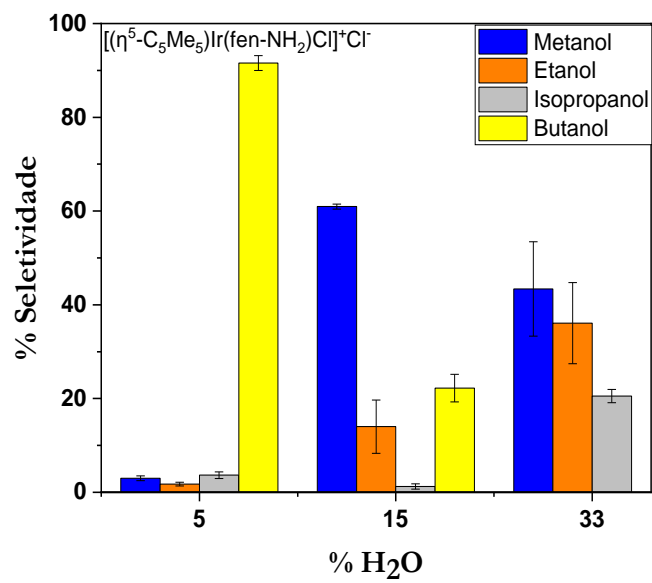


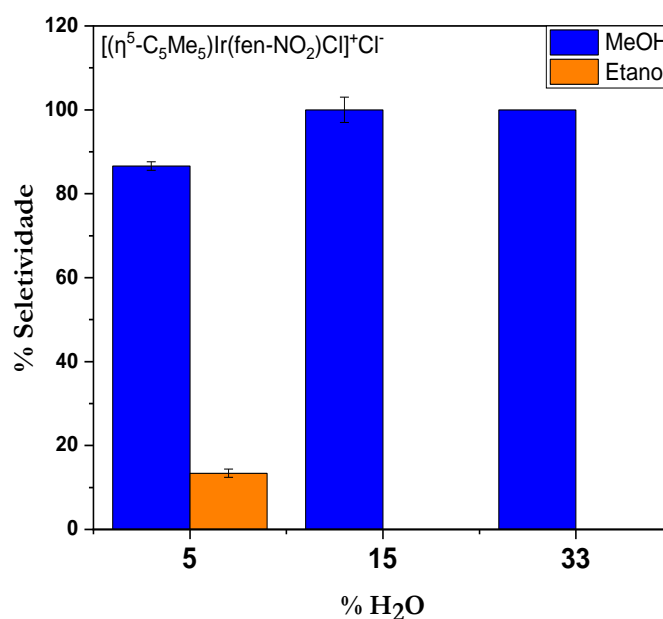
**Figure 18:** Estabilidade dos complexos conferida pela ligações de hidrogênio intermoleculares entre as moléculas de água e os ligantes  $-\text{NO}_2$  e  $-\text{NH}_2$ .

A estabilização dos complexos  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  e  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  por ligações de hidrogênio não ocorre no complexo  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-H})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ . A falta de estabilidade extra, juntamente com o efeito eletrônico, pode ser a razão pela qual o catalisador de fenantrolina não substituído apresentar propriedades diferentes. Esses resultados estão de acordo com o trabalho de Hanf e colaboradores<sup>186</sup> que determinaram a estabilização termodinâmica do catalisador de  $[\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3]$ , através de ligações de hidrogênio entre o catalisador e o aglomerados de água.

Os gráficos da Figura 19 comparam a seletividade das reações de hidrogenação e  $\text{CO}_2$  a álcoois com os diferentes catalisadores utilizados.







**Figure 19:** Seletividades de produção de álcoois nos catalisadores indicados.

A Figura 17 mostra a seletividade das reações de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a álcoois nos catalisadores  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-H})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  e  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ . O melhor resultado, em termos de seletividade, é do catalisador  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ , pois em 5% obteve-se a maior seletividade para C<sub>2+</sub> (principalmente butanol). Além disso, este catalisador foi capaz de produzir diversos álcoois (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). Os sistemas catalíticos envolvendo os três catalisadores foram capazes de hidrogenar CO<sub>2</sub> a álcoois em diferentes porcentagens de água. No caso do catalisador  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  a formação de metanol foi predominante em todas as porcentagens de água. A seletividade do  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-H})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  para álcoois superiores ocorre em menores porcentagens de água.

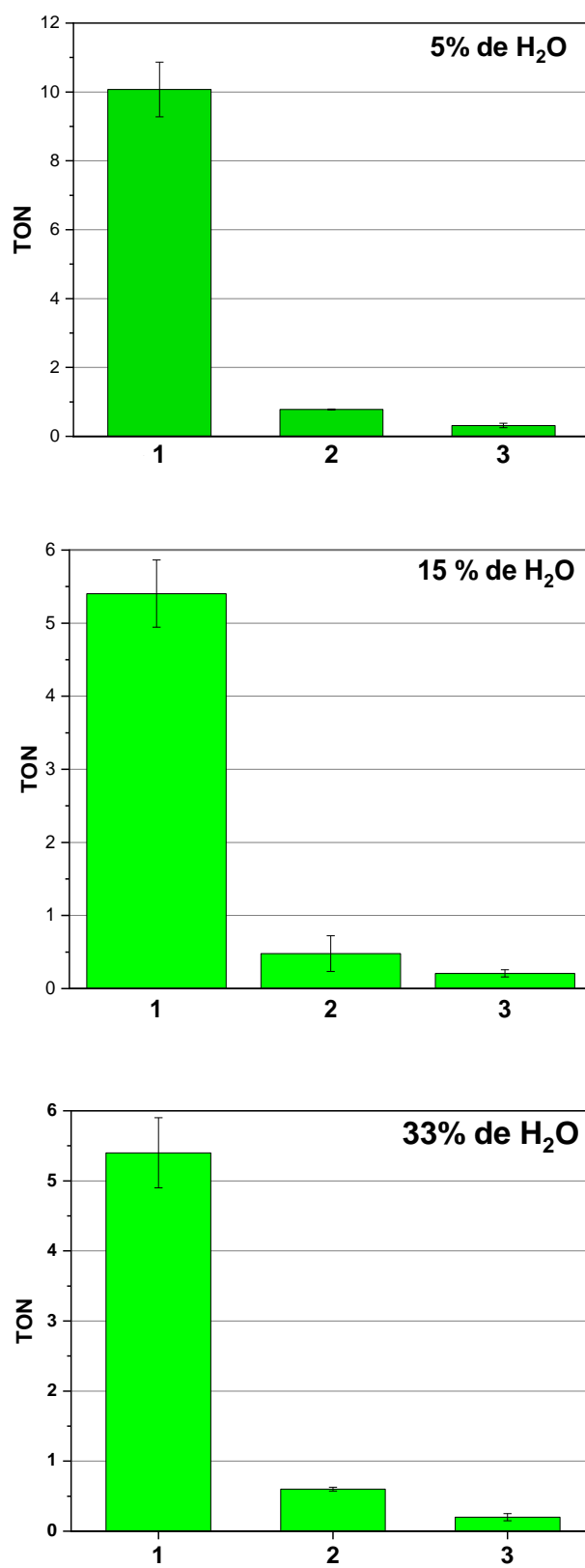
Os resultados aqui exibidos mostram que é possível produzir álcoois de cadeia longa a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> a 40 °C. Este fato é muito interessante do ponto de vista industrial e ambiental.

A primeira etapa de um processo catalítico homogêneo, utilizando complexos organometálicos octaédricos, é a entrada do substrato na esfera de coordenação do catalisador, por meio da substituição de ligantes (associação). Logo após, há a ativação do ligante metálico e seguida de uma eliminação redutiva<sup>96</sup>.

Os complexos de Ir usados como catalisadores para as reações de hidrogenação de CO<sub>2</sub> possuem um caráter semelhante entre si. Os complexos diferem apenas pelo grupo substituinte. O grupo substituinte (NH<sub>2</sub>, H, NO<sub>2</sub>) em cada um dos complexos estão relativamente afastados do centro catalítico (Ir). Entretanto os anéis aromáticos possuem grande caráter  $\pi$ , isso faz com que o caráter do ligante influencie nas propriedades catalíticas do metal.

Em química de coordenação, os ligantes podem ser classificados de acordo com a energia e simetria dos seus orbitais HOMO e LUMO em doadores  $\sigma$  e  $\pi$  e receptores  $\pi$ . Os ligantes fenantrolina e 5-metil-ciclopentadienila são receptores  $\pi$  clássicos. Os catalisadores de irídio utilizados,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-X})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ , diferem entre si apenas pelos substituintes no grupo fenantrolina (X=NO<sub>2</sub> e NH<sub>2</sub>) (Figura 12). O -NH<sub>2</sub> é um doador  $\pi$  e o -NO<sub>2</sub> é um receptor  $\pi$ . No geral, a modificação do substituinte vem se mostrando uma estratégia útil para o ajuste fino da força do campo de ligante, levando em conta o grande efeito nas interações eletrostáticas metal-ligante<sup>187,188</sup>.

As diferentes características dos substituintes nos complexos organometálicos se refletem na conversão e seletividade dos produtos formados a partir da hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub>. A Figura 20 exibe os valores e TON das reações de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a álcoois nas diferentes porcentagens de água.



**Figure 20:** Valores de TON para os catalisadores 1- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ , 2-  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-H})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  e 3- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  em diferentes % de água.

Dentre as reações de hidrogenação do  $\text{CO}_2$  com os três catalisadores, o catalisador  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ , obteve os menores valores de TON em todas as porcentagens de água utilizadas. Em 5% de água o valor de TON para a reação com este catalisador foi de 0,3, já em 15% de água o valor de TON foi de 0,2 e por fim, em 33% de água, o valor de TON se manteve constante, 0,2. O  $\text{NO}_2$  é um substituinte acceptor  $\pi$  e mostrou os menores valores em termos de conversão. Esse fato se deve, principalmente, ao fato da ligante  $\text{NO}_2$  receptor  $\pi$  estar ligado a um anel aromático (fenantrolina). O caráter receptor do  $\text{NO}_2$  atrai os elétrons  $\pi$  da fenantrolina e deixam os elétrons menos disponíveis no metal para interagir com o substrato. Esse resultado vai de acordo com o comportamento clássico onde o grupo  $\text{NO}_2$  desativa o anel aromático numa reação eletrofílica<sup>189</sup>. Uma explicação a nível molecular pode ser dada: O complexo  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  já possui o ligante fenantrolina que atua como um doador  $\pi$ , a inserção de um ligante  $\text{NO}_2$  receptor  $\pi$ , estabilizará as energias dos orbitais  $\pi^*$  do ligante. Esta estabilização aumenta o valor de  $\Delta_0$  ( $e_g - t_{2g}$ ) de um complexo octaedro, diminuindo assim a atividade catalítica de complexo.

Os valores de TON para as reações catalíticas utilizando o catalisador  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-H})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  em 5, 15 e 33% de água são respectivamente 10, 0,8 e 0,3. Isso ocorre porque a fenantrolina, por si só, é um ligante  $\pi$  doador, porém a existência de ligantes em seu anel pode melhorar ou diminuir o processo catalítico. Neste contexto, é esperado que o catalisador sem substituinte,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-H})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ , conte com uma atividade intermediária comparada os catalisadores  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  e  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ .

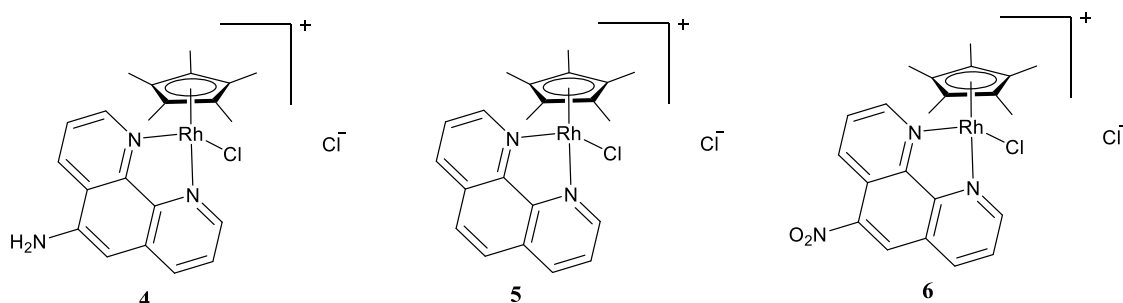
Reações com  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  mostraram os melhores resultados em termos de conversão. Os valores de TON para as reações de hidrogenação em 5, 15 e 33% de água foi de 10, 5,0 e 5,4, respectivamente. A razão pela qual esse complexo foi o mais

bem sucedido catalisador para as reações, está no fato do substituinte (-NH<sub>2</sub>) ser um ligante  $\pi$  doador. Este complexo mostrou ser mais seletivo e eficiente para converter CO<sub>2</sub> em álcoois superiores, pois esse substituinte aumenta ainda mais o caráter doador  $\pi$  da fenantrolina, diminuindo o valor de  $\Delta_0$  ( $e_g - t_{2g}$ ). Os resultados obtidos estão de acordo com o trabalho realizado por Himeda e colaboradores<sup>132</sup>, que investigaram o efeito do ligante na atividade catalítica de reações de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com catalisadores de Cp\*Ir e ligantes nitrogenados bidentados. Os autores demonstraram que o catalisador, cujo substituinte era um doador  $\pi$  possui a melhor atividade catalítica em relação a ligante receptores  $\pi$ .

A relação entre seletividade e TON para os catalisadores na mesma quantidade de água é um híbrido de efeitos eletrônicos e de porcentagem de água. Nas reações em 15 e 33%, considera-se o sistema saturado de água, nestes pontos observa-se que os valores de TON se mantêm praticamente inalterados, enquanto a seletividade sofre apreciável variação. A relação entre a seletividade dos catalisadores na hidrogenação de CO<sub>2</sub> a álcoois superiores numa mesma porcentagem de água é necessário saber qual mecanismo que o CO<sub>2</sub> a C<sub>2+</sub>. Experimentos com <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> foram realizados e confirmou-se que o metanol é proveniente de CO<sub>2</sub> (ANEXO E), entretanto possíveis intermediários para formação de C<sub>2+</sub> ainda não foram detectados.

### 4.3 Hidrogenação de CO<sub>2</sub> a álcoois a C<sub>2+</sub> utilizando catalisadores de Rh

Os catalisadores de Rh utilizados para hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub> a álcoois são mostrados na Figura 21.



**Figura 21:** Complexos utilizados como catalisadores 4-  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ , 5-  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{fen-H})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  e 6-  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{fen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ .

Os resultados obtidos (TON, TOF e seletividade) pela hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub> álcoois utilizando catalisadores de Rh são mostrados na Tabela 5.

**Tabela 5:** Dados de atividade e seletividade dos diferentes catalisadores.

Catalisador	H <sub>2</sub> O (v/v%)	TON <sup>a</sup>	TOF <sup>b</sup>	Seletividade MeOH (%)	Seletividade EtOH (%)
4	5	7,2	0,2	11,0	89,0
5	5	0,5	0,2	80,2	19,8
6	5	0,2	0,1	95,5	4,5
4	15	6,0	0,3	33,7	66,3
5	15	0,2	0,1	73,8	26,2
6	15	0,2	0,1	100	-
4	33	6,1	0,1	47	53
5	33	0,3	0,1	35	75
6	33	0,2	0,03	100	-

Condições reacionais: Temperatura 40° C, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (12:1) = 280 bar, catalisador 2 mg, volume reacional – 15 mL, tempo reacional – 24 h; a) mol de álcoois/mol de irídio, b) mol de álcoois/mol de irídio.24h

Os catalisadores de Rh descritos nessa sessão são similares aos catalisadores de Ir apresentados nas sessões anteriores. Os catalisadores de Rh com ligantes fentrantrolina e os ligantes de 1,10-fenantrolina com diferentes substituintes (-H, -NH<sub>2</sub> ou -NO<sub>2</sub>) nos complexos exibiram valores de TON e seletividade significativamente diferentes. Sabe-

se que o efeito eletrônico de um substituinte pode afetar tanto a seletividade quanto a atividade de um catalisador. Estudos teóricos indicam que os ligantes fortemente doadores melhoram a eficiência catalítica da hidrogenação do  $\text{CO}_2$ <sup>190</sup>. A tendência dos valores de TON e seletividade para os catalisadores de Rh foram os mesmos observados nos catalisadores de Ir. No capítulo 4.2 a discussão sobre o efeito eletrônico e da porcentagem de água nas reações foram discutidos e o mesmo é válido para os catalisadores de Rh. Os resultados obtidos (Tabela 5) mostram a tendência, pois os experimentos realizados com os catalisadores com  $-\text{NH}_2$  como substituinte mostrou os melhores resultados em função do TON e seletividade, considerando experimentos nas mesmas condições reacionais. Por exemplo, o catalisador com ligante 5- $\text{NH}_2$ -1,10-fenantrolina (catalisador 4), em 5% de água apresentou a maior atividade para hidrogenação de  $\text{CO}_2$ , e a maior uma seletividade para álcoois  $\text{C}_{2+}$  (etanol, 89%). Nas mesmas condições reacionais o catalisador com ligante 5-1,10-fenantrolina (catalisador 5) demonstrou seletividade de 80,2% para etanol e um TON de 0,5. Um efeito oposto foi observado para o catalisador com 5-nitro-1,10-fenantrolina (catalisador 6), onde a seletividade foi maior para a formação de metanol (95,5%) e o TON foi o mais baixo em relação aos outros catalisadores (0,2). Os resultados mostram que a porcentagem de água e a formação de etanol são diretamente proporcionais. O catalisador 4 mostrou que, em 15 e 33% de água, a seletividade para etanol foi de 66,3 e 53, ou seja, a formação de etanol foi inversamente proporcional a % de água no meio reacional. O catalisador 6 foi totalmente seletivo para metanol e 15 e 33% de água no meio reacional. Os valores de TON diminuem em função da porcentagem de água no meio reacional. Esses resultados estão de acordo com os relatados para os catalisadores de Ir, descritos na no Capítulo 4.2. Entretanto os catalisadores de Rh foram capazes de hidrogenar o  $\text{CO}_2$  em dois produtos:



metanol e etanol. O  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  mostrou ser o catalisador com maior atividade e seletividade para etanol.

Os cálculos DFT que serão realizados para determinar o mecanismo de formação de álcoois superiores nos dará informações para elucidar a razão pela qual os catalisadores de ródio são capazes de hidrogenar o  $\text{CO}_2$  a metanol e etanol, enquanto os catalisadores de irídio são capazes de converter o  $\text{CO}_2$  em uma gama maior de álcoois (metanol, etanol, isopropanol e butanol).

## 5. HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE FURFURAL A ÁLCOOL FURFURÍLICO UTILIZANDO $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$

O complexo  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  revelou ser o catalisador mais promissor para hidrogenação de  $\text{CO}_2$  a álcoois em condições amenas de temperatura. Desta forma, o mesmo catalisador foi utilizado para a hidrogenação de furfural a álcool furfurílico em condições amenas de temperatura e pressão em isopropanol. A escolha do solvente foi baseada nos estudos realizados por Jiang Li e colaboradores<sup>67</sup> que investigaram diversos solventes a fim de determinar qual deles possui maior efeito doador de H nas reações de conversão de furfural e constataram que o isopropanol foi o solvente que demonstrou os melhores resultados. Zhe Liu e colaboradores<sup>152</sup> estudaram a reação de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico, em diversos solventes: os álcoois metanol, propanol, isopropanol, 2-butanol a até solvente cíclico e viscoso como cicloexanol. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a reação obtida utilizando álcoois secundários foram melhores em termos de seletividade. Desta forma, escolhemos usar o isopropanol como solvente para as reações envolvendo hidrogenação do furfural. Além disso, o isopropanol tem descritos na literatura como um dos solventes verdes tradicionais para esse tipo de reação<sup>60,66,150</sup>.

A Tabela 6 mostra os níveis usados no planejamento fatorial para as reações de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico com o catalisador  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ .

**Tabela 6:** Parâmetros reacionais utilizados para o planejamento fatorial.

Níveis	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Nível máximo	120,0	12,0
Nível mínimo	60,0	3,0
Nível central	90,0	7,5
+ $\alpha$	132,4	13,9
- $\alpha$	47,6	1,1

Os valores de temperatura e tempo reacional foram escolhidos baseados na eficiência do catalisador para hidrogenar CO<sub>2</sub> a temperatura relativamente baixa. Ensaios preliminares provaram que a conversão total de furfural era alcançada em 120 °C em 12 h de reação, utilizando 20 bar de H<sub>2</sub>. Desta forma, escolheu-se como ponto central 90 °C e 7,5 h, a fim de observar o efeito da pressão e temperatura na conversão e seletividade de formação de álcool furfurílico. Os pontos axiais foram calculados sendo  $\alpha$  igual a 1,4 elevado ao número de variáveis dividido por 4.

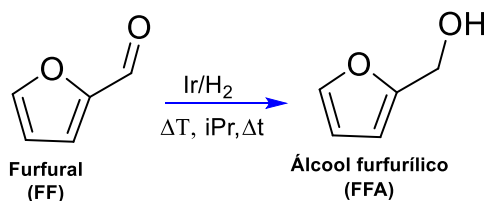
Para analisar os dados obtidos pelo planejamento fatorial, usou-se o programa Statistica<sup>191</sup> em conjunto com um modelo matemático descrito na Equação 1.

$$\hat{y}=b_1.x_1+ b_2.x_2+b_{11}.x_1^2+b_{22}.x_2^2+b_{12}.x_1.x_2+b_0 \quad \text{Eq. 1}$$

Na Equação 1 o  $\hat{y}$  é a variável dependente, que nos indica a resposta dada pelo conjunto de ensaios. A variável  $x_1$  e  $x_2$  representa as variáveis independentes, nesse caso em particular a temperatura e o tempo. As variáveis  $b_1$ ,  $b_2$  representam os efeitos estatísticos lineares e  $b_{11}$  e  $b_{22}$  representam os efeitos estatísticos quadráticos de temperatura e tempo e  $b_0$  é o parâmetro estimado independente. A análise estatística ainda permitiu obter dois dados para análise. O primeiro é o gráfico de Pareto, onde os efeitos das variáveis independentes na variável dependente são analisados. O segundo é o gráfico de superfície que nos fornece as condições experimentais ótimas para obter máxima conversão e seletividade para a reação catalítica de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico.

Os resultados obtidos em cada ensaio do planejamento fatorial realizado para avaliar o impacto da temperatura e do tempo reacional na conversão e seletividade da reação são descritos na Tabela 7.

**Tabela 7:** Performance dos diferentes catalisadores na hidrogenação seletiva do FF a FFA em diferentes condições de temperatura e tempo reacional.



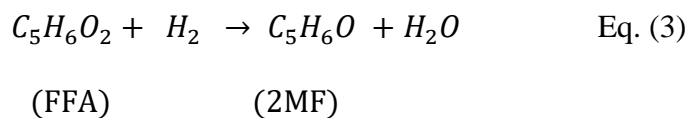
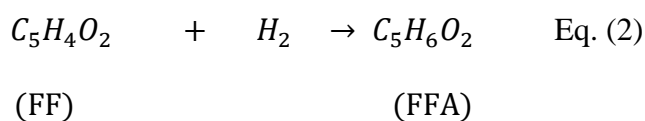
Reações	Temperatura	Tempo	TON <sup>a</sup>	TOF <sup>b</sup>	%Seletividade	%Conversão
1	120	12	25,2	2,1	92,1	100,0
2	60	12	5,0	0,4	90,0	35,0
3	120	3	8,8	2,9	91,1	15,0
4	60	3	3,2	1,1	89,0	35,0
5	90	7,5	5,0	0,7	91,0	20,0
6	90	7,5	5,2	0,7	91,0	20,0
7	90	7,5	5,1	0,7	90,0	22,0
8	132	7,5	20,2	2,7	89,0	85,0
9	48	7,5	4,0	0,5	85,0	35,0
10	90	14	7,0	0,5	91,0	55,0
11	90	1	5,2	5,2	89,0	10,0

Catalisador: 2 mg, volume reacional – 3,0; a) mol de álcool/mol de irídio, b) mol de álcool/mol de irídio.t;

Na Tabela 7 é feita a descrição dos experimentos realizados no planejamento fatorial e pode-se observar que a conversão de furfural possui uma grande dependência da temperatura e tempo reacional, enquanto a seletividade possui uma dependência menor da variável tempo. A seletividade de reação se mantém praticamente constante nos experimentos realizados na mesma temperatura. Por exemplo, nos experimentos 1 e 3, a reação foi submetida a temperatura de 120 °C por 12 e 3 horas, respectivamente. Apesar do tempo reacional ser muito diferente, a conversão se mantém praticamente inalterada, entre 91,1 e 92,1%. O mesmo comportamento é observado nos experimentos do ponto central (5, 6 e 7) e os experimentos 10 e 11, onde o tempo reacional foi de 7,5, 14 e 1 h, respectivamente. Os valores de seletividade se mantiveram praticamente constantes,

enquanto os valores de conversão sofreram muita variação. Mantendo-se a temperatura em 120 °C, em 7,5 h a conversão de furfural é de 20%, em 14h obtém-se 55% e em 1 hora de reação o valor é de 10%. Esses resultados sugerem que a seletividade de reação catalítica do furfural a álcool furfurílico não possui uma grande dependência das variáveis tempo e temperatura. Entretanto, a conversão se mostrou muito mais sensível em relação às mesmas variáveis. Assim como a conversão, os valores de TON variaram bastante com as diferentes condições de temperatura e tempo reacional. Tendo em vista essas características, as variáveis resposta do planejamento fatorial proposto são os valores de TON e conversão.

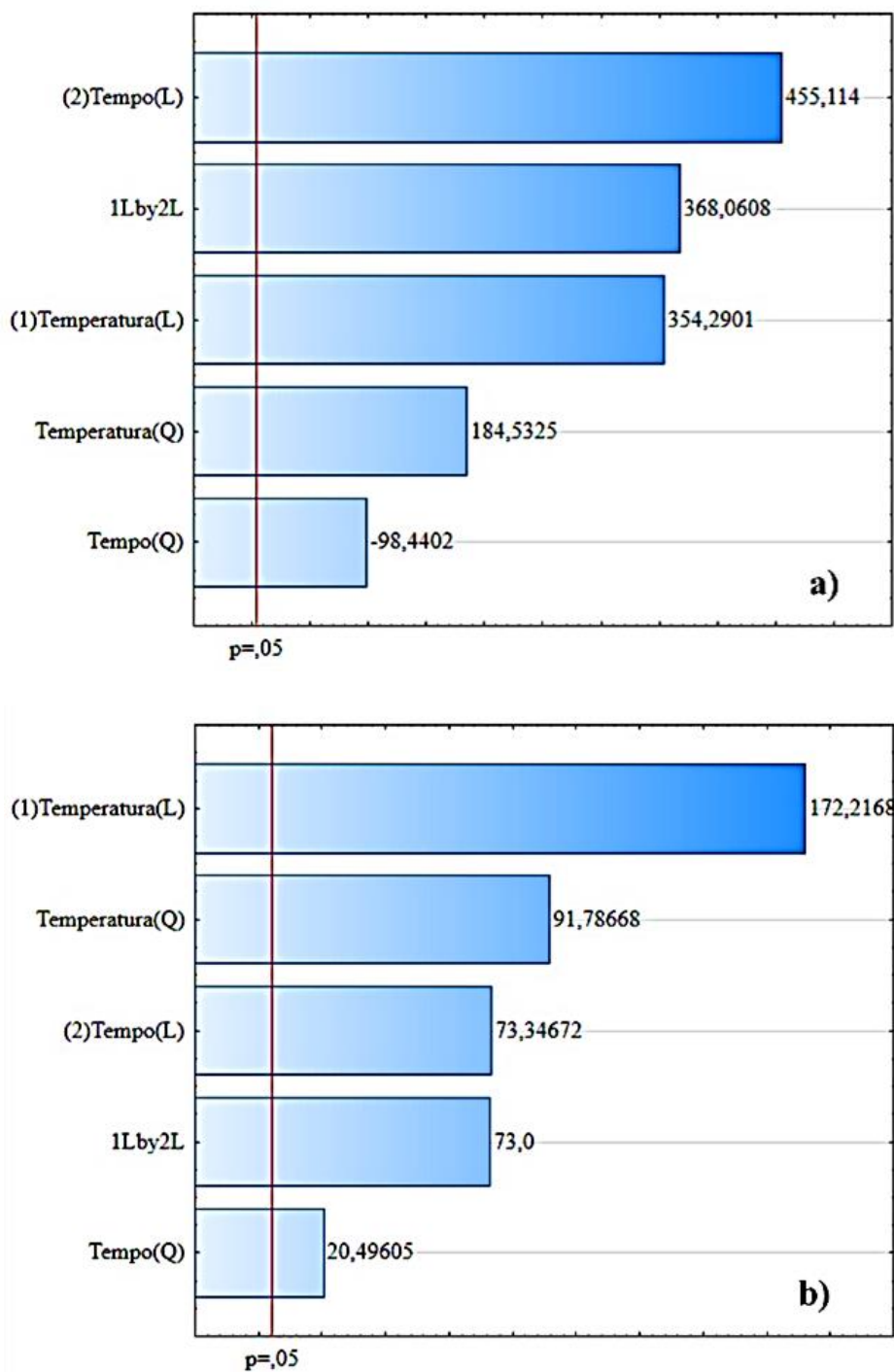
Os produtos obtidos pela hidrogenação catalítica de furfural foi majoritariamente álcool furfurílico, mas um produto secundário foi obtido, o 2-metilfurano. Além disso, o catalisador foi capaz de hidrogenar o solvente (isopropanol) em acetona. A seletividade da reação para álcool furfurílico é esperada do ponto de vista termodinâmico. As reações de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico e a 2-metilfurano é ainda mais exotérmica, conforme as Equações 2 e 3.



Nas Equações 2 e 3 observa-se que a conversão de furfural a álcool furfurílico envolve apenas hidrogenação, que por sua vez é uma reação exotérmica<sup>192</sup>. Enquanto a conversão do furfural a 2-metilfurano a envolve a hidrogenólise da ligação C–O do

furfural ou álcool furfurílico, cujo processo envolve consumo de energia<sup>193</sup>. Desta forma, a seletividade da reação para o álcool furfurílico é esperada em temperaturas mais baixas.

Os efeitos da temperatura e tempo reacional na conversão de furfural foi analisada estatisticamente. O impacto do efeito da temperatura e do tempo nas reações de hidrogenação do furfural foi avaliado no gráfico de Pareto. Um gráfico de Pareto possui cinco termos, o tempo e a temperatura lineares. O tempo a temperatura quadráticas, e o termo 1Lby2L. .O (2)Tempo(L) e o (1)Temperatura(L) são os termos lineares do tempo e temperatura. A termo 1Lby2L representa o efeito combinado das variáveis independentes e por fim os termos Temperatura (Q) e tempo (Q) são os termos quadráticos usados para o estudo estatístico. Com o valor de p calcula-se o nível de confiança do experimento, seguindo o cálculo: nível de confiança =  $100 - (100 \cdot p) \%$ . Na Figura 22 é mostrado o gráfico de Pareto para a conversão e valores TON para reação de hidrogenação de furfural.



**Figura 22:** Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados na conversão de furfural (a) e valores de TON (b).

É possível observar no gráfico de Pareto da Figura 20.a que os termos estatísticos ultrapassam a o valor o nível de confiança dos experimentos. Isso significa que as variáveis tempo e temperatura são significativas para a conversão de furfural dentro das

condições experimentais realizadas. Para um nível de confiança de 95%, ( $p=0,05$ ) o efeito mais significativo na conversão de furfural foi o tempo reacional, onde o valor da variável linear foi positivo e de 455,144. O segundo efeito mais significativo foi o efeito combinado das variáveis temperatura e tempo, cujo valor absoluto alcançou 368,0608. Os efeitos lineares e quadráticos da temperatura alcançaram valores absolutos de 354,2901 e 184,5325, respectivamente. O efeito do tempo quadrático na conversão mostrou ser negativo, -98,4402, que por sua vez é o valor menos significativo na conversão.

É intuitivo o fato da temperatura ter um forte impacto na conversão de furfural, pois em temperaturas mais elevadas, a formação de derivados do furfural mais hidrogenados são favorecidas<sup>193</sup>. Essa tendência é observada por Date e colaboradores<sup>187</sup> que estudaram a seletividade de catalisadores de C/Ir, usando isopropanol como solvente, em diferentes temperaturas e constataram que em 240 °C, a seletividade era de álcool furfurílico e acima desta temperatura o 2-metilfurano era favorecida e apresentava maior seletividade. Apesar do estudo sistemático realizado por Date e colaboradores<sup>187</sup> terem sido desenvolvido utilizando catalisadores heterogêneos, este trabalho é importante pois é capaz de racionalizar a temperatura para a reação de conversão de furfural e álcool furfurílico e 2-metilfurano.

Os gráficos de Pareto da Figura 20.b, assim como no caso da conversão, os termos estatísticos ultrapassam o valor o nível de confiança dos experimentos. Garantindo que as variáveis independentes são significativas para os valores de TON. O nível de confiança foi de 95%, ( $p=0,05$ ). No gráfico de Pareto para a seletividade todos os termos foram positivos. Os termos mais significativos nos valores de TON foram a variável linear de temperatura (172,2168) e a variável quadrática de temperatura (91,78668). Isso significa que os valores de TON são sensíveis a temperatura de reação. Além disso, os



valores de TON sofrem influência positiva da variável linear e da variável combinada temperatura-tempo, com os valores absolutos de 73,34672 e 73,0, respectivamente. O termo de menor contribuição é o tempo quadrático, com valor absoluto de 20,49605.

As Tabelas 8 e 9 mostram a análise de variância utilizada para determinar o erro experimental e o ajuste do modelo para a conversão e TON.

**Tabela 8:** ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustado a dados experimentais de conversão de furfural a álcool furfurílico utilizando catalisadores de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ .

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F
<b>Regressão</b>	7175569,31	4	1793892,33	77051,71
<b>Residual</b>	139,69	6	23,28	
<b>Falta de ajuste</b>	139,66	4	34,92	2586,35
<b>Erro puro</b>	0,03	2	0,01	
<b>Total</b>	7175709	10		

**Tabela 9:** ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustado a dados experimentais de conversão de furfural a álcool furfurílico utilizando catalisadores de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ .

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F
<b>Regressão</b>	488,38	4	122,1	20,41
<b>Residual</b>	35,9	6	5,95	
<b>Falta de ajuste</b>	35,8814	4	8,97	897,04
<b>Erro puro</b>	0,02	2	0,01	
<b>Total</b>	524,2855	10		

Na Tabela 8 é possível observar que o erro puro é extremamente baixo (0,03), isso significa, em termos práticos que o erro não contribui para a falta de ajuste do modelo preditivo proposto pelo planejamento fatorial. Na Tabela 9, observa-se que o erro puro é de 0,02. Em ambas as tabelas, o erro residual apresentou um valor menor do que o valor de regressão. Desta forma, o modelo é válido para ajustar os dados experimentais propostos, tanto para conversão quanto para TON. O valor do  $R^2$  calculado foi de 0,99

para a conversão esse valor valida o modelo empírico mostrado na equação 2, onde C representa a conversão de furfural. O valor de  $R^2$  para o TON foi de 0,93 e o modelo empírico validado é descrito pelo Equação 3:

$$C = -2,492T + 0,01T^2 - 6,495t - 0,236t^2 + 0,157T.t + 141,372 \quad \text{Eq. 2}$$

$$TON = -0,772T + 0,004T^2 - 2,496t + 0,043t^2 + 0,027T.t + 37,920 \quad \text{Eq. 3}$$

Os valores absolutos de F nas Tabelas 8 e 9 obtidos pela razão entre as médias de regressão quadrática (MQR) e residual (MQr), são de 77051,71 e 20,41, respectivamente. Esses valores estão acima do valor de F tabelado na distribuição Snedecor para os respectivos graus de liberdade no nível de confiança do modelo, ou seja, o F tabelado = 4,53 para  $p = 0,05$ . Isso significa que o modelo é válido para prever os valores de conversão e TON das reações catalíticas utilizando o catalisador  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ . Entretanto os valores de F obtidos através da razão entre as médias MQfalta-de-ajuste e MQerro-puro são altas, 2586,35 (conversão) e 897,04 (TON), isso significa que o modelo não pode ser extrapolado, limitando-se apenas as condições do planejamento experimental. Entretanto a conversão obtida no decorrer do experimentos realizados chegou a 100% e a seletividade foi maior que 92%. Desta forma, não há a necessidade de extrapolação do planejamento.

Os gráficos de superfícies de respostas foram gerados a partir dos modelos proposto pelas Equações 2 e 3 e são mostrados na Figura 23.

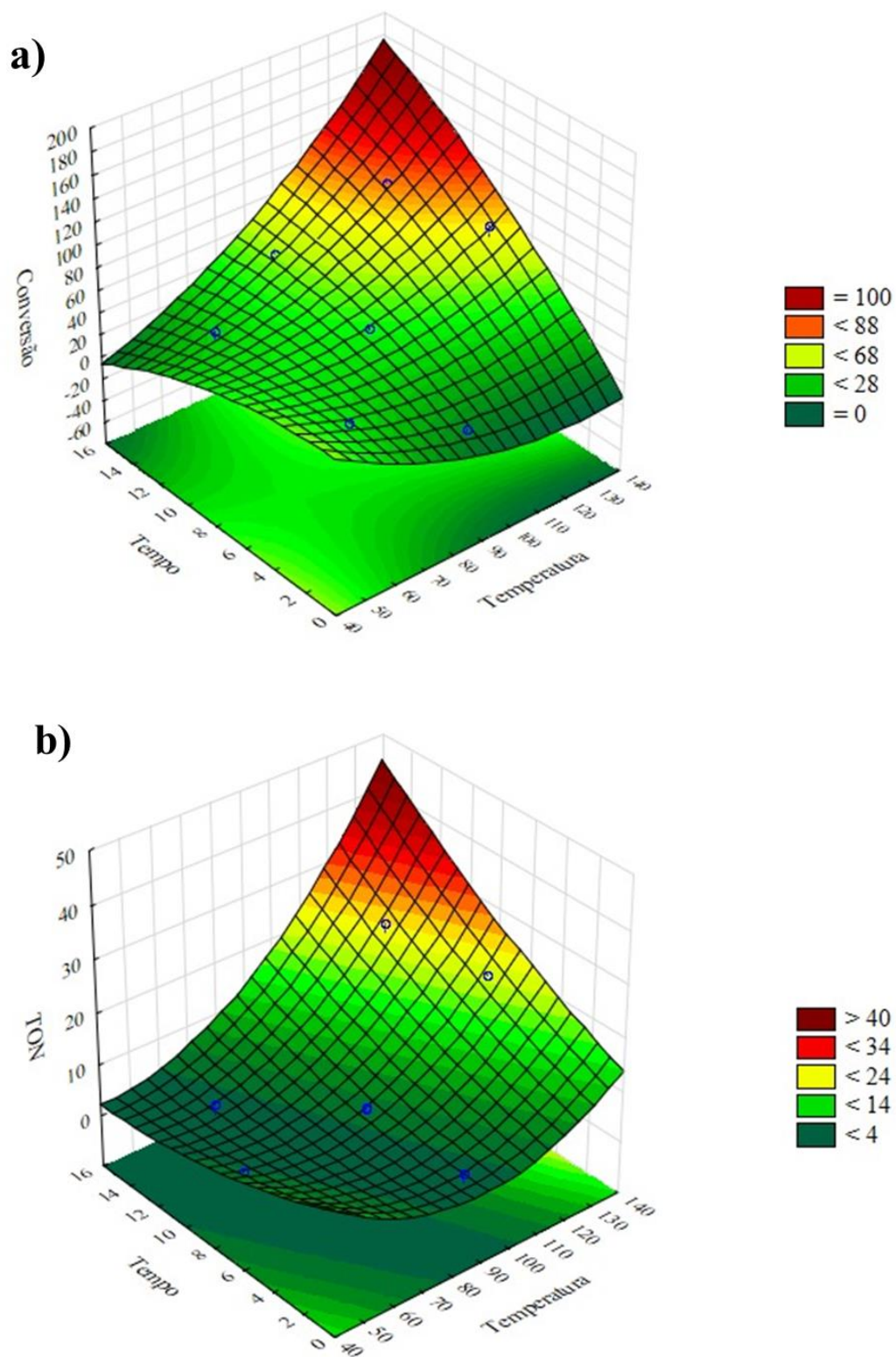


Figura 23: Superfície de resposta da a) conversão e b) TON em função da temperatura e do tempo.

As Figura 23.a e 23.b mostra que tanto a conversão quanto os valores de TON são favorecidos em temperaturas mais altas. As conversões nessas condições chegam a ser de 100% e o TON atinge 25,2. Os valores máximos atingidos pelo planejamento fatorial.

O estudo cinético da reação de hidrogenação do furfural foi realizado. Com os valores de conversão e tempo reacional, obteve-se os parâmetros cinéticos da reação. Sendo a reação de hidrogenação de furfural altamente seletiva a álcool furfurílico, a reação se mostrou ser de primeira ordem. Ou seja, a reação depende apenas da concentração inicial do furfural. Os valores das constantes de velocidade ( $k$ ) para cada temperatura foram determinados pelo método gráfico, seguindo a equação de velocidade para de primeira ordem:

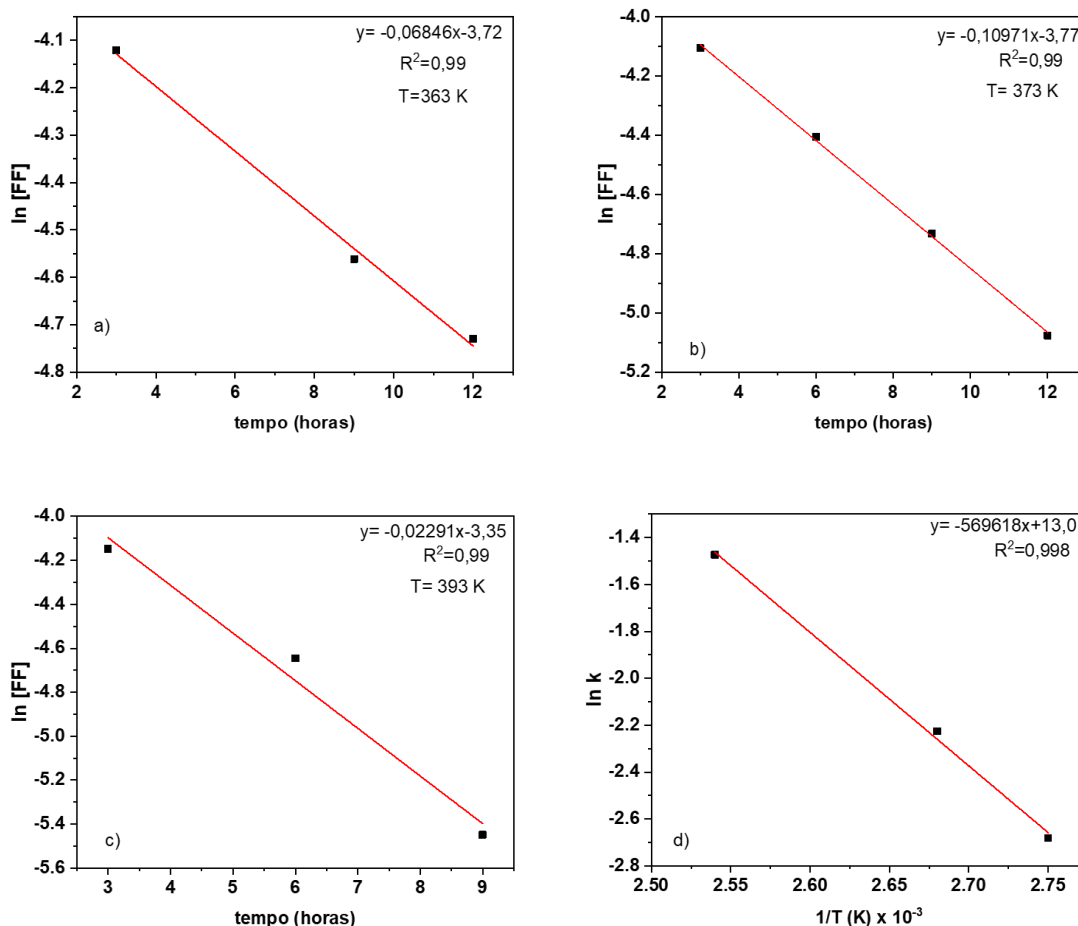
$$\ln C_t = \ln C_i - k \cdot t \quad \text{Eq. 4}$$

Onde  $C$  é a concentração do reagente no tempo  $t$ ,  $C_i$  é a concentração inicial de reagente,  $k$  é a constante de velocidade em uma determinada temperatura e  $t$  é o tempo reacional. A partir desses valores, foi calculado graficamente os valores de  $k$ , em temperaturas de 90, 100 e 120 °C. A partir desses valores, determinou-se a energia de ativação,  $E_a$  da reação seguindo a equação de Arrhenius:

$$\ln k = \ln C_i - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde  $k$  é a contante de velocidade determinada pela equação 4,  $C_i$  é a concentração inicial,  $E_a$  é a energia de ativação da reação,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura reacional. A partir desses valores, foi calculado graficamente os valores de  $E_a$ , em

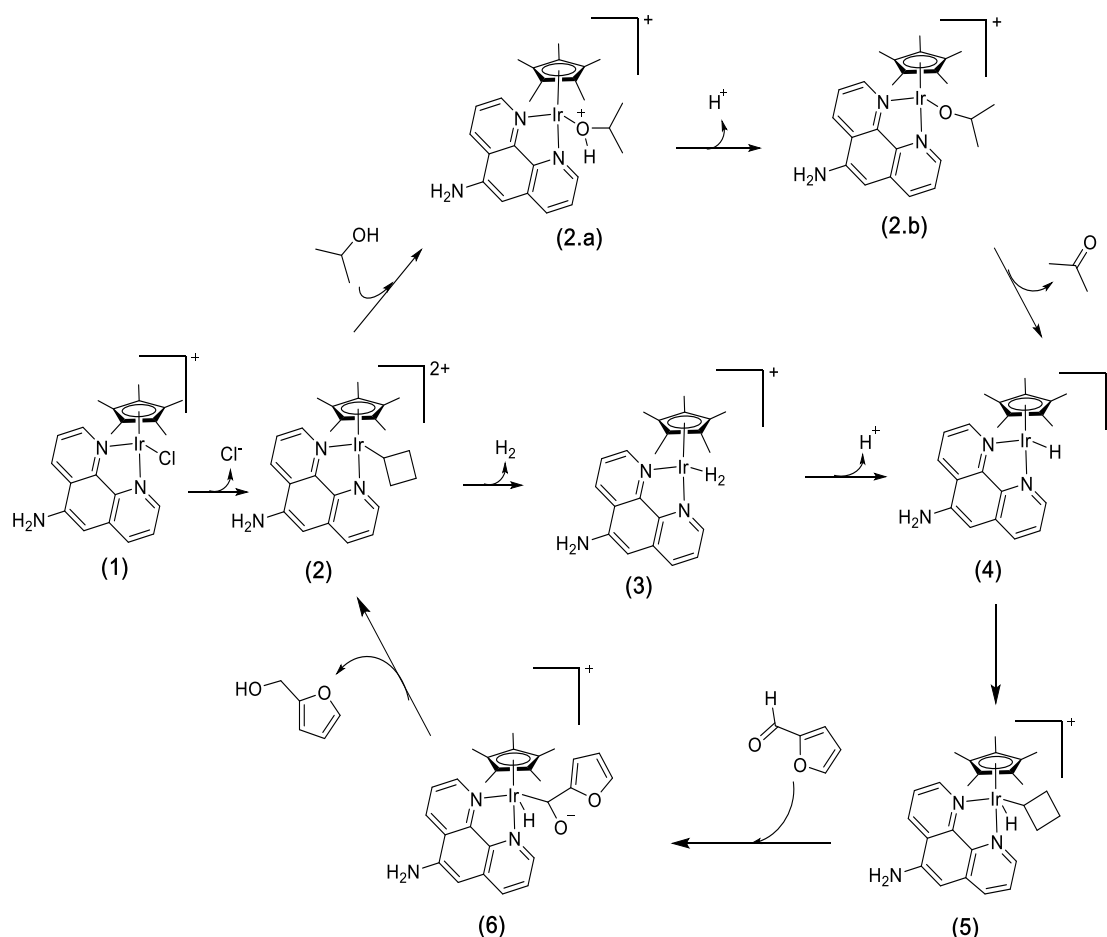
temperaturas de 90, 100 e 120 °C, seguindo a equação de Arrhenius. Os gráficos são mostrados na Figura 22.



**Figura 24:** Os gráficos a, b e c mostram a evolução de  $\ln$  concentração de furfural em função do tempo, em 90, 100 e 120 °C, respectivamente e o gráfico d mostra o comportamento de  $\ln$  da constante de velocidade ( $k$ ) em função do inverso da temperatura da reação de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico.

A Figura 24 mostra o caminho utilizado para determinar a energia de ativação para reação. Nos gráficos 22.a, 22.b e 22.c mostram a equação da reta obtida e o valor de  $R^2$ . É importante notar que as temperaturas são expressas em Kelvin. E o valor encontrado para energia de ativação foi de  $47,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Esse valor está de acordo com os observados na literatura para hidrogenação do furfural em temperaturas abaixo de  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>193</sup>.

Um mecanismo para hidrogenação do furfural a álcool furfurílico foi proposto e mostrado na Figura 25.



**Figura 25:** Ciclo catalítico proposto para hidrogenação de furfural em álcool furfurílico.

O primeiro passo do mecanismo proposto no ciclo catalítico da Figura 25 é a saída do grupo  $\text{Cl}^-$ , gerando a espécie 2. A partir da formação da espécie 2, existem duas rotas possíveis para a formação da espécie que efetivamente reage com o substrato (4). A rota principal consiste na inserção de  $\text{H}_2$  no sítio catalítico (3) seguida da eliminação de  $\text{H}^+$ , formando a espécie (4). A rota secundária é a reação entre a espécie ativa do catalisador e o isopropanol (solvente), o isopropanol reage com o centro metálico (2.1 e 2.), reduzindo o isopropanol a acetona e formando a espécie 4. Após a formação da espécie

4, uma vacância no centro metálico é formada, espécie (5). Nessa etapa, a reação entre o catalisador e o substrato (furfural) é efetivada e ocorre através de uma adição nucleofílica ao grupo aldeído do furfural espécie (6). Em seguida, ocorre a formação do álcool furfurílico e a regeneração do catalisador.

Os cálculos teóricos DFT estão sendo realizados para corroborar o mecanismo pelo qual a catálise ocorre.

Reações de hidrogenação de furfural com H<sub>2</sub> estão sendo investigadas e descritas de uma forma crescente na literatura, principalmente os sistemas catalíticos heterogêneos. Entretanto são poucos os trabalhos focados em hidrogenação de furfural utilizando sistemas catalíticos homogêneos. Um bom exemplo na literatura de hidrogenação de furfural com catalisadores homogêneos é o trabalho de Valdebenito e colaboradores<sup>59</sup>. Nesse trabalho os autores utilizaram catalisadores homogêneos de Ru com ligantes Ph<sub>3</sub> chegando a 100% de conversão de furfural em álcool furfurílico em apenas 2 horas, a uma temperatura de 120 °C, entretanto a quantidade de H<sub>2</sub> utilizadas em suas reações são de 40 bar, o dobro da quantidade de H<sub>2</sub> que utilizamos em nossas reações (20 bar). Outro trabalho importante é o trabalho desenvolvido por Townsend e colaboradores<sup>68</sup>. Os autores reduziram o furfural a álcool furfurílico com 95% de conversão, a 85 °C, em 0,5 h de reação, sem qualquer aditivo, utilizando isopropanol como solvente e doador de H para a formação de álcool furfurílico.

O catalisador  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  utilizado em nossas reações de hidrogenação do furfural se mostrou eficiente para conversão de furfural em álcool furfurílico sem qualquer adição de base e em temperaturas relativamente baixas. A transferência de H do isopropanol utilizado como solvente não ocorreu. Entretanto nossos resultados se mostraram muito promissores, pois a seletividade é de 89% até mesmo em temperatura de reação de 60 °C e em 1 hora de reação. O catalisador  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{fen-$

$\text{NH}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  é eficiente e seletivo e assegura alta seletividade para a reação de hidrogenação de furfural e álcool furfurílico mesmo em temperaturas abaixo de  $80^\circ\text{C}$ .



## 6. CONCLUSÕES

Um estudo experimental e teórico sistemático da atividade catalítica de complexos organometálicos de irídio e 1,10-fenantrolina foi realizado, variando o caráter eletrônico do substituinte no ligante 1,10-fenantrolina da retirada de elétrons (-NO<sub>2</sub>), neutro (-H) e doador de elétrons (-NH<sub>2</sub>). Os resultados mostram uma grande influência dos grupos substituintes tanto na seletividade quanto na atividade catalítica. Além disso, as condições supercríticas impactam dramaticamente a atividade e seletividade do catalisador  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ . Os cálculos teóricos permitiram propor uma via mecanística e um ciclo catalítico para a formação de CH<sub>3</sub>OH a partir de CO<sub>2</sub> sob alta pressão e próximo à temperatura ambiente (280 bar, 40 °C). Vale ressaltar que este é um estudo pioneiro na proposição da via mecanística para a formação catalisada homogeneamente de metanol em scCO<sub>2</sub> em condições moderadas.

No estudo da % de água no meio reacional mostra ser impactante na seletividade das reações de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a álcoois. Os catalisadores  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen-H})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  e foram capazes de hidrogenar CO<sub>2</sub> a álcoois, preferencialmente C<sub>2+</sub>, em maiores porcentagens de água (33%), enquanto  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  o produto formado foi majoritariamente metanol. Em menores % de água (5%), o catalisador  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  é mais seletivo a álcoois C<sub>2+</sub>, especialmente o butanol.

O grupo substituinte impactou a atividade dos catalisadores, grupo substituinte mais doador (NH<sub>2</sub>) de elétrons mostrar um efeito positivo nos valores de TON, enquanto que o grupo substituinte mais retiradores de elétrons (NO<sub>2</sub>) mostrou a menor conversão em relação aos outros catalisadores.

Catalisadores de ródio,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{phen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{phen-H})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  e  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  mostraram o mesmo comportamento dos

catalisadores de irídio frente a seletividade e atividade em função da variação de substituinte e porcentagem de água. Entretanto, os catalisadores de ródio foram capazes de hidrogenar o CO<sub>2</sub> a metanol e etanol. Além disso, a atividade catalítica dos catalisadores de ródio se mostraram menores do que os de Irídio.

O catalisador de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  se mostrou eficiente para hidrogenar seletivamente o furfural a álcool furfurílico. O planejamento fatorial foi capaz de fornecer um modelo válido para investigar a influência da temperatura e tempo nos valores de TON e conversão de furfural a álcool furfurílico com a seletivamente entre 89 e 92%.

## 6. PERSPECTIVAS

A elucidação do mecanismo para a formação de álcoois superiores utilizando os diferentes catalisadores de Ir e Rh será finalizada e detalhada. Os cálculos teóricos DFT estão sendo realizados e os intermediários reacionais devem ser isolados por espectrometria de massas (se possível). Desta forma, haverá dados experimentais bem como os dados empíricos para corroborar o mecanismo para hidrogenação de CO<sub>2</sub> a álcoois superiores, algo não reportado na literatura até o momento. Além disso, as reações serão estudadas em sistemas trifásico (água/CO<sub>2</sub>/solvente orgânico) em diferentes proporção.

Os cálculos teóricos para a formação de álcool furfurílico derivado do furfural serão terminados e o mecanismo elucidado. Os intermediários de reação serão submetidos à espectrometria de massa para ser corroborado experimentalmente. As reações de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico serão realizadas com CO<sub>2</sub> supercrítico em meio ácido utilizando cada um dos catalisadores de ródio e irídio. Esta etapa deixaria o processo ambientalmente mais interessante. Além disso, o modelo preditivo obtido através do estudo estatístico será testado para os outros catalisadores de irídio.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Foster, G. L.; Royer, D. L.; Lunt, D. J. Future climate forcing potentially without precedent in the last 420 million years. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms14845>.
- (2) Eide, L. I.; Batum, M.; Dixon, T.; Elamin, Z.; Graue, A.; Hagen, S.; Hovorka, S.; Nazarian, B.; Nøkleby, P. H.; Olsen, G. I.; et al. Enabling large-scale carbon capture, utilisation, and storage (CCUS) using offshore carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) infrastructure developments — A review. *Energies* **2019**, *12* (10), 1–21. <https://doi.org/10.3390/en12101945>.
- (3) <https://ourworldindata.org/co2-emissions?country=>.
- (4) Le Quéré, C.; Andrew, R. M.; Canadell, J. G.; Sitch, S.; Ivar Korsbakken, J.; Peters, G. P.; Manning, A. C.; Boden, T. A.; Tans, P. P.; Houghton, R. A.; et al. Global Carbon Budget 2016. *Earth Syst. Sci. Data* **2016**, *8* (2), 605–649. <https://doi.org/10.5194/essd-8-605-2016>.
- (5) Friedlingstein, P.; Andrew, R. M.; Rogelj, J.; Peters, G. P.; Canadell, J. G.; Knutti, R.; Luderer, G.; Raupach, M. R.; Schaeffer, M.; Van Vuuren, D. P.; et al. Persistent growth of CO<sub>2</sub> emissions and implications for reaching climate targets. *Nat. Geosci.* **2014**, *7* (10), 709–715. <https://doi.org/10.1038/NGEO2248>.
- (6) Peters, G. P.; Andrew, R. M.; Boden, T.; Canadell, J. G.; Ciais, P.; Le Quéré, C.; Marland, G.; Raupach, M. R.; Wilson, C. The challenge to keep global warming below 2C. *Nat. Clim. Chang.* **2013**, *3* (1), 4–6. <https://doi.org/10.1038/nclimate1783>.
- (7) Ki-moon, B. Kyoto Protocol Reference Manual. *United Nations Framew. Conv. Clim. Chang.* **2008**, 130. <https://doi.org/10.5213/jkcs.1998.2.2.62>.
- (8) Szulczewski, M. L.; MacMinn, C. W.; Herzog, H. J.; Juanes, R. Lifetime of carbon capture and storage as a climate-change mitigation technology. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109* (14), 5185–5189. <https://doi.org/10.1073/pnas.1115347109>.
- (9) Delbeke, J.; Runge-Metzger, A.; Slingenberg, Y.; Werksman, J. The paris agreement. *Towar. a Clim. Eur. Curbing Trend* **2019**, 24–45. <https://doi.org/10.4324/9789276082569-2>.
- (10) Bodansky, D. The legal character of the Paris agreement. *Rev. Eur. Comp. Int. Environ. Law* **2016**, *25* (2), 142–150. <https://doi.org/10.1111/reel.12154>.
- (11) BORUNDA, A. The U.S. has officially left the Paris Agreement. What happens next? *Natl. Geogr. Logo - Home* **2020**.
- (12) Ali, S.; Xu, H.; Ahmad, N. *Reviewing the strategies for climate change and sustainability after the US defiance of the Paris Agreement: an AHP–GMCR-based*

- conflict resolution approach*; Springer Netherlands, 2021; Vol. 23. <https://doi.org/10.1007/s10668-020-01147-5>.
- (13) Wegener, L. Can the Paris Agreement Help Climate Change Litigation and Vice Versa? *Transnatl. Environ. Law* **2020**, *1* (2020), 17–36. <https://doi.org/10.1017/S2047102519000396>.
- (14) Maibach, E.; Miller, J.; Armstrong, F.; El Omrani, O.; Zhang, Y.; Philpott, N.; Atkinson, S.; Rudolph, L.; Karliner, J.; Wang, J.; et al. Health professionals, the Paris agreement, and the fierce urgency of now. *J. Clim. Chang. Heal.* **2021**, *1*, 100002. <https://doi.org/10.1016/j.joclim.2020.100002>.
- (15) Calliari, E.; Mysiak, J.; Vanhala, L. A digital climate summit to maintain Paris Agreement ambition. *Nat. Clim. Chang.* **2020**, *10* (6), 480. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0794-0>.
- (16) ESRL's Global Monitoring Laboratory (GML) of the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/mlo.html>.
- (17) Greenhouse gas emission statistics - emission inventories.
- (18) Structures, M. B. Glossary Coordinating.
- (19) International Energy Agency. Global Energy Review 2021. *Glob. Energy Rev. 2020* **2021**, 1–36.
- (20) The White House <https://www.whitehouse.gov/briefing-room/statements-releases/2021/04/22/fact-sheet-president-biden-sets-2030-greenhouse-gas-pollution-reduction-target-aimed-at-creating-good-paying-union-jobs-and-securing-u-s-leadership-on-clean-energy-technologies/>.
- (21) Karlsson, M.; Alfredsson, E.; Westling, N. Climate policy co-benefits: a review. *Clim. Policy* **2020**, *20* (3), 292–316. <https://doi.org/10.1080/14693062.2020.1724070>.
- (22) [https://ec.europa.eu/clima/eu-action/climate-strategies-targets/2050-long-term-strategy\\_en](https://ec.europa.eu/clima/eu-action/climate-strategies-targets/2050-long-term-strategy_en).
- (23) *Greenhouse Gas Emissions*, 49<sup>o</sup> ed; Srivastava, N. S. K. A., Org.; Springer US.
- (24) Olah, G. A. Beyond oil and gas: The methanol economy. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44* (18), 2636–2639. <https://doi.org/10.1002/anie.200462121>.
- (25) Carmen Doria-Serrano, Margarita Hernandez-Esparza, Mono Mohan Singh, Arturo Fregoso-Infante, J. G. I. *Environmental Chemistry: Fundamentals*; Springer US, 2007.
- (26) Mozeto, A. A. Química Atmosférica: a química sobre nossas cabeças. *Cad. Temáticos Química Nov. na Esc.* **2001**, 41–49.

- (27) Mahaffy, P. R.; Webster, C. R.; Atreya, S. K.; Franz, H.; Wong, M.; Conrad, P. G.; Harpold, D.; Jones, J. J.; Leshin, L. a; Manning, H.; et al. from the Curiosity Rover. *Science* (80-. ). **2013**, *341* (July), 263–266.
- (28) *The Carbon Cycle*; Wighley, T.M.L; Schimel, D. ., Org.; 0521583373: Cambridge.
- (29) Barbosa, R. R. N.; Silva, A. A.; Galvão, M.; Galvão, A. R. A.; Neto, C. F. O. Produção e sequestro de carbono na atmosfer. *Enciclopédia Biosf.* **2013**, *9* (16), 1783–1798.
- (30) Boina, A. Quantificação De Estoques De Biomassa E De Carbono Em Floresta Estacional Semidecidual, Vale Do Rio Doce, Minas Gerais. **2008**, 89.
- (31) <https://www.co2.earth/global-co2-emissions>.
- (32) Bui, M.; Adjiman, C. S.; Bardow, A.; Anthony, E. J.; Boston, A.; Brown, S.; Fennell, P. S.; Fuss, S.; Galindo, A.; Hackett, L. A.; et al. Carbon capture and storage (CCS): The way forward. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (5), 1062–1176. <https://doi.org/10.1039/c7ee02342a>.
- (33) Mac Dowell, N.; Fennell, P. S.; Shah, N.; Maitland, G. C. The role of CO<sub>2</sub> capture and utilization in mitigating climate change. *Nat. Clim. Chang.* **2017**, *7* (4), 243–249. <https://doi.org/10.1038/nclimate3231>.
- (34) Jiang, Z.; Xiao, T.; Kuznetsov, V. L.; Edwards, P. P. Turning carbon dioxide into fuel. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368* (1923), 3343–3364. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0119>.
- (35) Olajire, A. A. Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2013**, *3–4*, 74–92. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.10.004>.
- (36) Cormos, C. C. Integrated assessment of IGCC power generation technology with carbon capture and storage (CCS). *Energy* **2012**, *42* (1), 434–445. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.03.025>.
- (37) Tan, Y.; Nookuea, W.; Li, H.; Thorin, E.; Yan, J. Property impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) processes: A review. *Energy Convers. Manag.* **2016**, *118*, 204–222. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.079>.
- (38) Integrated CO<sub>2</sub> Network. Carbon Capture and Utilization. **2015**, 1–4.
- (39) Gibbins, J.; Chalmers, H. Carbon capture and storage. *Energy Policy* **2008**, *36* (12), 4317–4322. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.058>.
- (40) Philibert, C.; Ellis, J.; Podkanski, J. Carbon Capture and Storage in the CDM. *Int. Energy Agency* **2007**, N° December, 30.
- (41) McQuarrie D.A., and Simon, J. D. *Physical Chemistry A Molecular Approach*, 3<sup>o</sup> ed; University Science Books, 1997.

- (42) Housecroft, C.E., and Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*, 3<sup>o</sup> ed; Pearson Education Limited: Edinburgh, 2008.
- (43) Peter Atkins, Tina Overton, Jonathan Rourke, Mark Weller, F. A. *Inorganic Chemistry*, 5<sup>o</sup> ed; OUP Oxford, 2009.
- (44) Paparo, A.; Okuda, J. Carbon dioxide complexes: Bonding modes and synthetic methods. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 136–149. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.06.005>.
- (45) Herzberg, G. *Atomic Spectra & Atomic Structure*; Dover, 1944.
- (46) Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2<sup>o</sup> ed; Unesp: São Paulo, 2011.
- (47) Oliveira, G. M. de. *Simetria de Moléculas e Cristais: Fundamentos da Espectroscopia Vibracional*, 1<sup>o</sup> ed; Bookman, 2009.
- (48) Fan, L.; Xia, C.; Yang, F.; Wang, J.; Wang, H.; Lu, Y. Strategies in catalysts and electrolyzer design for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction toward C<sub>2</sub><sup>+</sup> products. *Sci. Adv.* **2020**, *6* (8), 1–18. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aay3111>.
- (49) Zhuang, T. T.; Liang, Z. Q.; Seifitokaldani, A.; Li, Y.; De Luna, P.; Burdyny, T.; Che, F.; Meng, F.; Min, Y.; Quintero-Bermudez, R.; et al. Steering post-C-C coupling selectivity enables high efficiency electroreduction of carbon dioxide to multi-carbon alcohols. *Nat. Catal.* **2018**, *1* (6), 421–428. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0084-7>.
- (50) Wei, Y. M.; Kang, J. N.; Liu, L. C.; Li, Q.; Wang, P. T.; Hou, J. J.; Liang, Q. M.; Liao, H.; Huang, S. F.; Yu, B. A proposed global layout of carbon capture and storage in line with a 2 °C climate target. *Nat. Clim. Chang.* **2021**, *11* (2), 112–118. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-00960-0>.
- (51) Kunkes, E. L.; Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Schlögl, R.; Behrens, M. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol and CO on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Is there a common intermediate or not? This work is dedicated to the memory and achievements of Dr. Haldor Topsøe. *J. Catal.* **2015**, *328*, 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.016>.
- (52) Fu, H. C.; You, F.; Li, H. R.; He, L. N. CO<sub>2</sub> Capture and in situ Catalytic Transformation. *Front. Chem.* **2019**, *7* (July), 1–15. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00525>.
- (53) Vennestrøm, P. N. R.; Osmundsen, C. M.; Christensen, C. H.; Taarning, E. Beyond petrochemicals: The renewable chemicals industry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (45), 10502–10509. <https://doi.org/10.1002/anie.201102117>.
- (54) Nikolau, B. J.; Perera, M. A. D. N.; Brachova, L.; Shanks, B. Platform

- biochemicals for a biorenewable chemical industry. *Plant J.* **2008**, *54* (4), 536–545. <https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2008.03484.x>.
- (55) Christensen, C. H.; Rass-Hansen, J.; Marsden, C. C.; Taarning, E.; Egeblad, K. The renewable chemicals industry. *ChemSusChem* **2008**, *1* (4), 283–289. <https://doi.org/10.1002/cssc.200700168>.
- (56) Lipinsky, E. S. Chemicals from biomass: Petrochemical substitution options. *Science* (80-. ). **1981**, *212* (4502), 1465–1471. <https://doi.org/10.1126/science.212.4502.1465>.
- (57) Busch, R.; Hirth, T.; Liese, A.; Nordhoff, S.; Puls, J.; Pulz, O.; Sell, D.; Syldatk, C.; Ulber, R. The utilization of renewable resources in German industrial production. *Biotechnol. J.* **2006**, *1* (7–8), 770–776. <https://doi.org/10.1002/biot.200600057>.
- (58) Holladay JE, Bozell JJ, White JF, J. D. Top value added chemicals from biomass volume I— Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. **2004**, *II* (October).
- (59) Valdebenito, G.; Moya, S. A.; Negrete-vergara, C. Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol catalysed by ruthenium complexes containing phosphorus-nitrogen ligands. **2021**, N<sup>o</sup> June, 1–7. <https://doi.org/10.1002/aoc.6382>.
- (60) Wozniak, B.; Tin, S.; De Vries, J. G. Bio-based building blocks from 5-hydroxymethylfurfural via 1-hydroxyhexane-2,5-dione as intermediate. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (24), 6024–6034. <https://doi.org/10.1039/c9sc01309a>.
- (61) Zhou, X.; Feng, Z.; Guo, W.; Liu, J.; Li, R.; Chen, R.; Huang, J. Hydrogenation and Hydrolysis of Furfural to Furfuryl Alcohol, Cyclopentanone, and Cyclopentanol with a Heterogeneous Copper Catalyst in Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (10), 3988–3993. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b06217>.
- (62) Cadu, A.; Sekine, K.; Mormul, J.; Ohlmann, D. M.; Schaub, T.; Hashmi, A. S. K. Homogeneous catalysed hydrogenation of HMF. *Green Chem.* **2018**, *20* (14), 3386–3393. <https://doi.org/10.1039/c8gc01025k>.
- (63) Xu, Z.; Yan, P.; Xu, W.; Liu, X.; Xia, Z.; Chung, B.; Jia, S.; Zhang, Z. C. Hydrogenation/hydrolytic ring opening of 5-HMF by Cp\*-Iridium(III) half-sandwich complexes for bioketones synthesis. *ACS Catal.* **2015**, *5* (2), 788–792. <https://doi.org/10.1021/cs501874v>.
- (64) Insyani, R.; Verma, D.; Cahyadi, H. S.; Kim, S. M.; Kim, S. K.; Karanwal, N.; Kim, J. One-pot di- and polysaccharides conversion to highly selective 2,5-dimethylfuran over Cu-Pd/Amino-functionalized Zr-based metal-organic framework (UiO-66(NH<sub>2</sub>))@SGO tandem catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**,



- 243 (September 2018), 337–354. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.036>.
- (65) Wang, J.; Zhang, Z.; Jin, S.; Shen, X. Efficient conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural and 5-ethoxymethylfurfural over sulfonic acid-functionalized mesoporous carbon catalyst. *Fuel* **2017**, *192*, 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.027>.
- (66) Shi, D.; Yang, Q.; Peterson, C.; Lamic-Humblot, A. F.; Girardon, J. S.; Griboval-Constant, A.; Stievano, L.; Sougrati, M. T.; Briois, V.; Bagot, P. A. J.; et al. Bimetallic Fe-Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts for furfural hydrogenation: Identification of the interplay between Fe and Ni during deposition-precipitation and thermal treatments. *Catal. Today* **2019**, *334*, 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.041>.
- (67) Li, J.; Liu, J. L.; Zhou, H. J.; Fu, Y. Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol over Nitrogen-Doped Carbon-Supported Iron Catalysts. *ChemSusChem* **2016**, *9* (11), 1339–1347. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600089>.
- (68) Townsend, T. M.; Kirby, C.; Ruff, A.; O'Connor, A. R. Transfer hydrogenation of aromatic and linear aldehydes catalyzed using Cp\*Ir(pyridinesulfonamide)Cl complexes under base-free conditions. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *843*, 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.05.004>.
- (69) Seemala, B.; Meng, X.; Parikh, A.; Nagane, N.; Kumar, R.; Wyman, C. E.; Ragauskas, A.; Christopher, P.; Cai, C. M. Hybrid Catalytic Biorefining of Hardwood Biomass to Methylated Furans and Depolymerized Technical Lignin. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (8), 10587–10594. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01930>.
- (70) Sullivan, R. J.; Kim, J.; Hoyt, C.; Silks, L. A.; Schlaf, M. Ruthenium-8-quinolinethiolate-phenylterpyridine versus ruthenium-bipyridine-phenylterpyridine complexes as homogeneous water and high temperature stable hydrogenation catalysts for biomass-derived substrates. *Polyhedron* **2016**, *108*, 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.10.049>.
- (71) Zhang, J.; Wu, D. Aqueous phase catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over in-situ synthesized Cu–Zn/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Mater. Chem. Phys.* **2021**, *260* (November 2020), 124152. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124152>.
- (72) Chen, X.; Zhang, L.; Zhang, B.; Guo, X.; Mu, X. Highly selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pt nanoparticles supported on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets catalysts in water. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (June), 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep28558>.
- (73) Aresta, M.; Dibenedetto, A. Catalysis for the valorization of low-value C-streams. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25* (12), 2215–2228.

5053.20140257.

- (74) Atsonios, K.; Panopoulos, K. D.; Kakaras, E. Investigation of technical and economic aspects for methanol production through CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (4), 2202–2214. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.074>.
- (75) Peng, H.; Tang, M. T.; Liu, X.; Schlexer Lamoureux, P.; Bajdich, M.; Abild-Pedersen, F. The role of atomic carbon in directing electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to multicarbon products. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14* (1), 473–482. <https://doi.org/10.1039/d0ee02826f>.
- (76) Cheong, Y.; Sung, K.; Kim, J.; Kim, Y. K.; Yoon, W.; Yun, H.; Jang, H. of CO<sub>2</sub> and Inorganic Carbonates. **2021**, 2–9.
- (77) Wu, J.; Huang, Y.; Ye, W.; Li, Y. CO<sub>2</sub> Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach. *Adv. Sci.* **2017**, *4* (11), 1–29. <https://doi.org/10.1002/advs.201700194>.
- (78) Zhang, S.; Fan, Q.; Xia, R.; Meyer, T. J. CO<sub>2</sub> Reduction: From Homogeneous to Heterogeneous Electrocatalysis. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53* (1), 255–264. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00496>.
- (79) Liu, Y.; Fan, X.; Nayak, A.; Wang, Y.; Shan, B.; Quan, X.; Meyer, T. J. Steering CO<sub>2</sub> electroreduction toward ethanol production by a surface-bound Ru polypyridyl carbene catalyst on N-doped porous carbon. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2019**, *116* (52), 26353–26358. <https://doi.org/10.1073/pnas.1907740116>.
- (80) HORI, Y.; MURATA, A.; ITO, S.; YOSHINAMI, Y.; KOGA, O. Nickel and iron modified copper electrode for electroreduction of CO. *Chemistry Letters*. 1989, p 1567–1570.
- (81) Morales-Guio, C. G.; Cave, E. R.; Nitopi, S. A.; Feaster, J. T.; Wang, L.; Kuhl, K. P.; Jackson, A.; Johnson, N. C.; Abram, D. N.; Hatsukade, T.; et al. Improved CO<sub>2</sub> reduction activity towards C<sub>2+</sub> alcohols on a tandem gold on copper electrocatalyst. *Nat. Catal.* **2018**, *1* (10), 764–771. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0139-9>.
- (82) Ma, S.; Sadakiyo, M.; Luo, R.; Heima, M.; Yamauchi, M.; Kenis, P. J. A. One-step electrosynthesis of ethylene and ethanol from CO<sub>2</sub> in an alkaline electrolyzer. *J. Power Sources* **2016**, *301*, 219–228. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.124>.
- (83) Fu, X.; Zhang, J.; Kang, Y. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> towards multi-carbon products: Via a two-step process. *React. Chem. Eng.* **2021**, *6* (4), 612–628. <https://doi.org/10.1039/d1re00001b>.
- (84) Jinli Qiao, b Yuyu Liu, c F. H. and J. Z. *A review of catalysts for the*

- electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels*; 2013. <https://doi.org/10.1039/c3cs60323g>.
- (85) Ci, C.; Carbó, J. J.; Neumann, R.; Graaf, C. De; Poblet, J. M. Photoreduction Mechanism of CO<sub>2</sub> to CO Catalyzed by a Rhenium(I)-Polyoxometalate Hybrid Compound. *ACS Catal.* **2016**, *6* (10), 6422–6428. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01638>.
- (86) K. Liu, X. Li, L. Liang, J. Wu, X. Jiao, J. Xu, Y. Sun and Y. Xie, *Nano Res.*, 2018, *11*, 2897–2908.
- (87) Ruland, H.; Song, H.; Laudenschleger, D.; Stürmer, S.; Schmidt, S.; He, J.; Kähler, K.; Muhler, M.; Schlögl, R. CO<sub>2</sub> Hydrogenation with Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A Benchmark Study. *ChemCatChem* **2020**, *12* (12), 3216–3222. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000195>.
- (88) Guil-López, R.; Mota, N.; Llorente, J.; Millán, E.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G.; Navarro, R. M. Methanol synthesis from CO<sub>2</sub>: A review of the latest developments in heterogeneous catalysis. *Materials (Basel)*. **2019**, *12* (23). <https://doi.org/10.3390/ma122333902>.
- (89) Tominaga, T. T. A. M. H. Alcohol synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> on silica-supported molybdenum catalysts. **1985**, *23* (2), 4461–4464.
- (90) Nieskens, D. L. S.; Ferrari, D.; Liu, Y.; Kolonko, R. The conversion of carbon dioxide and hydrogen into methanol and higher alcohols. *Catal. Commun.* **2011**, *14* (1), 111–113. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.07.020>.
- (91) Guo, H.; Li, S.; Peng, F.; Zhang, H.; Xiong, L.; Huang, C.; Wang, C.; Chen, X. Roles Investigation of Promoters in K/Cu-Zn Catalyst and Higher Alcohols Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation over a Novel Two-Stage Bed Catalyst Combination System. *Catal. Letters* **2015**, *145* (2), 620–630. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1446-7>.
- (92) He, Z.; Qian, Q.; Zhang, Z.; Meng, Q.; Zhou, H.; Jiang, Z.; Han, B. Synthesis of higher alcohols from CO<sub>2</sub> hydrogenation over a PtRu/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst under supercritical condition. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2015**, *373* (2057). <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0006>.
- (93) van Leeuwen, P. W. N. M. *Homogeneous Metal Catalysis*; Elsevier Inc., 2016. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.11101-1>.
- (94) Ross, J. *Heterogeneous Catalysis*; Elsevier, Org.; 2011.
- (95) Erkey, C. *Homogeneous catalysis in supercritical fluids*; 2011; Vol. 1. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045329-3.00007-X>.
- (96) Toma, H. E. *Química de Coordenação, organometálica e de catálise*, 2. edição.;

Editora Bluncher: São Paulo, 2016.

- (97) Henke, W. C.; Lionetti, D.; Moore, W. N. G.; Hopkins, J. A.; Day, V. W.; Blakemore, J. D. Ligand Substituents Govern the Efficiency and Mechanistic Path of Hydrogen Production with [Cp\*Rh] Catalysts. *ChemSusChem* **2017**, *10* (22), 4589–4598. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701416>.
- (98) Ahlquist, M. S. G. Iridium catalyzed hydrogenation of CO<sub>2</sub> under basic conditions-Mechanistic insight from theory. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.02.018>.
- (99) Chapter 8 Homogeneous catalysis. *Compr. Chem. Kinet.* **2001**, *38* (C), 195–260. [https://doi.org/10.1016/S0069-8040\(01\)80029-7](https://doi.org/10.1016/S0069-8040(01)80029-7).
- (100) Din, I. U.; Shaharun, M. S.; Alotaibi, M. A.; Alharthi, A. I.; Naeem, A. Recent developments on heterogeneous catalytic CO<sub>2</sub> reduction to methanol. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.036>.
- (101) Rafiee, A.; Rajab Khalilpour, K.; Milani, D.; Panahi, M. Trends in CO<sub>2</sub> conversion and utilization: A review from process systems perspective. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6* (5), 5771–5794. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.065>.
- (102) Dutta, A.; Farooq, S.; Karimi, I. A.; Khan, S. A. Assessing the potential of CO<sub>2</sub> utilization with an integrated framework for producing power and chemicals. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2017**, *19*, 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.03.005>.
- (103) Jones, C. R.; Radford, R. L.; Armstrong, K.; Styring, P. What a waste! Assessing public perceptions of Carbon Dioxide Utilisation technology. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2014**, *7*, 51–54. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.05.001>.
- (104) Luis Míguez, J.; Porteiro, J.; Pérez-Orozco, R.; Patiño, D.; Rodríguez, S. Evolution of CO<sub>2</sub> capture technology between 2007 and 2017 through the study of patent activity. *Appl. Energy* **2018**, *211* (October 2017), 1282–1296. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.11.107>.
- (105) Kothandaraman, J.; Goepfert, A.; Czaun, M.; Olah, G. A.; Prakash, G. K. S. Conversion of CO<sub>2</sub> from Air into Methanol Using a Polyamine and a Homogeneous Ruthenium Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (3), 778–781. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12354>.
- (106) Goepfert, A.; Czaun, M.; Jones, J. P.; Surya Prakash, G. K.; Olah, G. A. Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products-closing the loop. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (23), 7995–8048. <https://doi.org/10.1039/c4cs00122b>.
- (107) Gallo, J. M. R.; Bueno, J. M. C.; Schuchardt, U. Catalytic transformations of ethanol for biorefineries. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25* (12), 2229–2243. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140272>.

- (108) Çelik, M. B.; Özdalyan, B.; Alkan, F. The use of pure methanol as fuel at high compression ratio in a single cylinder gasoline engine. *Fuel* **2011**. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.035>.
- (109) Pastor-Pérez, L.; Saché, E. Le; Jones, C.; Gu, S.; Arellano-Garcia, H.; Reina, T. R. Synthetic natural gas production from CO<sub>2</sub> over Ni-x/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (x = Fe, Co) catalysts: Influence of promoters and space velocity. *Catal. Today* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.11.035>.
- (110) Sordakis, K.; Tang, C.; Vogt, L. K.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Beller, M.; Laurenczy, G. Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (2), 372–433. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00182>.
- (111) Wesselbaum, S.; Moha, V.; Meuresch, M.; Brosinski, S.; Thenert, K. M.; Kothe, J.; Stein, T. Vom; Englert, U.; Hölscher, M.; Klankermayer, J.; et al. Hydrogenation of carbon dioxide to methanol using a homogeneous ruthenium-Triphos catalyst: From mechanistic investigations to multiphase catalysis. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (1), 693–704. <https://doi.org/10.1039/c4sc02087a>.
- (112) Bai, S.; Shao, Q.; Wang, P.; Dai, Q.; Wang, X.; Huang, X. Highly Active and Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Ethanol by Ordered Pd-Cu Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (20), 6827–6830. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b03101>.
- (113) Schneidewind, J.; Adam, R.; Baumann, W.; Jackstell, R.; Beller, M. Low-Temperature Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol with a Homogeneous Cobalt Catalyst. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (7), 1890–1893. <https://doi.org/10.1002/anie.201609077>.
- (114) Everett, M.; Wass, D. F. Highly productive CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol-a tandem catalytic approach: Via amide intermediates. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (68), 9502–9504. <https://doi.org/10.1039/c7cc04613h>.
- (115) Bai, S.; Shao, Q.; Wang, P.; Dai, Q.; Wang, X.; Huang, X.; Bai, S.; Shao, Q.; Wang, P.; Dai, Q.; et al. Highly Active and Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Ethanol by Ordered Pd-Cu Nanoparticles Highly Active and Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Ethanol by Ordered Pd-Cu Nanoparticles. **2017**.
- (116) Kothandaraman, J.; Goepfert, A.; Czaun, M.; Olah, G. A.; Prakash, G. K. S. Conversion of CO<sub>2</sub> from Air into Methanol Using a Polyamine and a Homogeneous Ruthenium Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (3), 778–781. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12354>.
- (117) Nguyen, T. B. H.; Zondervan, E. Methanol production from captured CO<sub>2</sub> using hydrogenation and reforming technologies- environmental and economic evaluation. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2019**, *34* (January), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.033>.

- (118) Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. Homogeneous catalytic hydrogenation of supercritical carbon dioxide. *Nature* **1994**, *368* (6468), 231–233. <https://doi.org/10.1038/368231a0>.
- (119) Gothe, M. L.; Pérez-Sanz, F. J.; Braga, A. H.; Borges, L. R.; Abreu, T. F.; Bazito, R. C.; Gonçalves, R. V.; Rossi, L. M.; Vidinha, P. Selective CO<sub>2</sub> hydrogenation into methanol in a supercritical flow process. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2020**, *40* (January), 101195. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101195>.
- (120) Canivet, J.; Süß-Fink, G.; Štěpnička, P. Water-soluble phenanthroline complexes of rhodium, iridium and ruthenium for the regeneration of NADH in the enzymatic reduction of ketones. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, N° 30, 4736–4742. <https://doi.org/10.1002/ejic.200700505>.
- (121) Maenaka, Y.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S. Efficient catalytic interconversion between NADH and NAD<sup>+</sup> accompanied by generation and consumption of hydrogen with a water-soluble iridium complex at ambient pressure and temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (1), 367–374. <https://doi.org/10.1021/ja207785f>.
- (122) Whipple, D. T.; Kenis, P. J. A. Prospects of CO<sub>2</sub> Utilization via Direct Heterogeneous Electrochemical Reduction. **2010**, 3451–3458. <https://doi.org/10.1021/jz1012627>.
- (123) Arakawa, H.; Aresta, M.; Armor, J. N.; Barteau, M. A.; Beckman, E. J.; Bell, A. T.; Bercaw, J. E.; Creutz, X. C.; Dinjus, O. E.; Dixon, D. A.; et al. Catalysis Research of Relevance to Carbon Management: Progress, Challenges, and Opportunities. **2001**.
- (124) Apaydin, D. H.; Schlager, S.; Portenkirchner, E.; Sariciftci, N. S. Organic, Organometallic and Bioorganic Catalysts for Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (22), 3094–3116. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700148>.
- (125) Yang, P. P.; Zhang, X. L.; Gao, F. Y.; Zheng, Y. R.; Niu, Z. Z.; Yu, X.; Liu, R.; Wu, Z. Z.; Qin, S.; Chi, L. P.; et al. Protecting Copper Oxidation State via Intermediate Confinement for Selective CO<sub>2</sub> Electroreduction to C<sub>2</sub>+ Fuels. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (13), 6400–6408. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c01699>.
- (126) Wang, W.; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J.; Wang, W. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. **2011**, *0012*. <https://doi.org/10.1039/c1cs15008a>.
- (127) Centi, G.; Perathoner, S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels §. **2009**, *148*, 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.075>.
- (128) Gabriele Centi,<sup>a</sup> Elsje Alessandra Quadrelli,<sup>b</sup> and S. P. Catalysis for CO<sub>2</sub>

- conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. **2020**, N° 207890. <https://doi.org/10.1039/b000000x>.
- (129) Kothandaraman, J.; Goeppert, A.; Czaun, M.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A.; Kothandaraman, J.; Goeppert, A.; Czaun, M.; Olah, G. A.; Prakash, G. K. S. Conversion of CO<sub>2</sub> from Air into Methanol Using a Polyamine and a Homogeneous Ruthenium Catalyst Conversion of CO<sub>2</sub> from Air into Methanol Using a Polyamine and a Homogeneous Ruthenium Catalyst. **2015**. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12354>.
- (130) Sordakis, K.; Tang, C.; Vogt, L. K.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Beller, M. Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols. **2017**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00182>.
- (131) Scharnagl, F. K.; Hertrich, M. F.; Neitzel, G.; Jackstell, R.; Beller, M. Homogeneous Catalytic Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol – Improvements with Tailored Ligands. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361 (2), 374–379. <https://doi.org/10.1002/adsc.201801314>.
- (132) Himeda, Y.; Onozawa-Komatsuzaki, N.; Sugihara, H.; Kasuga, K. Highly efficient conversion of carbon dioxide catalyzed by half-sandwich complexes with pyridinol ligand: The electronic effect of oxyanion. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2006**. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.025>.
- (133) Qian, Q.; Cui, M.; He, Z.; Wu, C.; Zhu, Q.; Zhang, Z.; Ma, J.; Yang, G.; Zhang, J.; Han, B. Highly selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> into C<sub>2</sub>+ alcohols by homogeneous catalysis. *Chem. Sci.* **2015**, 6 (10), 5685–5689. <https://doi.org/10.1039/c5sc02000j>.
- (134) Tominaga, K. I.; Sasaki, Y.; Saito, M.; Hagihara, K.; Watanabe, T. Homogeneous RuCo bimetallic catalysis in CO<sub>2</sub> hydrogenation: The formation of ethanol. *J. Mol. Catal.* **1994**, 89 (1–2), 51–55. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(93\)E0287-Q](https://doi.org/10.1016/0304-5102(93)E0287-Q).
- (135) Maitlis, P. M. Fischer-Tropsch, organometallics, and other friends. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689 (24 SPEC. ISS.), 4366–4374. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.05.037>.
- (136) Synthesis of C<sub>2</sub>+ Chemicals from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> via C–C Bond.pdf.
- (137) Inoue, Y.; Izumida, H.; Sasaki, Y.; Hashimoto, H. Catalytic Fixation of Carbon Dioxide To Formic Acid By Transition-Metal Complexes Under Mild Conditions. *Chem. Lett.* **1976**, 5 (8), 863–864. <https://doi.org/10.1246/cl.1976.863>.
- (138) Wiedner, E. S.; Linehan, J. C. Making a Splash in Homogeneous CO<sub>2</sub> Hydrogenation: Elucidating the Impact of Solvent on Catalytic Mechanisms. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, 24 (64), 16964–16971.

- <https://doi.org/10.1002/chem.201801759>.
- (139) Wiedner, E. S.; Chambers, M. B.; Pitman, C. L.; Bullock, R. M.; Miller, A. J. M.; Appel, A. M. Thermodynamic Hydricity of Transition Metal Hydrides. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (15), 8655–8692. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00168>.
- (140) Matsubara, Y.; Fujita, E.; Doherty, M. D.; Muckerman, J. T.; Creutz, C. Thermodynamic and kinetic hydricity of ruthenium(II) hydride complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (38), 15743–15757. <https://doi.org/10.1021/ja302937q>.
- (141) Connelly, S. J.; Wiedner, E. S.; Appel, A. M. Predicting the reactivity of hydride donors in water: Thermodynamic constants for hydrogen. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (13), 5933–5938. <https://doi.org/10.1039/c4dt03841j>.
- (142) Creutz, C.; Chou, M. H. Hydricities of d 6 metal hydride complexes in water. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (8), 2794–2795. <https://doi.org/10.1021/ja809724s>.
- (143) Cherubini, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Convers. Manag.* **2010**, *51* (7), 1412–1421. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>.
- (144) Demirbas, A. Petroleum Refinery and Biorefinery. **2010**.
- (145) Roddy, D. J. Biomass in a petrochemical world. *Interface Focus* **2013**, *3* (1). <https://doi.org/10.1098/rsfs.2012.0038>.
- (146) Khemthong, P.; Yimsukanan, C.; Narkkun, T.; Srifa, A.; Witoon, T.; Pongchaiphon, S.; Kiatphuengporn, S.; Faungnawakij, K. Advances in catalytic production of value-added biochemicals and biofuels via furfural platform derived lignocellulosic biomass. *Biomass and Bioenergy* **2021**, *148* (March), 106033. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106033>.
- (147) Keim, W. Petrochemicals: Raw material change from fossil to biomass? *Pet. Chem.* **2010**, *50* (4), 298–304. <https://doi.org/10.1134/S0965544110040079>.
- (148) Ulf Schuchardt, Marcelo L. Ribeiro, A. R. G. Conferência proferida na 23<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, maio/2000, Poços de Calda - MG. *Quim. Nova* **2001**, *24* (2), 247–251.
- (149) Tang, X.; Wei, J.; Ding, N.; Sun, Y.; Zeng, X.; Hu, L.; Liu, S.; Lei, T.; Lin, L. Chemoselective hydrogenation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural to diols: Key intermediates for sustainable chemicals, materials and fuels. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *77* (January), 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.013>.
- (150) Hu, L.; Zhao, G.; Hao, W.; Tang, X.; Sun, Y.; Lin, L.; Liu, S. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes. *RSC Adv.* **2012**, *2* (30), 11184–11206. <https://doi.org/10.1039/c2ra21811a>.

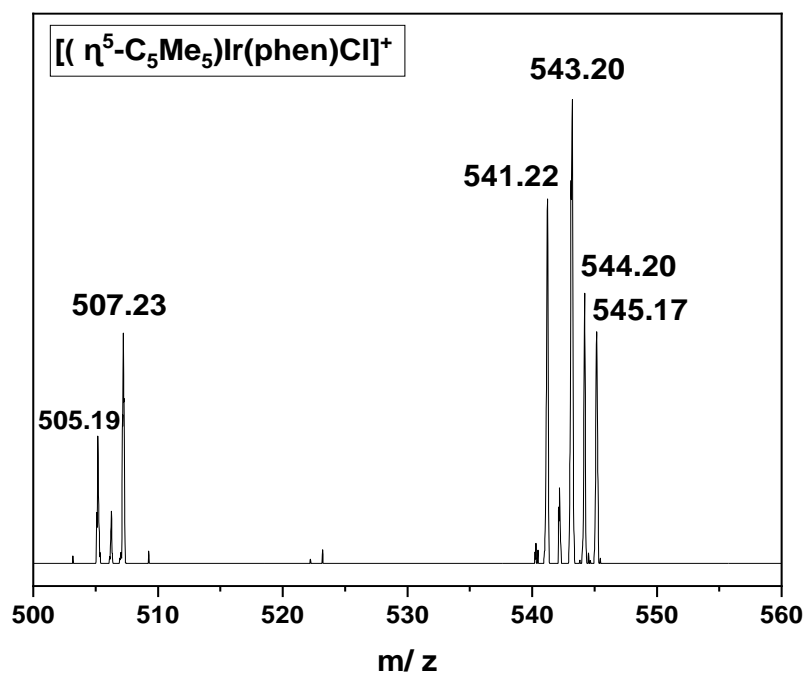
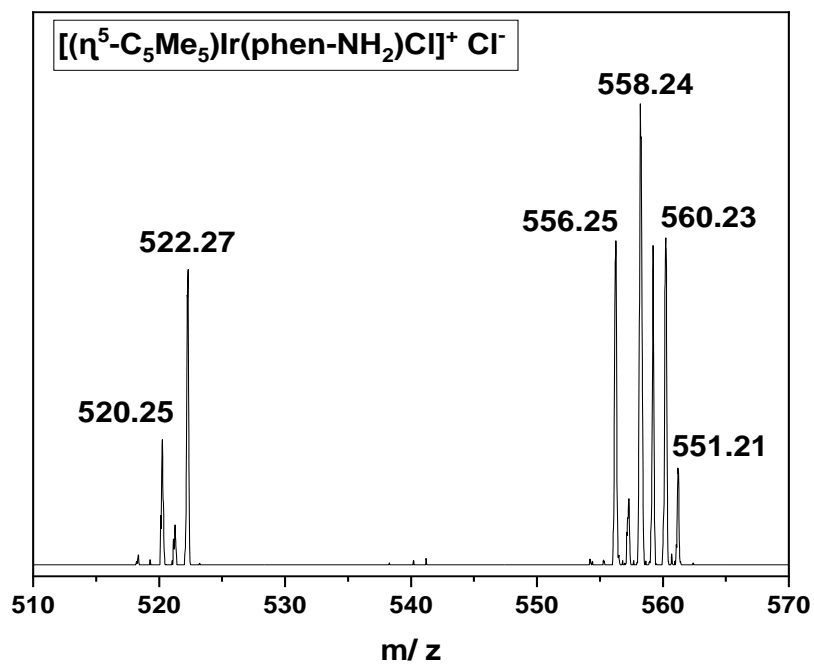


- (151) Corma Canos, A.; Iborra, S.; Velty, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (6), 2411–2502. <https://doi.org/10.1021/cr050989d>.
- (152) Liu, Z.; Deeth, R. J.; Butler, J. S.; Habtemariam, A.; Newton, M. E.; Sadler, P. J.; Li, J.; Liu, J. L.; Zhou, H. J.; Fu, Y.; et al. Homogeneous perdehydrogenation and perhydrogenation of fused bicyclic N-heterocycles catalyzed by iridium complexes bearing a functional bipyridonate ligand. *ChemSusChem* **2013**, *6* (15), 1339–1347. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600089>.
- (153) Faba, L.; Kusema, B. T.; Murzina, E. V.; Tokarev, A.; Kumar, N.; Smeds, A.; Díaz, E.; Ordóñez, S.; Mäki-Arvela, P.; Willför, S.; et al. Hemicellulose hydrolysis and hydrolytic hydrogenation over proton- and metal modified beta zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *189*, 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.011>.
- (154) Pasini, T.; Solinas, G.; Zanotti, V.; Albonetti, S.; Cavani, F.; Vaccari, A.; Mazzanti, A.; Ranieri, S.; Mazzoni, R. Substrate and product role in the Shvo's catalyzed selective hydrogenation of the platform bio-based chemical 5-hydroxymethylfurfural. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (26), 10224–10234. <https://doi.org/10.1039/c4dt00304g>.
- (155) Ke, C.; Li, M.; Fan, G.; Yang, L.; Li, F. Pt Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped-Carbon-Decorated CeO<sub>2</sub> for Base-Free Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. *Chem. - An Asian J.* **2018**, *13* (18), 2714–2722. <https://doi.org/10.1002/asia.201800738>.
- (156) Tukacs, J. M.; Bohus, M.; Dibó, G.; Mika, L. T. Ruthenium-catalyzed solvent-free conversion of furfural to furfuryl alcohol. *RSC Adv.* **2017**, *7* (6), 3331–3335. <https://doi.org/10.1039/c6ra24723g>.
- (157) Shinde, S. H.; Hengne, A.; Rode, C. V. *Lignocellulose-derived platform molecules: An introduction*; Elsevier B.V., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64307-0.00001-9>.
- (158) Long, Y.; Song, S.; Li, J.; Wu, L.; Wang, Q.; Liu, Y.; Jin, R.; Zhang, H. Pt/CeO<sub>2</sub>@MOF Core@Shell Nanoreactor for Selective Hydrogenation of Furfural via the Channel Screening Effect. *ACS Catal.* **2018**, *8* (9), 8506–8512. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01851>.
- (159) Machado, G.; Leon, S.; Santos, F.; Lourega, R.; Dullius, J.; Mollmann, M. E.; Eichler, P. Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass. *Nat. Resour.* **2016**, *07* (03), 115–129. <https://doi.org/10.4236/nr.2016.73012>.
- (160) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 516–

547. <https://doi.org/10.1039/c3gc41492b>.
- (161) Zhu, Y.; Li, W.; Lu, Y.; Zhang, T.; Jameel, H.; Chang, H. M.; Ma, L. Production of furfural from xylose and corn stover catalyzed by a novel porous carbon solid acid in  $\gamma$ -valerolactone. *RSC Advances*. 2017, p 29916–29924. <https://doi.org/10.1039/c7ra03995f>.
- (162) Gallezot, P. Conversion of biomass to selected chemical products. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (4), 1538–1558. <https://doi.org/10.1039/c1cs15147a>.
- (163) Bozell, J. J.; Moens, L.; Renewable, N. SS99\_Panel1\_Paper60. 685–699.
- (164) Girisuta, B.; Janssen, L. P. B. M.; Heeres, H. J. Green chemicals: A kinetic study on the conversion of glucose to levulinic acid. *Chem. Eng. Res. Des.* **2006**, *84* (5 A), 339–349. <https://doi.org/10.1205/cherd05038>.
- (165) White, C.; Yates, A.; Maitlis, P. M.; Heinekey, D. M. ( $\eta$  5 - Pentamethylcyclopentadienyl)Rhodium and -Iridium Compounds. **2007**, *29*, 228–234. <https://doi.org/10.1002/9780470132609.ch53>.
- (166) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125* (19), 194101.
- (167) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56* (5), 2257–2261.
- (168) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77* (7), 3654–3665.
- (169) Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77* (2), 123–141. <https://doi.org/10.1007/BF01114537>.
- (170) Aoto, Y. A.; de Lima Batista, A. P.; Köhn, A.; de Oliveira-Filho, A. G. S. How to arrive at accurate benchmark values for transition metal compounds: Computation or experiment? *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *acs.jctc.7b00688*. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00688>.
- (171) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (18), 6378–6396.

- (172) Grimme, S. Supramolecular Binding Thermodynamics by Dispersion-Corrected Density Functional Theory. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18* (32), 9955–9964. <https://doi.org/10.1002/chem.201200497>.
- (173) Mammen, M.; Shakhnovich, E. I.; Deutch, J. M.; Whitesides, G. M. Estimating the Entropic Cost of Self-Assembly of Multiparticle Hydrogen-Bonded Aggregates Based on the Cyanuric Acid-Melamine Lattice. *J. Org. Chem.* **1998**, *63* (12), 3821–3830. <https://doi.org/10.1021/jo970944f>.
- (174) Tsurusaki, A.; Murata, K.; Onishi, N.; Sordakis, K.; Laurency, G.; Himeda, Y. Investigation of Hydrogenation of Formic Acid to Methanol using H<sub>2</sub> or Formic Acid as a Hydrogen Source. *ACS Catal.* **2017**, *7* (2), 1123–1131. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03194>.
- (175) Yan, X.; Yang, X. Mechanistic Insights into Iridium Catalyzed Disproportionation of Formic Acid to CO<sub>2</sub> and Methanol: A DFT Study. *Organometallics* **2018**, *37* (10), 1519–1525. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00913>.
- (176) Sordakis, K.; Tsurusaki, A.; Iguchi, M.; Kawanami, H.; Himeda, Y.; Laurency, G. Carbon Dioxide to Methanol: The Aqueous Catalytic Way at Room Temperature. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22* (44), 15605–15608. <https://doi.org/10.1002/chem.201603407>.
- (177) Yan, X.; Ge, H.; Yang, X. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol Catalyzed by Cp\*Co Complexes: Mechanistic Insights and Ligand Design. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (9), 5494–5502. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03214>.
- (178) He, X. CO<sub>2</sub>; Hydrogenation for Ethanol Production: A Thermodynamic Analysis. *Int. J. Oil, Gas Coal Eng.* **2017**, *5* (6), 145. <https://doi.org/10.11648/j.ogce.20170506.14>.
- (179) Paquin, F.; Rivnay, J.; Salleo, A.; Stingelin, N.; Silva, C. Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (207890), 10715–10722. <https://doi.org/10.1039/b000000x>.
- (180) Kar, S.; Kothandaraman, J.; Goepfert, A.; Prakash, G. K. S. Advances in catalytic homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2018**, *23* (December 2017), 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.10.023>.
- (181) Bai, S. T.; De Smet, G.; Liao, Y.; Sun, R.; Zhou, C.; Beller, M.; Maes, B. U. W.; Sels, B. F. Homogeneous and heterogeneous catalysts for hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol under mild conditions. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (7), 4259–4298. <https://doi.org/10.1039/d0cs01331e>.
- (182) Ocansey, E.; Darkwa, J.; Makhubela, B. C. E. Iridium and Palladium CO<sub>2</sub> Hydrogenation in Water by Catalyst Precursors with Electron-Rich Tetrazole

- Ligands. *Organometallics* **2020**, *39* (17), 3088–3098. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00276>.
- (183) Rohmann, K.; Kothe, J.; Haenel, M. W.; Englert, U.; Hölscher, M.; Leitner, W. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formic Acid with a Highly Active Ruthenium Acridophos Complex in DMSO and DMSO/Water. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (31), 8966–8969. <https://doi.org/10.1002/anie.201603878>.
- (184) Ounkham, W. L.; Frost, B. J. Introduction to Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis. *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* **2017**, 1–26. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2518>.
- (185) Hanf, S.; Rupflin, L. A.; Gläser, R.; Schunk, S. A. Current state of the art of the solid rh-based catalyzed hydroformylation of short-chain olefins. *Catalysts* **2020**, *10* (5). <https://doi.org/10.3390/catal10050510>.
- (186) Ashley, D. C.; Jakubikova, E. Tuning the Redox Potentials and Ligand Field Strength of Fe(II) Polypyridines: The Dual  $\pi$  - Donor and  $\pi$  - Acceptor Character of Bipyridine. **2018**, N° 11. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01002>.
- (187) Cook, L. J. K.; Kulmaczewski, R.; Mohammed, R.; Dudley, S.; Barrett, S. A.; Little, M. A.; Deeth, R. J.; Halcrow, M. A. Spin State A Unified Treatment of the Relationship Between Ligand Substituents and Spin State in a Family of Iron ( II ) Complexes *Communications Angewandte.* **2016**, 4327–4331. <https://doi.org/10.1002/anie.201600165>.
- (188) Fryhle, S. &. *Química Orgânica*, 10<sup>o</sup> ed.
- (189) Ohnishi, Y. Y.; Matsunaga, T.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. Ruthenium(II)-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid. Theoretical study of real catalyst, ligand effects, and solvation effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (11), 4021–4032. <https://doi.org/10.1021/ja043697n>.
- (190) STATSOFT INC. STATISTICA (data analysis software system). **2011**.
- (191) Burnett, L. W.; Johns, I. B.; Holdren, R. F.; Hixon, R. M. Production of 2-Methylfuran by Vapor-Phase Hydrogenation of Furfural. *Ind. Eng. Chem.* **1948**, *40* (3), 502–505. <https://doi.org/10.1021/ie50459a034>.
- (192) Ren, G.; Wang, G.; Mei, H.; Xu, Y.; Huang, L. A theoretical insight into furfural conversion catalyzed on the Ni(111) surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (42), 23685–23696. <https://doi.org/10.1039/c9cp03245b>.

**ANEXO A- ESPECTROS DE MASSAS ESI-MS-CID DOS COMPLEXOS DE IRÍDIO E RÓDIO**

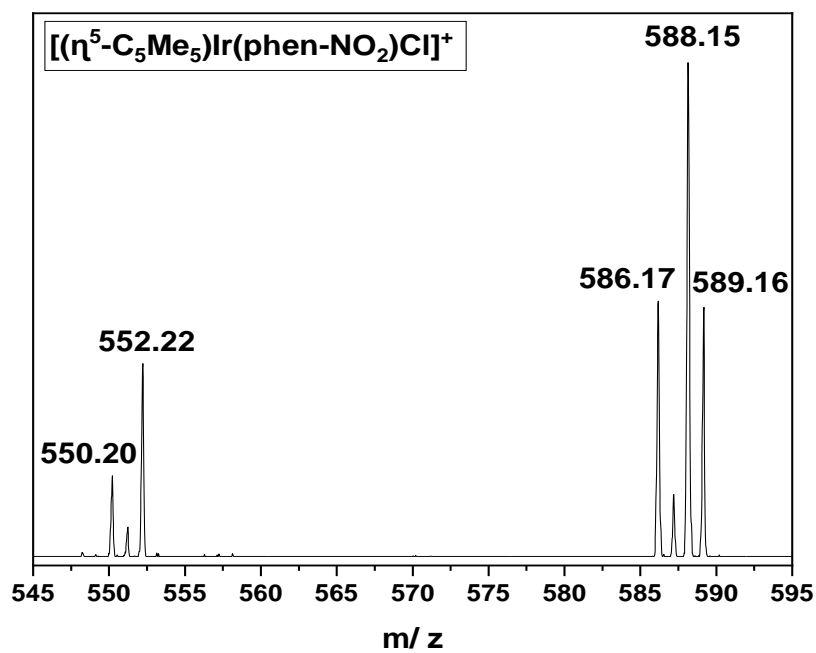
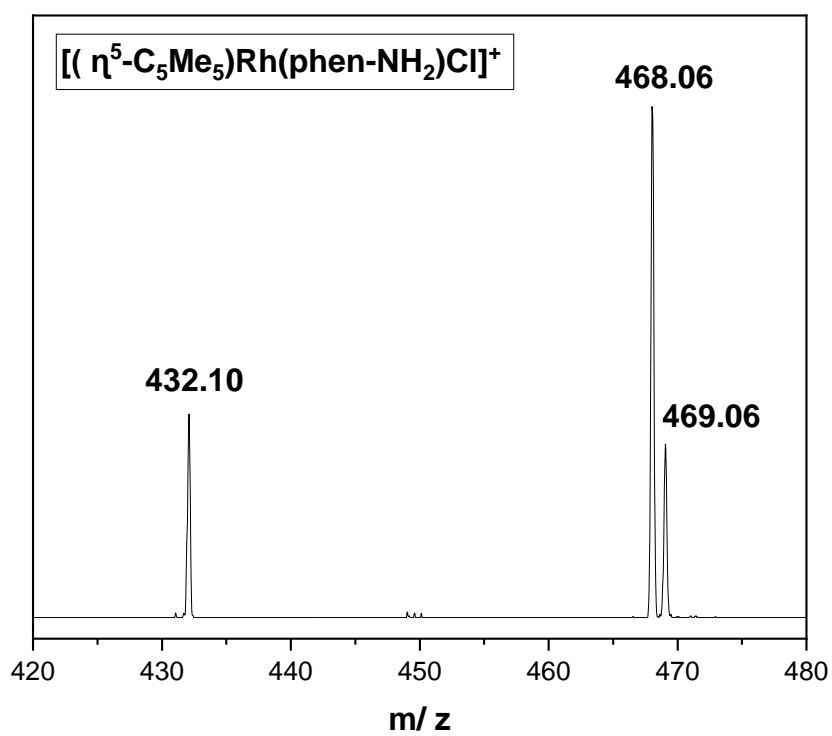
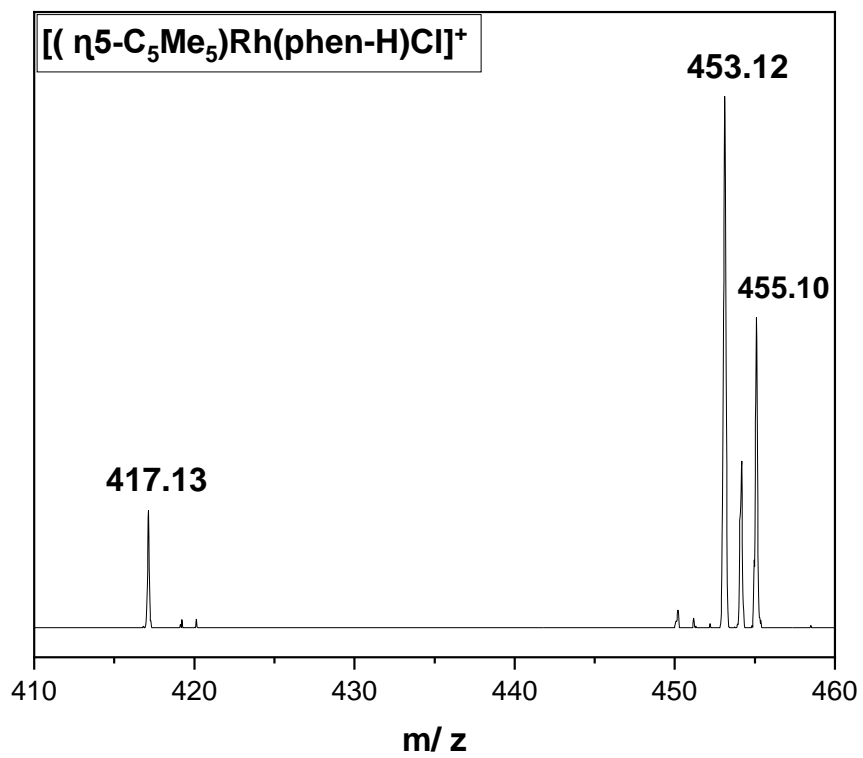
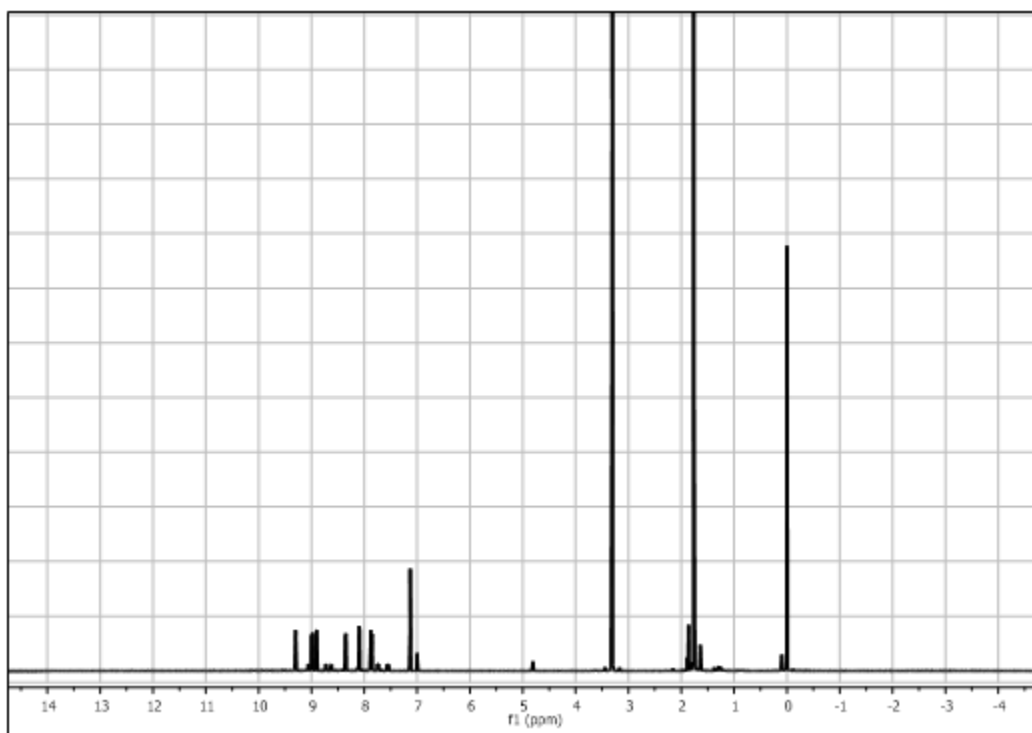
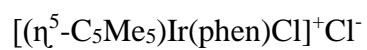
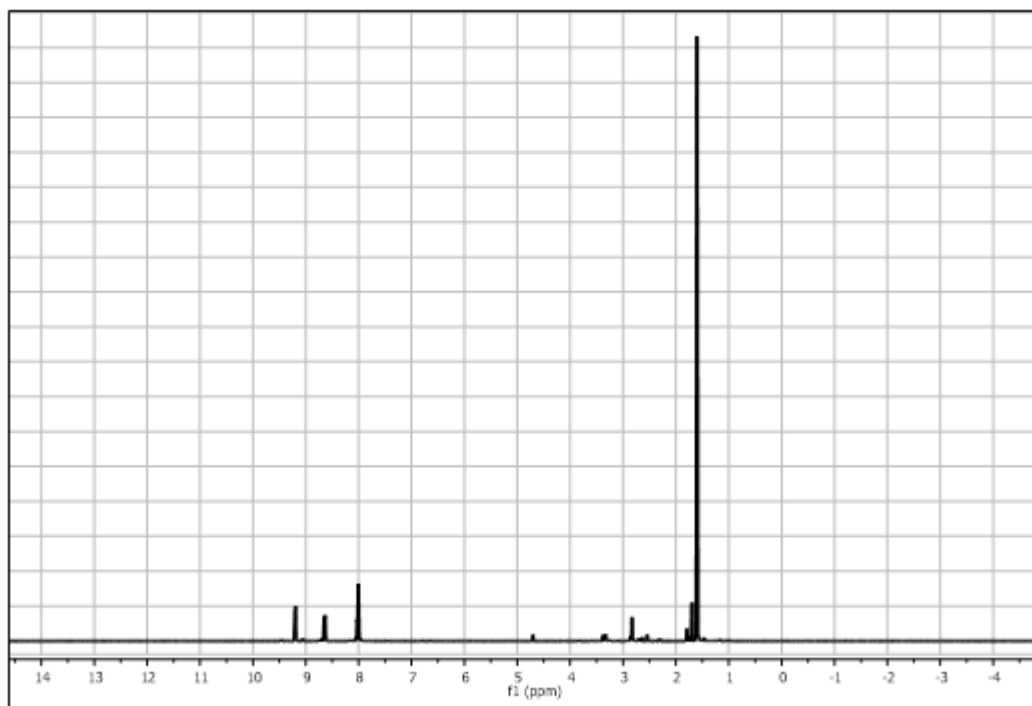
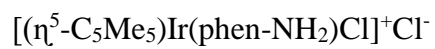


Figura A1: Espectros ESI-MS-CID dos catalisadores de irídio indicados.

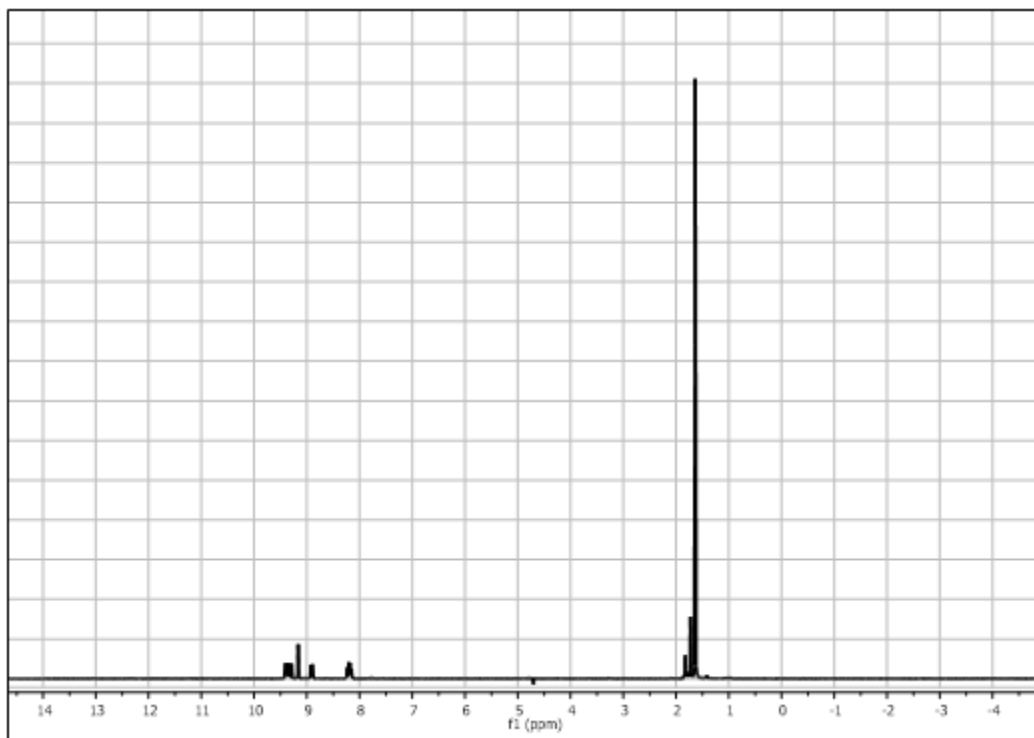




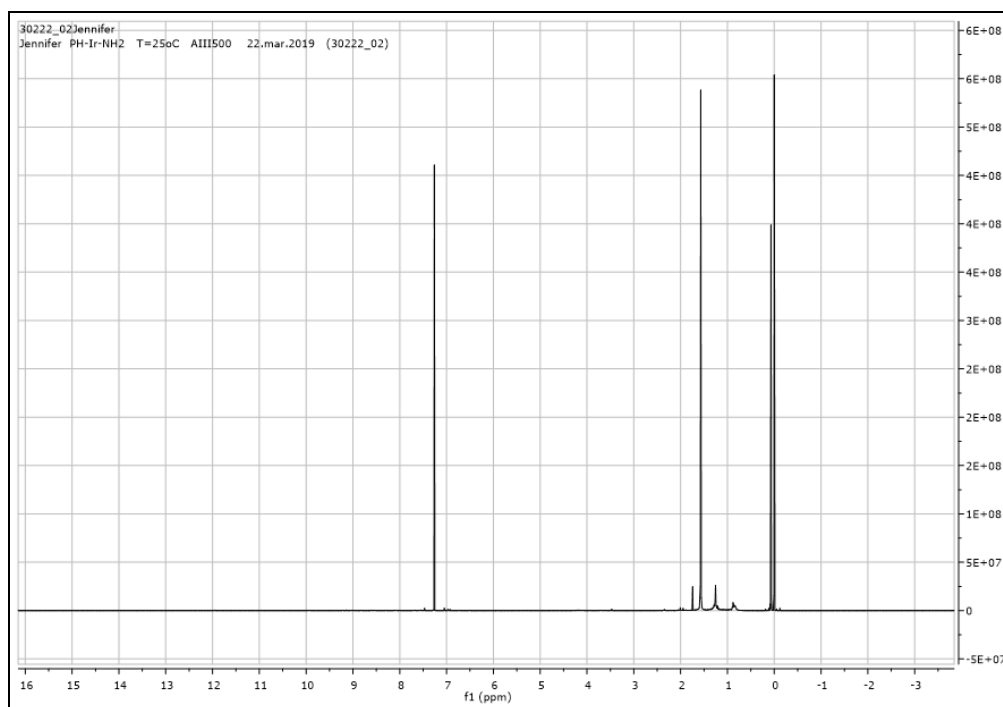
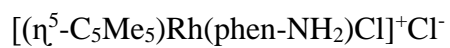
**Figura A2:** Espectros ESI-MS-CID dos catalisadores de ródio indicados.

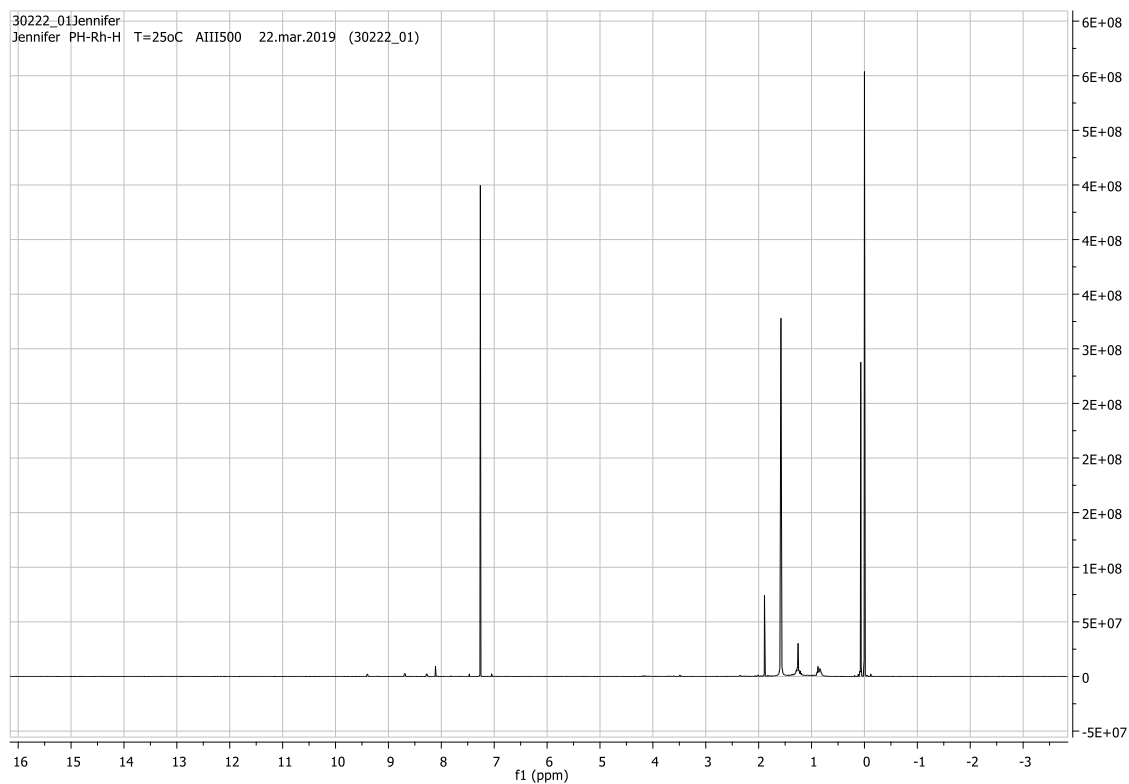
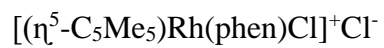
ANEXO B:  $^1\text{H}$ NMR E  $^{13}\text{C}$ NMR DOS COMPLEXOS DE IRÍDIO E RÓDIO $^1\text{H}$ NMR



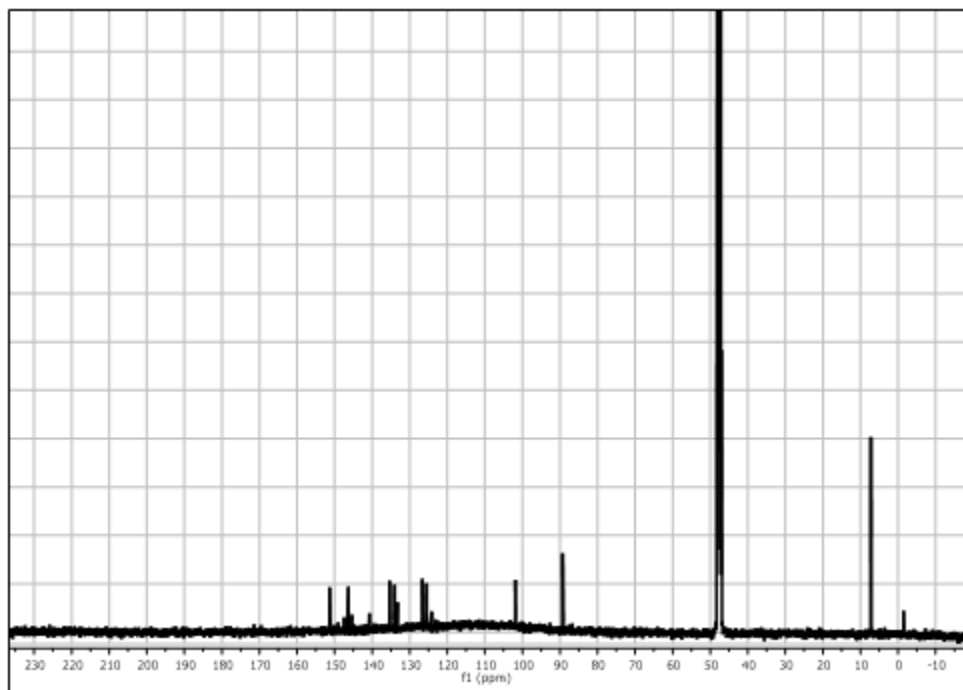
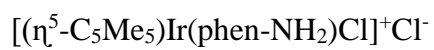


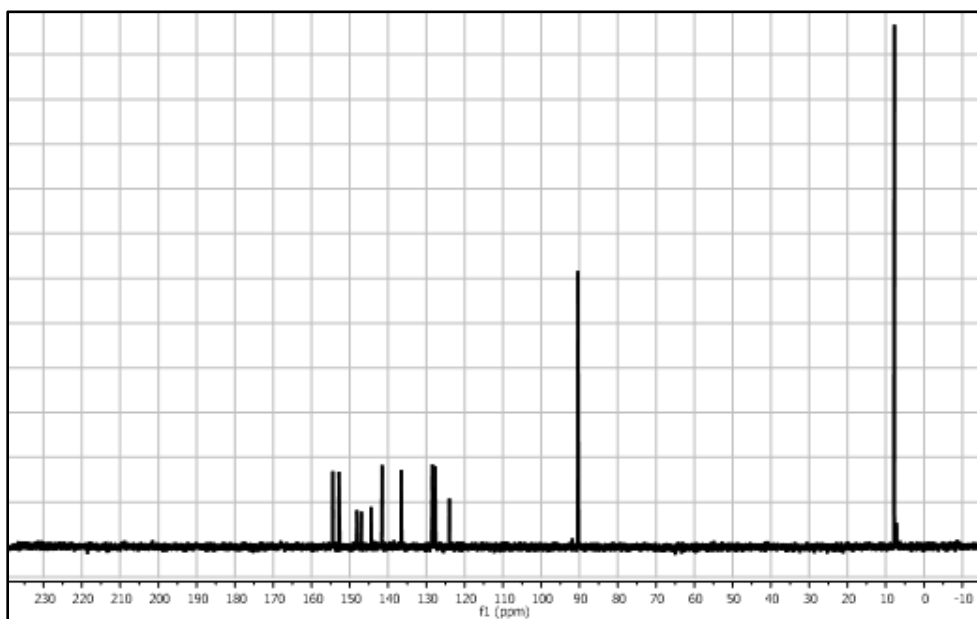
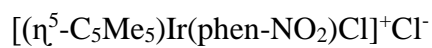
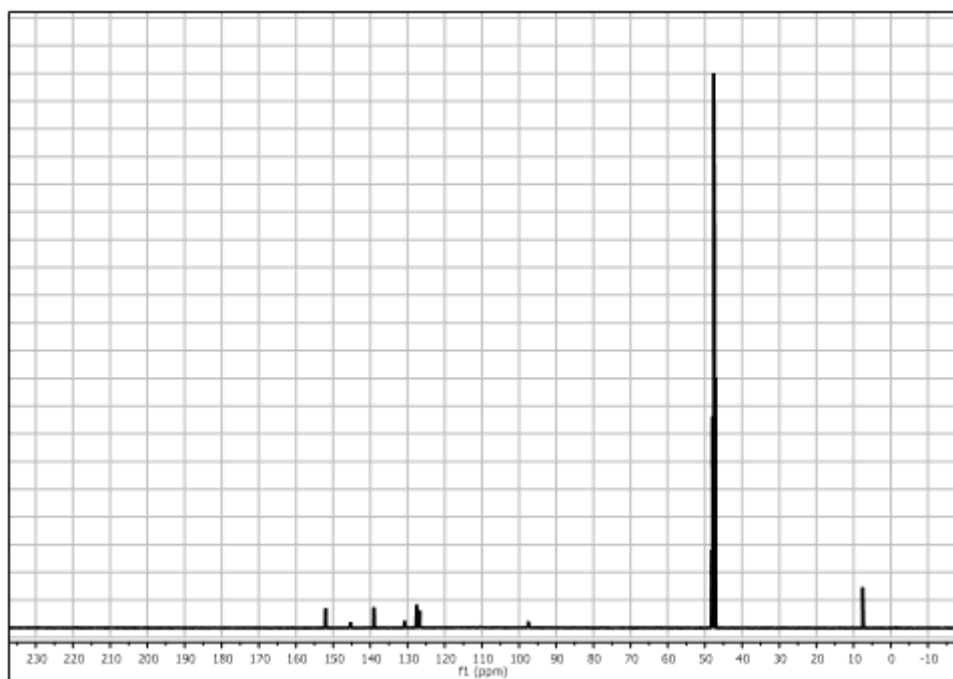
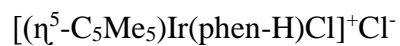
**Figura B1:** Espectros <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O, 25 °C) dos catalisadores de irídio indicados.



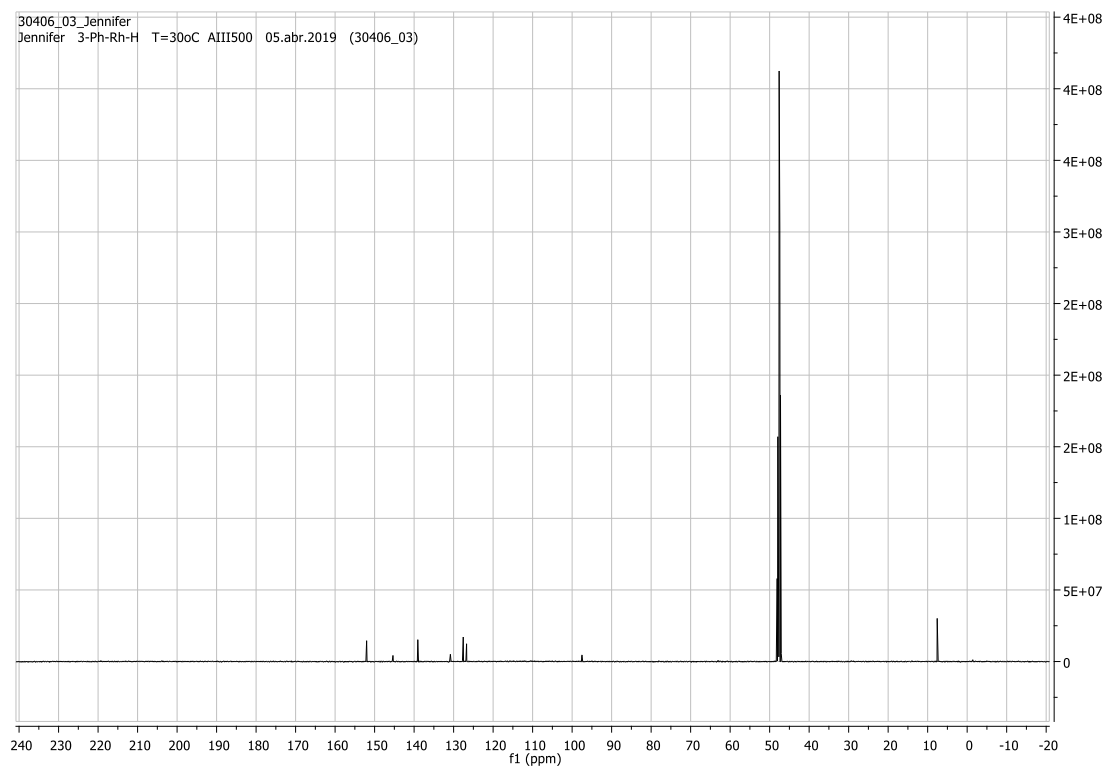
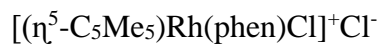
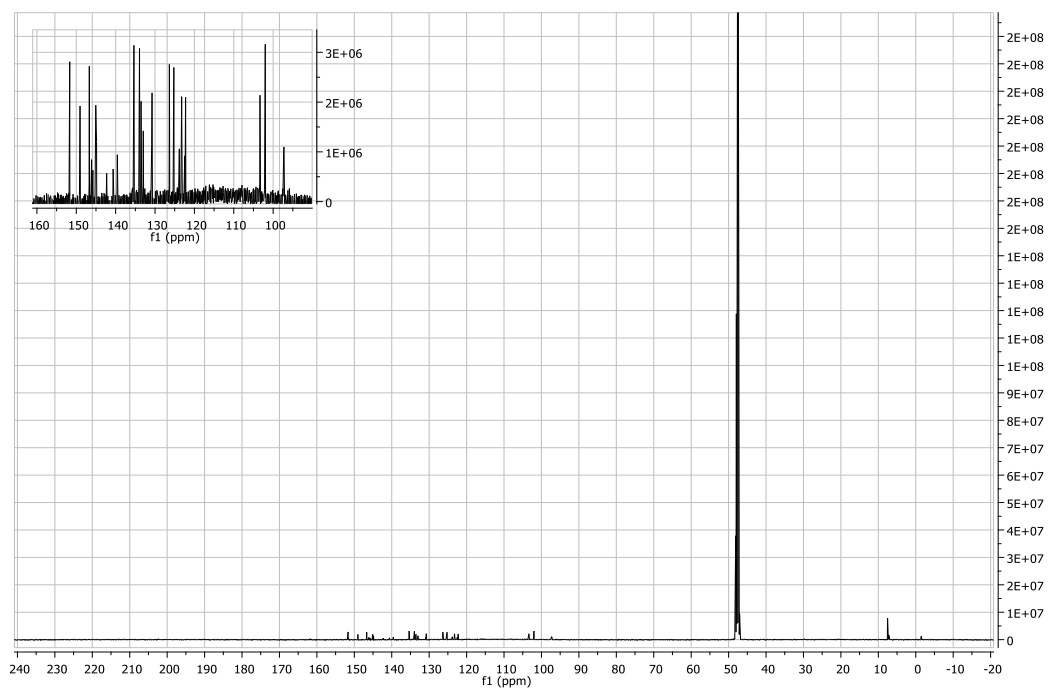
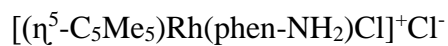


$^{13}\text{C}$ NMR

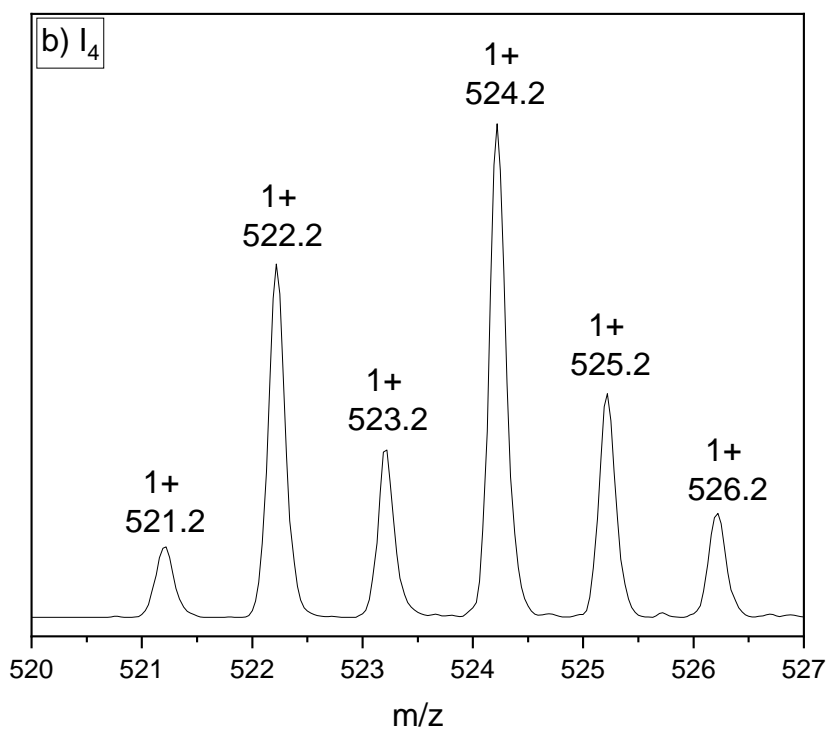
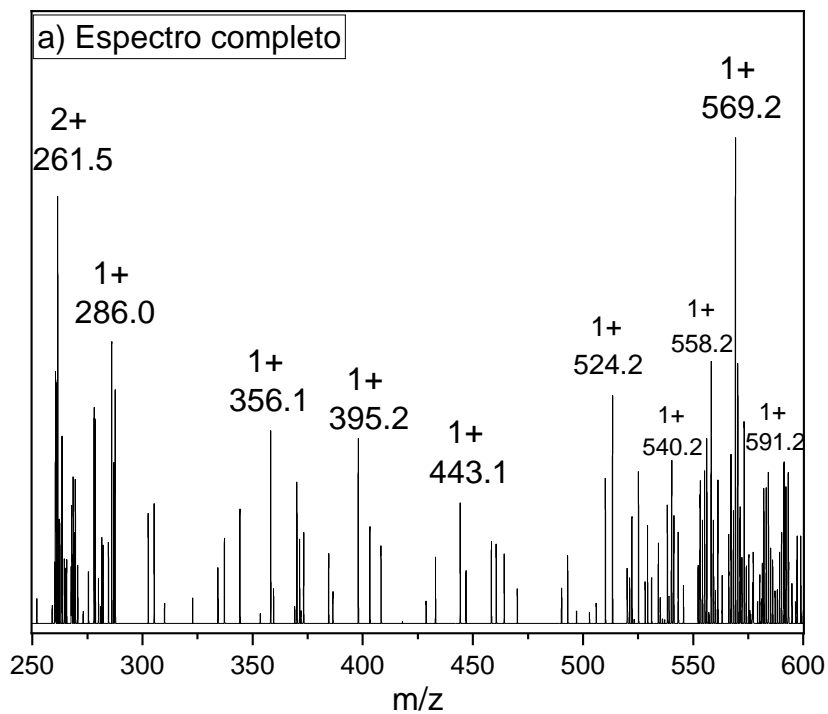


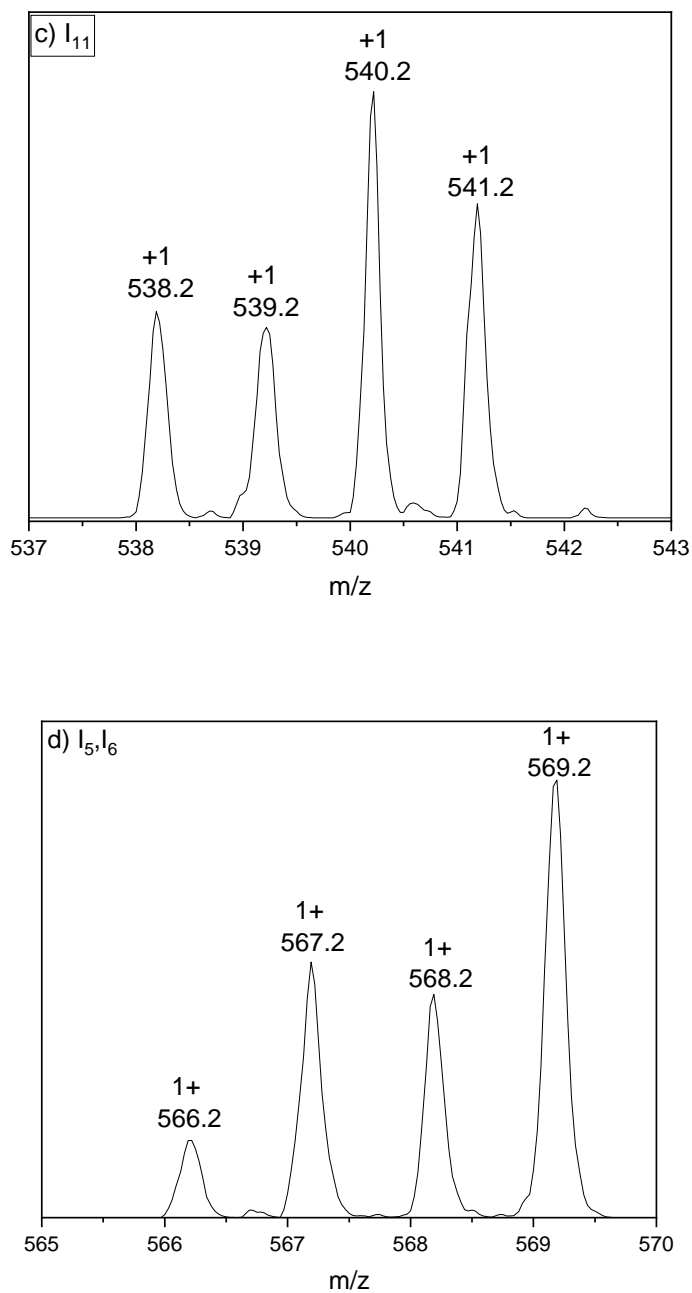


**Figura B2:** Espectros  $^{13}\text{C}$ NMR de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  (500 MHz, MeOD, 25 °C) e  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{phen-NO}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  (500 MHz, D<sub>2</sub>O, 25 °C).

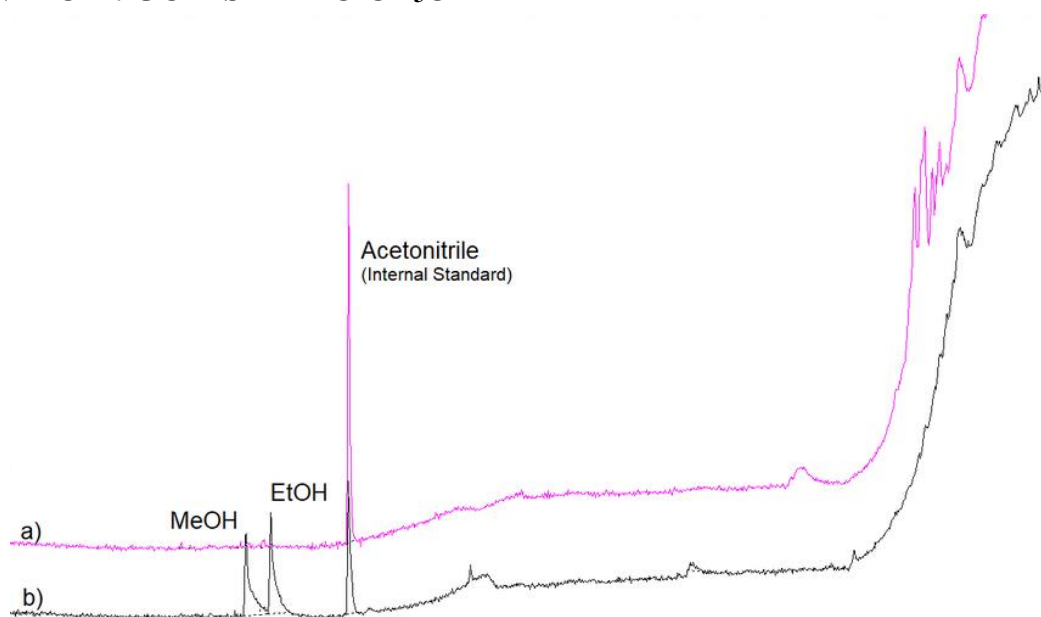


**Figura B4:** Espectros  $^{13}\text{C}$ NMR de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{phen-NH}_2)\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  e  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  (500 MHz, MeOD, 25 °C).

**ANEXO C – ESPECTROS DE MASSA DOS INTERMEDIÁRIOS DE REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub> A METANOL**



**Figura C1:** a) ESI-MS(+) no final da reação. É possível observar os intermediários I<sub>1</sub> (558.2 m / z), I<sub>2</sub> (261.5 m / z), I<sub>4</sub> (524.2 m / z), I<sub>11</sub> (540.2 m / z) e I<sub>5</sub> e I<sub>6</sub> (569.2), b), c) e d) são ESI-MS(+) dos intermediários de reação isolados mostrando seus respectivos padrões isotópicos.

ANEXO D: GC-MS EI<sup>+</sup> DO CH<sub>3</sub>OH

**Figura D1.** (a) Reação branco (em H<sub>2</sub>), (b) Reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> em 160 °C, 1CO<sub>2</sub>:4H<sub>2</sub>, 280 bar.

**ANEXO E – COORDENADAS ATÔMICAS EM ÅNGTRONS PARA AS ESPECIÉS REPORTADAS**

**CO<sub>2</sub>**

C	-1.5774530000	3.0477990000	0.3444480000
O	-0.4390000000	3.1257020000	0.5968450000
O	-2.7159070000	2.9698990000	0.0920570000

**H<sub>2</sub>**

H	-2.5506500000	2.8354790000	0.1670150000
H	-2.7989400000	2.1880210000	0.4390250000

**H<sub>2</sub>O**

O	-0.0898000000	0.0972000000	0.0034650000
H	-0.0898000000	0.8576620000	-0.5966330000
H	-0.0898000000	-0.6632620000	-0.5966330000

**H<sub>2</sub>CO**

C	-0.5334320000	-0.0000010000	-0.0000490000
O	0.6808670000	0.0000010000	-0.0001120000
H	-1.1163170000	0.9429060000	-0.0000690000
H	-1.1163190000	-0.9429070000	0.0000310000

**HCOO-**

C	0.0000480000	0.3385870000	-0.0000020000
O	-1.1318040000	-0.2178650000	-0.0004480000
O	1.1318480000	-0.2179780000	-0.0004680000
H	0.0001090000	1.4584560000	0.0009180000

**HCOOH**

C	-0.1279550000	0.4018790000	0.0000150000
---	---------------	--------------	--------------



O	-1.1454620000	-0.2631350000	0.0000480000
O	1.1144320000	-0.0890670000	0.0000900000
H	-0.0997180000	1.5000050000	0.0000000000
H	1.0710030000	-1.0674830000	0.0001480000

**HOCH<sub>2</sub>OH**

C	0.0000000000	0.7386820000	0.0000000000
H	-0.2832040000	1.3637960000	0.8529260000
H	0.2832040000	1.3637960000	-0.8529260000
O	-1.0890880000	-0.0387280000	-0.4459440000
H	-1.4822090000	-0.4713100000	0.3299590000
O	1.0890880000	-0.0387280000	0.4459440000
H	1.4822090000	-0.4713100000	-0.3299590000

**CH<sub>3</sub>OH**

O	0.0383210000	-0.0605490000	0.0000000000
C	0.0368710000	1.3625850000	0.0000000000
H	-1.0087170000	1.6803280000	0.0000000000
H	0.5296900000	1.7675310000	0.8940050000
H	0.5296900000	1.7675310000	-0.8940050000
H	0.9639450000	-0.3486270000	0.0000000000

**II**

C	-3.0660240000	-1.5060350000	-0.0022430000
C	-2.3434410000	-0.2515070000	0.0671980000
C	-0.9316420000	-0.2833400000	0.0322330000
C	-0.2286880000	-1.5111810000	-0.0566390000
C	-0.9452360000	-2.7277600000	-0.1008970000
C	-2.3623950000	-2.6922920000	-0.0779370000
H	-2.9088040000	-3.6331120000	-0.1237300000
N	1.1263900000	-1.4469250000	-0.0866400000

C	1.8307530000	-2.5763840000	-0.1453550000
C	1.2008420000	-3.8278090000	-0.1952390000
C	-0.1765040000	-3.9109200000	-0.1749890000
H	2.9127580000	-2.4760210000	-0.1468160000
H	1.8157720000	-4.7220520000	-0.2450450000
H	-0.6781620000	-4.8760060000	-0.2105300000
C	-2.9499400000	1.0128230000	0.1803410000
C	-2.1622990000	2.1468680000	0.2458350000
C	-0.7710060000	2.0281960000	0.2057740000
N	-0.1711530000	0.8429770000	0.0953850000
H	-4.0315450000	1.1137620000	0.2265180000
H	-2.6063960000	3.1337330000	0.3355260000
H	-0.1225120000	2.8976680000	0.2692220000
H	-4.8820570000	-2.3631690000	-0.1970920000
N	-4.4401400000	-1.4961450000	0.0867240000
H	-4.9155030000	-0.6927810000	-0.3071290000
C	2.7791530000	1.4558050000	-1.6183020000
C	3.6424260000	0.3958740000	-1.1829940000
C	4.1018110000	0.6865180000	0.1401860000
C	3.5208690000	1.9548930000	0.5234350000
C	2.7175910000	2.4238470000	-0.5496260000
H	2.2742810000	1.5200750000	-2.5747080000
H	3.8542290000	-0.5118490000	-1.7385310000
H	4.7578260000	0.0709010000	0.7436150000
H	3.6298360000	2.4352550000	1.4889810000
H	2.1139540000	3.3244240000	-0.5434530000
Ir	1.9533030000	0.5180510000	0.1486820000
Cl	1.5498540000	0.0495210000	2.5508320000

**I2**

C	-3.0438460000	-1.5731000000	-0.0982440000
---	---------------	---------------	---------------

C	-2.3474490000	-0.3026020000	-0.1222100000
C	-0.9376590000	-0.3005180000	-0.0439290000
C	-0.2038800000	-1.5127380000	0.0515920000
C	-0.9004740000	-2.7401100000	0.1034100000
C	-2.3150330000	-2.7407690000	0.0249010000
H	-2.8386830000	-3.6948340000	0.0534180000
N	1.1542840000	-1.4283210000	0.0952970000
C	1.8733570000	-2.5449320000	0.2040090000
C	1.2614990000	-3.8049730000	0.2749050000
C	-0.1121310000	-3.9089100000	0.2236350000
H	2.9523120000	-2.4277290000	0.2406260000
H	1.8880640000	-4.6872390000	0.3684770000
H	-0.6004200000	-4.8800830000	0.2757290000
C	-2.9843210000	0.9503440000	-0.2090920000
C	-2.2319130000	2.1091310000	-0.2222360000
C	-0.8407140000	2.0271590000	-0.1407690000
N	-0.2155350000	0.8531920000	-0.0484800000
H	-4.0679640000	1.0238610000	-0.2596240000
H	-2.7034450000	3.0844360000	-0.2926160000
H	-0.2110180000	2.9127760000	-0.1415170000
H	-4.8238850000	-2.4967640000	-0.3187500000
N	-4.4182640000	-1.5897530000	-0.1190320000
H	-4.8814060000	-0.8507810000	-0.6344630000
C	2.6220310000	2.1667550000	-1.1497140000
C	3.1160760000	0.8768330000	-1.5833050000
C	3.9583700000	0.3532920000	-0.5292330000
C	3.9295110000	1.2827460000	0.5410880000
C	3.1059720000	2.4118280000	0.1664240000
H	1.9323170000	2.7928720000	-1.7053580000
H	2.9127230000	0.4035290000	-2.5371730000
H	4.4522520000	-0.6113310000	-0.5270510000

H	4.3784440000	1.1323190000	1.5168020000
H	2.8721860000	3.2665570000	0.7892640000
Ir	1.9243030000	0.6066600000	0.1115990000

**I3**

C	-2.9576490000	-1.5837350000	-0.1888720000
C	-2.2886660000	-0.2988410000	-0.1326240000
C	-0.8893980000	-0.2783600000	0.0502560000
C	-0.1485810000	-1.4757610000	0.1971190000
C	-0.8171320000	-2.7193670000	0.1751020000
C	-2.2192180000	-2.7417420000	-0.0282290000
H	-2.7252310000	-3.7049620000	-0.0620360000
N	1.1961690000	-1.3584670000	0.3597750000
C	1.9333050000	-2.4551770000	0.5300190000
C	1.3473530000	-3.7295360000	0.5284640000
C	-0.0128450000	-3.8694150000	0.3482100000
H	3.0003900000	-2.3098870000	0.6693800000
H	1.9866260000	-4.5963630000	0.6688370000
H	-0.4756200000	-4.8541540000	0.3389590000
C	-2.9358870000	0.9459460000	-0.2393820000
C	-2.1987410000	2.1125060000	-0.1649020000
C	-0.8149300000	2.0501590000	0.0114030000
N	-0.1799200000	0.8818970000	0.1099800000
H	-4.0133940000	1.0088800000	-0.3701590000
H	-2.6767500000	3.0843010000	-0.2399630000
H	-0.2041600000	2.9456370000	0.0803490000
H	-4.6976190000	-2.5290570000	-0.5805950000
N	-4.3249750000	-1.6224240000	-0.3228650000
H	-4.7565840000	-0.8750770000	-0.8531600000
C	2.4768200000	2.2392770000	-1.0975660000
C	2.6726630000	0.9442400000	-1.7046470000

C	3.7065170000	0.2739840000	-0.9517720000
C	4.0930370000	1.1125660000	0.1208210000
C	3.3217230000	2.3350180000	0.0341540000
H	1.7419720000	2.9752760000	-1.4052550000
H	2.1837000000	0.5715670000	-2.5967540000
H	4.0581860000	-0.7373500000	-1.1258870000
H	4.8055650000	0.8653050000	0.8984940000
H	3.3666940000	3.1650160000	0.7289560000
Ir	1.9327940000	0.6431370000	0.2733010000
H	1.9770280000	0.2868600000	2.1229700000
H	1.4448600000	0.8993060000	2.0668200000

**I4**

C	-3.0917250000	-1.5395580000	0.0029800000
C	-2.3949070000	-0.2697780000	0.0621810000
C	-0.9818820000	-0.2785450000	0.0721970000
C	-0.2565380000	-1.4941000000	0.0433600000
C	-0.9478540000	-2.7254480000	-0.0078050000
C	-2.3660570000	-2.7137570000	-0.0293330000
H	-2.8941510000	-3.6648140000	-0.0805560000
N	1.1011340000	-1.3990690000	0.0572190000
C	1.8232020000	-2.5230900000	0.0139950000
C	1.2174410000	-3.7833920000	-0.0486710000
C	-0.1591560000	-3.8950780000	-0.0563210000
H	2.9029060000	-2.4050180000	0.0321330000
H	1.8514210000	-4.6650180000	-0.0869490000
H	-0.6414060000	-4.8695350000	-0.1017160000
C	-3.0273430000	0.9854130000	0.1067010000
C	-2.2574490000	2.1342300000	0.1415480000
C	-0.8649190000	2.0402450000	0.1401470000
N	-0.2355340000	0.8625940000	0.1077820000

H	-4.1113420000	1.0696250000	0.1181800000
H	-2.7197580000	3.1164540000	0.1719760000
H	-0.2329620000	2.9235280000	0.1703870000
H	-4.8831050000	-2.4358600000	-0.2316460000
N	-4.4695190000	-1.5542880000	0.0506010000
H	-4.9450650000	-0.7714700000	-0.3827990000
C	2.8956460000	1.7027090000	-1.6346880000
C	3.5800220000	0.4984160000	-1.3981800000
C	4.0453930000	0.4829630000	-0.0300210000
C	3.6582680000	1.7337120000	0.5604620000
C	2.8780610000	2.4499330000	-0.3959960000
H	2.3879730000	1.9826860000	-2.5508070000
H	3.6925050000	-0.3194770000	-2.1028220000
H	4.6638600000	-0.2805610000	0.4270790000
H	3.8754680000	2.0548390000	1.5725420000
H	2.4300720000	3.4260640000	-0.2474590000
Ir	1.8826460000	0.5562910000	0.1496100000
H	1.6133540000	0.3997490000	1.7289900000

**I5**

C	-3.7827650000	-1.6357060000	-0.0935280000
C	-3.0719850000	-0.3759900000	-0.1721990000
C	-1.6594010000	-0.4019930000	-0.1695370000
C	-0.9435540000	-1.6183590000	-0.0701840000
C	-1.6500170000	-2.8375070000	0.0373340000
C	-3.0688060000	-2.8126430000	0.0178470000
H	-3.6074760000	-3.7571010000	0.0792680000
N	0.4171300000	-1.5365150000	-0.0852090000
C	1.1242240000	-2.6663850000	0.0124670000
C	0.5029950000	-3.9165350000	0.1217510000
C	-0.8747870000	-4.0129330000	0.1355580000

H	2.2053500000	-2.5620610000	0.0096500000
H	1.1263790000	-4.8035060000	0.1949500000
H	-1.3679170000	-4.9793060000	0.2206380000
C	-3.6895390000	0.8849210000	-0.2413520000
C	-2.9081070000	2.0250750000	-0.3162340000
C	-1.5174350000	1.9155890000	-0.3178590000
N	-0.9040680000	0.7298690000	-0.2437430000
H	-4.7723450000	0.9814310000	-0.2266700000
H	-3.3594980000	3.0113650000	-0.3712190000
H	-0.8729780000	2.7898110000	-0.3627710000
H	-5.5856030000	-2.5304510000	-0.2321500000
N	-5.1602780000	-1.6274260000	-0.0554860000
H	-5.6228840000	-0.8931810000	-0.5789310000
C	1.9255080000	2.0799250000	-1.4934710000
C	2.3818480000	0.8867640000	-2.1182670000
C	3.1760310000	0.1931330000	-1.1455410000
C	3.2860520000	0.9958700000	0.0307710000
C	2.4885660000	2.1807140000	-0.1775090000
H	1.2357710000	2.7966100000	-1.9282120000
H	2.1275740000	0.5369020000	-3.1111670000
H	3.6273120000	-0.7850260000	-1.2769210000
H	3.8655610000	0.7549960000	0.9138930000
H	2.3716390000	3.0128170000	0.5065660000
Ir	1.1971160000	0.4355220000	-0.1819000000
H	0.9686140000	0.3583610000	1.4179450000
C	-1.0151470000	1.4367670000	2.8655310000
O	-0.5178560000	2.4943960000	2.8268020000
O	-1.5218870000	0.3843470000	2.9172070000

**I6**

C	-2.9885810000	-1.4384760000	0.0767940000
---	---------------	---------------	--------------

C	-2.2806950000	-0.1736350000	0.0773830000
C	-0.8692090000	-0.1911530000	0.0949400000
C	-0.1475160000	-1.4119810000	0.1376010000
C	-0.8525450000	-2.6349890000	0.1657130000
C	-2.2691680000	-2.6174120000	0.1277440000
H	-2.8029840000	-3.5663190000	0.1329500000
N	1.2110210000	-1.3360050000	0.1550180000
C	1.9251410000	-2.4610140000	0.2042500000
C	1.3049200000	-3.7180860000	0.2385030000
C	-0.0710010000	-3.8122600000	0.2193440000
H	3.0056530000	-2.3524680000	0.2215270000
H	1.9270790000	-4.6075390000	0.2803550000
H	-0.5640690000	-4.7820360000	0.2452410000
C	-2.9023590000	1.0896070000	0.0733570000
C	-2.1323870000	2.2377840000	0.0794020000
C	-0.7397840000	2.1355050000	0.0828050000
N	-0.1296170000	0.9505250000	0.0835300000
H	-3.9859820000	1.1793120000	0.0753470000
H	-2.5917600000	3.2214300000	0.0814320000
H	-0.0972520000	3.0124000000	0.0860920000
H	-4.7856890000	-2.3344320000	-0.1218770000
N	-4.3635160000	-1.4410430000	0.1034470000
H	-4.8340940000	-0.6763820000	-0.3657930000
C	2.5841330000	1.9390640000	-1.4352240000
C	3.2066760000	0.6416390000	-1.5687470000
C	4.0668990000	0.4461990000	-0.4277050000
C	3.9482370000	1.6017940000	0.3946880000
C	3.0409910000	2.5335510000	-0.2142480000
H	1.8571600000	2.3624200000	-2.1202280000
H	3.0499090000	-0.0583950000	-2.3818850000
H	4.6542830000	-0.4375280000	-0.2096280000



H	4.3888980000	1.7157140000	1.3800240000
H	2.7390310000	3.4916420000	0.1911710000
Ir	1.9947650000	0.6708600000	0.1474800000
C	1.2079530000	1.2029920000	3.2094920000
O	0.3095040000	0.4462650000	3.6431130000
O	1.4322190000	2.4128360000	3.4462480000
H	1.9567360000	0.7089120000	2.4848460000

**I7**

C	-2.928742	-2.711732	0.470209
C	-2.782092	-1.289334	0.235591
C	-1.492361	-0.783950	-0.046823
C	-0.360871	-1.634321	-0.071372
C	-0.516657	-3.019504	0.163691
C	-1.814517	-3.527321	0.426597
H	-1.928981	-4.595885	0.603066
N	0.844180	-1.044786	-0.304116
C	1.937919	-1.812258	-0.326753
C	1.868810	-3.196457	-0.127037
C	0.654589	-3.805694	0.122294
H	2.882390	-1.304890	-0.503259
H	2.787955	-3.774727	-0.163948
H	0.590707	-4.878744	0.291952
C	-3.835572	-0.360231	0.291149
C	-3.575614	0.977828	0.051971
C	-2.274237	1.394842	-0.231265
N	-1.251308	0.537515	-0.280591
H	-4.849839	-0.671964	0.528723
H	-4.370577	1.717062	0.088287
H	-2.036983	2.439543	-0.412887
H	-4.242162	-4.220466	0.732713

N	-4.167347	-3.212206	0.808285
H	-4.969921	-2.750843	0.395823
C	1.197491	2.214212	-2.473356
C	2.312617	1.414342	-2.162802
C	2.821278	1.802782	-0.867893
C	1.997254	2.882717	-0.396768
C	0.957810	3.090661	-1.350297
H	0.576304	2.133773	-3.358121
H	2.700926	0.600820	-2.767213
H	3.712761	1.415808	-0.388560
H	2.120663	3.417654	0.537522
H	0.163752	3.825038	-1.273950
Ir	0.819177	1.056366	-0.482611
H	0.741514	0.995771	1.131020
C	-0.547625	-1.040608	2.988671
O	0.653672	-1.221180	3.046797
O	-1.156601	0.145789	3.046641
H	-1.294073	-1.844896	2.889923
H	-0.477711	0.849361	3.118514

**I8**

C	-3.020504	-2.881696	0.213813
C	-2.844415	-1.448221	0.095705
C	-1.537775	-0.939320	-0.073989
C	-0.411683	-1.803572	-0.103432
C	-0.599967	-3.198369	0.016282
C	-1.913662	-3.707062	0.171331
H	-2.048589	-4.784257	0.253487
N	0.811955	-1.233030	-0.265385
C	1.893948	-2.012264	-0.316542
C	1.794995	-3.406033	-0.212662

C	0.561062	-4.001418	-0.047011
H	2.849372	-1.510512	-0.442950
H	2.702258	-4.001147	-0.264953
H	0.469404	-5.082815	0.034039
C	-3.893826	-0.511174	0.136747
C	-3.618712	0.836535	-0.004165
C	-2.300399	1.258050	-0.186291
N	-1.288838	0.390242	-0.225806
H	-4.924054	-0.828339	0.280579
H	-4.412808	1.576561	0.025652
H	-2.043498	2.307857	-0.300418
H	-4.365031	-4.385218	0.262988
N	-4.280831	-3.389036	0.431973
H	-5.054277	-2.877067	0.024945
C	0.895482	2.057261	-2.136314
C	2.083132	1.251104	-2.011688
C	2.781260	1.659282	-0.825278
C	2.018091	2.717410	-0.226120
C	0.865600	2.975329	-1.024071
H	0.151488	1.977219	-2.921081
H	2.372957	0.444995	-2.677125
H	3.699678	1.233306	-0.440373
H	2.237003	3.183562	0.728759
H	0.090113	3.701263	-0.812039
Ir	0.802023	0.917938	-0.352219
H	0.762077	0.869537	1.951494
C	0.339292	0.290354	2.872564
O	1.204626	0.321238	3.855120
O	-0.944852	0.914275	3.145908
H	0.050293	-0.714800	2.490643
H	-0.742231	1.713811	3.660762

**I9**

C	-2.9539440000	-1.4752140000	0.1994630000
C	-2.2182090000	-0.2262950000	0.1868460000
C	-0.8137870000	-0.2709720000	0.0464250000
C	-0.1285530000	-1.5074360000	-0.0673470000
C	-0.8575860000	-2.7168130000	-0.0509720000
C	-2.2675610000	-2.6689910000	0.0780960000
H	-2.8234250000	-3.6051200000	0.0857110000
N	1.2249930000	-1.4594600000	-0.1774870000
C	1.9135290000	-2.5962580000	-0.2780110000
C	1.2673690000	-3.8408510000	-0.2836990000
C	-0.1056860000	-3.9083020000	-0.1711370000
H	2.9938580000	-2.5070540000	-0.3513830000
H	1.8674010000	-4.7419100000	-0.3729440000
H	-0.6184560000	-4.8681100000	-0.1688670000
C	-2.8040230000	1.0466820000	0.3177830000
C	-2.0083170000	2.1764080000	0.2892890000
C	-0.6252080000	2.0456400000	0.1439840000
N	-0.0441990000	0.8515170000	0.0262380000
H	-3.8776240000	1.1573430000	0.4492750000
H	-2.4389420000	3.1683630000	0.3868020000
H	0.0316620000	2.9112850000	0.1314450000
H	-4.7840620000	-2.3253460000	0.1897280000
N	-4.3128600000	-1.4546770000	0.4074320000
H	-4.8227810000	-0.6555170000	0.0500510000
C	2.7688870000	1.4701870000	-1.7811000000
C	3.6417270000	0.3689080000	-1.4707340000
C	4.2467590000	0.6133530000	-0.2003490000
C	3.7637080000	1.8913550000	0.2639330000
C	2.8642350000	2.4196270000	-0.6947470000
H	2.1640380000	1.5738350000	-2.6743310000

H	3.7599210000	-0.5275870000	-2.0701770000
H	4.9369930000	-0.0393440000	0.3199440000
H	3.9754360000	2.3276670000	1.2345500000
H	2.3034550000	3.3426770000	-0.6046230000
Ir	2.0881920000	0.5099050000	-0.0127410000
C	0.9532140000	1.0719250000	2.9680170000
H	-0.1216920000	0.9242850000	2.8285140000
H	1.2883350000	2.0198060000	2.5326520000
O	1.6901020000	0.0610430000	2.2587760000
H	1.2567950000	-0.7994720000	2.4078220000
O	1.1952820000	0.9957520000	4.3402600000
H	2.1015240000	1.3083650000	4.5044130000

**I10**

C	-3.038477	-1.403010	0.143032
C	-2.267879	-0.180842	0.255490
C	-0.867566	-0.248965	0.084834
C	-0.218785	-1.480534	-0.189739
C	-0.984003	-2.662584	-0.300294
C	-2.389458	-2.592528	-0.128408
H	-2.972007	-3.508120	-0.216809
N	1.130782	-1.451822	-0.337571
C	1.779222	-2.584191	-0.608085
C	1.096878	-3.801539	-0.746149
C	-0.272905	-3.849406	-0.588969
H	2.858607	-2.516276	-0.712648
H	1.666513	-4.698931	-0.971052
H	-0.812825	-4.789439	-0.684724
C	-2.813733	1.086424	0.531408
C	-1.986494	2.192377	0.602095
C	-0.610237	2.040337	0.418394

N	-0.068566	0.848120	0.170832
H	-3.881612	1.212896	0.693857
H	-2.388625	3.180036	0.806732
H	0.074892	2.881973	0.481804
H	-4.895939	-2.188652	0.057474
N	-4.393333	-1.369243	0.378745
H	-4.880725	-0.513734	0.141404
C	3.300058	0.755977	-1.580717
C	4.114055	0.283471	-0.482539
C	4.015978	1.248141	0.563135
C	3.146340	2.308612	0.150946
C	2.713533	2.001117	-1.188241
H	3.143666	0.247262	-2.525515
H	4.684190	-0.637248	-0.454383
H	4.442631	1.140924	1.555446
H	2.863640	3.174340	0.737570
H	2.013609	2.583009	-1.778560
Ir	2.044088	0.443069	0.115372
C	0.869494	0.673671	3.145423
H	0.971194	0.097604	4.091753
H	-0.181976	0.595517	2.790018
O	1.528462	-0.367184	2.147694
H	2.424200	-0.508969	2.503098
O	1.422916	1.848939	3.116449

**II1**

C	-2.9975790000	-1.5085450000	0.0026830000
C	-2.2913950000	-0.2435680000	0.0429220000
C	-0.8791350000	-0.2601450000	0.0874320000
C	-0.1576120000	-1.4833170000	0.0926200000
C	-0.8617240000	-2.7081850000	0.0640700000

C	-2.2787940000	-2.6880220000	0.0187790000
H	-2.8127560000	-3.6365590000	-0.0127460000
N	1.1986000000	-1.4041760000	0.1172230000
C	1.9114100000	-2.5309400000	0.1219830000
C	1.2948940000	-3.7896880000	0.0941350000
C	-0.0813750000	-3.8858920000	0.0665100000
H	2.9921990000	-2.4217610000	0.1492960000
H	1.9188020000	-4.6791550000	0.0973140000
H	-0.5734960000	-4.8563410000	0.0458180000
C	-2.9135360000	1.0186300000	0.0428240000
C	-2.1406550000	2.1644060000	0.0754040000
C	-0.7482480000	2.0590820000	0.1180680000
N	-0.1349390000	0.8762680000	0.1258300000
H	-3.9968880000	1.1100300000	0.0228430000
H	-2.5981150000	3.1492130000	0.0725040000
H	-0.1083410000	2.9371800000	0.1512490000
H	-4.7920440000	-2.3986560000	-0.2388290000
N	-4.3744930000	-1.5130290000	0.0234240000
H	-4.8405330000	-0.7358180000	-0.4295570000
C	2.6070510000	1.7551250000	-1.5023140000
C	3.3447870000	0.5367890000	-1.4786230000
C	4.1159890000	0.4988560000	-0.2533400000
C	3.8487950000	1.7142450000	0.4543540000
C	2.9065520000	2.4865020000	-0.2882660000
H	1.9074500000	2.0618390000	-2.2719630000
H	3.3070450000	-0.2465490000	-2.2279000000
H	4.7829680000	-0.2946480000	0.0621540000
H	4.2195170000	1.9580510000	1.4443860000
H	2.4950680000	3.4464900000	0.0000010000
Ir	2.0138890000	0.5865220000	0.2135550000
O	1.6905950000	0.3926010000	2.2965220000

H 0.8884510000 -0.1396360000 2.4170350000

## I12

C -3.0784230000 -1.5269030000 0.0326500000

C -2.3802600000 -0.2572540000 0.0669390000

C -0.9671630000 -0.2672350000 0.0592230000

C -0.2433210000 -1.4840800000 0.0448060000

C -0.9360050000 -2.7156080000 0.0260280000

C -2.3543690000 -2.7026620000 0.0167370000

H -2.8841380000 -3.6537810000 -0.0107050000

N 1.1142850000 -1.3907000000 0.0500700000

C 1.8357580000 -2.5156260000 0.0257470000

C 1.2284490000 -3.7762600000 -0.0069460000

C -0.1483540000 -3.8866080000 -0.0027640000

H 2.9156090000 -2.3978970000 0.0361350000

H 1.8612280000 -4.6592680000 -0.0307610000

H -0.6315610000 -4.8614320000 -0.0228520000

C -3.0102500000 0.9976300000 0.1288430000

C -2.2382010000 2.1453720000 0.1714590000

C -0.8460360000 2.0499790000 0.1476080000

N -0.2195030000 0.8718230000 0.0841370000

H -4.0939260000 1.0824680000 0.1572840000

H -2.6988250000 3.1274560000 0.2252510000

H -0.2118390000 2.9318560000 0.1818740000

H -4.8734710000 -2.4243510000 -0.1699920000

N -4.4556010000 -1.5388170000 0.0925210000

H -4.9335200000 -0.7619860000 -0.3489460000

C 2.9069530000 1.7010390000 -1.6622170000

C 3.5890660000 0.4945840000 -1.4214970000

C 4.0609200000 0.4867090000 -0.0563470000

C 3.6768230000 1.7405890000 0.5292420000



C	2.8978100000	2.4558100000	-0.4288060000
H	2.3970600000	1.9774160000	-2.5781770000
H	3.6965760000	-0.3271320000	-2.1223620000
H	4.6763170000	-0.2771470000	0.4042110000
H	3.8957580000	2.0649160000	1.5399770000
H	2.4522570000	3.4334620000	-0.2833290000
Ir	1.8981780000	0.5654690000	0.1229560000
H	1.6450790000	0.4075820000	1.7085000000
C	-0.0515610000	0.7213720000	3.3488980000
O	-1.0511400000	0.0686980000	3.1134420000
H	0.0385210000	1.7838640000	3.0412310000
H	0.8028190000	0.2979500000	3.9139330000

**I13**

C	-3.0888070000	-1.5766790000	-0.1066060000
C	-2.4004690000	-0.3026570000	-0.0540620000
C	-0.9898320000	-0.2997710000	0.0197060000
C	-0.2535550000	-1.5127820000	0.0815190000
C	-0.9415010000	-2.7461230000	0.0414770000
C	-2.3557280000	-2.7462790000	-0.0575400000
H	-2.8747710000	-3.7023470000	-0.1031680000
N	1.1009290000	-1.4213020000	0.1682070000
C	1.8265520000	-2.5403710000	0.2165980000
C	1.2247320000	-3.8045190000	0.1712680000
C	-0.1481130000	-3.9145560000	0.0852340000
H	2.9032440000	-2.4195600000	0.2923790000
H	1.8570930000	-4.6871100000	0.2068970000
H	-0.6284390000	-4.8904180000	0.0491940000
C	-3.0412820000	0.9498270000	-0.0588080000
C	-2.2889750000	2.1095580000	-0.0140530000
C	-0.8958910000	2.0275630000	0.0217250000

N	-0.2671330000	0.8519130000	0.0321770000
H	-4.1258000000	1.0235560000	-0.0882770000
H	-2.7636710000	3.0859830000	-0.0119550000
H	-0.2672150000	2.9141990000	0.0456150000
H	-4.8626200000	-2.4903910000	-0.4035020000
N	-4.4645820000	-1.5975890000	-0.1354960000
H	-4.9228610000	-0.8289330000	-0.6102270000
C	2.5562820000	1.9369020000	-1.2897870000
C	3.1485440000	0.6341480000	-1.4680270000
C	3.9528490000	0.3568390000	-0.3008650000
C	3.8222480000	1.4618550000	0.5869310000
C	2.9658630000	2.4503570000	-0.0169400000
H	1.8659170000	2.4151300000	-1.9765670000
H	3.0173390000	-0.0152800000	-2.3260760000
H	4.5060440000	-0.5548880000	-0.1081550000
H	4.2339070000	1.5148390000	1.5888810000
H	2.6689720000	3.3951650000	0.4219610000
Ir	1.8694240000	0.5965520000	0.2083010000
H	1.3255840000	0.5611280000	2.5020420000
C	0.4542870000	0.8874630000	3.1864980000
O	-0.4979960000	-0.0521610000	3.3424820000
H	0.1089960000	1.8517730000	2.7443140000
H	1.0176350000	1.1419680000	4.1158060000

**TS<sub>5/6</sub>**

C	-3.016779	-1.486665	0.094997
C	-2.319414	-0.230050	-0.086857
C	-0.907548	-0.241173	-0.113991
C	-0.177375	-1.443700	0.054721
C	-0.870936	-2.662495	0.226412
C	-2.289326	-2.652411	0.238262

H	-2.816241	-3.596218	0.369286
N	1.180832	-1.349493	0.054131
C	1.903085	-2.462376	0.199894
C	1.295501	-3.715712	0.350476
C	-0.080498	-3.824168	0.370923
H	2.982625	-2.343536	0.202749
H	1.927755	-4.592767	0.457348
H	-0.563164	-4.791080	0.499692
C	-2.952240	1.017805	-0.221802
C	-2.188088	2.160599	-0.378637
C	-0.796344	2.065630	-0.396946
N	-0.171567	0.892123	-0.275285
H	-4.035777	1.102585	-0.195556
H	-2.653193	3.136477	-0.481312
H	-0.162512	2.942059	-0.501977
H	-4.825319	-2.388505	0.085281
N	-4.388502	-1.480887	0.197331
H	-4.883390	-0.758749	-0.312307
C	2.726838	2.248337	-1.311462
C	3.256626	1.011829	-1.796443
C	3.994632	0.416231	-0.713035
C	3.957318	1.299666	0.402476
C	3.159002	2.447285	0.037214
H	2.066697	2.909919	-1.862632
H	3.103116	0.586915	-2.780908
H	4.478687	-0.553976	-0.733928
H	4.417990	1.125052	1.368096
H	2.930633	3.299085	0.666852
Ir	1.928905	0.658107	-0.034313
H	1.424069	0.565226	1.598263
C	0.792833	1.020129	2.850581

O 1.617113 1.704267 3.397049  
O -0.297464 0.513247 2.855126

**TS<sub>7/8</sub>**

C -1.878391 -3.074372 0.744971  
C -1.704621 -1.641839 0.612162  
C -0.398984 -1.132816 0.435334  
C 0.728054 -1.995975 0.413318  
C 0.542324 -3.390006 0.546731  
C -0.770579 -3.898753 0.707685  
H -0.903638 -4.975103 0.803270  
N 1.951967 -1.423914 0.254214  
C 3.035715 -2.201967 0.217911  
C 2.938362 -3.594858 0.331637  
C 1.704733 -4.191524 0.495770  
H 3.991131 -1.699254 0.095391  
H 3.847294 -4.188313 0.290098  
H 1.615056 -5.272182 0.587905  
C -2.754427 -0.705312 0.651155  
C -2.480111 0.641721 0.501984  
C -1.162146 1.064010 0.318053  
N -0.150098 0.196939 0.279628  
H -3.783910 -1.022084 0.801000  
H -3.274691 1.381325 0.529930  
H -0.906178 2.113866 0.202552  
H -3.219939 -4.579666 0.819600  
N -3.136854 -3.581149 0.974627  
H -3.913579 -3.075799 0.565635  
C 2.061795 1.874165 -1.610514  
C 3.248372 1.073213 -1.476276  
C 3.927753 1.470530 -0.275345

C	3.152362	2.521020	0.323164
C	2.009212	2.778245	-0.487362
H	1.327404	1.795878	-2.404407
H	3.549241	0.272535	-2.143405
H	4.846183	1.048647	0.113944
H	3.360463	2.985996	1.280884
H	1.227803	3.499652	-0.281361
Ir	1.946388	0.716842	0.179953
H	1.896341	0.518474	2.335094
C	1.508966	0.002952	3.338998
O	2.418675	0.121045	4.257344
O	0.241997	0.631298	3.605785
H	1.234687	-1.026382	3.014783
H	0.445937	1.433639	4.116836

**TS<sub>10/11</sub>**

C	-3.024399	-1.377778	0.191017
C	-2.252019	-0.155168	0.284725
C	-0.852012	-0.227155	0.110964
C	-0.206452	-1.461850	-0.159278
C	-0.973932	-2.644129	-0.252036
C	-2.378110	-2.570967	-0.069185
H	-2.962070	-3.486957	-0.143462
N	1.140667	-1.434703	-0.326544
C	1.784832	-2.569889	-0.594273
C	1.100649	-3.788343	-0.711804
C	-0.267253	-3.834132	-0.536997
H	2.862804	-2.503548	-0.713994
H	1.667075	-4.688372	-0.934479
H	-0.808889	-4.774696	-0.616823
C	-2.796295	1.116563	0.541933

C	-1.967949	2.222961	0.590743
C	-0.592156	2.066238	0.409119
N	-0.051086	0.869375	0.182336
H	-3.863744	1.246568	0.704385
H	-2.368949	3.214656	0.777620
H	0.093694	2.908057	0.458216
H	-4.882476	-2.163109	0.124231
N	-4.378658	-1.339641	0.433158
H	-4.866395	-0.488070	0.182325
C	3.320540	0.772309	-1.574868
C	4.128759	0.304459	-0.469015
C	4.028443	1.275894	0.570846
C	3.154461	2.328789	0.151069
C	2.729446	2.014541	-1.191472
H	3.170450	0.257991	-2.517624
H	4.703938	-0.613074	-0.435902
H	4.455628	1.177249	1.563826
H	2.870711	3.199769	0.729429
H	2.032763	2.594000	-1.787889
Ir	2.057419	0.459055	0.128286
C	0.832841	0.916933	3.216452
H	1.067837	0.328969	4.125816
H	-0.193007	0.720231	2.844872
O	1.574766	-0.325627	2.106520
H	2.456060	-0.422108	2.506202
O	1.350969	2.057709	3.062253

**TS<sub>12/13</sub>**

C	-3.048382	-1.398253	0.142316
C	-2.326468	-0.141666	0.113279
C	-0.917574	-0.178233	0.018194

C	-0.215819	-1.409493	-0.018645
C	-0.931304	-2.626754	0.023826
C	-2.347354	-2.587278	0.098509
H	-2.894901	-3.528366	0.119599
N	1.140575	-1.344178	-0.078184
C	1.842647	-2.481138	-0.108294
C	1.211306	-3.729932	-0.086290
C	-0.166205	-3.811895	-0.018923
H	2.923887	-2.382385	-0.140212
H	1.824489	-4.626318	-0.117435
H	-0.667538	-4.777432	0.006533
C	-2.926899	1.125241	0.204337
C	-2.134991	2.260560	0.192346
C	-0.749935	2.140205	0.082843
N	-0.154062	0.948260	-0.015902
H	-4.004801	1.229271	0.301836
H	-2.574331	3.250543	0.271439
H	-0.097416	3.009159	0.077226
H	-4.869893	-2.264390	0.078249
N	-4.417814	-1.382069	0.289679
H	-4.911193	-0.603727	-0.131921
C	3.012477	1.388744	-1.766348
C	3.826605	0.432049	-1.082297
C	4.097873	0.908585	0.236063
C	3.425401	2.180752	0.382303
C	2.745687	2.455222	-0.838537
H	2.643112	1.311659	-2.781617
H	4.148927	-0.522702	-1.484246
H	4.699417	0.409768	0.986336
H	3.413770	2.799598	1.271984
H	2.112045	3.314801	-1.028613

Ir	1.945397	0.621149	0.025874
H	1.461169	0.366319	1.683658
C	0.858900	0.259545	2.949218
O	-0.250138	-0.350055	2.890336
H	0.866872	1.356787	3.119538
H	1.742364	-0.258754	3.376144