



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

SINVAL FERNANDES DE SOUSA

**Síntese e caracterização fotofísica de complexos
polipiridínicos de Re(I) baseados no ligante
1,2-bis(4-piridil)etano**

Uberlândia – MG

2014

SINVAL FERNANDES DE SOUSA

**Síntese e caracterização fotofísica de complexos
polipiridínicos de Re(I) baseados no ligante
1,2-bis(4-piridil)etano**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio

Uberlândia – MG

2014



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 190/PPQUI.

DATA: 31/03/2014

DISCENTE: Sinval Fernandes de Sousa

MATRÍCULA: 11212QMI017

TÍTULO DO TRABALHO: Síntese e caracterização fotofísica de complexos polipiridínicos de Re(I) baseados no ligante 1,2-bis(4-piridil)etano.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Síntese e caracterização fotoquímica e fotofísica de alguns compostos de Ru(II) e Re(I) para aplicações em dispositivos moleculares fotoinduzidos.

Às quatorze horas do dia trinta e um de março do ano dois mil e quatorze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Karina Passalacqua Morelli Frin, da Universidade Federal do ABC, Wendell Guerra e Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 25 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Karina Passalacqua Morelli Frin
UFABC

Prof. Dr. Wendell Guerra
IQUFU

Orientador(a): Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio – IQUFU

Dedico esse trabalho aos meus pais, Leonor
e José, pelo incentivo e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Antonio Otavio, pela excelente orientação e confiança depositada;

Ao Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado, ao Prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto e a Profa. Dra. Silvana Guilardi pelos ensinamentos, dados e análises realizadas;

Aos meus amigos e companheiros de laboratório, Leonardo, Rafaela, Fernando, Cristiane, Jéssica e Vítor, pelo companheirismo e paciência durante todo esse percurso;

À Ana Carolina, pelo apoio e amizade;

À Ivonete que sempre me incentivou;

Aos técnicos do Instituto de Química;

À CAPES pela bolsa de mestrado.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS.....	17
3. MÉTODOS E MATERIAIS	18
3.1. Determinação do espectro de absorção teórico.....	18
3.2. Aparelhagem e técnicas experimentais.....	18
3.3. Preparação e purificação dos compostos e materiais.....	22
3.4. Tratamento de dados	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1. Propriedades espectrais e fotofísicas do sistema $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$	30
4.2. Propriedades espectrais e fotofísicas do sistema $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$	47
4.3. Propriedades espectrais e fotofísicas do sistema $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]^+$	59
4.4. Comparação do efeito dos ligantes polipiridínicos nas propriedades espectroscópicas e fotofísicas dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(bpa)]^+$	69
5. CONCLUSÕES	76
6. BIBLIOGRAFIAS	77
7. APÊNDICE.....	87

Resumo

O presente trabalho descreve as propriedades espectroscópicas e fotofísicas de complexos de Re(I) baseados no ligante 1,2-bis(4-piridil)etano (bpa) com diferentes ligantes polipiridínicos (NN) a saber: 1,10-fenantrolina (phen), pirazino[2,3-*f*][1,10]fenantrolina (dpq) e dipirido[2,3-*a*:2'3'-*c*]fenazina (dppz). Os complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(bpa)]PF₆, foram analisados por espectroscopia de ressonância magnética de hidrogênio (¹H RMN) e os espectros de absorção na região do UV-Vis foram comparados com simulações teóricas obtidas a partir da teoria de densidade funcional dependente no tempo (TD-DFT). As propriedades fotofísicas dos complexos sintetizados dependem do ligante polipiridínico. O rendimento quântico do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆ é de 0,11 (τ = 970 ns), enquanto que para os complexos *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]PF₆ e *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]PF₆ é de 0,05 (τ = 375 ns) e 10⁻⁴, respectivamente.

Os estados emissivos dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆ e *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]PF₆ foram investigados por meio de reações de supressão por hidroquinona em acetonitrila e na mistura CH₃CN/H₂O (1:1). Os processos de supressão podem ser descritos pelo modelo de Stern-Volmer, com constantes de $(2,9 \pm 0,1) \times 10^9$ e $(4,6 \pm 0,1) \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹ para o *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆ e $(2,6 \pm 0,1) \times 10^9$ e $(4,2 \pm 0,1) \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹ para o *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]PF₆, respectivamente em CH₃CN e na mistura CH₃CN/H₂O (1:1) (T = 298K).

A emissão dos compostos também foi investigada em filmes de poli(metacrilato de metila) PMMA e em meio vítreo (etanol:metanol, 4:1) a 77K. Para os complexos *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆ e *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]PF₆, observaram-se bandas largas e não estruturadas em ambos os meios. Em relação às bandas de emissão em acetonitrila a 298 K, observaram-se deslocamentos hipsocrômicos nos máximos em função do aumento da rigidez do meio. Este comportamento não foi observado para o complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]PF₆, que apresenta bandas estruturadas em meio rígido. A ausência de efeito rigidocrômico neste complexo, bem como a comparação com o espectro do ligante dppz livre indica que a emissão é provavelmente advinda do estado ³IL_{dppz}. Já nos complexos *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆ e *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]PF₆ o comportamento observado é atribuído à emissão do estado ³MLCT_{Re→NN}.

Palavras-chaves: Complexos de Re(I), fotofísica, luminescência, efeito rigidocrômico.

Abstract

In this work, the spectroscopical and photophysical properties of Re(I) complexes based on 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpa) with the polypyridyl ligands 1,10-phenanthroline (phen), pyrazine[2,3-*f*][1,10]phenanthroline (dpq) and dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine (dppz). The complexes, *fac*-[Re(CO)₃(NN)(bpa)]PF₆, were characterized by hydrogen nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and the experimental UV-Vis spectra were compared to theoretical simulations obtained by time-dependent density function theory (TD-DFT). The photophysical properties of the complexes are dependent on the polypyridyl ligands. The emission quantum yield to the complex *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆ is 0.11 (τ = 970 ns) while for *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]PF₆ and *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]PF₆ are 0.05 (τ = 375 ns) and 10⁻⁴, respectively.

The emissive states of *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆ and *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]PF₆ were investigated by quenching experiments in the presence of hydroquinone in acetonitrile and acetonitrile/water (1:1). The quenching processes can be fitted to the Stern-Volmer model, with quenching rate constants of $(2.9 \pm 0.1) \times 10^9$ and $(4.6 \pm 0.1) \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹ for *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆ and $(2.6 \pm 0.1) \times 10^9$ and $(4.2 \pm 0.1) \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹ for *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]PF₆, in CH₃CN and in 1:1 CH₃CN/H₂O, respectively (T = 298K).

The luminescence properties were also investigated in poly(methyl methacrylate) (PMMA) films and in glassy medium (ethanol:methanol, 4:1) at 77 K. For the complexes *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆ and *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]PF₆, one can observed broad bands in both media. The emission maxima are blue shifted in relation to the one observed in acetonitrile at 298 K. This behavior was not observed for *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]PF₆ that exhibited a structured emission band in glassy medium. The absence of the so-called rigidochromic effect, as well as the similarity to the free dppz ligand emission profile indicate that the ³IL_{dppz} is the low lying emissive state in *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]PF₆. For *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆ and *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]PF₆ the behaviors are consistent with ³MLCT_{Re→NN} emitters.

Keywords: Re(I) complexes, photophysics, luminescence, rigidochromic effect.

Lista de siglas e abreviaturas

NN	Ligantes polipiridínicos
MLCT	Transferência de carga do metal para o ligante
IL	Transferência de carga intraligante
TLC	“Thin-Layer Chromatography” - Cromatografia de camada delgada
λ	Comprimento de onda (nm)
$\lambda_{\text{máx.}}$	Comprimento de onda máximo (nm)
ϕ_{em}	Rendimento quântico de emissão
ϵ	Absortividade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
τ	Tempo de vida de emissão
h	Constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$)
ν	Frequência da radiação
OLEDs	Diodos orgânicos emissores de luz
LEDs	Diodos emissores de luz

1. INTRODUÇÃO

Os processos fotoquímicos desempenham um papel importante no mundo moderno e também na natureza. Dentre os processos naturais, os mais conhecidos são a fotossíntese, em que a natureza transforma a energia luminosa em química, e a visão, onde a informação óptica é capturada e processada. As investigações na área da fotoquímica e fotofísica tem o objetivo de compreender estes e outros processos por meio do entendimento da dinâmica de desativação dos estados eletronicamente excitados.

Os processos fotoquímicos naturais de visão e da fotossíntese são uma grande inspiração para os cientistas no entendimento e reprodução de seus mecanismos. As reações envolvidas em cada processo operam em diferentes faixas de tempo. Por exemplo, a isomerização *cis-trans* em torno da dupla ligação entre carbono da molécula rodopsina na célula haste do olho é concluída em cerca de 200 fs (Schoenlein *et al.*, 1991; Schoenlein *et al.*, 1993; Wang *et al.*, 1994; Gai *et al.*, 1998) enquanto a etapa de transferência de elétrons na fotossíntese primária é aproximadamente 2-3 ps (Vlcek, A., 2000).

Dentre os processos fotoquímicos, a investigação das propriedades dos complexos metálicos, principalmente os que possuem configuração d^6 , por exemplo, os complexos de Ru(II), Os(II) e Re(I) se intensificou bastante nos últimos anos (Dyer *et al.*, 2003; Patrocínio *et al.*, 2010; Panigati *et al.*, 2012; Biswas *et al.*, 2013; Kulasekera *et al.*, 2013; Machura e Gryca, 2013; Yi *et al.*, 2013; Zhang e Champagne, 2013; Zhu *et al.*, 2013). As razões para tamanho interesse são, entre outras, suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas distintas, tais como:

- Ocorrência de reações fotoquímicas por irradiação de luz visível de baixa energia geralmente menores que em compostos orgânicos;
- Existência de diversos estados excitados, que se diferem em sua localização dentro da molécula, energia, dinâmica e reatividade;
- Maior densidade eletrônica no estado excitado do que na maioria das moléculas orgânicas. Esta propriedade influencia o rendimento quântico e a dinâmica dos foto-processos;
- Forte acoplamento spin-órbita, principalmente em compostos com metais de transição da segunda e terceira série de transição, o que favorece o cruzamento intersistema;

- Intensa atividade redox e propensão a reações de transferência eletrônica;
- Grande versatilidade sintética que facilita a formulação de compostos com propriedades específicas para uma determinada aplicação.

Atualmente, as pesquisas envolvendo a fotoquímica organometálica têm se concentrado na investigação de estados excitados de longa duração e a utilização de suas reações em conversão de energia solar (Murakoshi *et al.*, 1995; Benko *et al.*, 2004; Wu *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2012; Kathirvel *et al.*, 2013; Uchiyama *et al.*, 2013) ou fotocatalise. Na área de fotocatalise, destaca-se os estudos de catalisadores para oxidação da água, geralmente complexos de Ru(II), a partir de agentes oxidantes como o Ce^{IV}, o que permitiu grandes avanços no entendimento do mecanismo da produção de O₂ (Concepcion *et al.*, 2008; Bozoglian *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2010; Duan, L. L. *et al.*, 2011; Roeser *et al.*, 2011; Tong *et al.*, 2011; An, Duan e Sun, 2012; Duan *et al.*, 2012).

Na mesma vertente, os complexos polipiridínicos de Re(I) também são muito investigados, pois a presença de transições de carga do metal para o ligante polipiridínico, d(Re)→π*(NN), MLCT, gera um estado excitado de tempo de vida relativamente longo. Geralmente esses compostos são luminescentes, possuem boa estabilidade e são capazes de participar de uma série de reações de transferência de elétrons e de energia intra e intermolecular.

Uma aplicação recente dos complexos de Re(I) envolve a fotorredução do CO₂ (Morris, Meyer e Fujita, 2009; Costentin, Robert e Saveant, 2010; Stewart *et al.*, 2011; Windle e Perutz, 2012). O processo contribui para a captura desse gás da atmosfera e para a produção de combustíveis, como o metano. As reações 1 e 2 ilustram, respectivamente, a produção de CO e CH₄ por meio da redução do CO₂.



Os complexos polipiridínicos de Re(I) são utilizados nos processos de redução do CO₂, (Koike *et al.*, 1997; Hayashi *et al.*, 2003b; Tsubaki *et al.*, 2005; Sato, Sekine, *et al.*, 2007; Takeda *et al.*, 2008; Doherty, Grills e Fujita, 2009; Bian *et al.*, 2010; Tamaki *et al.*, 2012) devido à sua capacidade de absorver a luz e por ter potencial redox capaz de converter CO₂ em produtos mais energéticos. Além disso, os complexos de rênio(I) apresentam alto

rendimento quântico de redução do CO₂ e podem atuar simultaneamente como cromóforos e catalisadores. Um dos mecanismos de reação para a fotorredução do CO₂ catalisada pelo complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃]₂(OCO), em que bpy = 2,2'-bipiridina, envolve a formação de um dímero com a inserção de CO₂ no complexo. O rearranjo subsequente leva à liberação de CO (Hayashi *et al.*, 2003a; Agarwal *et al.*, 2012), Figura 1.

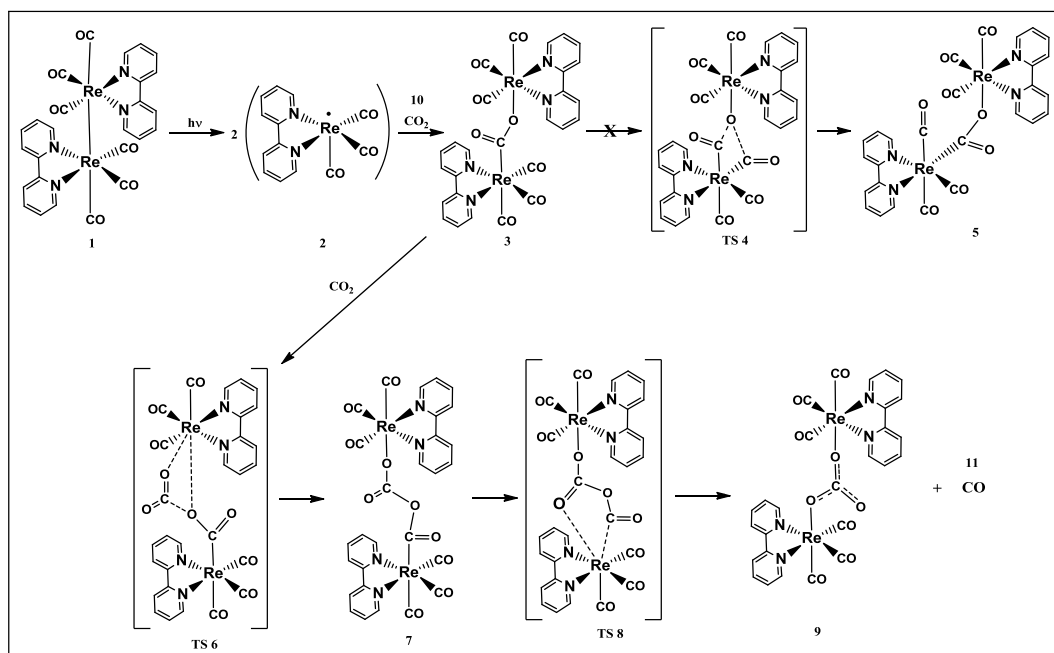
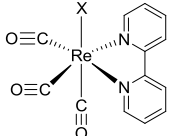
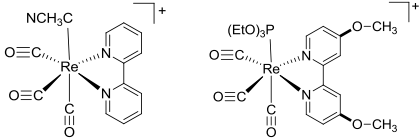
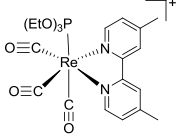
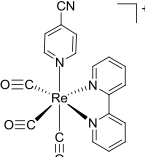
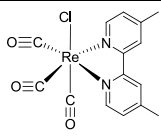
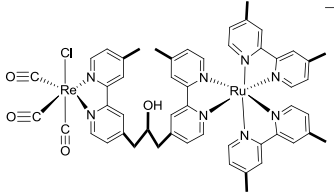
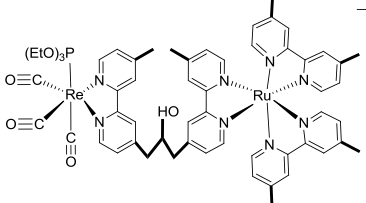


Figura 1. Proposta de mecanismo para a reação de redução do CO₂ catalisada pelo complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃]₂(OCO) (Agarwal *et al.*, 2012).

Ishitani e colaboradores estudaram a fotorreatividade de uma série de complexos de Re(I) na presença de CO₂ (Takeda *et al.*, 2008). Os autores observaram que a mistura dos complexos [Re^I(CO)₃(bpy)(CH₃CN)]⁺ e [Re^I(CO)₃((MeO)₂bpy)(P(OEt)₃)]⁺, (MeO)₂bpy = 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina e P(OEt)₃ = trietilfosfito, na proporção 1:25 (mol/mol) levou a fotoprodução de CO com rendimento quântico de 0,59. O alto rendimento está associado à facilidade de substituição do ligante CH₃CN no complexo [Re^I(CO)₃(bpy)(CH₃CN)]⁺ e à alta eficiência de formação de intermediário [Re^I(CO)₃((MeO)₂bpy[•])(P(OEt)₃)]⁺ (Φ = 1,6). A Tabela 1 reúne alguns complexos de Re(I) e Ru(II) empregados na fotorredução do CO₂, sendo que, o TON (Turn Over Number) expressa o número de mols de CO produzido por mol de catalisador e o TOF (Turn Over Frequency) expressa o número de ciclos catalíticos por unidade de tempo.

Tabela 1. Dados de complexos de Re(I) e Ru(II) empregados na fotorredução do CO₂.

Catalisador	Agente de Sacrificio	Φ (CO ₂ → CO)	TON/ TOF (s ⁻¹)	Ref.
 $fac-[ReCl(CO)_3(bpy)]$	TEOA	0,14 (X = Cl) 0,15 (X = Br) 0,05 (X = OCHO) 0,38 (X = P(OEt) ₃)	23/11,5 21/10,5 12/3,0 7,5/0,5	(Lehn e Ziesel, 1990) (Kutal <i>et al.</i> , 1985) (Kitamura e Tazuke, 1983) (Liu <i>et al.</i> , 2011)
 $fac-[Re(bpy)(CO)_3(CH_3CN)]^+ / [Re((MeO)_2bpy)(CO)_3(P(OEt)_3)]^+$	TEOA	0,59	-	(Takeda <i>et al.</i> , 2008)
 $fac-[Re(dmb)(CO)_3(P(OEt)_3)]^+$	TEOA	0,18	4,1/0,2	(Duan, L. <i>et al.</i> , 2011)
 $fac-[Re(bpy)(CO)_3(CNpy)]^+$	TEOA	0,13	3,5/0,4	(Coheur <i>et al.</i> , 2000)
 $fac-[ReCl(dmb)(CO)_3] / [Ru(dmb)_3]^{2+§}$	BNAH	0,062	101/6,3	(Gholamkhass <i>et al.</i> , 2005)
 $[(dmb)_2Ru(bpyC_3bpy)Re(CO)_3Cl]^{2+}$	BNAH	0,12	170/10,7	(Gholamkhass <i>et al.</i> , 2005)
 $[(dmb)_2Ru(bpyC_3bpy)Re(CO)_3(P(OEt)_3)]^{3+}$	BNAH	0,21	232/19,3	(Sato, Koike, <i>et al.</i> , 2007)

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

transferência de energia eficiente do rênio(I) para o ósmio(II), o que resultou na diminuição da eficiência quântica de emissão e do tempo de vida, analisada em termos da teoria de Förster. Complexos que possuem dois ou mais centros metálicos ligados por ligantes ponte tem sido objeto de várias investigações na área de transferência eletrônica e de energia fotoinduzida (Balzani *et al.*, 1996; De Cola e Belser, 1998; Ziessel *et al.*, 1998; Sun e Lees, 2002)

Além da aplicação em transferência eletrônica/energia, os complexos de Re(I) têm sido muito empregados em dispositivos eletroluminescentes, como OLEDs e LEDs. Nesses, dispositivos, os compostos luminescentes devem ser incorporados em uma matriz de estado sólido e os complexos de Re(I) nesse estado ou em meios rígidos apresentam alto rendimento quântico de emissão (Mauro *et al.*, 2012; Yu *et al.*, 2013), Figura 3.

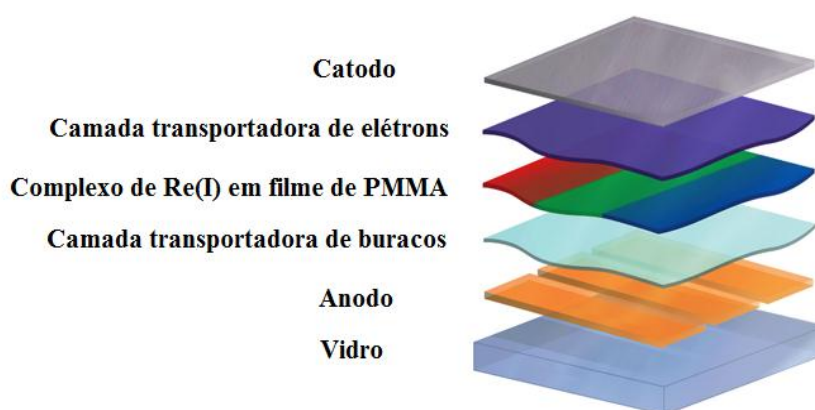


Figura 3. Estrutura de um OLED. (Adaptado do site: <http://www.soundandvision.com/content/oled-coming-year>)

Em um ambiente rígido, luminóforos se beneficiam da restrição dos movimentos vibracionais responsáveis pelas emissões não radiativas, aumentando seu rendimento quântico (Panigati *et al.*, 2012). Nos dispositivos eletroluminescentes, diversos mecanismos de eletroluminescência podem ocorrer em função do composto e da arquitetura escolhida (Li *et al.*, 2008; Santos, *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2008). A interação do complexo com a matriz e o controle dos níveis de energia dos diversos componentes são fatores importantes que influenciam a eficiência de eletroluminescência (Mizoguchi, Patrocinio e Iha, 2009).

Outra área que pode se beneficiar das propriedades fotofísicas dos complexos de Re(I) é a medicina. A alta absortividade molar, os grandes deslocamentos de Stokes, os tempos de

vida longos e a resistência à fotodegradação, juntamente com a baixa toxicidade, torna-os bons candidatos para aplicações na visualização de células e tecidos por microscopia de fluorescência (Fernandez-Moreira, Thorp-Greenwood e Coogan, 2010; Balasingham, Coogan e Thorp-Greenwood, 2011). Estudos de Stoeffer et al. (Stoeffer et al., 1995) com os complexos de Re(I) e o ligante polipiridínico dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina, dppz, comparado com os complexos de Ru(II) e Os(II) com o mesmo ligante mostraram que tais espécies apresentam baixa luminescência em solução, mas quando aderidos ao DNA, possuem luminescência suficiente para produção de imagens. Alguns complexos utilizados na produção de imagens são mostrados na Figura 3.

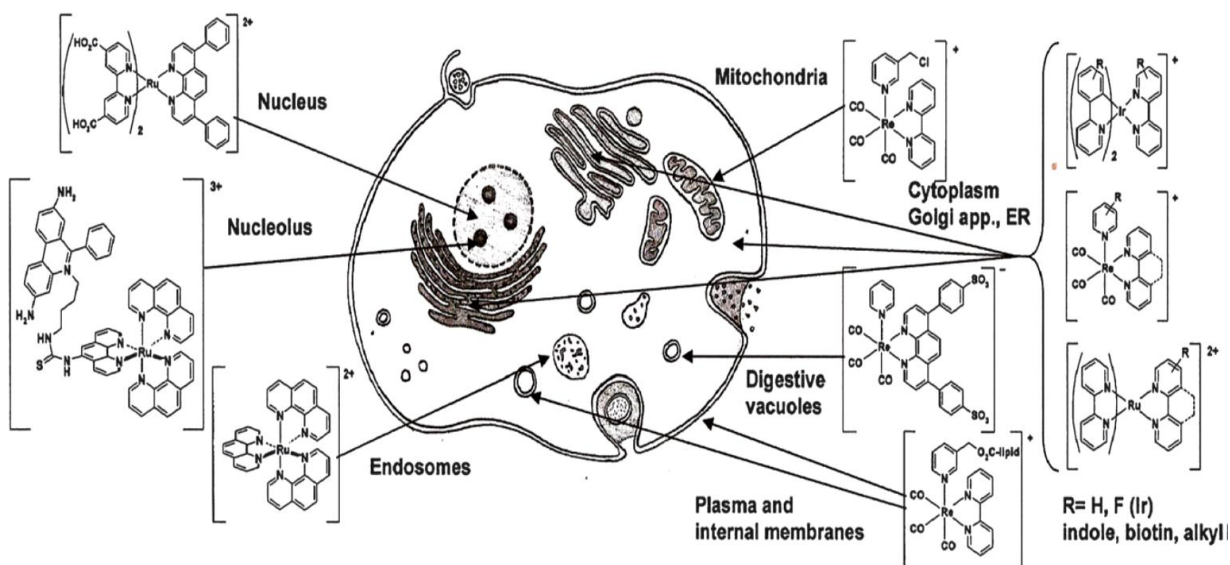


Figura 4. Interação de complexos d^6 em diferentes organelas (Fernandez-Moreira, Thorp-Greenwood e Coogan, 2010).

A grande variedade de aplicações e de compostos fazem os estudos de mecanismos fotoquímicos e fotofísicos de compostos de coordenação e organometálicos muito intrigantes e desafiadores, sendo um caminho de descobertas de novos fenômenos. Ao projetar diferentes complexos de Re(I), pode-se, por escolhas de ligantes diversos obter propriedades espectroscópicas distintas. Essas propriedades espectroscópicas são ferramentas de diagnóstico sobre a natureza dos estados excitados de complexos (Crosby, Watts e Carstens, 1970). Assim, o ligante 1,2-bis(4-piridil)etano, bpa, torna-se interessante como ligante ponte em complexos binucleares, no estudo dos mecanismos de transferência eletrônica e energia e no desenvolvimento de compostos eficazes para dispositivos emissores de luz.

Neste trabalho, as propriedades espectroscópicas e fotofísicas de três complexos polipiridínicos de Re(I), fac -[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺, fac -[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]⁺ e fac -[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]⁺, Figura 4, em que phen = 1,10-fenantrolina, dpq = pirazino[2,3-*f*][1,10]fenantrolina, dppz = dipirido[2,3-*a*:2'3'-*c*]fenazina e bpa = 1,2-bis(4-piridil)etano foram investigadas com o intuito de entender a influência dos ligantes polipiridínicos na dinâmica de decaimento dos estados excitados nos complexos.

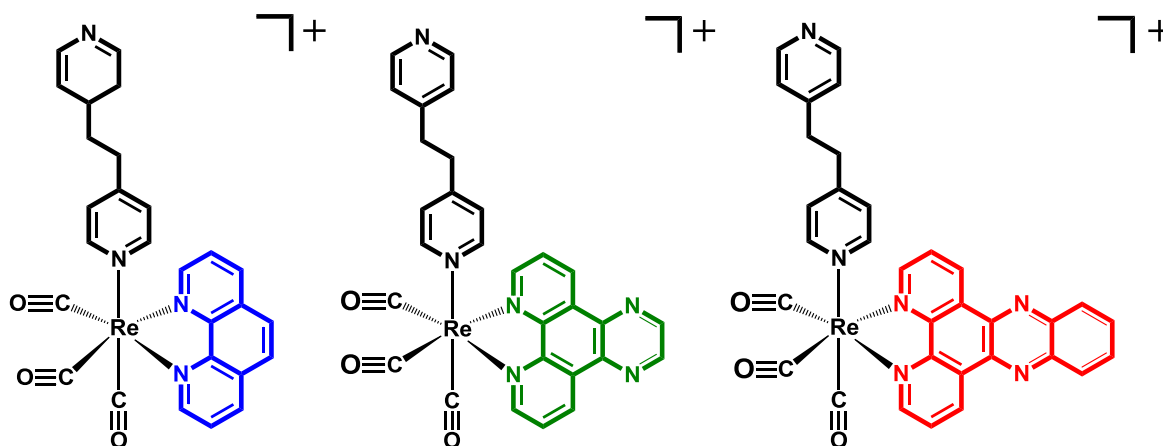


Figura 5. Representação estrutural dos complexos fac -[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺, fac -[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]⁺ e fac -[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]⁺.

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi sintetizar e caracterizar os complexos fac -[Re(CO)₃(NN)(bpa)]PF₆, NN = phen, dpq ou dppz, quanto às suas propriedades espectroscópicas e fotofísicas. Para tanto, utilizou-se as seguintes técnicas:

- Espectroscopia de absorção UV-Vis;
- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear;
- Difração de Raios X em monocristal;
- Cálculos teóricos utilizando a metodologia DFT/TD-DFT;
- Espectroscopia de emissão estacionária e resolvida no tempo em diferentes meios;
- Supressão da luminescência pela hidroquinona em acetonitrila e em mistura acetonitrila/água;

Procurou-se, compreender o efeito do ligante polipiridínico nas propriedades espectroscópicas e fotofísicas dos complexos.

3. MÉTODOS E MATERIAIS

3.1. Determinação do espectro de absorção teórico

As estruturas teóricas foram otimizadas pelo Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia usando o funcional GH-mGGA Minnesota 2006 (M06), da teoria do funcional de densidade (DFT). Os espectros de absorção eletrônica foram simulados a partir das estruturas otimizadas, empregando a abordagem dependente do tempo da mesma teoria (TD-DFT). Em todos os casos, o íon rênio(I) foi descrito usando a base atômica relativística SARC-ZORA. Os demais elementos foram descritos com o conjunto de bases Def2-TZVPP. Para todos os cálculos empregou-se o pacote computacional Gaussian09. Todos os cálculos foram efetuados considerando um contínuo dielétrico gerado pelo modelo IEFPCM (Tomasi, Mennucci e Cammi, 2005), com características inerentes à acetonitrila.

3.2. Aparelhagem e técnicas experimentais

3.2.1. Cromatografia de camada delgada – TLC

O acompanhamento das sínteses dos complexos de Re(I) foi realizado por meio de cromatografia de camada delgada, TLC. As amostras foram aplicadas sobre placas cromatográficas de sílica gel (Aldrich) que contêm um indicador luminescente frente à luz UV. Como fase móvel, utilizou-se etanol saturado com NaCl. A visualização das manchas foi feita em uma câmara escura (Spectroline modelo CM-10A) com iluminação UV a 254 ou 365 nm.

3.2.2. Análise elementar

As análises elementares foram realizadas no laboratório Multiusuário do IQ-UFU num analisador elementar CHNS/O modelo 2400 (Perkin-Elmer).

3.2.3. Espectros de absorção na região do visível e do ultravioleta – UV-Vis

As medidas de absorção na região do UV-Vis foram realizadas num espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2501 BC. Foram empregadas cubetas retangulares de quartzo de caminho óptico igual a 1,000 ou 0,100 cm.

3.2.4. Ressonância magnética nuclear de ^1H – ^1H RMN

Os espectros foram obtidos utilizando um espectrômetro DRX-500 Avance de 500 MHz (Varian), da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ – USP). As amostras foram dissolvidas em CD_3CN (Tedia) e os picos característicos do solvente foram utilizados como padrões internos.

3.2.5. Raio – X

A coleta de dados dos feixes de raios X difratados foi realizada em um difratômetro Enraf-Nonius Kappa-CCD, instalado no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, em parceria com a profa. Dra. Silvana Guilardi do IQUFU. A radiação utilizada foi gerada por um tubo selado com anodo de molibdênio (radiação $\text{MoK}\alpha$ de $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) monocromatizada com cristal de grafite, à 102 (2) K. A coleta de dados foi efetuada usando o programa COLLECT (Enraf-Nonius, 1997-2000) e o refinamento da cela unitária e a redução dos dados com o sistema de programas HKL Denzo-Scalepack (Otwinowski e Minor, 1997).

A estrutura foi resolvida por Métodos Diretos com o programa SHELXS-97 (Sheldrick, 2008). Os modelos foram refinados pelo método dos Mínimos Quadrados, usando matriz completa, através do programa SHELXL-97 (Sheldrick, 2008). Todos os átomos de hidrogênio foram posicionados estereoquimicamente de acordo com o modelo fixo e foram refinados isotropicamente com um parâmetro térmico 20% maior do que o parâmetro de

deslocamento isotrópico equivalente do átomo ao qual cada um estava ligado. Os demais átomos foram refinados anisotropicamente.

Os programas ORTEP-3 (Farrugia, 1997) e MERCURY 2.4 (Macrae *et al.*, 2006) foram utilizados para análise e elaboração das representações gráficas das estruturas. Os programas utilizados, com exceção do MERCURY, fazem parte do pacote de programas WinGX (Farrugia, 1999).

3.2.6. Preparação dos filmes de poli(metacrilato de metila) - PMMA

Os filmes poliméricos foram preparados conforme descrito anteriormente, com algumas adaptações (Polo, Itokazu e Murakami Iha, 2006; Patrocínio *et al.*, 2010). O poli(metacrilato de metila), PMMA ($M_w = 110000 \text{ g.mol}^{-1}$, Aldrich), foi dissolvido em acetonitrila HPLC (Vetec) (250 mg em 5,0 mL) e adicionados a uma solução de acetonitrila contendo 5,0 mg dos complexos sob agitação constante. As soluções foram colocadas em placas de Petri e deixadas em dessecador sob pressão reduzida até a evaporação total do solvente.

Os espectros de absorção na região do UV-visível do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]⁺ e do *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]⁺ em solução fluida e em filme de PMMA estão no apêndice A, Figura A1 e A2, respectivamente.

3.2.7. Espectroscopia de emissão estacionária

As medidas estacionárias de emissão foram obtidas num espectrofluorímetro Hitachi modelo F 4500. Utilizaram-se fendas de 1,0, 2,5 ou 5,0 nm no monocromador de excitação e/ou emissão em função da intensidade do sinal. A velocidade de varredura foi de 240 nm.min⁻¹.

Os espectros das soluções fluidas foram obtidos em cubetas de quartzo com as quatro faces polidas e com caminho ótico 1,000 cm. Para os filmes poliméricos utilizou-se um arranjo *front-face* com as amostras posicionadas aproximadamente de 45° em relação ao feixe de excitação. As medidas em meio vítreo a 77 K foram realizadas em um frasco de *Dewar* com N₂ líquido utilizando a mistura etanol(Vetec)/metanol(Vetec) 4:1.

As concentrações dos compostos estudados foram ajustadas para a faixa de absorvância entre 0,1 a 0,2 em 360 nm. Para o *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]PF₆ que possui baixa luminescência, utilizou-se soluções mais concentradas, com absorvância entre 0,4 e 0,5 em 360 nm. Todos os espectros foram precedidos por medidas de um branco utilizando a mesma cubeta e solvente. Todas as soluções foram previamente desaeradas com borbulhamento de argônio saturado com solvente e foram monitoradas por espectro eletrônico antes e depois de cada experimento.

Para o cálculo do rendimento quântico de emissão dos complexos foram fixadas as fendas de excitação e emissão em 5,0 e 2,5 nm, respectivamente e utilizou-se como padrão de emissão o complexo *fac*-[Re(CO)₃(Me₄phen)(bpa)]PF₆, cujo espectro de luminescência encontra-se no apêndice B, Figura B1.

3.2.8. Experimento de emissão resolvidos no tempo

Os experimentos de emissão resolvida no tempo com os compostos de Re(I) foram obtidos utilizando um sistema do laboratório do Prof. Newton M. Barbosa Neto do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. As amostras foram excitadas com o terceiro harmônico de um laser de Nd:YAG (355 nm) pulsado (5 ns FWHM) operando com uma taxa de repetição de 20 Hz. O sinal foi detectado por um detector de Silício, da Thorlabs, com 1 ns de tempo de resposta, modelo DET10A, acoplado a um osciloscópio da TEKTRONIX modelo BPO 4104B, com 1 GHz de largura de banda e 5 Gs/s de taxa de amostragem. Medidas realizadas, tomando o pulso de laser de excitação como referência, indicam que a resolução temporal do sistema permite medir processos de decaimento acima de 5 ns. Quando necessário, foram utilizados filtros de corte visando à eliminação de luz espalhada pelo laser de excitação. Os traços cinéticos apresentados são a média de pelo menos 100 pulsos de laser.

As curvas de decaimento de emissão em solução fluidas foram obtidas em cubetas de quartzo com as quatro faces polidas utilizando como solvente acetonitrila HPLC (Vetec). Todas as amostras foram desaeradas com argônio por seis minutos e foram monitoradas por espectros eletrônicos antes e depois de cada experimento. Os filmes de PMMA foram posicionados com um auxílio de um suporte metálico aproximadamente 45° em relação ao feixe do laser.

3.2.9. Ensaios de supressão

Os ensaios de supressão dos complexos foram realizados segundo literatura, com algumas alterações (Bronner e Wenger, 2012). Os espectros das soluções fluidas para o teste de supressão da luminescência foram obtidos em cubetas de quartzo com as quatro faces polidas e com caminho óptico 1,000 cm.

As concentrações dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆ e *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]PF₆ foram ajustadas para a faixa de absorbância de 0,1 a 0,2 nos comprimentos de onda de excitação 365, 370 e 380 nm e variando as concentrações do supressor, Hidroquinona (Vetec), de 1×10^{-2} a 1×10^{-4} mol L⁻¹. Esses experimentos de supressão da luminescência e do decaimento radiativo foram realizados nos equipamentos descritos no tópico 3.2.7 e 3.2.8, respectivamente.

3.3. Preparação e purificação dos compostos e materiais

3.3.1. 5,6-diona-1,10-fenantrolina – phdo

O composto 5,6-diona-1,10-fenantrolina, phdo, foi preparado a partir de uma adaptação do procedimento descrito na literatura (Dickeson e Summers, 1970; Chen e Jiang, 2010; Zheng *et al.*, 2010). Em um balão de 50 mL foram adicionados 1,9 g (10,5 mmol) de 1,10-fenantrolina (Vetec), phen, e 1,2 g (16 mmol) de KBr (Synth). Com o balão em banho de gelo, foram adicionados 21 mL de ácido sulfúrico concentrado (Isotar) e 11 mL de ácido nítrico concentrado (Biotec) lentamente. A mistura foi aquecida por 3 horas a 80-85 °C.

Após o resfriamento, a solução reacional foi adicionada a 400 mL de gelo. O pH da solução foi ajustado para 7 com auxílio de uma solução de NaOH 10 mol L⁻¹. A solução foi transferida para um funil de separação e o produto foi extraído com 600 mL de diclorometano (Vetec). O solvente foi rotaevaporado, obtendo-se um sólido amarelo. A recristalização foi realizada dissolvendo-se 1,6 g do sólido em 150 mL de etanol quente e deixando-se resfriar até a temperatura ambiente (Chen e Jiang, 2010; Zheng *et al.*, 2010). Obtiveram-se cristais amarelos que foram secos no dessecador em pressão reduzida. Foram obtidos 0,74 g (3,52 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 33%.

Os resultados da análise elementar para $C_{12}H_8N_2O_3$ foram: *calculado* C, 63,15%; H, 3,50%; N, 12,28%; *obtido* C, 62,99%; H, 2,59%; N, 12,16%.

3.3.2. Pirazino[2,3-*f*][1,10]fenantrolina – dpq

O ligante foi preparado com base no procedimento descrito na literatura com as adaptações necessárias (Arias *et al.*, 2006; Diaz *et al.*, 2006). Em um balão, foram dissolvidos 0,8 g (3,8 mmol) de phdo e 0,8 mL (11,9 mmol) de etilenodiamina (Aldrich) em 15 mL de etanol (Vetec). A solução foi mantida sob refluxo por 12 horas em atmosfera de argônio e, após o resfriamento, observou-se a precipitação do produto. A recristalização foi realizada a partir da dissolução do sólido em metanol (118 mL por grama de composto) e adição de clorofórmio (Impex) até turvar. A mistura foi deixada em repouso na geladeira por uma noite. Após filtragem, obtiveram-se 0,49 g (2,1 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 55%.

Os resultados da análise elementar para $C_{14}H_8N_4$ foram: *calculado* C, 72,41%; N, 24,13%; H, 3,44%; *obtido* C, 71,46%; N, 23,85%; H, 2,86%.

3.3.3. Dipirido[2,3-*a*:2'3'-*c*]fenazina – dppz

A síntese do ligante dipirido[2,3-*a*:2'3'-*c*]fenazina foi realizada com base no procedimento descrito na literatura com as adaptações necessárias (Waterland e Gordon, 2000; Beaudoin e Obare, 2008). Em um balão dissolveu-se 1,3 g (6,2 mmol) de phdo e 0,82 g (7,6 mmol) de 1,2-fenilenodiamina (Aldrich) em 30 mL de etanol (Vetec). A solução foi mantida sob refluxo por 2 horas em atmosfera de argônio e, após o resfriamento, observou-se a precipitação do produto, que foi recristalizado a partir da dissolução em etanol quente (32 mL por grama de composto) e resfriamento lento. Obtiveram-se 1,3 g (4,7 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 75%.

Os resultados da análise elementar para $C_{18}H_{10}N_4 \cdot H_2O$ foram: *calculado* C, 72,00%; N, 18,60%; H, 4,00%; *obtido* C, 69,50%; N, 18,20%; H, 3,98%.

3.3.4. Preparação do complexo *fac*-tricarbonilcloro(1,10-fenantrolina)rênio(I) - *fac*-[ClRe(CO)₃(phen)]

O composto foi sintetizado conforme o procedimento descrito anteriormente (Striplin e Crosby, 2001; Polo *et al.*, 2006; Polo, Itokazu e Murakami Iha, 2006; El Nahhas *et al.*, 2011). Em um balão, 0,19 g (0,5 mmol) do precursor [ClRe(CO)₅] (Aldrich) e 0,11 g (0,6 mmol) do ligante 1,10 – fenantrolina (Aldrich), misturou-se em 10 mL de tolueno (Vetec). A mistura foi mantida sob refluxo por 7 horas e a reação foi monitorada por TLC. Observou-se a formação de um precipitado amarelo que, após o resfriamento, foi coletado por filtração e lavado com éter etílico (Vetec). O sólido foi recristalizado por meio da dissolução em diclorometano (Isofar) (0,18 g em 105 mL) e adição lenta de *n*-hexano (Dinâmica) até turvar. A mistura foi deixada em repouso na geladeira por uma noite. O sólido foi separado por filtração, lavado com éter etílico (Vetec) e seco sob pressão reduzida. Obtiveram-se 0,13 g (0,26 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 53%.

Os resultados da análise elementar para C₁₅H₈ClN₂O₃Re foram: *calculado* C, 37,05%; N, 5,76%; H, 1,65%; *obtido* C, 36,27%; N, 5,60%; H, 1,45%.

3.3.5. Preparação do complexo *fac*-tricarbonil(trifluorometilsulfonato)(1,10-fenantrolina)rênio(I) - *fac*-[(CF₃SO₃)Re(CO)₃(phen)]

A síntese foi realizada com base no procedimento descrito anteriormente (Polo, Itokazu e Murakami Iha, 2006). Em um balão foram suspensos 0,20 g (0,41 mmol) do complexo *fac*-[ClRe(CO)₃(phen)] anteriormente preparado em 15 mL de diclorometano (Vetec) e a mistura foi mantida sob agitação e atmosfera inerte por uma hora. Posteriormente, 0,40 mL (4,1 mmol) de ácido trifluorometanosulfônico foram adicionados à mistura mantida sob agitação e atmosfera de argônio por cerca de 2 horas. O produto foi precipitado pela adição de 40 mL de éter etílico (Vetec), recolhido por filtração e seco sob pressão reduzida. Obtiveram-se 0,16 g (0,25 mmol) de produto, correspondendo a um rendimento de 62%.

3.3.6. Preparação do complexo hexafluorofosfato de *fac*-tricarbonil(1,10-fenantrolina)(1,2-bis(4-piridil)etano)rênio(I) - *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆

O composto foi obtido de acordo com os procedimentos descritos anteriormente (Polo, Itokazu e Murakami Iha, 2006). Foram dissolvidos 0,26 g (0,41 mmol) de *fac*-[(CF₃SO₃)Re(CO)₃(phen)] e 0,24 g (1,3 mmol) de 1,2-bis(4-piridil)etano, bpa, (Aldrich) em 34 mL de metanol e a mistura foi mantida sob refluxo por 9 horas e monitorada por TLC. Após o resfriamento da solução reacional, adicionou-se lentamente NH₄PF₆ até turvamento. A mistura foi deixada em repouso na geladeira até formação de um precipitado amarelo. Posteriormente o produto foi separado por filtração e lavado com água e éter etílico (Vetec) e seco a pressão reduzida. Foram obtidos 0,05 g (0,06 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 15%.

Os resultados da análise elementar para C₂₇H₂₀N₄F₆O₃ReP foram: *calculado* C, 42,20%; N, 7,03%; H, 3,01%; *obtido* C, 42,49%; N, 6,95%; H, 2,51%. ¹H RMN (CD₃CN δ / ppm): 9,58 (dd, 2H); 8,84 (dd, 2H); 8,30 (dd, 2H); 8,17 (s, 2H); 8,10 (dd, 2H); 8,09 (d, 2H); 6,98 (dd, 2H); 6,93 (d, 2H); 2,78 (m, 2H); 2,72 (m, 2H).

3.3.7. Preparação do complexo *fac*-tricarbonilcloro(pirazino[2,3-*f*][1,10]fenantrolina)rênio(I) - *fac*-[ClRe(CO)₃(dpq)]

O complexo foi preparado por meio de adaptações do procedimento descrito anteriormente para o complexo *fac*-[ClRe(CO)₃(dpq)] (Arias *et al.*, 2006; Diaz *et al.*, 2006). Em um balão, 0,26 g (0,72 mmol) do complexo [ClRe(CO)₅] (Aldrich) e 0,21 g (0,89 mmol) do ligante dpq, foram misturados em 20 mL de tolueno (Vetec). A mistura foi mantida sob refluxo por 9 horas e a reação foi monitorada por TLC. Observou-se a formação de um precipitado amarelo que, após o resfriamento, foi coletado por filtração e lavado com éter etílico (Vetec). O sólido foi recristalizado por meio de dissolução em diclorometano (Isofar) (0,4 g em 300 mL) e adição lenta de *n*-hexano (Dinâmica) até turvamento. A mistura foi deixada em repouso na geladeira por uma noite. O sólido foi separado por filtração, lavado com éter etílico (Vetec) e seco sob pressão reduzida. Obtiveram-se 0,24 g (0,44 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 61%.

3.3.8. Preparação do complexo *fac*-tricarbonil(trifluorometilsulfonato)(pirazino[2,3-*f*][1,10]fenantrolina)rênio(I) - *fac*-[(CF₃SO₃)Re(CO)₃(dpq)]

O composto foi sintetizado através de procedimentos descritos anteriormente, com pequenas adaptações (Diaz *et al.*, 2006; Polo, Itokazu e Murakami Iha, 2006). Em um balão foram suspensos 0,23 g (0,43 mmol) do complexo *fac*-[ClRe(CO)₃(dpq)] anteriormente preparado em 15 mL de diclorometano (Vetec) e a mistura foi mantida sob agitação e atmosfera inerte por uma hora. Posteriormente, 0,4 mL (4,1 mmol) de ácido trifluorometanosulfônico foram adicionados à mistura, que foi mantida sob agitação e atmosfera de argônio por cerca de 2 horas. O produto foi precipitado pela adição de 40 mL de éter etílico (Vetec), recolhido por filtração e seco sob pressão reduzida. Obtiveram-se 0,26 g (0,4 mmol) de produto, correspondendo a um rendimento de 91%.

3.3.9. Preparação do complexo hexafluorofosfato de *fac*-tricarbonil(pirazino[2,3-*f*][1,10]fenantrolina)(1,2-bis(4-piridil)etano)rênio(I) - *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]PF₆

A síntese do complexo foi realizada a partir dos procedimentos descritos anteriormente, com adaptações (Diaz *et al.*, 2006; Polo, Itokazu e Murakami Iha, 2006). Foram dissolvidos 0,25 g (0,38 mmol) de *fac*-[(CF₃SO₃)Re(CO)₃(phen)] e 0,19 g (1,0 mmol) de bpa, (Aldrich) em 25 mL de metanol (Vetec) e a mistura foi mantida sob refluxo por 14 horas e monitorada por TLC. Após o resfriamento, adicionou-se lentamente NH₄PF₆ até a solução ficar turva. A mistura foi deixada em repouso na geladeira até formação de um precipitado amarelo. Posteriormente o produto foi separado por filtração e lavado com água e éter etílico (Vetec) e seco a pressão reduzida. Foram obtidos 0,11 g (0,13 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 35%.

Os resultados da análise elementar para C₂₉H₂₀N₆F₆O₃ReP foram: *calculado* C, 41,87%; N, 10,10%; H, 2,41%; *obtido* C, 41,86%; N, 10,00%; H, 2,19%. ¹H RMN (CD₃CN δ / ppm): 9,78 (dd, 2H); 9,66 (dd, 2H); 9,21 (s, 2H); 8,26 (dd, 2H); 8,24 (dd, 2H); 8,13 (dd, 2H); 7,01 (dd, 2H); 6,94 (dd, 2H); 2,79 (m, 2H); 2,71 (m, 2H).

3.3.10. Preparação do complexo *fac*-tricarbonilcloro(dipirido[2,3-*a*:2'3'-*c*]fenazina)rênio(I) - *fac*-[ClRe(CO)₃(dppz)]

A síntese do composto foi realizada como base nos procedimentos descritos anteriormente (David, Walsh e Gordon, 2004; Diaz *et al.*, 2006). Em um balão, 0,21 g (0,59 mmol) do complexo [ClRe(CO)₅] (Aldrich) e 0,36 g (1,3 mmol) do ligante dipirido[2,3-*a*:2'3'-*c*]fenazina, foram misturados em 25 mL de tolueno (Vetec). A mistura foi mantida sob refluxo por 9 horas e a reação foi monitorada por TLC. Observou-se a formação de um precipitado amarelo que, após o resfriamento, foi coletado por filtração e lavado com éter etílico (Vetec). O sólido foi recristalizado por meio de dissolução em diclorometano (Isofar) (0,296 g em 200 mL) e adição lenta de *n*-hexano (Dinâmica) até turvar. A mistura foi deixada em repouso na geladeira por uma noite. O sólido foi separado por filtração, lavado com éter etílico (Vetec) e seco sob pressão reduzida. Obtiveram-se 0,26 g (0,44 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 76%.

Os resultados da análise elementar para C₂₁H₁₀ClN₄O₃Re foram: *calculado* C, 42,87%; N, 9,52%; H, 1,70%; *obtido* C, 42,91%; N, 9,75%; H, 1,65%.

3.3.11. Preparação do complexo *fac*-tricarbonil(trifluorometilsulfonato)(dipirido[2,3-*a*:2'3'-*c*]fenazina)rênio(I) - *fac*-[(CF₃SO₃)Re(CO)₃(dppz)]

O composto foi preparado de acordo com os procedimentos descritos anteriormente, com algumas adaptações (Polo, Itokazu e Murakami Iha, 2006). Em um balão foram adicionados 0,20 g (0,34 mmol) do complexo *fac*-[ClRe(CO)₃(dppz)] anteriormente preparado foram suspensos em 15 mL de diclorometano (Vetec) e a mistura foi mantida sob agitação e atmosfera inerte por uma hora. Posteriormente, 0,4 mL (4,1 mmol) de ácido trifluorometanosulfônico foram adicionados à mistura, que foi mantida sob agitação e atmosfera de argônio por cerca de 2 horas. O produto foi precipitado pela adição de 35 mL de éter etílico (Vetec), recolhido por filtração e seco sob pressão reduzida. Obtiveram-se 0,22 g (0,32 mmol) de produto, correspondendo a um rendimento de 93%.

**3.3.12. Preparação do complexo hexafluorofosfato de *fac*-tricarbonil(dipirido[2,3-
a:2'3'-c]fenazina)(1,2-bis(4-piridil)etano)rênio(I) - *fac*-
[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]PF₆**

A síntese do complexo foi realizada a partir dos procedimentos descritos anteriormente, com adaptações necessárias (Polo, Itokazu e Murakami Iha, 2006). Foram dissolvidos 0,21 g (0,29 mmol) de *fac*-[(CF₃SO₃)Re(CO)₃(phen)] e 0,12 g (0,64 mmol) de bpa, (Aldrich) em 30 mL de metanol e a mistura foi mantida sob refluxo por 10 horas e monitorada por TLC. Após o resfriamento, adicionou-se lentamente NH₄PF₆ até a solução ficar turva. A mistura foi deixada em repouso na geladeira até formação de um precipitado amarelo. Posteriormente o produto foi separado por filtração, lavado com água e éter etílico (Vetec) e seco a pressão reduzida. Foram obtidos 0,11 g (0,12 mmol) do produto, assim, tendo um rendimento de 43%.

Os resultados da análise elementar para C₃₃H₂₂N₆F₆O₃ReP foram: *calculado* C, 44,93%; N, 9,53%; H, 2,50%; *obtido* C, 44,18%; N, 9,35%; H, 2,77%. ¹H RMN (CD₃CN δ / ppm): 9,88 (dd, 2H); 9,64 (dd, 2H); 8,45 (dd, 2H); 8,26 (dd, 2H); 8,24 (dd, 2H); 8,17 (dd, 2H); 8,13 (dd, 2H); 7,04 (dd, 2H); 6,94(dd, 2H); 2,78 (m, 2H); 2,72 (m, 2H).

3.4. Tratamento de dados

3.4.1. Determinação do coeficiente de absorção (ε):

A absortividade molar dos complexos em acetonitrila foram determinadas a partir da lei de Beer, equação 1.

$$A = \epsilon bc \quad (1)$$

Em que,

A = absorbância,

ε = absortividade molar (L mol⁻¹ cm⁻¹),

c = concentração da solução (mol L⁻¹),

b = caminho óptico (cm).

3.4.2. Determinação do rendimento quântico de emissão

Os rendimentos quânticos de emissão dos complexos em acetonitrila foram determinados segundo a equação 2.

$$\phi_{em} = \frac{S_{em}}{S_{em}^p} \frac{\varepsilon^p C^p}{\varepsilon C} \phi_{em}^p \quad (2)$$

Em que,

ϕ_{em} = rendimento quântico do composto de interesse;

ϕ_{em}^p = rendimento quântico de emissão do composto padrão

(*fac*-[Re(CO)₃(Me₄phen)(bpa)]PF₆, $\phi_{em}^p = 0,095$ (Patrocínio *et al.*, 2010));

C^p = concentração molar do composto padrão;

ε^p = absorvidade molar do composto padrão no comprimento de onda de excitação;

C = concentração molar da amostra;

ε = absorvidade molar da amostra no comprimento de onda de excitação;

S_{em} = área da banda de emissão da amostra.

S_{em}^p = área da banda de emissão do composto padrão.

3.4.3. Cinética de Stern-Volmer

A constante de Stern-Volmer para a luminescência e tempo de vida foi obtida através da equação 3 (Turro, 1991).

$$\frac{\Phi_f^0}{\Phi_f} = \frac{I_f^0}{I_f} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (3)$$

Em que,

Φ_f^0 = eficiência quântica de fosforescência na ausência do supressor

Φ_f = eficiência quântica de fosforescência na presença do supressor

I_f^0 = intensidade de fosforescência na ausência do supressor

I_f = intensidade de fosforescência na presença do supressor

τ_0 = tempo de decaimento radiativo na ausência do supressor

τ = tempo de decaimento radiativo na presença do supressor

k_q = constante de supressão

Q = Supressor

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Propriedades espectrais e fotofísicas do sistema $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$

O complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]PF_6$ foi descrito na literatura anteriormente (Argazzi *et al.*, 2001; Polo *et al.*, 2006; Patrocínio *et al.*, 2010) e foi utilizado neste estudo como um padrão de comparação para os compostos inéditos $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]PF_6$ e $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]PF_6$.

A pureza do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]PF_6$ foi avaliada a partir de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons, 1H RMN, Figura 6. Os sinais foram comparados com os espectros dos ligantes livres e também com os de compostos similares (Polo *et al.*, 2006; Polo, Itokazu e Murakami Iha, 2006). Os valores de deslocamentos químicos e constantes de acoplamento do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]PF_6$ determinados estão apresentados na Tabela 2, juntamente com uma tentativa de atribuição dos sinais.

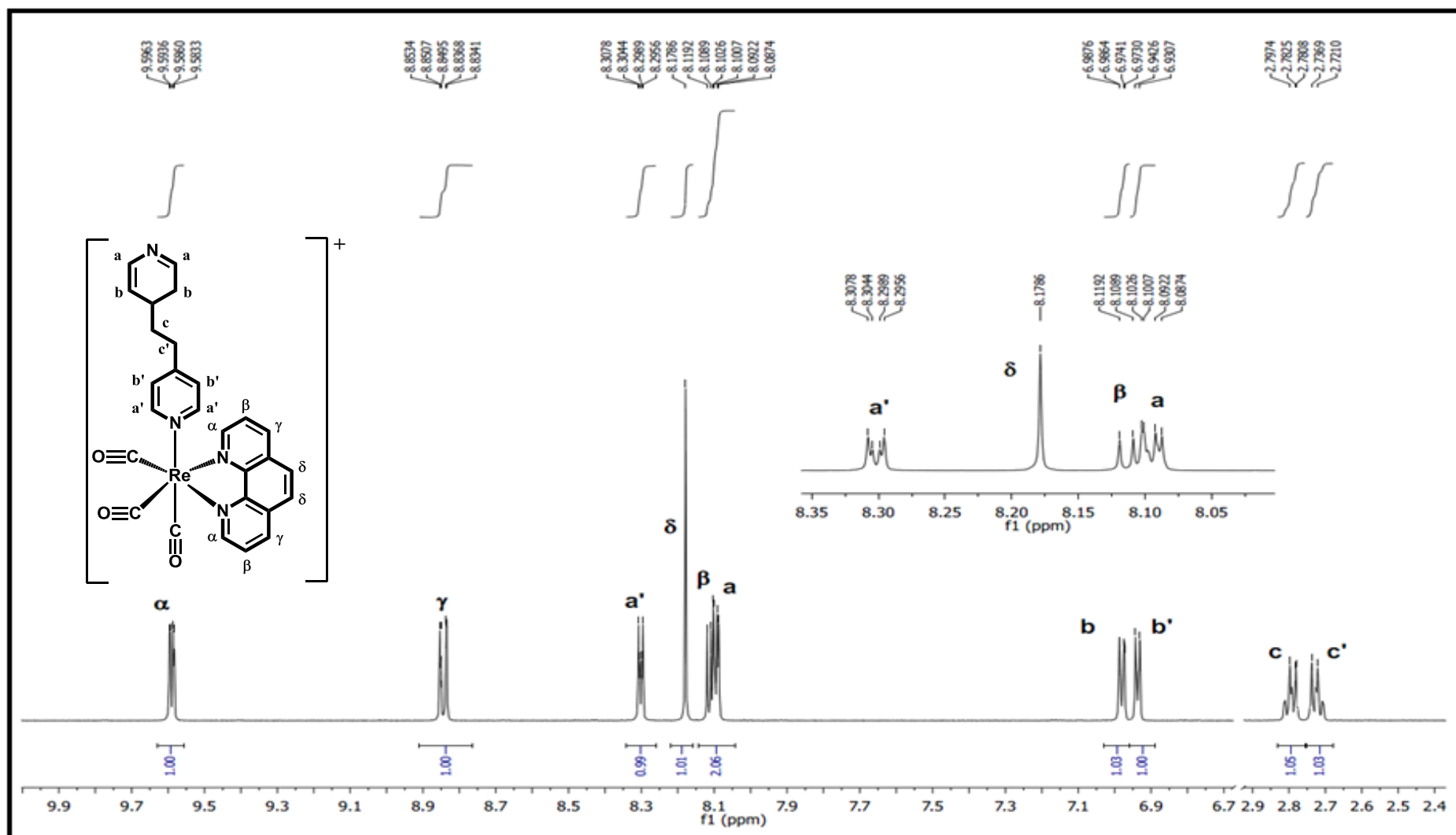
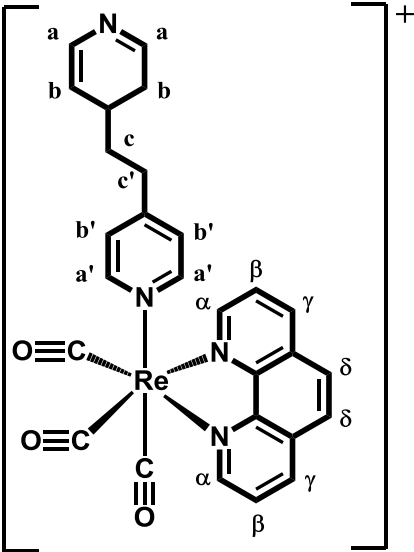


Figura 6. Espectro de ^1H RMN em CD_3CN do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{bpa})]^+$; 500 MHz.

Tabela 2. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺ em CD₃CN.

Composto	Próton	δ / ppm	J / Hz
	H _α	9,58 (dd, 2H)	1,4; 6,5
	H _β	8,10 (dd, 2H)	5,2; 8,3
	H _γ	8,84 (dd, 2H)	1,4; 8,3
	H _δ	8,17 (s, 2H)	
	H _a	8,09 (d, 2H)	6,7
	H _b	6,98 (dd, 2H)	1,2; 6,7
	H _c	2,78 (m, 2H)	
	H _{a'}	8,30 (dd, 2H)	1,7; 4,5
	H _{b'}	6,93 (d, 2H)	4,5
	H _{c'}	2,72 (m, 2H)	

Os sinais dos prótons relativos ao ligante phen estão deslocados para campos mais baixos, devido à desblindagem provocada pelo metal após sua coordenação. Já o sinal atribuído aos prótons H_δ estão em um campo menor se comparados aos prótons do H_β, por causa da menor força de desblindagem do centro metálico.

Os sinais dos prótons dos anéis piridínicos do bpa coordenados ao centro metálico sofrem efeito anisotrópico do anel do grupo 1,10-fenantrolina e se deslocam para campos mais altos, com exceção dos sinais dos prótons H_{a'} que se deslocam para campo mais baixo em relação aos sinais de H_a provavelmente devido à forte desblindagem provocada pelo metal. Os sinais dos anéis piridínicos com campo mais baixo são prótons H_{a'} com J = 1,7 e 4,5 Hz. Para os sinais dos prótons H_{b'} esperava-se observar um duplo dubleto, devido ao acoplamento com o sinal de H_{a'} e H_{c'}, contudo no espectro a 500 MHz observou-se apenas o acoplamento com o sinal de H_{a'}. O sinal dos prótons H_a deveria ser um duplo dubleto, no entanto há uma sobreposição com o sinal do H_β, dificultando a determinação da constante de acoplamento. Os sinais dos prótons do H_c e H_{c'} são multipletos localizados a campos mais altos por serem alquílicos.

O espectro de absorção do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺ é apresentado na Figura 7, juntamente com os espectros do precursor de síntese *fac*-[ClRe(CO)₃(phen)] e dos

ligantes phen e bpa. Os valores dos parâmetros espectroscópicos dos complexos e dos ligantes estão apresentados na Tabela 3.

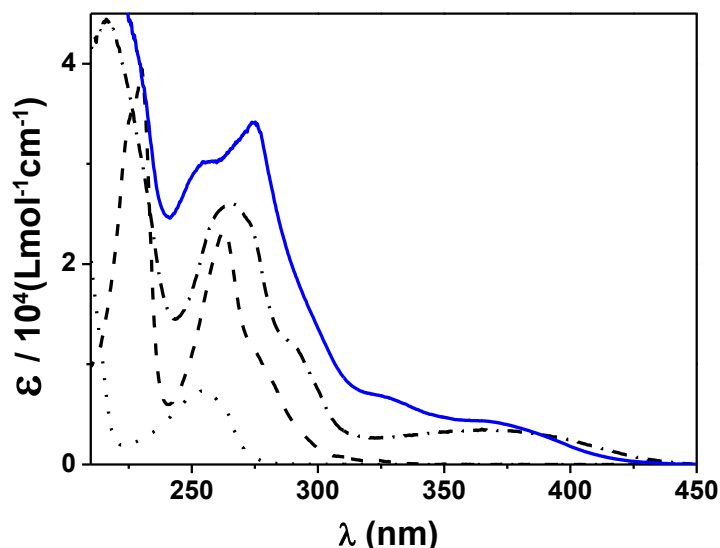


Figura 7. Espectros de absorção do $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$ (—), $fac-[ClRe(CO)_3(phen)]$ (- - -), phen (- · -) e bpa (.....) em acetonitrila.

Tabela 3. Parâmetros espectrais dos complexos $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$, do seu precursor $fac-[ClRe(CO)_3(phen)]$ e dos ligantes livres.

Composto	λ_{max} (nm) ($\epsilon / 10^4$ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹))
1,10-fenatrolina	230 (3,9), 263 (2,3)
1,2-bis(4-piridil)etano	256 (0,74)
$fac-[ClRe(CO)_3(phen)]$	216 (4,4), 265 (2,6), 365 (0,34)
$fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$	254 (3,0), 275 (3,4), 321 (0,70), 360 (0,44)

Observa-se que os ligantes phen e bpa apresentam intensa absorção na região de 200 a 325 nm, as quais sofrem um deslocamento batocrômico quando coordenados ao centro metálico e é observado também um aumento na absortividade molar. Além disso, ocorre o aparecimento de novas bandas de absorção largas na região de menor energia tanto no complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$ quanto no precursor $fac-[ClRe(CO)_3(phen)]$.

A fim de se aprofundar o entendimento das propriedades espectrais dos complexos investigados, cálculos teóricos foram realizados utilizando a metodologia DFT/TD-DFT. A química computacional é uma vertente muito importante entre as metodologias que

investigam os fenômenos químicos e físicos, pois permite obter resultados de cálculos das propriedades de compostos em vários meios, sendo aplicadas com sucesso para estudo de uma ampla faixa de problemas, como cinética de reação, propriedades magnéticas, reatividade e estabilidade conformacional. Os métodos que simulam orbitais moleculares são em geral utilizados o orbital molecular ocupado de energia mais alta (Rose *et al.*) relacionado ao caráter elétron-doador do composto e do orbital molecular desocupado de energia mais baixa (LUMO) que apresenta o caráter elétron-receptor. Assim podemos ter que quanto maior a energia do HOMO, maior a capacidade elétron-doador do composto e quanto menor a energia do LUMO maior tendência em receber elétrons (Vlcek, A., 2000; Vlcek, A. A., 2000).

No método DFT, a geometria molecular é primeiramente otimizada de forma a se obter as distâncias de ligação correspondentes ao estado menos energético. Para fins de comparação, os monocristais do composto *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆ foram obtidos após evaporação lenta de uma solução 1:2 de acetonitrila e éter. O complexo cristalizou no sistema monoclinico, grupo espacial P2₁/n. Na Figura 8 é apresentada a representação ORTEP da unidade assimétrica do complexo. Os valores teóricos obtidos para o complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺ foram comparados aos dados cristalográficos do composto, Tabela 4. Os dados cristalográficos completos estão apresentados no apêndice C, Tabela C1 e C2.

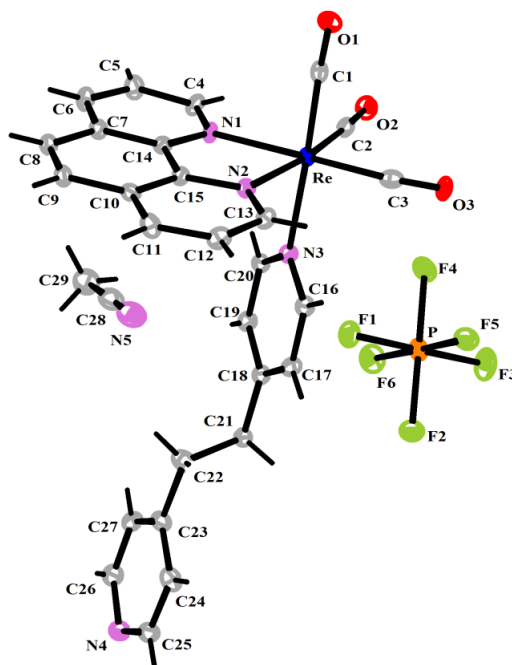


Figura 8. Representação ORTEP da unidade assimétrica do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆ com elipsóides desenhados a 30% de probabilidade.

Tabela 4. Principais distâncias e ângulos de ligação experimentais e teóricos para o complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆.

Átomos	Distâncias (Å)	
	Experimental	Teórico
Re-C(1)	1,923(6)	1,932
Re-C(2)	1,927(6)	1,925
Re-C(3)	1,929(5)	1,932
Re-N(2)	2,179(4)	2,229
Re-N(1)	2,186(4)	2,229
Re-N(3)	2,208(4)	2,272
Átomos	Ângulos (graus)	
	Experimental	Teórico
C(3)-Re-C(2)	88,9(2)	88,1
C(3)-Re-C(1)	87,2(2)	89,6
C(2)-Re-C(1)	89,6(2)	89,6
C(3)-Re-N(2)	100,01(19)	98,4
C(2)-Re-N(2)	171,09(18)	173,0
C(1)-Re-N(2)	91,25(19)	92,7
C(3)-Re-N(1)	175,83(19)	173,1
C(2)-Re-N(1)	95,09(19)	98,4
C(1)-Re-N(1)	91,52(19)	92,7
N(2)-Re-N(1)	76,02(16)	74,9
C(3)-Re-N(3)	93,08(19)	92,5
C(2)-Re-N(3)	95,64(19)	92,5
C(1)-Re-N(3)	174,74(19)	176,9
N(2)-Re-N(3)	83,52(16)	84,8
N(1)-Re-N(3)	87,78(16)	84,9

O íon metálico do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆ apresenta geometria octaédrica distorcida. A esfera de coordenação é ocupada por três ligantes carbonil arranjados em uma disposição facial e três átomos de nitrogênio, sendo dois da fenantrolina e um do ligante bpa. A geometria ao redor do íon de rênio(I), os comprimentos e ângulos de ligação

dos ligantes estão dentro dos valores esperados e concordam com os observados em compostos correlatos (Ranjan *et al.*, 2003; Wenger *et al.*, 2004). O anion PF_6^- tem simetria octaédrica com distância P-F média de 1,604(4) Å. Os ligantes carbonil estão coordenados linearmente [ângulos O-C-Re variam de 175,7(5)° a 176,9(5)°] com distâncias C-O de 1,131(7) Å, 1,158(7) Å e 1,156(7) Å, sendo o menor comprimento C(1)-O(1) correspondente ao ligante na posição axial. O átomo de carbono C(1) está a 1,922(6) Å acima do plano traçado pelos átomos N(1)/N(2)/C(2)/C(3). O íon de rênio(I) está no plano da 1,10-fenatrolina. Os comprimentos de ligação C-N nesse ligante variam de 1,330(6) Å a 1,372(6) Å.

No ligante bpa, os comprimentos de ligação C-N variam de 1,346(6) Å a 1,353(7) Å. O átomo de nitrogênio N(3) fica 2,199(5) Å abaixo do plano traçado pelos átomos N(1)/N(2)/C(2)/C(3). O comprimento de ligação C(21)-C(22) é de 1,526(8) Å. Os átomos de carbono etano C21 e de nitrogênio N3 piridil do ligante bpa são aproximadamente coplanares. Dessa forma, os ângulos diedros entre os dois anéis piridil do ligante bpa são dados pelos ângulos de torção C21-C22-C23-C24 e C21-C22-C23-C27 de 102,5(7)° e -75,2(8)°, respectivamente. No ligante livre, esses ângulos são de 78,0(3)° e -99,5(3)°, respectivamente. Os comprimentos de ligação na estrutura do ligante coordenado são maiores do que os observados no ligante livre descrito por Ide *et al.* (Ide, Karacan e Tufan, 1995).

As distâncias e ângulos de ligação teóricos são condizentes com o experimental. Isso mostra que o método DFT foi eficaz em simular a geometria do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆. Uma vez que a geometria molecular calculada coincide com os dados cristalográficos, utilizou-se a TD/DFT para a determinação do espectro de absorção teórico do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺ em acetonitrila, Figura 9.

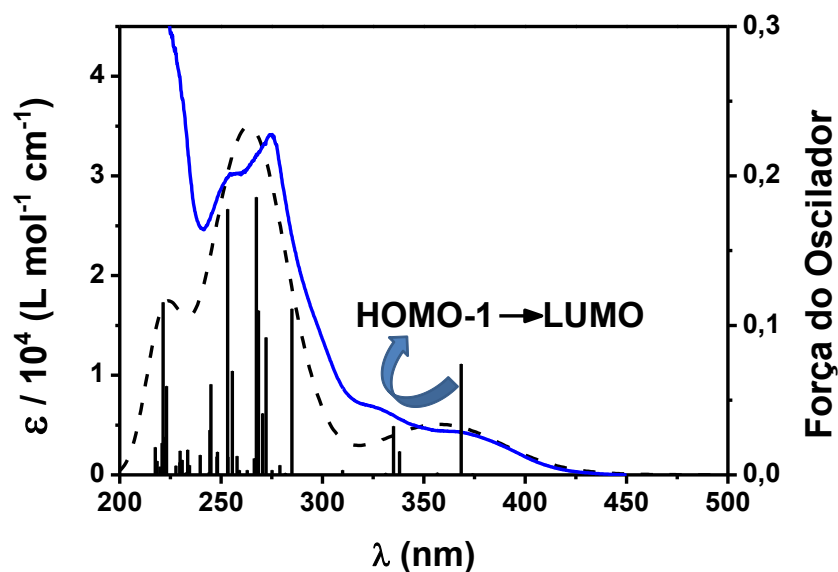
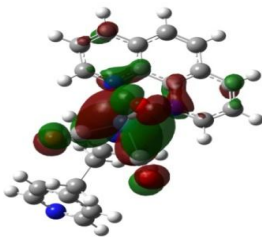

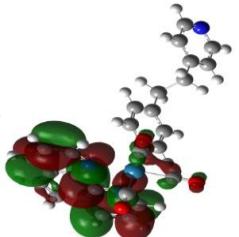
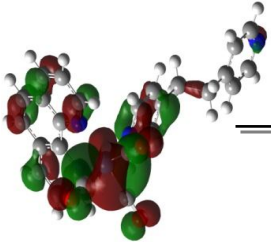
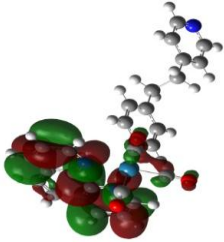
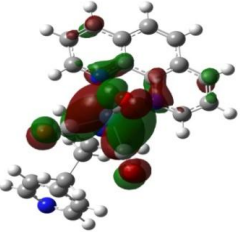
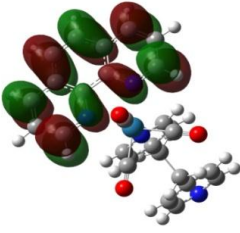

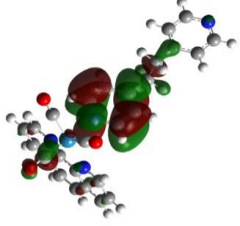
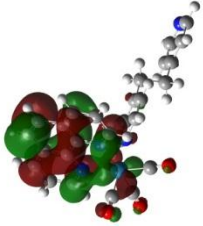
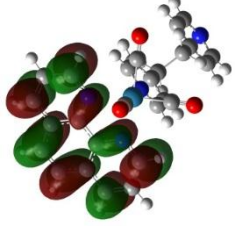
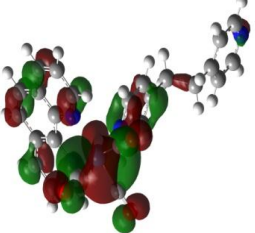
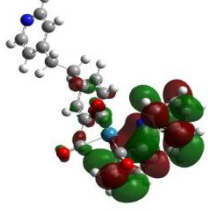


Figura 9. Espectros de absorção experimental (—) e teórico (---) do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺ em acetonitrila. Os traços verticais indicam as forças de oscilador para cada transição eletrônica.

O espectro de absorção teórico do complexo possui valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ próximos ao experimental, mostrando que as bases utilizadas nos cálculos são capazes de descrever satisfatoriamente a estrutura eletrônica do composto. Cálculos semelhantes já foram descritos para compostos similares na literatura (El Nahhas *et al.*, 2011; Heydova *et al.*, 2012). Imagens representativas das transições com maior força do oscilador no complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺ estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Imagens representativas das transições eletrônicas do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺.

λ_{max} nm (eV)	Força do Oscilador	Transição
374 (3,31)	0,0008	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> HOMO-3  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;"> LUMO  </div> </div>

368 (3,36)	0,0741	<div><div>HOMO-1</div><div>LUMO</div></div>
335 (3,70)	0,0325	<div><div>HOMO-3</div><div>LUMO+1</div></div>
285 (4,35)	0,1111	<div><div>HOMO</div><div>LUMO+2</div></div>
267 (4,63)	0,1858	<div><div>HOMO-6</div><div>LUMO+1</div></div>
253 (4,90)	0,1778	<div><div>HOMO-1</div><div>LUMO+3</div></div>

As bandas de menor energia, com $\lambda_{\text{max}} = 374, 368$ e 335 nm são atribuídas às transições entre os orbitais moleculares HOMO-3→LUMO, HOMO-1→LUMO e HOMO-3→LUMO+1, respectivamente, ilustrando o efeito de deslocamento da nuvem eletrônica dos estados HOMO-1 e HOMO-3, centrados no metal, para o LUMO ou LUMO+1, centrado no ligante phen. No espectro experimental do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺, observa-se bandas de menor energia com máximo aproximadamente em 360 nm e absortividade molar de $4,4 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. O espectro do precursor também apresenta uma banda de menor energia similar, com máximo em 365 nm e $\epsilon = 3,4 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ que concorda com os valores já descritos para o complexo (Striplin e Crosby, 2001; Polo *et al.*, 2006). A partir disso, temos que as bandas de menor energia são atribuídas unicamente a transição $\text{MLCT}_{\text{dRe} \rightarrow \pi^* \text{phen}}$ e condizem com complexos similares já descritos (Polo *et al.*, 2006; Patrocínio e Iha, 2008; Patrocínio *et al.*, 2010).

Já as transições de maior energia ($\lambda_{\text{max}} = 285, 267$ e 253 nm) são atribuídas às transições entre os orbitais moleculares HOMO→LUMO+2/HOMO-1→LUMO+2, HOMO-6→LUMO+1/HOMO-7→LUMO/HOMO-4→LUMO+5 e HOMO-1→LUMO+3/HOMO-3→LUMO+3, respectivamente. Com base nas variações de densidade eletrônica pode-se afirmar que para a transição com máximo em 285 nm é $\text{IL}_{\pi \text{bpa} \rightarrow \pi^* \text{bpa}}$. Na transição com máximo em 267 nm ocorre uma $\text{IL}_{\pi \text{phen} \rightarrow \pi^* \text{phen}}$ e no máximo em 253 nm é observada uma transição $\text{MLCT}_{\text{dRe} \rightarrow \pi^* \text{phen}}$ e $\text{IL}_{\pi \text{phen} \rightarrow \pi^* \text{phen}}$ com uma pequena contribuição de orbitais π^* do CO.

Dessa forma temos que as bandas de maior energia no espectro UV-visível do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺, Figura 7, em sua maioria, podem ser atribuídas às transições internas dos ligantes polipiridínicos ($\pi \rightarrow \pi^*$). Com isso, temos que os cálculos teóricos condizem com as atribuições da literatura (Striplin e Crosby, 2001; Polo *et al.*, 2006) e principalmente os dados obtidos podem ser utilizados para a interpretação das propriedades fotofísicas.

O complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺ foi avaliado quanto as suas propriedades luminescentes. Os espectros de emissão e a curva de decaimento de emissão do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺ e seu precursor *fac*-[ClRe(CO)₃(phen)] em acetonitrila a 298 K são apresentados nas Figuras 10 e 11, respectivamente.

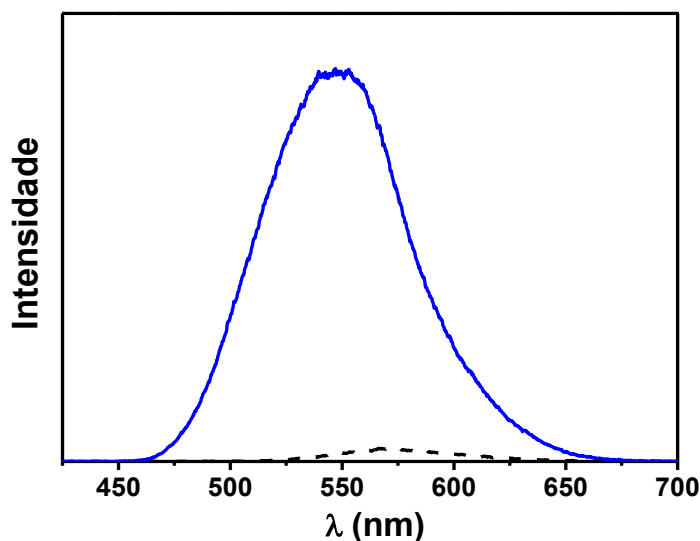


Figura 10. Espectros de emissão dos complexos $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$ (—) e $fac-[ClRe(CO)_3(phen)]$ (---) em acetonitrila a 298 K; $\lambda_{exc} = 365$ nm.

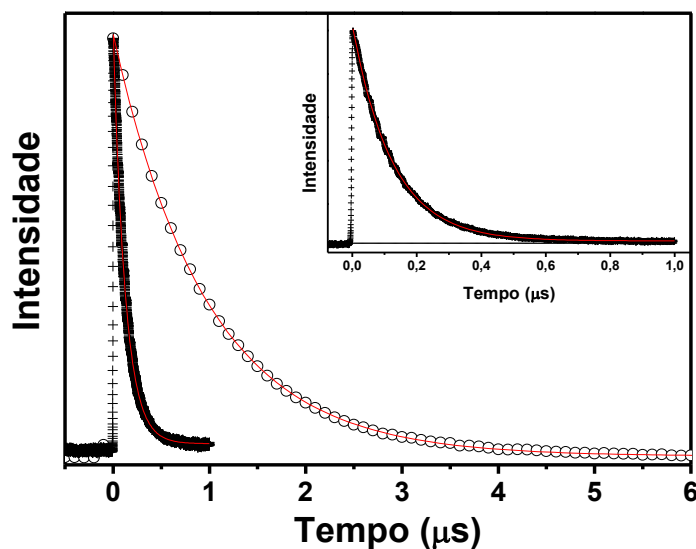


Figura 11. Curvas de decaimento da emissão do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$ (○○○○○) com $\lambda_{em} = 545$ nm e do $fac-[ClRe(CO)_3(phen)]$ (++) com $\lambda_{em} = 572$ nm em acetonitrila a 298 K; $\lambda_{exc} = 355$ nm. Inset: Zoom da curva de decaimento da emissão do complexo $fac-[ClRe(CO)_3(phen)]$.

Observam-se bandas largas e não estruturadas para ambas as espécies em acetonitrila com máximos em 545 nm, $\phi_{em} = 0,11$ (Argazzi *et al.*, 2001) e 572 nm ($\phi_{em} = 0,018$), respectivamente para o complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$ e $fac-[ClRe(CO)_3(phen)]$, atribuídas ao decaimento radiativo do estado excitado ${}^3MLCT_{dRe \rightarrow \pi^*phen}$. A diferença de uma

ordem de grandeza nos valores de rendimento quântico de emissão e deslocamento do máximo da banda para região de maior energia no complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$, evidencia a influência do ligante ancilar nas propriedades luminescentes, que concordam com as já descritas para complexos semelhantes (Argazzi *et al.*, 2001; Patrocínio *et al.*, 2010).

O tempo de vida de luminescência do $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$ é relativamente longo ($\tau = 970$ ns) em comparação ao precursor ($\tau = 124$ ns) e condiz com o processo fosforescência. A fosforescência é o decaimento radiativo de um estado de multiplicidade diferente do estado fundamental. Nesse caso, do estado tripleto para o singlete.

Uma molécula no estado excitado pode ter a intensidade de fosforescência diminuída ou extinta por meio de processos chamados de supressão de emissão ou luminescência. Este processo depende da colisão mútua entre a molécula luminescente e a espécie supressora, com constante de velocidade de supressão bimolecular k_q . Assim, o composto luminescente retorna ao estado fundamental sem a emissão de fótons (Marques, 2000).

O caráter tripleto do estado emissor do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$ foi comprovado por ensaios de supressão com hidroquinona avaliados tanto por emissão estacionária, Figura 12, quanto por decaimento de emissão na Figura 13.

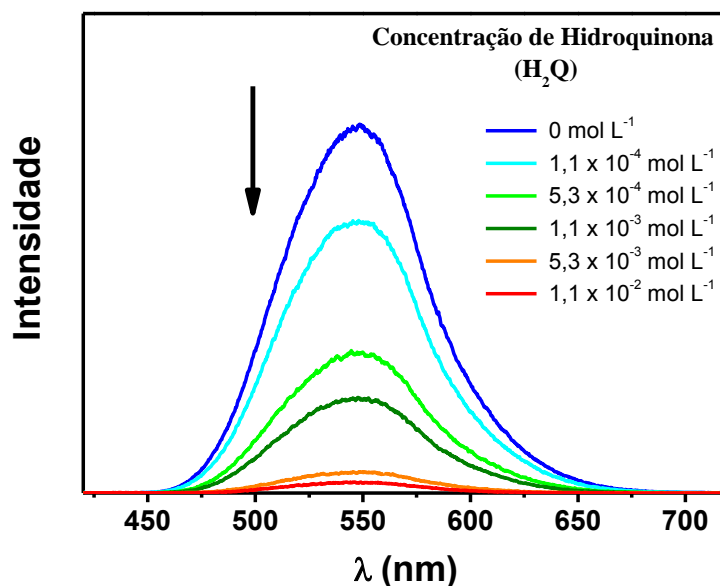


Figura 12. Espectros de emissão do $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$ em acetonitrila com variações da concentração do supressor hidroquinona a 298 K; $\lambda_{exc} = 365$ nm.

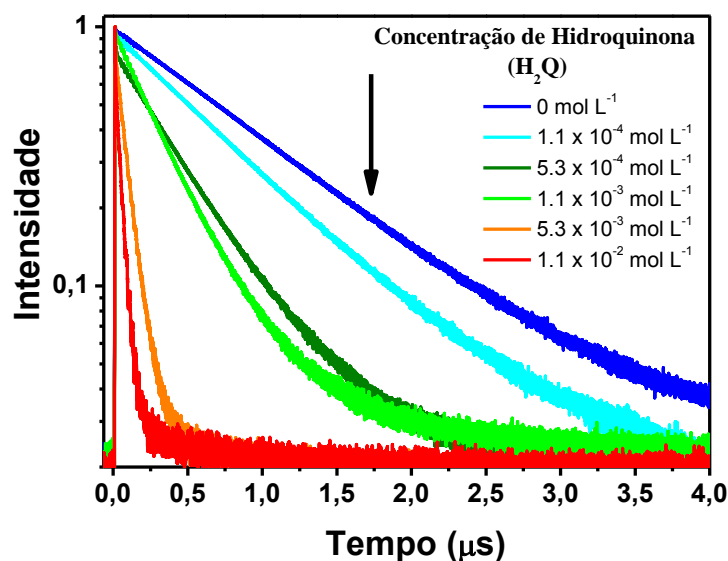


Figura 13. Curvas de decaimento da luminescência do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{bpa})]^+$ em acetonitrila com variações da concentração do supressor hidroquinona a 298 K; $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$.

Com o aumento na concentração do supressor hidroquinona, observa-se a diminuição gradativa da luminescência do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{bpa})]^+$ em relação a intensidade e a redução do tempo de vida do estado eletronicamente excitado responsável pela emissão.

A oxidação da hidroquinona por complexos metálicos de Re(I) e Ru(II) fotoexcitados já foi descrita em diferentes trabalhos na literatura (Concepcion *et al.*, 2007; Stewart *et al.*, 2011). O mecanismo de oxidação pode envolver a transferência eletrônica simples (TE) ou também a transferência de elétrons acoplada com prótons (TEP) (Stewart *et al.*, 2011; Bronner e Wenger, 2012). A variação da intensidade de luminescência, bem como do tempo de vida de emissão do complexo investigado em função da concentração de supressor pode ser descrita pelo modelo de Stern-Volmer, tanto em acetonitrila quanto em acetonitrila/água (1:1), Figura 14. Os espectros de emissão para o complexo em $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1 na presença de hidroquinona estão apresentados no apêndice D, Figura D1.

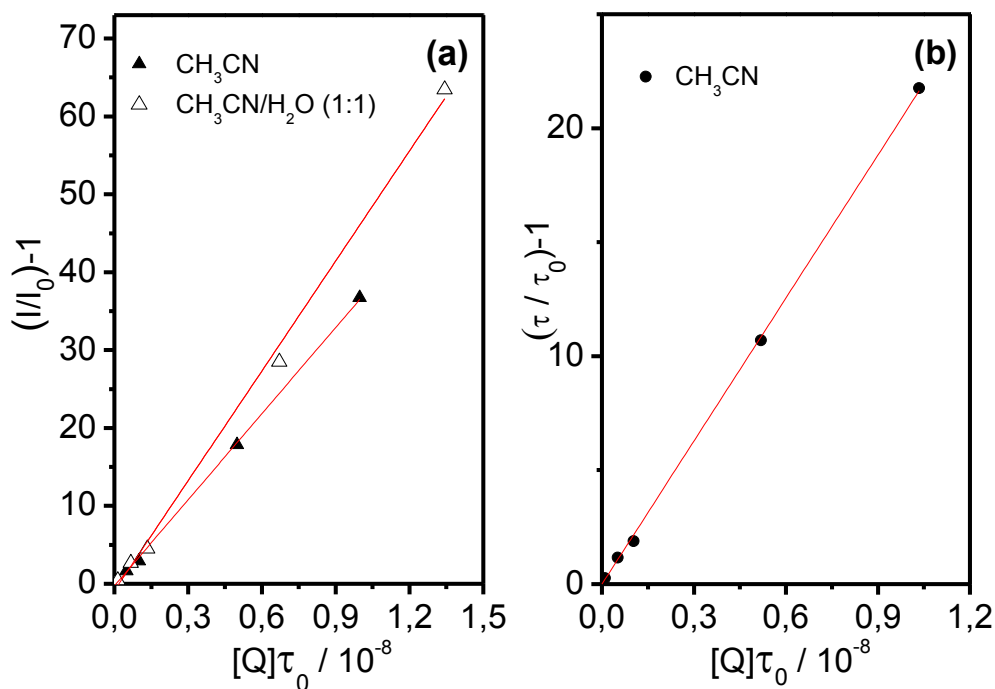


Figura 14. Gráficos de Stern-Volmer baseados na variação da intensidade de luminescência (a) e do tempo de vida de emissão (b) para a supressão oxidativa do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{bpa})]^+$ pela hidroquinona em acetonitrila e acetonitrila/água (1:1) a 298 K.

A constante de supressão de emissão (k_q) do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{bpa})]^+$ pela hidroquinona em acetonitrila é de $(2,9 \pm 0,1) \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Na mistura (1:1) acetonitrila/água, a constante de velocidade cinética de supressão aumentou para $(4,6 \pm 0,1) \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o que pode estar associado com a pré-interação intermolecular da hidroquinona ao complexo por meio de uma ligação de hidrogênio entre o hidrogênio da hidroquinona e o nitrogênio não coordenado do ligante bpa, Figura 15. Após a excitação do complexo ocorre a transferência acoplada de elétrons e prótons (TEP) que resulta na supressão da luminescência.

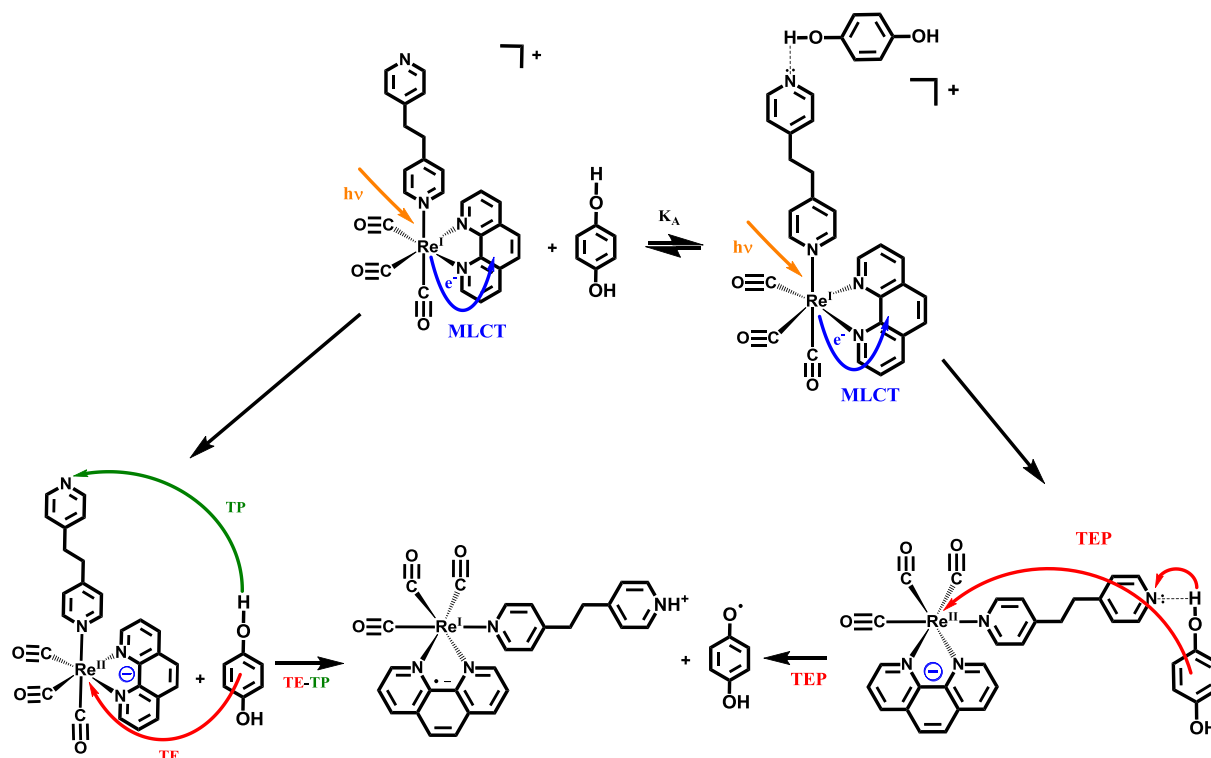


Figura 15. Possível mecanismo de supressão do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{bpa})]^+$ pela hidroquinona em acetonitrila (TE-TP) e em acetonitrila/água (TEP) a 298 K.

Stewart et al. (Stewart *et al.*, 2011) utilizaram a hidroquinona para supressão do complexo $\text{fac-}[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(4,4'\text{-bpy})]^+$ e observaram constantes cinéticas da mesma ordem com um próton da hidroquinona sendo transferido para o nitrogênio não coordenado do ligante 4,4'-bpy. Além disso, mecanismo semelhante já foi descritos na literatura com o complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{pz})]^+$, pz = 1,4-pirazina, usando 4-cianofenol como supressor (Bronner e Wenger, 2012).

As propriedades emissivas do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{bpa})]^+$ foram avaliadas em diferentes meios. Na Figura 16 estão apresentados os espectros de absorção na região do UV-Vis do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{bpa})]^+$, tanto em solução fluida quanto em filme de PMMA.

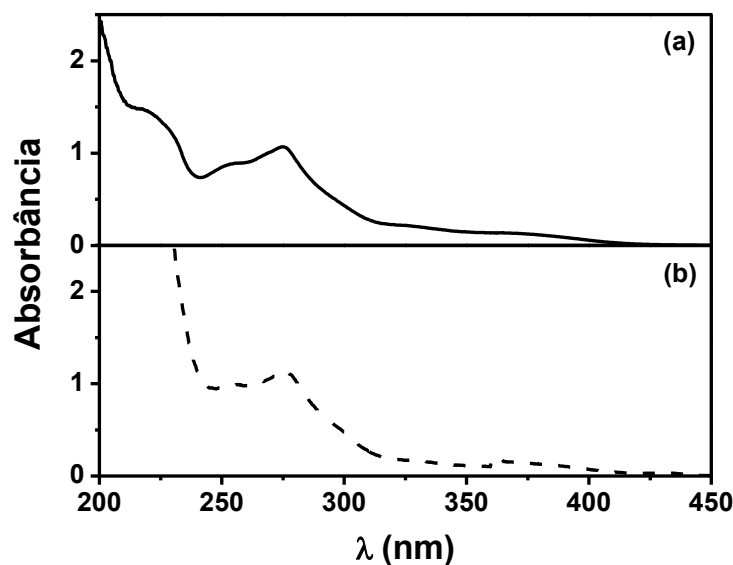


Figura 16. Espectros de absorção do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$ em acetonitrila (a) e em filme de PMMA (b).

No espectro de absorção não são observados deslocamentos espectrais nos diferentes meios. Esse comportamento é explicado pelo princípio de Franck-Condon (Striplin e Crosby, 2001), que diz que o tempo para uma transição eletrônica é muito menor que a movimentação dos núcleos, portanto a configuração nuclear média no estado eletrônico excitado é similar ao estado eletrônico fundamental. Sendo assim, a rigidez do meio em que o complexo se encontra não irá interferir significativamente na energia das transições eletrônicas pelo fato de não haver relaxamento nuclear (limitação temporal).

Já na luminescência, grandes variações espectrais foram observadas com o aumento da rigidez do meio, Figura 17. Para os filmes poliméricos, o decaimento de emissão também foi obtido, Figura 18 e comparado àquele observado em acetonitrila.

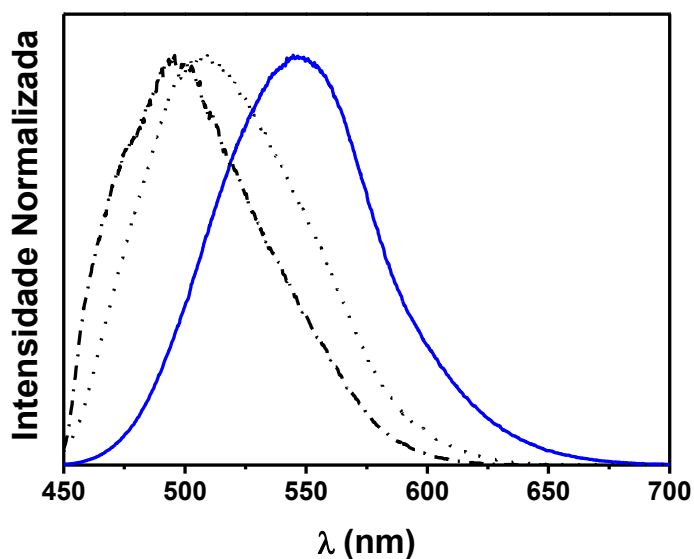


Figura 17. Espectros de emissão normalizados do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$ em acetonitrila a 298 K (—), em filmes de PMMA a 298 K (.....) e em etanol:metanol (4:1) a 77 K (-.-.); $\lambda_{exc} = 365$ nm.

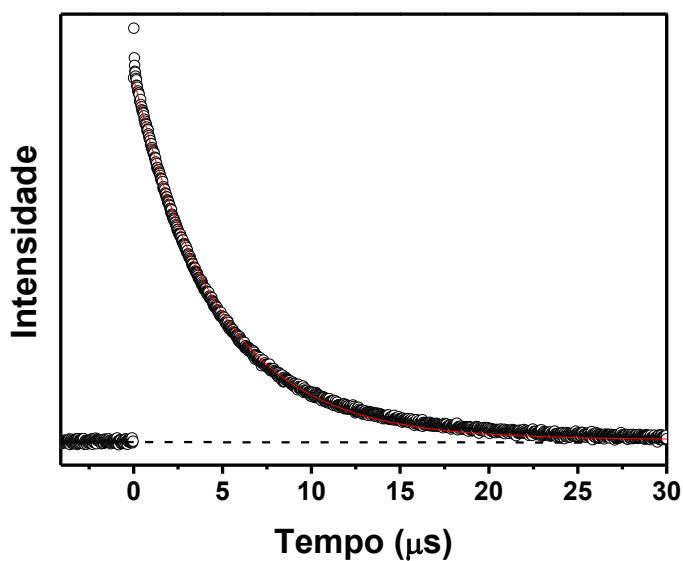


Figura 18. Curva de decaimento da emissão do $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$ em filme de PMMA a 298 K; $\lambda_{exc} = 355$ nm e $\lambda_{em} = 507$ nm.

Em meio vítreo a 77 K e em filmes de PMMA observam-se deslocamentos hipsocrômicos do máximo de emissão com $\lambda_{m\acute{a}x}$ igual a 507 e 493 nm, respectivamente. Observa-se também um aumento no tempo de vida de 970 ns em acetonitrila para 4,8 μs em filmes de PMMA. Esse comportamento é explicado pelo reajuste das moléculas em meio

fluido, que se reorientam em torno do novo momento de dipolo formado no estado excitado $^3\text{MLCT}$ do complexo. O processo de reorganização é impedido consideravelmente em um ambiente mais rígido, o que aumenta a energia do estado $^3\text{MLCT}$ emissor e o tempo de vida de emissão. Esse fenômeno é conhecido como efeito rigidocrômico e é tipicamente observado em emissores MLCT (Lees, 1987; Striplin e Crosby, 2001; Huynh, Dattelbaum e Meyer, 2005; Polo *et al.*, 2006; Santos, Fonseca, Andrade, Patrocínio, Mizoguchi, Iha, Peres, Monteiro, *et al.*, 2008).

Portanto, a luminescência do complexo em acetonitrila pode ser atribuída unicamente ao decaimento radiativo do estado $^3\text{MLCT}_{\text{dRe} \rightarrow \pi^* \text{phen}}$, representado no diagrama de energia simplificado mostrado na Figura 19.

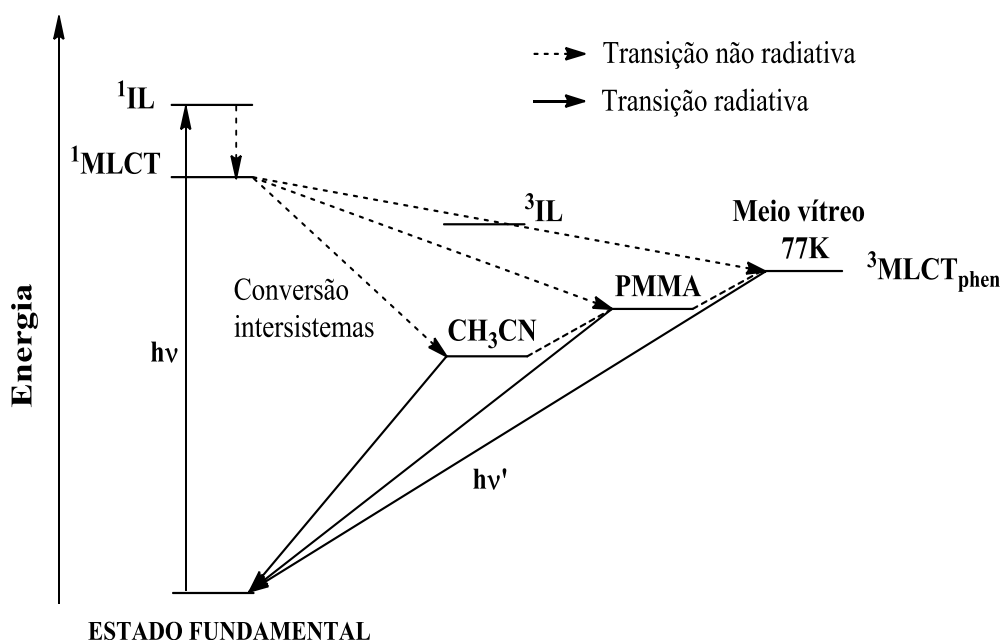


Figura 19. Diagrama de energia simplificado proposto para a emissão no complexo $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{bpa})]^+$ em diferentes meios.

4.2. Propriedades espectrais e fotofísicas do sistema $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dpq})(\text{bpa})]^+$

O espectro de ^1H RMN do complexo $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dpq})(\text{bpa})]\text{PF}_6$ é apresentado na Figura 20. Os sinais dos prótons foram comparados com complexos similares já descritos em literatura anterior (Diaz *et al.*, 2006). Os valores de deslocamentos químicos e constantes de acoplamento do complexo estão apresentados na Tabela 6.

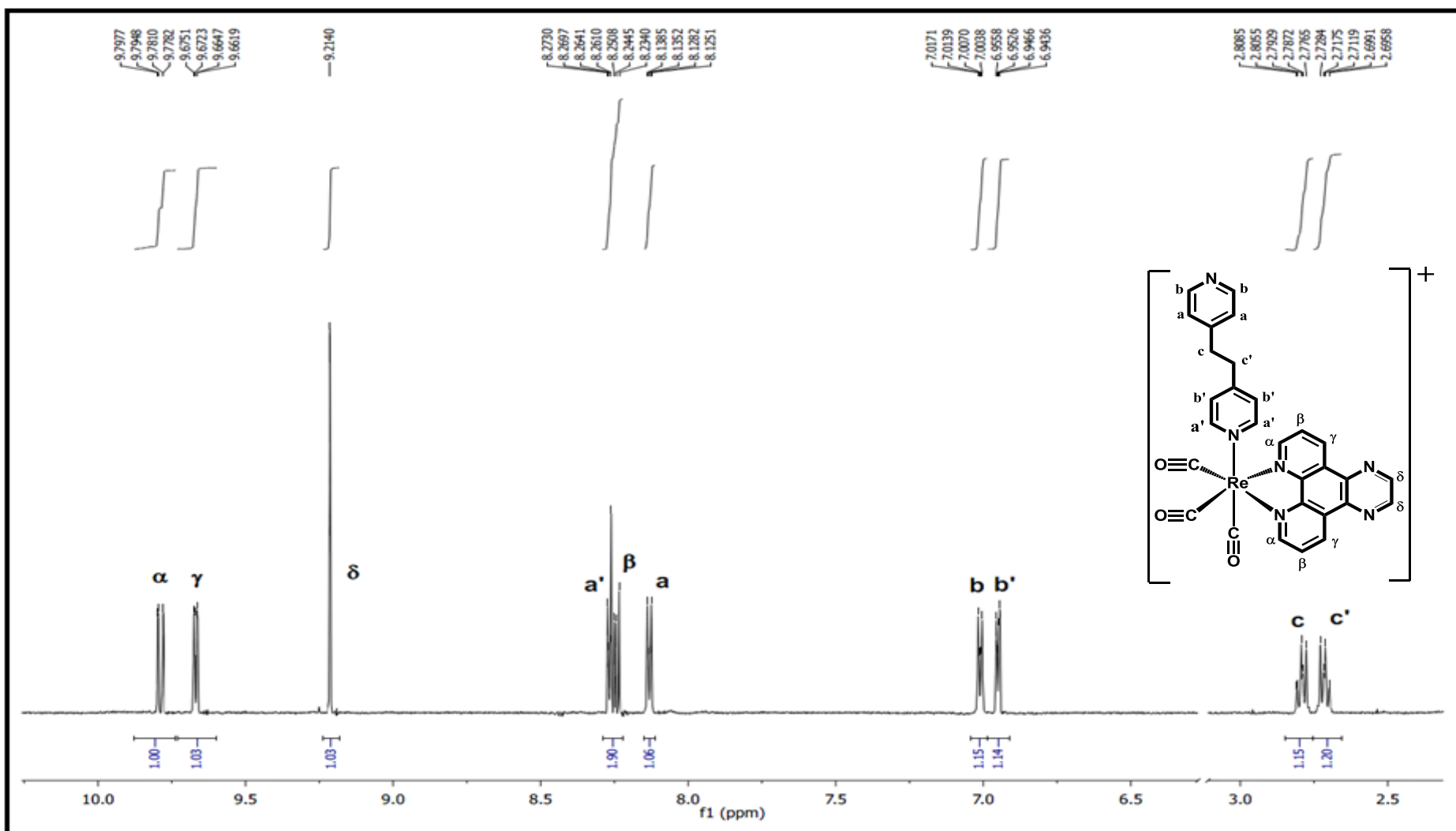
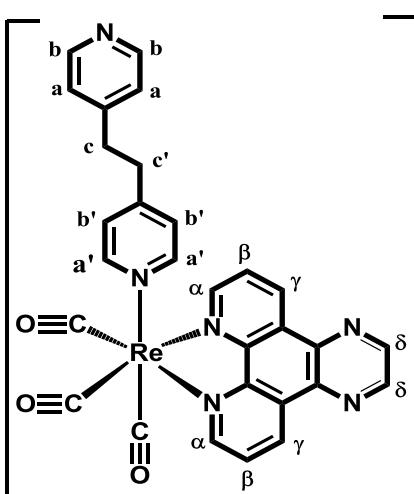


Figura 20. Espectro de ^1H RMN em CD_3CN do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dpq})(\text{bpa})]^+$; 500 MHz.

Tabela 6. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]⁺ em CD₃CN.

Composto	Próton	δ / ppm	J / Hz
	H _α	9,78 (dd, 2H)	1,4; 8,3
	H _β	8,24 (dd, 2H)	5,2; 8,3
	H _γ	9,66 (dd, 2H)	1,4; 5,2
	H _δ	9,21 (s, 2H)	
	H _α	8,13 (dd, 2H)	1,6; 5,1
	H _β	7,01 (dd, 2H)	1,6; 5,0
	H _c	2,79 (m, 2H)	
	H _{α'}	8,26 (dd, 2H)	4,5*
	H _{β'}	6,94 (dd, 2H)	1,6; 4,6
	H _{c'}	2,71 (m, 2H)	

*O segundo J não pode ser calculado devido à sobreposição de sinais.

Os sinais atribuídos aos prótons H_α, H_β e H_γ estão deslocados para campos mais baixos em relação aos do ligante dpq livre, devido à desblindagem provocada pelo metal. O sinal dos prótons H_δ estão em um campo menor em comparação aos sinais dos prótons H_β, devido ao forte efeito de desblindagem realizado pelos nitrogênios próximos a esses prótons.

Os sinais dos prótons dos anéis piridínicos do bpa coordenados ao centro metálico sofrem efeito anisotrópico do anel do grupo dpq e se deslocam para campos mais altos em relação ao ligante livre. Esse deslocamento químico é similar no complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺. As constantes de acoplamento entre os sinais dos prótons H_{β'}, H_α e H_β estão bem definidas no espectro a 500 MHz. Já para os sinais dos prótons H_{α'} não foi possível calcular a segunda constante de acoplamento, devido a sobreposição aos sinais dos prótons representados por H_β. Os sinais dos prótons representados por H_c e H_{c'} são multipletos localizados a campos mais altos por serem alquílicos.

O espectro de absorção do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]⁺ é apresentado na Figura 21, com os espectros do precursor de síntese *fac*-[ClRe(CO)₃(dpq)] e dos ligantes dpq e bpa. Os valores dos parâmetros espectroscópicos dos complexos e dos ligantes estão apresentados na Tabela 7.

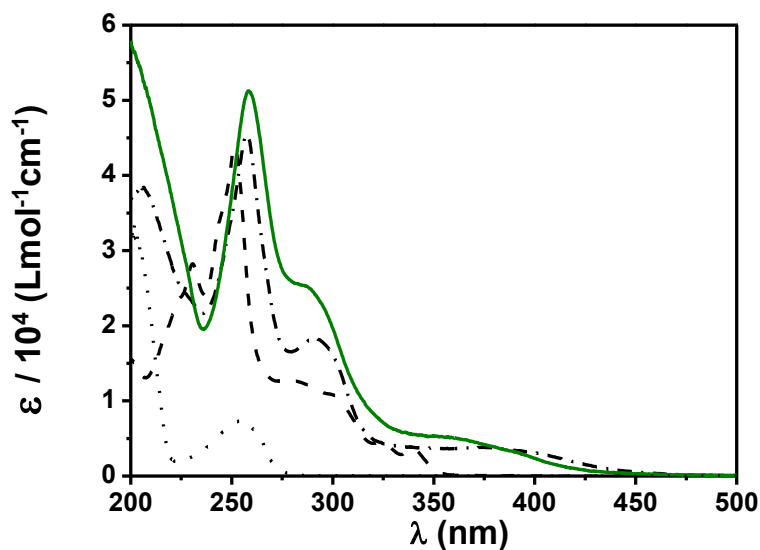


Figura 21. Espectros de absorção do $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ (—), $fac-[ClRe(CO)_3(dpq)]$ (-·-·-), dpq (---) e bpa (.....) em acetonitrila.

Tabela 7. Parâmetros espectrais dos complexos $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$, do seu precursor $fac-[ClRe(CO)_3(dpq)]$ e dos ligantes livres.

Composto	λ_{max} (nm) ($\epsilon / 10^4$ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹))
pirazino[2,3-f][1,10]fenantrolina	230 (2,8), 251 (4,3), 278 (1,2), 299 (1,0), 324 (0,4)
1,2-bis(4-piridil)etano	256 (0,74)
$fac-[ClRe(CO)_3(dpq)]$	257(4,7), 291(1,9), 380 (0,3)
$fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$	258 (5,1), 286 (2,5), 360 (0,5)

Observa-se que os ligantes possuem intensa absorção na região de 200 a 350 nm e que sofrem um deslocamento batocrômico quando coordenados ao metal. A coordenação do ligante dpq ao centro metálico leva ao aparecimento de uma banda larga na região de menor energia com máximo em torno de 380 nm. Com a substituição do ligante anciliar Cl^- pelo bpa, observa-se um deslocamento no máximo da banda de menor energia entorn de 360 nm. Os espectros de absorção teórico e experimental para o complexo $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ estão apresentados na Figura 22.

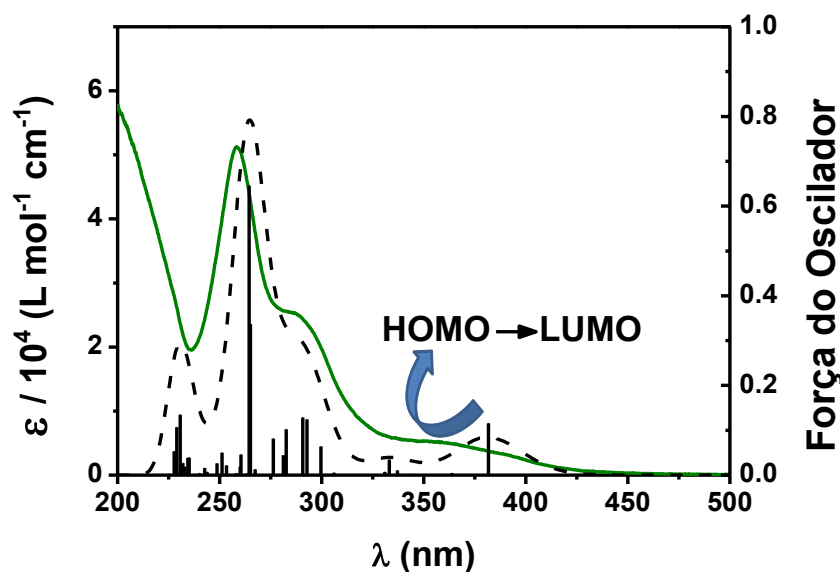
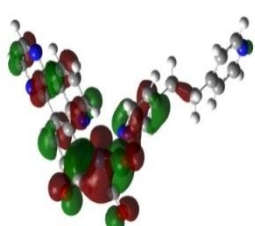
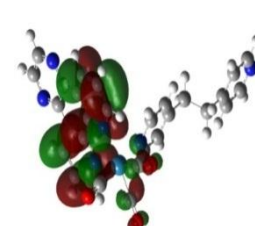
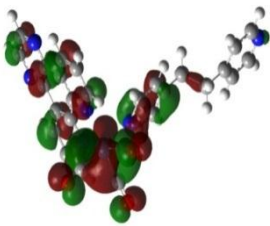
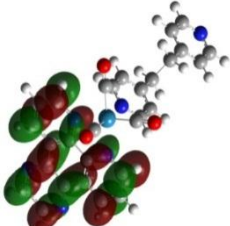
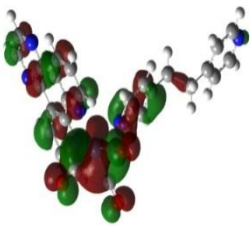
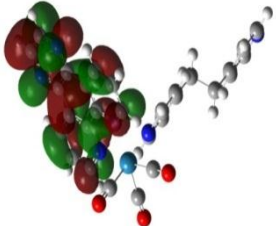
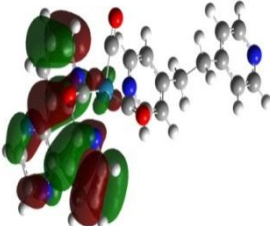
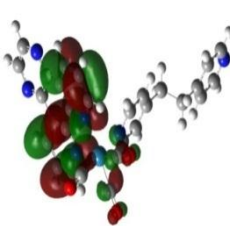
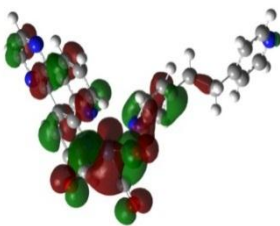
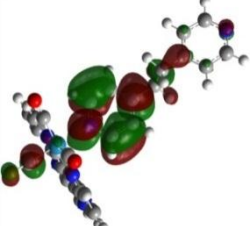
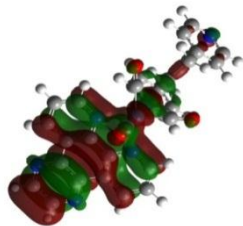
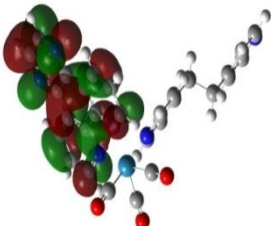


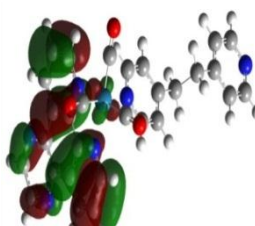
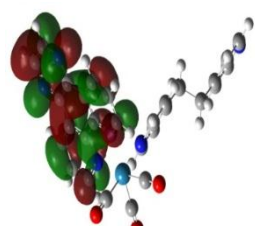
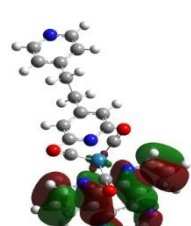
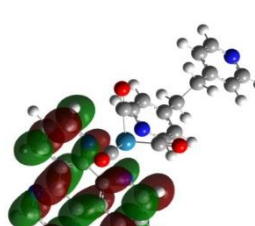
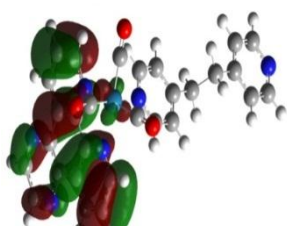
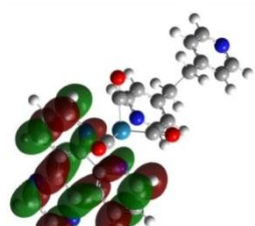
Figura 22. Espectros de absorção experimental (—) e teórico (---) do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]⁺ em acetonitrila. Os traços verticais indicam as forças de oscilador para cada transição eletrônica.

Pode-se observar que o máximo nas bandas de menor energia teórico tem uma variação de 20 nm em relação ao do experimental. Ainda sim, os dados teóricos são condizentes com o espectro de absorção experimental. Imagens representativas das transições eletrônicas com maior força do oscilador estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Imagens representativas das transições eletrônicas do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]⁺.

λ_{max} nm (eV)	Força do Oscilador	Transição
382 (3,25)	0,1153	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>HOMO</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>LUMO</p>  </div> </div>

337 (3,67)	0,0106	<div><div>HOMO</div><div>LUMO+2</div></div>
333 (3,72)	0,0345	<div><div>HOMO</div><div>LUMO+1</div></div>
299 (4,14)	0,0639	<div><div>HOMO-7</div><div>LUMO</div></div>
292 (4,23)	0,1242	<div><div>HOMO</div><div>LUMO+3</div></div>
290 (4,26)	0,1282	<div><div>HOMO-5</div><div>LUMO+1</div></div>

282 (4,38)	0,1020	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> HOMO-7  </div> <div style="text-align: center;"> \Rightarrow </div> <div style="text-align: center;"> LUMO+1  </div> </div>
265 (4,67)	0,3368	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> HOMO-7  </div> <div style="text-align: center;"> \Rightarrow </div> <div style="text-align: center;"> LUMO+2  </div> </div>
264 (4,68)	0,6454	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> HOMO-7  </div> <div style="text-align: center;"> \Rightarrow </div> <div style="text-align: center;"> LUMO+2  </div> </div>

O espectro experimental do complexo $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ possui máximo em 360 nm nas bandas de menor energia e absortividade molar igual a $5,0 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Tabela 7. O precursor $fac-[ClRe(CO)_3(dpq)]$ absorve em banda semelhante ao do complexo $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ com máximo em 380 nm e $\varepsilon = 3,7 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, que concorda com os valores descritos para transições MLCT em outros complexos de Re(I) (Diaz *et al.*, 2006; Heydova *et al.*, 2012).

No espectro teórico, as bandas de menor energia com máximos em 382, 337 e 333 nm são representadas pelos orbitais moleculares HOMO→LUMO, HOMO→LUMO+2 e HOMO→LUMO+1/HOMO-1→LUMO+2, respectivamente, com transições majoritariamente $MLCT_{dRe \rightarrow \pi^* dpq}$. A transição com máximo em 382 nm é uma $MLCT_{dRe \rightarrow \pi^* dpq}$, que ocorre especificamente para os orbitais π^* centrados nos anéis da fenantrolina do ligante dpq. Assim podemos concluir que as bandas de menor energia no complexo $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ é

resultado de transições $MLCT_{dRe \rightarrow \pi^* dpq}$. Para as bandas de maior energia no espectro teórico os máximos são atribuídas às transições IL_{dpq} , sendo que no máximo em 292 nm observam-se contribuições da transição $MLCT_{dRe \rightarrow \pi^* bpa}$ além de intraligantes.

As propriedades luminescentes do complexo $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ e seu precursor $fac-[ClRe(CO)_3(dpq)]$ foram avaliadas e os espectros de emissão e a curva de decaimento de emissão dos mesmo, em acetonitrila a 298 K, estão apresentados na Figura 23 e 24, respectivamente.

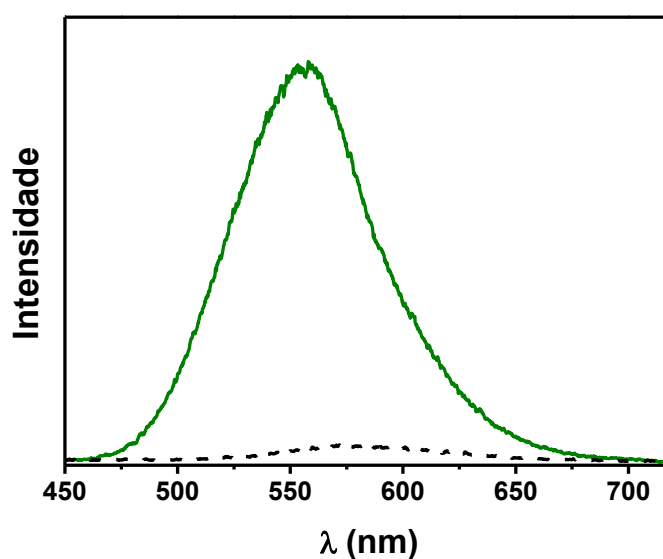


Figura 23. Espectros de emissão dos complexos $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ (—) e $fac-[ClRe(CO)_3(dpq)]$ (---) em acetonitrila a 298 K; $\lambda_{exc} = 370$ nm.

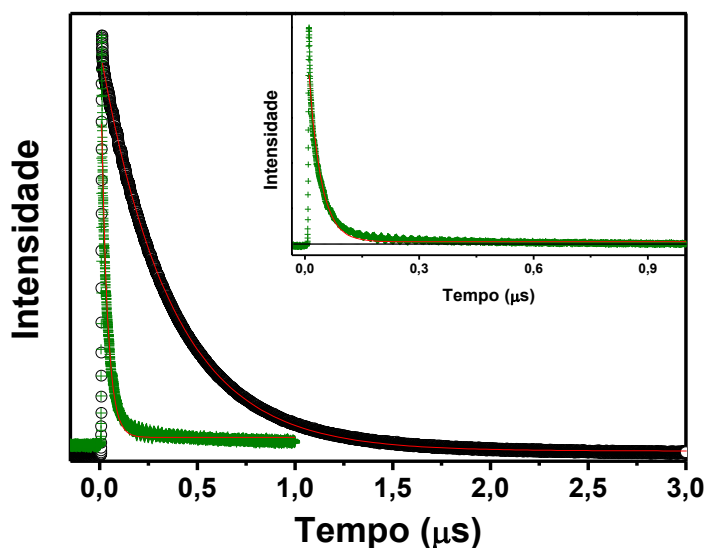


Figura 24. Curvas de decaimento da emissão do complexo $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ (ooooo) com $\lambda_{em} = 558$ nm e do $fac-[ClRe(CO)_3(dpq)]$ (+++) com $\lambda_{em} = 572$ nm em acetonitrila a 298 K; $\lambda_{exc} = 355$ nm. Inset: Zoom da curva de decaimento da emissão do $fac-[ClRe(CO)_3(dpq)]$.

Observam-se bandas largas e não estruturadas para ambas as espécies em acetonitrila com máximo em 558 nm para o complexo $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ ($\phi_{em} = 0,05$) e 572 nm para o complexo $fac-[ClRe(CO)_3(dpq)]$ ($\phi_{em} = 0,002$) relacionadas ao decaimento radiativo do estado excitado $^3MLCT_{dRe \rightarrow \pi^*dpq}$. O deslocamento no máximo da banda de emissão do complexo $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ para região de menor energia em comparação ao seu precursor é menor que observado no complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$, que pode estar relacionado com o anel pirazina (pz) do ligante dpq que introduziu um estado não emissor na transferência de carga do metal para o ligante ($^3MLCT_{pz}$), diminuindo o rendimento quântico de emissão e o tempo de vida. Essa transição não radiativa é observada em outros complexos metálicos (Brennaman, Meyer e Papanikolas, 2004; Lopez *et al.*, 2004). O tempo de vida de luminescência do $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ é relativamente longo ($\tau = 375$ ns) em comparação ao precursor $fac-[ClRe(CO)_3(dpq)]$ ($\tau = 32$ ns) e pode ser atribuído ao processo de fosforescência.

Os ensaios de supressão de luminescência e do decaimento de emissão com hidroquinona em acetonitrila estão apresentados na Figura 25 e 26, respectivamente.

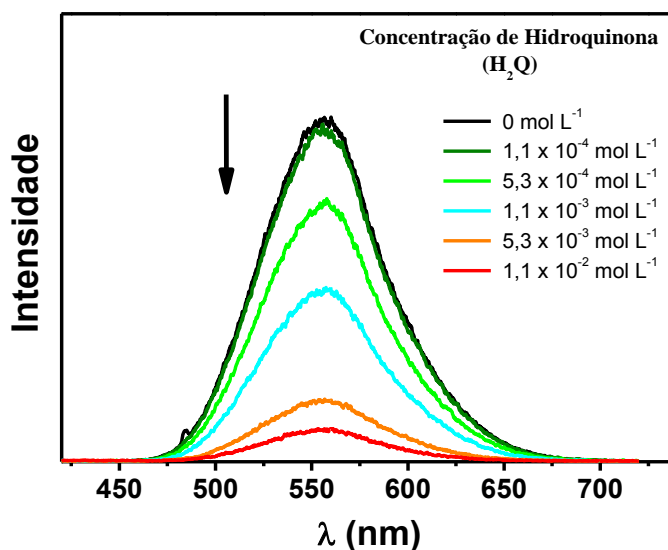


Figura 25. Espectros de emissão do $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ em acetonitrila com variações da concentração do supressor hidroquinona a 298 K; $\lambda_{exc} = 365$ nm.

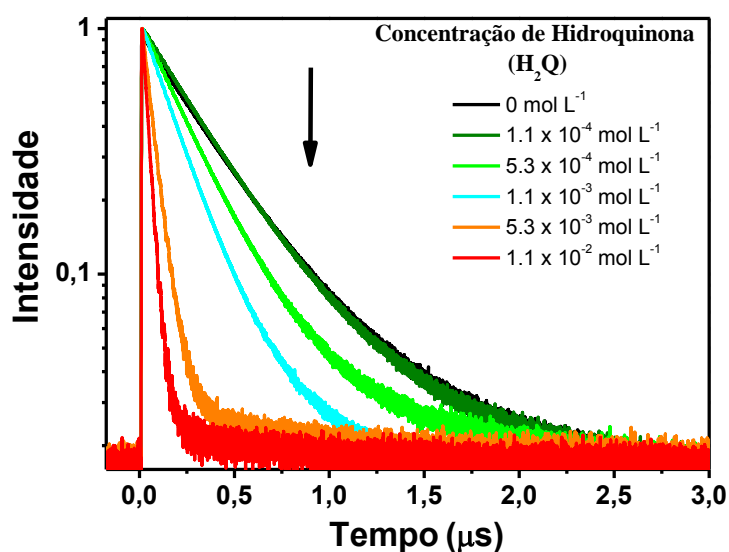


Figura 26. Curvas de decaimento da emissão do $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ em acetonitrila com diferentes concentrações de hidroquinona a 298 K; $\lambda_{exc} = 355$ nm e $\lambda_{em} = 558$ nm.

Observa-se que a supressão é gradativa com o aumento da concentração de hidroquinona. O mesmo experimento foi realizado na mistura acetonitrila/água 1:1 (apêndice D, Figura D2). Os dados experimentais de supressão da luminescência, como do tempo de vida de emissão em função da concentração de hidroquinona são descritos pelo modelo de Stern-Volmer, Figura 27.

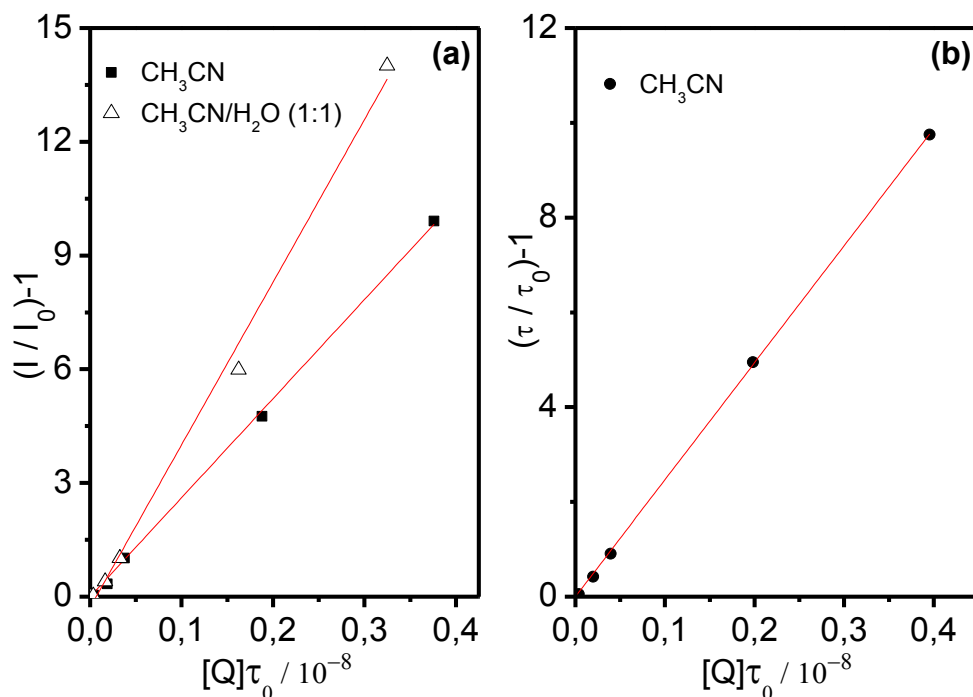


Figura 27. Gráficos de Stern-Volmer baseados na variação intensidade de luminescência (a) e do tempo de vida de emissão (b) para a supressão oxidativa do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]⁺ pela hidroquinona em acetonitrila e acetonitrila/água (1:1) a 298 K.

A constante de reação de supressão da luminescência do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]⁺ pela hidroquinona em acetonitrila e acetonitrila/água são $k_q = (2,6 \pm 0,1) \times 10^9$ e $(4,2 \pm 0,1) \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹, respectivamente. O aumento na constante de supressão com a mudança de polaridade do solvente é similar a observada para o complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺. Isso mostra que o mecanismo da reação de supressão para os dois complexos são similares e envolvem dois caminhos distintos, Figura 28.

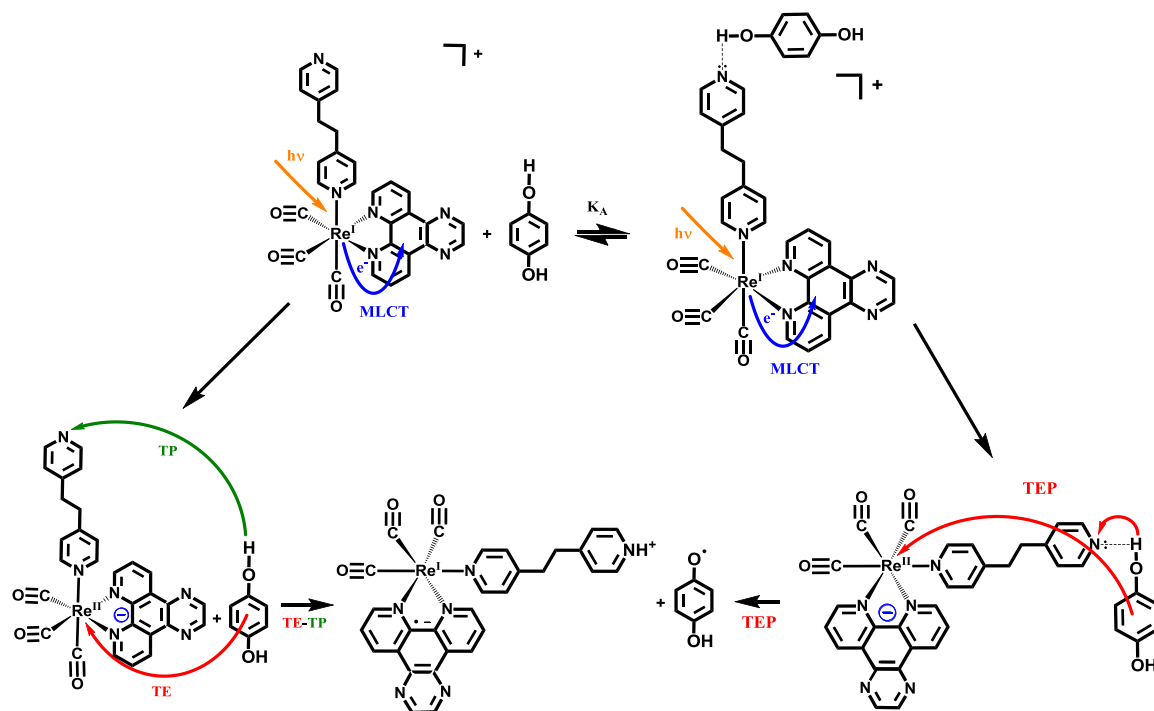


Figura 28. Possíveis mecanismos de supressão do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dpq})(\text{bpa})]^+$ pela hidroquinona em acetonitrila (TE-TP) e em acetonitrila/água (TEP) a 298 K.

Os espectros de emissão em acetonitrila, em filme de PMMA e em solução de etanol:metanol (4:1) a 77 K do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dpq})(\text{bpa})]^+$ estão apresentados na Figura 29. O decaimento de emissão em filmes de PMMA, Figura 30.

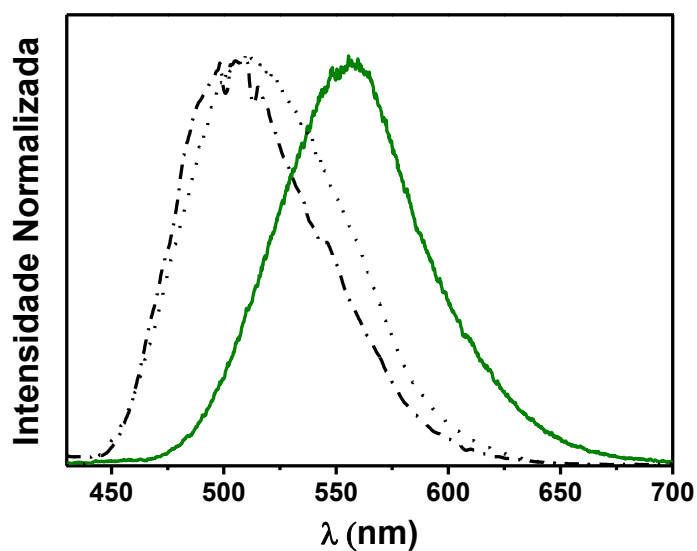


Figura 29. Espectros de emissão normalizados do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dpq})(\text{bpa})]^+$ em acetonitrila a 298 K (—), em filmes de PMMA a 298 K (.....) e em etanol:metanol (4:1) a 77 K (---); $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm.

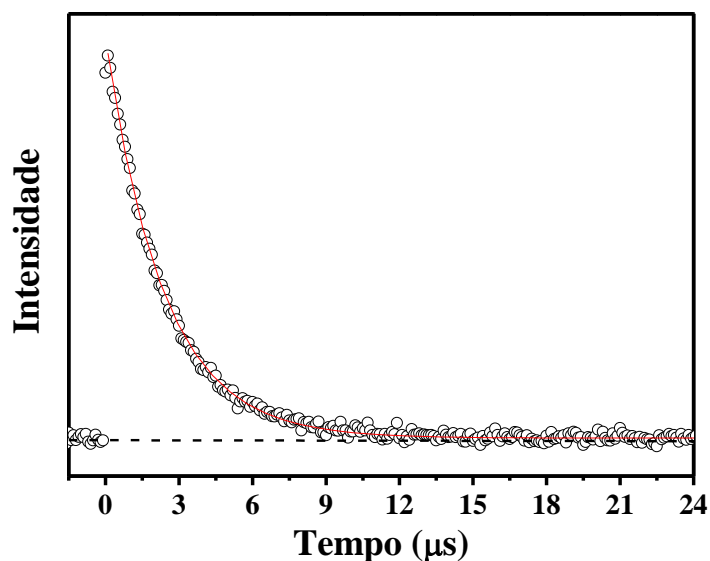


Figura 30. Curva de decaimento da emissão do complexo $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ em filme de PMMA a 298 K; $\lambda_{exc} = 355$ nm e $\lambda_{em} = 510$ nm.

Observa-se nos espectros de emissão bandas largas e não estruturada com deslocamento hipsocrômico do máximo de emissão quando aumenta a rigidez do meio. Há o aumento no tempo de vida de 375 ns em acetonitrila para 2,4 μ s em filmes de PMMA. Essas propriedades podem ser atribuídas ao efeito rigidocrômico, tipicamente observado em emissores MLCT (Lees, 1987; Striplin e Crosby, 2001; Huynh, Dattelbaum e Meyer, 2005; Polo *et al.*, 2006; Santos *et al.*, 2008). Com isso, a luminescência do complexo em acetonitrila pode ser atribuída ao decaimento radiativo do estado $^3MLCT_{dRe \rightarrow \pi^*dpq}$ igualmente observado para o complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$.

4.3. Propriedades espectrais e fotofísicas do sistema $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]^+$

O espectro de 1H RMN do complexo $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]PF_6$ é apresentado na Figura 31. Os sinais foram comparados com espectro dos ligantes livres já descritos na literatura (Kuimova *et al.*, 2008). Os valores de deslocamentos químicos e constantes de acoplamento do complexo estão apresentados na Tabela 9.

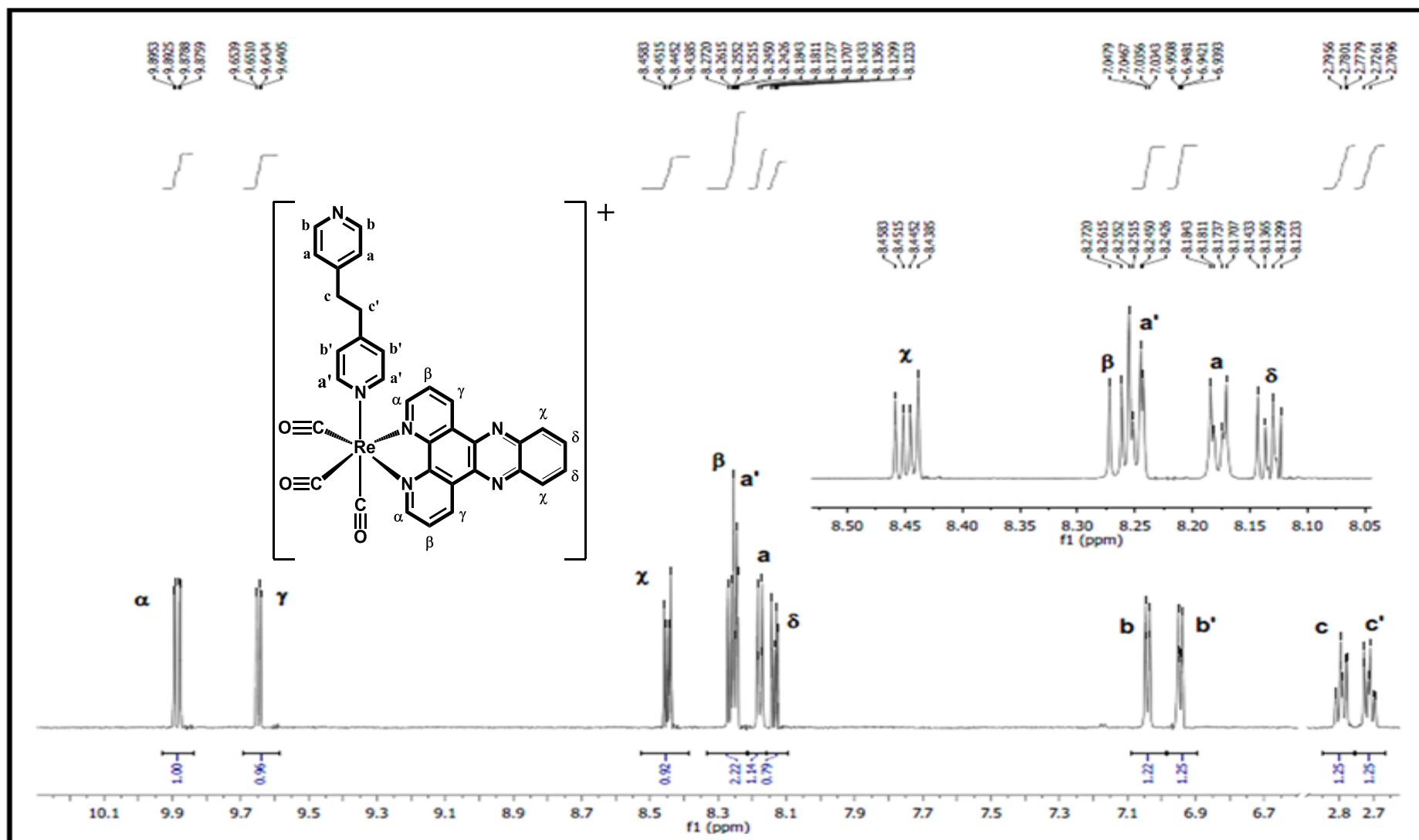
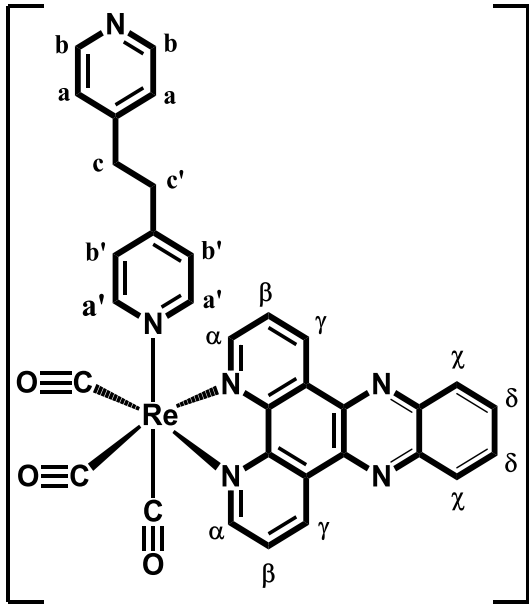


Figura 31. Espectro de ^1H RMN em CD_3CN do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{bpa})]^+$; 500 MHz.

Tabela 9. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]⁺ em CD₃CN.

Composto	Próton	δ / ppm	J / Hz
	H _α	9,88 (dd, 2H)	1,4; 8,2
	H _β	8,26 (dd, 2H)	5,3; 8,4
	H _γ	9,64 (dd, 2H)	1,4; 5,3
	H _χ	8,45 (dd, 2H)	3,4; 6,5
	H _δ	8,13 (dd, 2H)	3,4; 6,7
	H _α	8,17 (dd, 2H)	1,5; 6,8
	H _β	7,04 (dd, 2H)	0,6; 6,8
	H _c	2,78 (m, 2H)	
	H _{a'}	8,24 (dd, 2H)	4,4*
	H _{b'}	6,94 (dd, 2H)	1,4; 4,4
	H _{c'}	2,72 (m, 2H)	

*O segundo J não pode ser calculado devido à sobreposição de sinais.

Os sinais atribuídos aos prótons H_α, H_β e H_γ sofrem um deslocamento para campos mais baixos em relação aos sinais dos prótons do ligante dppz livre, devido à desblindagem provocado pelo metal. O sinal de deslocamento químico dos prótons representados pelo H_δ estão em um campo maior, devido ao menor efeito de desblindagem do metal e dos nitrogênios da fenazina. Já os sinais dos prótons H_χ sofrem com forte efeito de desblindagem que é realizado pelos nitrogênios próximos a eles, deslocando-os para campos mais baixos. Os sinais dos prótons dos anéis piridínicos do bpa coordenados ao centro metálico sofrem efeito anisotrópico do anel do grupo dppz e se deslocam para campos mais altos. Os deslocamentos químicos nos sinais dos prótons do ligante bpa são similares aos dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺ e *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]⁺.

Os espectros de absorção do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]⁺ juntamente com o precursor *fac*-[ClRe(CO)₃(dppz)] e os ligantes dppz e bpa estão apresentado na Figura 32. Os valores dos parâmetros espectroscópicos dos complexos e dos ligantes estão apresentados na Tabela 10.

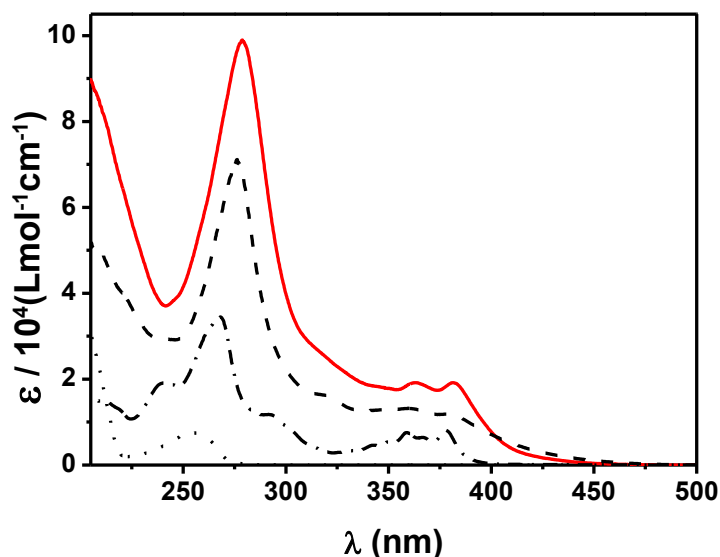


Figura 32. Espectros de absorção do $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]^+$ (—), $fac-[ClRe(CO)_3(dppz)]$ (---), dppz (-·-) e bpa (····) em acetonitrila.

Tabela 10. Parâmetros espectrais dos complexos $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]^+$, do seu precursor $fac-[ClRe(CO)_3(dppz)]$ e dos ligantes livres.

Composto	λ_{max} (nm) ($\epsilon / 10^4$ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹))
Dipirido[2,3-a':2'3'c]fenazina	241 (1,9), 268 (3,4), 292 (1,2), 359 (0,7), 367 (0,6), 378 (0,8)
1,2-bis(4-piridil)etano	256 (0,74)
$fac-[ClRe(CO)_3(dppz)]$	276 (7,1), 318 (1,6), 360 (1,3), 379 (1,1)
$fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]^+$	278 (9,8), 363 (1,9), 381(1,9)

Observam-se bandas de absorção de 200 a 425 nm para os ligantes dppz e bpa que quando coordenados ao centro metálico não sofrem efeito batocrômico. As bandas de menor energia do complexo $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]^+$ e no seu precursor $fac-[ClRe(CO)_3(dppz)]$ apresentam máximos similares aos do ligante dppz, no entanto, com maior intensidade. Assim, o espectro de absorção do complexo $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]^+$ torna-se bem distinto dos espectros apresentados nos complexos $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$ e $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$.

Os espectros de absorção teórico e experimental do complexo $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]^+$ são comparados na Figura 33.

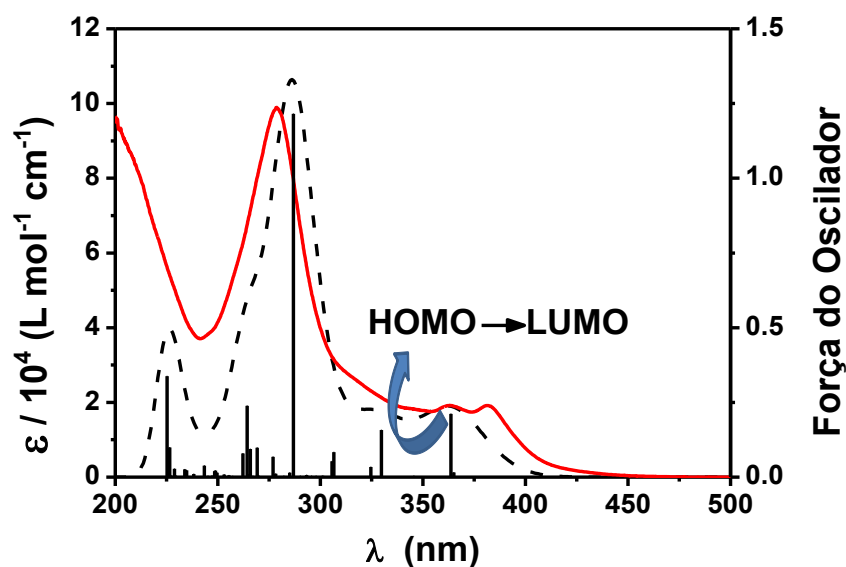
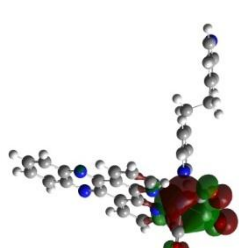
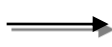
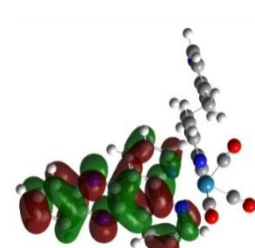


Figura 33. Espectros de absorção experimental (—) e teórico (---) do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]⁺. Os traços verticais indicam a força do oscilador para cada transição eletrônica em acetonitrila.

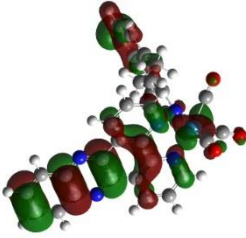
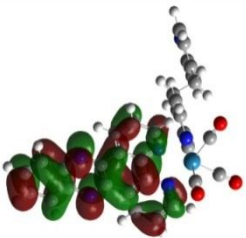
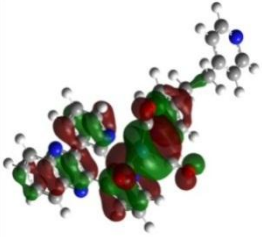
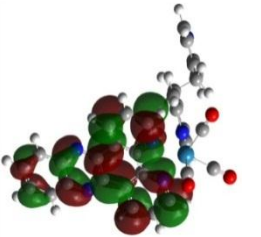
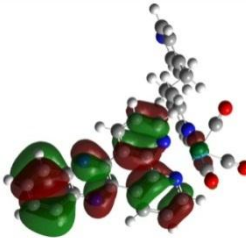
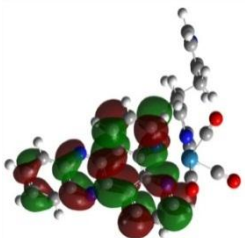
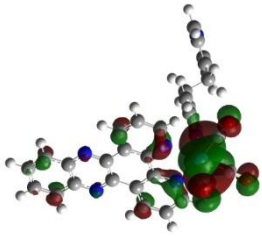
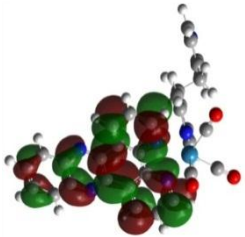
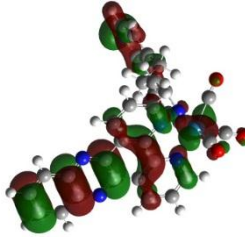
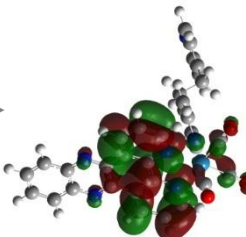
Observa-se que no espectro de absorção teórico as bandas de menor energia estão deslocadas para região do azul em relação ao espectro de absorção experimental. Já as bandas de maior energia do espectro de absorção teórico estão deslocadas para a região do vermelho e com maior intensidade em relação ao espectro de absorção experimental.

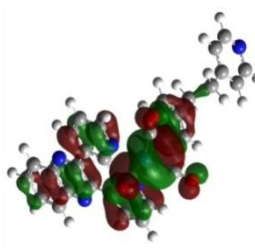
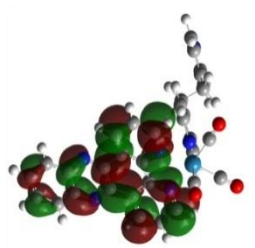
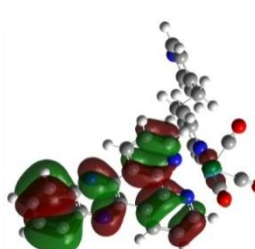
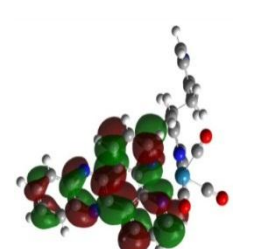
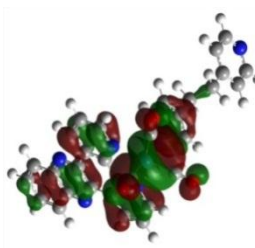
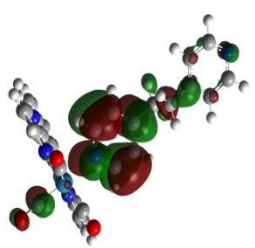
Imagens representativas das transições com maior força do oscilador no complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]⁺ estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Imagens representativas das transições eletrônicas do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]⁺.

λ_{max} nm (eV)	Força do Oscilador	Transições
380 (3,26)	0,0012	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> HOMO-3  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;"> LUMO  </div> </div>

365 (3,39)	0,0160	<div><div>HOMO</div><div>LUMO+1</div><div>HOMO-2</div><div>LUMO</div></div>
363 (3,40)	0,2116	<div><div>HOMO</div><div>LUMO+1</div><div>HOMO</div><div>LUMO</div></div>
330 (3,76)	0,1578	<div><div>HOMO-2</div><div>LUMO+2</div></div>

		<div><div>HOMO-4</div><div>LUMO</div></div>
325 (3,81)	0,0342	<div><div>HOMO</div><div>LUMO+2</div><div>HOMO-2</div><div>LUMO+1</div></div>
307 (4,04)	0,0840	<div><div>HOMO-1</div><div>LUMO+2</div><div>HOMO-4</div><div>LUMO+1</div></div>

305 (4,05)	0,0532	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> HOMO  </div> <div style="text-align: center;"> \Rightarrow </div> <div style="text-align: center;"> LUMO+2  </div> </div>
287 (4,32)	1,2157	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> HOMO-2  </div> <div style="text-align: center;"> \Rightarrow </div> <div style="text-align: center;"> LUMO+2  </div> </div>
269 (4,60)	0,0982	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> HOMO  </div> <div style="text-align: center;"> \Rightarrow </div> <div style="text-align: center;"> LUMO+3  </div> </div>

O espectro de absorção experimental do ligante dppz se difere dos demais ligantes estudados, por apresentar absorção em região de menor energia como já descrito em literatura (David, Walsh e Gordon, 2004). Por isso, o espectro eletrônico dos complexos *fac*-[ClRe(CO)₃(dppz)] e *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]⁺, Figura 32, apresentam características distintas daquelas observadas para os complexos com phen e dpq. O espectro de absorção experimental do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]⁺ apresenta bandas na região de menor energia com máximos em 363 e 381 nm e absorvidade molar de $1,9 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em ambos. O espectro do precursor *fac*-[ClRe(CO)₃(dppz)] apresenta bandas na região de menor energia similares a do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]⁺ e do ligante dppz como já descrito em literatura (Kuimova *et al.*, 2008; Horvath e Gordon, 2011).

No espectro teórico, as bandas de menor energia com máximos em 380 a 305 nm possuem transições mistas $\text{MLCT}_{\text{dRe} \rightarrow \pi^* \text{dppz}}$ e $\text{IL}_{\pi \text{dppz} \rightarrow \pi^* \text{dppz}}$. Sendo que em algumas transições

$\text{MLCT}_{\text{dRe} \rightarrow \pi^* \text{dppz}}$ a nuvem eletrônica dos orbitais π^* é centrada na fenantrolina. Nesse viés, conclui-se que as bandas de menor energia são atribuídas a uma mistura de transições $\text{IL}_{\text{dppz}}/\text{MLCT}_{\text{dRe} \rightarrow \pi^* \text{dppz}}$. Isso dificulta a determinação das transições que predominam nas propriedades fotofísicas, pois há uma concorrência entre as transições IL e MLCT. Já as transições de maior energia do espectro teórico (300 a 269 nm) são atribuídas às transições IL, com uma contribuição da transição MLCT no máximo em 269 nm.

Os espectros de emissão do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{bpa})]^+$ e seu precursor $\text{fac-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{dppz})]$ em acetonitrila a 298 K são apresentados na Figura 34.

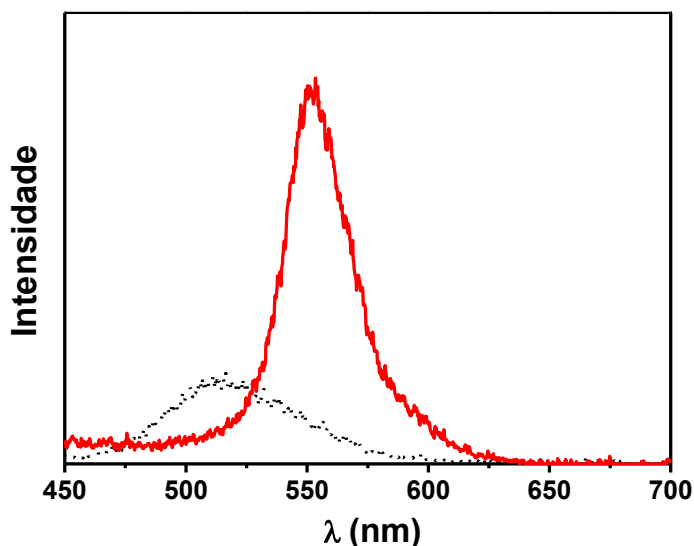


Figura 34. Espectros de emissão dos complexos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{bpa})]^+$ (—) e $\text{fac-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{dppz})]$ (.....) e em acetonitrila a 298 K; $\lambda_{\text{exc}} = 380$ nm.

Observaram-se bandas largas e não estruturadas para ambas as espécies em acetonitrila e o complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{bpa})]^+$ tem o máximo de emissão deslocado para região de menor energia em relação ao precursor, com máximo em 553 nm e rendimento quântico de emissão, ϕ_{em} , de aproximadamente 10^{-4} . O complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{bpa})]^+$ difere dos complexos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{bpa})]^+$ e o $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dpq})(\text{bpa})]^+$ em que os máximos de emissão se deslocam para regiões de maior energia em referência aos respectivos cloro complexos.

O tempo de vida para o complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{bpa})]^+$ não pôde ser determinado com o aparato experimental utilizado, devido ao baixo rendimento de emissão.

No entanto, em filmes de PMMA foi determinado o tempo de vida de luminescência com decaimento exponencial de aproximadamente 2 μ s.

Já a luminescência foi caracterizada pela variação da rigidez do meio por meio da mudança de meio fluido, para filmes de PMMA e em meio vítreo a 77 K, Figura 35.

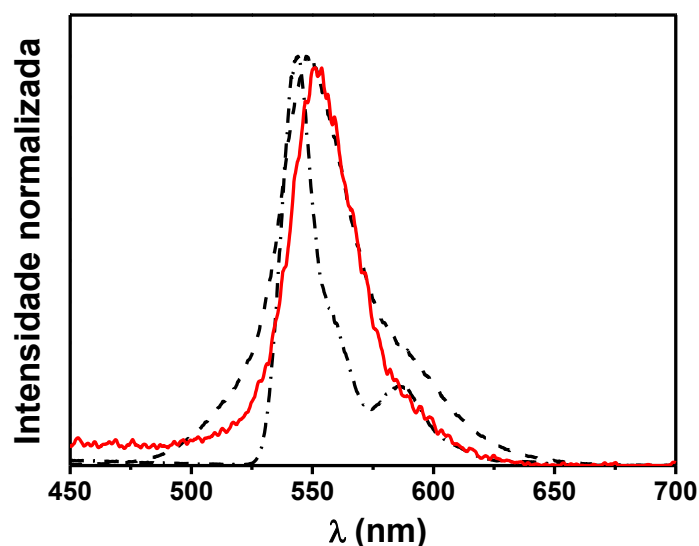


Figura 35. Espectros de emissão normalizados do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]⁺ em acetonitrila a 298 K (—), em filmes de PMMA a 298 K (---) e em etanol:metanol (4:1) a 77 K (-.-.-) ; $\lambda_{\text{exc}} = 380\text{nm}$.

Observam-se nos espectros de emissão em filmes de PMMA e em etanol:metanol (4:1), bandas estruturadas com máximos de emissão próximos, ou seja, não há efeito rigidocrômico. Com o objetivo de observar a influência do ligante dppz na luminescência, também foi realizado a comparação dos espectros de emissão do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]⁺ ao do seu ligante dppz em etanol:metanol a 77 K, Figura 36.

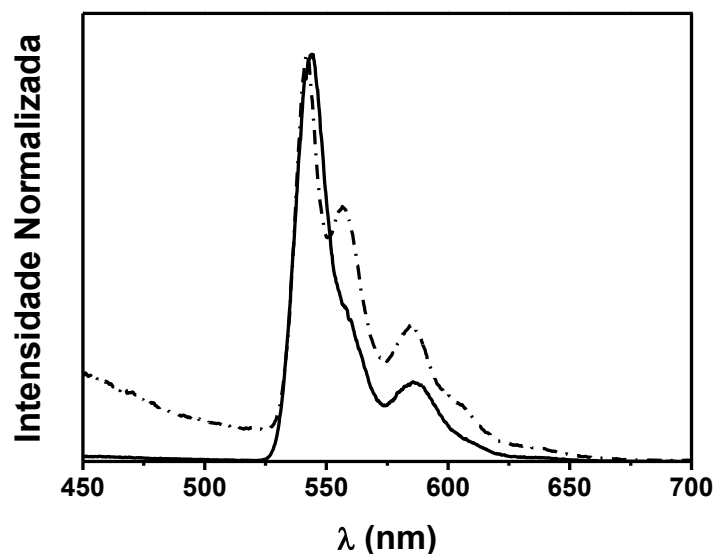


Figura 36. Espectros de emissão normalizados do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]⁺ (—) e do ligante dppz (---) em etanol:metanol (4:1) a 77 K; $\lambda_{\text{exc}} = 380$ nm.

Nos espectros de emissão a 77 K observa-se que o complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]⁺ se assemelha ao do ligante dppz, conclui-se, assim, que o estado emissor do complexo nessas condições é o $^3\text{IL}_{\text{dppz}}$.

4.4. Comparação do efeito dos ligantes polipiridínicos nas propriedades espectroscópicas e fotofísicas dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(bpa)]⁺

4.4.1. Singletos – Absorção

Os espectros de absorção dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺, *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]⁺ e *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]⁺ são apresentados na Figura 37.

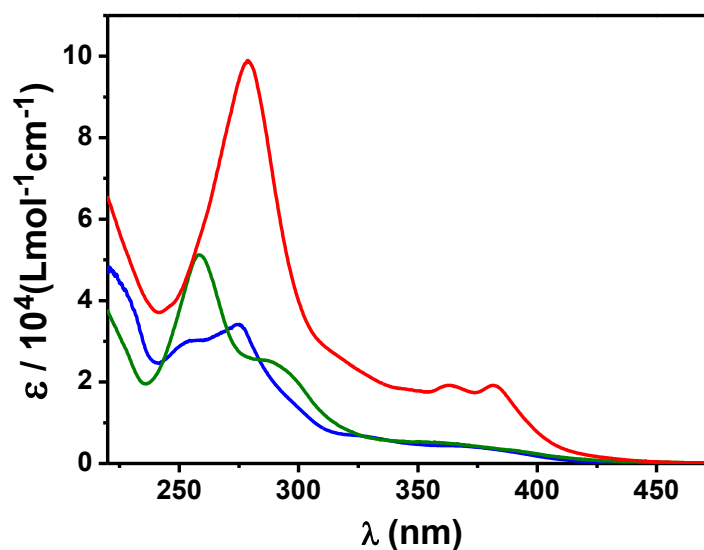
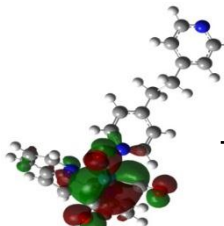
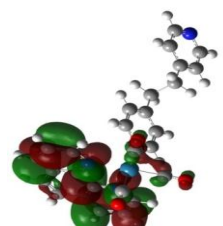
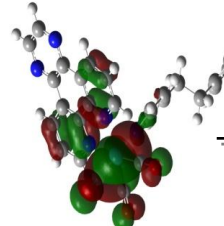
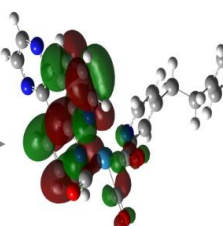
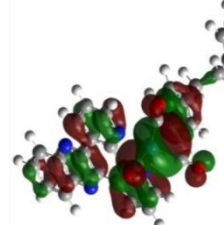
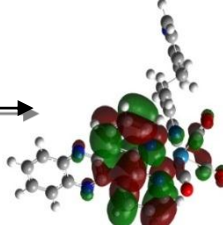
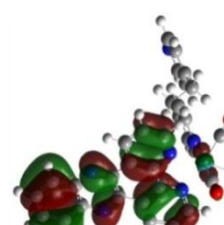
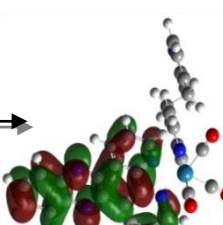


Figura 37. Espectros de absorção do $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$ (—), $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ (—) e $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]^+$ (—) em acetonitrila.

Nos espectros de absorção, observou-se um aumento da absortividade molar dos complexos com o aumento da aromaticidade ao ligante polipiridínico. Nas bandas de menor energia dos complexos $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$ e $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$, a intensidade das transições observadas é menor, uma vez que essas bandas são atribuídas às transições MLCT que são proibidas pela regra de Laporte. Já para o complexo $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]^+$, observa-se bandas com absortividade molar maior que 10^4 na mesma região, o que evidencia que as transições são totalmente permitidas pelas regras de seleção. Conclui-se, portanto que a natureza do estado excitado singlete de menor energia no complexo $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]^+$ é diferente daquela observada para os demais compostos investigados.

Imagens representativas das transições eletrônicas de menor energia obtidas para os complexos por meio de simulações teóricas utilizando o método DFT/TD-DFT estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12. Imagens representativas das transições eletrônicas singlete dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(bpa)]⁺.

Complexo (NN)	λ_{max} nm (eV)	Força do Oscilador	Transições
phen	374 (3,31)	0,0008	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> HOMO-3  </div> <div style="text-align: center;"> LUMO  </div> </div>
dpq	388 (3,19)	0,0015	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> HOMO-1  </div> <div style="text-align: center;"> LUMO  </div> </div>
dppz	365 (3,39)	0,0160	<div style="display: flex; flex-direction: column; justify-content: space-around;"> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> HOMO  </div> <div style="text-align: center;"> LUMO+1  </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> HOMO-2  </div> <div style="text-align: center;"> LUMO  </div> </div> </div>

A transição S_1 nos complexos *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]⁺ e *fac*-[Re(CO)₃(dpq)(bpa)]⁺ é tipicamente $\text{MLCT}_{\text{dRe} \rightarrow \pi^* \text{NN}}$. Sendo que, para o complexo com o ligante dpq a nuvem eletrônica do LUMO está concentrada nos anéis da fenantrolina. Já no complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(bpa)]⁺ observam-se uma misturas de transições $\text{MLCT}_{\text{dRe} \rightarrow \pi^* \text{dppz}}$ e IL_{dppz} em 365 nm, o que dificulta determinar o tipo de transição que ocorre.

4.4.2. Tripleto – Emissão

Os complexos $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ e $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]^+$ foram comparados quanto as suas propriedades luminescentes. Os dados de emissão dos complexos em diferentes meios estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Dados de emissão dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(bpa)]^+$ em diferentes meios.

NN	Meio						
	Acetonitrila				PMMA		EtOH/MetOH 77K
	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	ϕ_{em}	τ (ns)	k_q (10^9 L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	τ (μ s)	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)
phen	545	0,11	970	$2,9 \pm 0,1(CH_3CN)/$ $4,6 \pm 0,1(CH_3CN:H_2O/1:1)$	507	4,8	493
dpq	558	0,05	375	$2,6 \pm 0,1(CH_3CN)/$ $4,2 \pm 0,1(CH_3CN:H_2O/1:1)$	510	2,4	505
dppz	553	10^{-4}	—	—	546	2	544

Observa-se para o complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$, um deslocamento hipsocrômico no máximo de emissão de aproximadamente 40 e 50 nm, à medida que a rigidez do meio aumenta da acetonitrila para filmes de PMMA e meio vítreo a 77 K. Além disso, o tempo de vida de emissão varia de 970 ns em acetonitrila para 4,8 μ s em filmes de PMMA e o rendimento quântico é relativamente elevado, $\phi_{em} = 0,11$ em meio fluido. Esse comportamento é tipicamente observado para compostos cujo estado excitado emissor é 3MLCT (Patrocínio *et al.*, 2010). Já no complexo $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]^+$, não se observa o efeito rigidocrômico, o que é típico de emissores 3IL . Contudo, com os dados obtidos, não é possível excluir a participação do estado 3MLCT no decaimento radiativo em meio fluido do complexo com o ligante dppz.

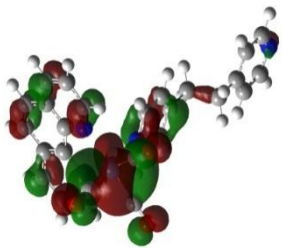
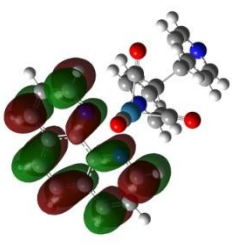
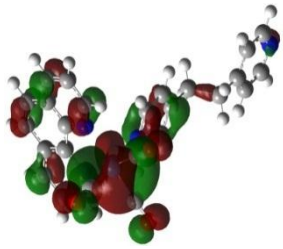
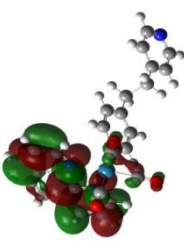
Kuimova *et al.* (Kuimova *et al.*, 2008) descreveram para o complexo $fac-[ClRe(CO)_3(dppz)]$ a existência de uma competição do estado 3IL e 3MLCT . Quanto maior a polaridade do solvente menor o tempo de vida, pois o dipolo formado faz com que a transição 3MLCT seja mais populada. Os estudos realizados por Schoonover e colaboradores (Schoonover, Bates e Meyer, 1995) mostraram que tal equilíbrio é dependente da temperatura. Em meio vítreo a 77 K, o complexo $fac-[ClRe(CO)_3(dppz)]$ é um emissor $^3IL_{dppz}$, enquanto que a temperaturas maiores que 145 K o complexo é um emissor 3MLCT .

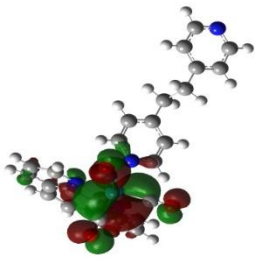
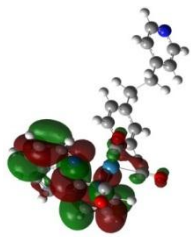
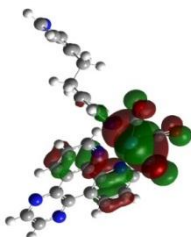
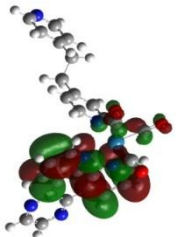
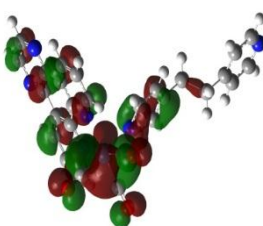
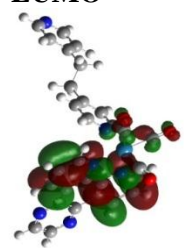
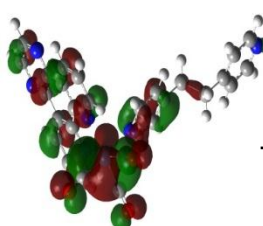
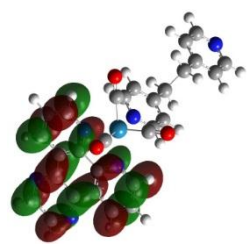
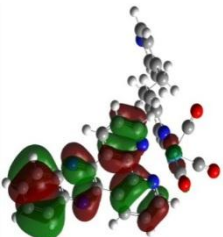
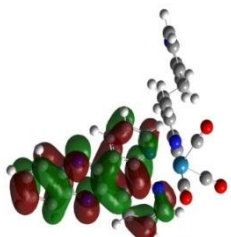
Infelizmente, para o complexo $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]^+$ não foi possível obter o tempo de emissão em acetonitrila. Contudo, o rendimento quântico muito pequeno e a ausência de efeito rigidocrômico indica que a emissão observada para o complexo se deve majoritariamente ao decaimento radiativo do estado $^3IL_{dppz}$.

O complexo $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ tem comportamento intermediário entre os complexos com phen e dppz. O complexo apresenta deslocamento hipsocrômico do máximo de emissão em função da rigidez do meio, o que é tipicamente observado para emissores MLCT. A presença do anel pirazina (pz) no ligante dpq introduz um estado $^3MLCT_{pz}$ não emissor que traz uma diminuição no rendimento quântico de luminescência e no tempo de vida quando comparado com o complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$.

As transições singleto-triplete de menor energia obtidas por TD/DFT podem fornecer informações adicionais sobre os estados tripleto emissores, Tabela 14. Na Figura 38, estão apresentados diagramas de energia em acetonitrila a 298 K para os estados excitados não relaxados dos complexos investigados.

Tabela 14. Imagens representativas das transições eletrônicas tripleto dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(bpa)]^+$.

Complexo (NN)	Transições
phen	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>HOMO-1</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>\Rightarrow</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>LUMO+1</p>  </div> </div> <p style="text-align: center;">T_1</p>
	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>HOMO-1</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>\Rightarrow</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>LUMO</p>  </div> </div> <p style="text-align: center;">T_2</p>

	<div><div>HOMO-3</div><div>LUMO</div><div>\Rightarrow</div><div>T_3</div></div>
dpq	<div><div>HOMO-1</div><div>LUMO</div><div>\Rightarrow</div><div>T_1</div></div>
	<div><div>HOMO</div><div>LUMO</div><div>\Rightarrow</div><div>T_2</div></div>
	<div><div>HOMO</div><div>LUMO+2</div><div>\Rightarrow</div><div>T_3</div></div>
dppz	<div><div>HOMO-2</div><div>LUMO</div><div>\Rightarrow</div><div>T_1</div></div>

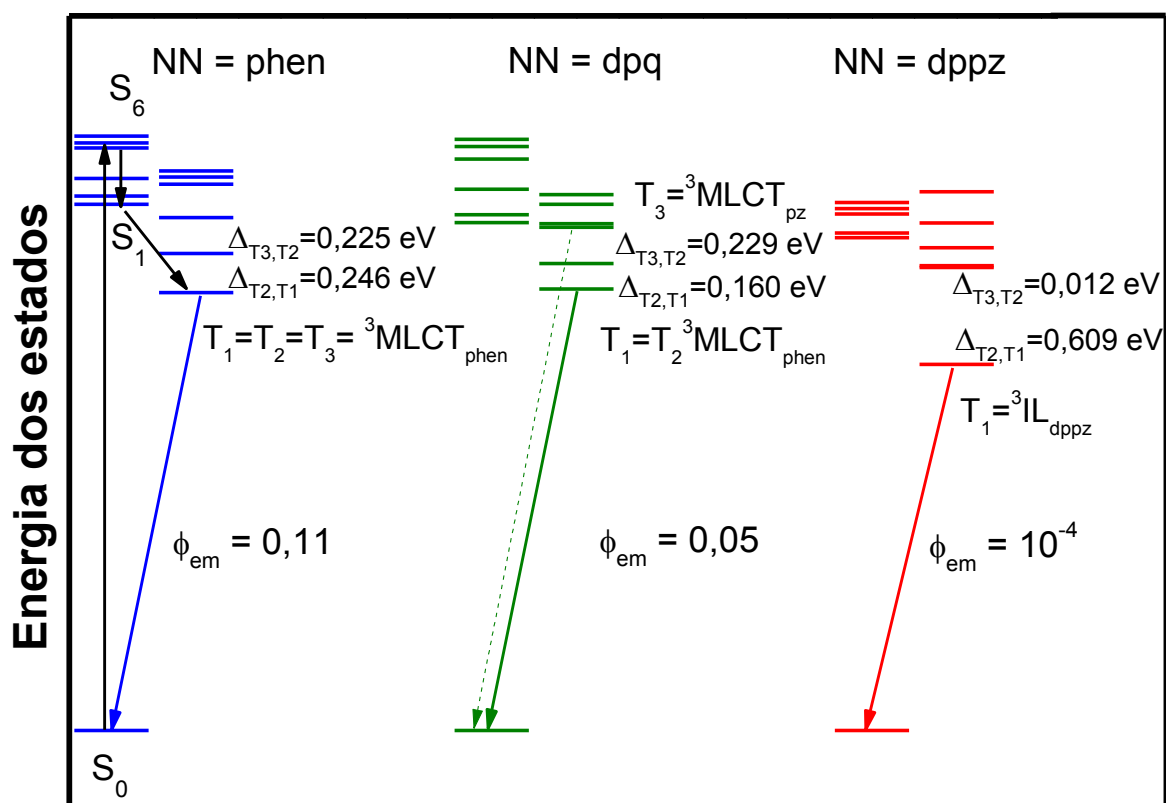
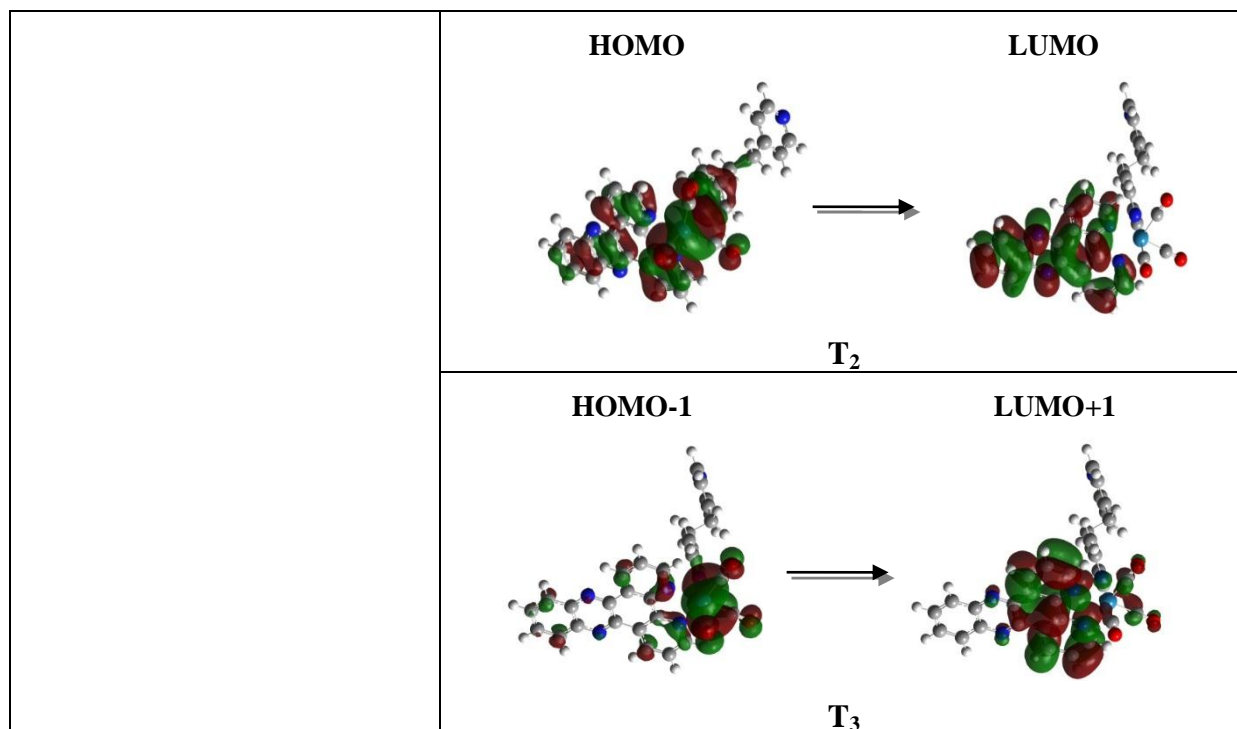


Figura 38. Diagrama de energia das transições nos estados excitados não relaxados em acetonitrila a 298 K.

Para o complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$, os estados T_1 , T_2 e T_3 são dominados por uma transição ${}^3MLCT_{dRe \rightarrow \pi^*phen}$ o que facilita o cruzamento intersistema do S_1 para esse estado, por possuírem a mesma natureza. Transições semelhantes são observadas para o $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$. O estado T_1 e T_2 são dominados por uma transição ${}^3MLCT_{dRe \rightarrow \pi^*dpq}$ igual ao seu S_1 com a nuvem eletrônica do LUMO localizado na fenantrolina (${}^3MLCT_{phen}$), sendo essa radiativa. Já no estado T_3 a nuvem eletrônica do LUMO+2 está localizado na fenantrolina e igualmente no anel pirazínico, $MLCT_{pz}$. Este estado é não emissor (Lopez *et al.*, 2004) e pode ser populado termicamente, o que diminui o rendimento quântico de emissão e tempo de vida do complexo $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ em comparação ao complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$.

O complexo $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]^+$ possui características distintas das observadas para os complexos com o ligante phen e dpq. O estado de menor energia, T_1 , do complexo apresenta uma transição ${}^3IL_{\pi dppz \rightarrow \pi^* dppz}$. Além disso, o estado T_2 possui transições ${}^3IL_{dppz}$ e ${}^3MLCT_{phz}$ onde o orbital acceptor está concentrado no anel fenazínico do ligante dppz, estado esse não emissor. O estado T_3 é formado por uma transição ${}^3MLCT_{phen}$ e poderia contribuir para o decaimento radiativo do complexo. Dattelbaum *et al.* analisaram o complexo $fac-[Re(CO)_3(dppz)(py)]^+$ em acetonitrila com simulações TD-DFT e por espectroscopia vibracional resolvida no tempo (TRIR) e observaram uma competição entre o estado ${}^3MLCT_{dppz}$ e ${}^3IL_{dppz}$ sendo a emissão provida da transição intraligante (Dattelbaum *et al.*, 2004). Lopez *et al.* (Lopez *et al.*, 2004) observaram que, para complexos de Re(I) com ligante dppz e derivados, existe estados emissivos (3IL e ${}^3MLCT_{phen}$) e não emissivos (${}^3MLCT_{phz}$). O estado não emissor é energeticamente favorecido, fazendo com que o rendimento quântico de emissão seja baixo. Assim, pode-se concluir que os resultados encontrados para o complexo $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]^+$ concordam com os complexos similares já descritos na literatura.

5. CONCLUSÕES

Os complexos polipiridínicos de Re(I), $fac-[Re(CO)_3(NN)(bpa)]PF_6$, NN = phen, dpq ou dppz foram sintetizados e caracterizados quanto às suas propriedades espectrais e fotofísicas por meios de ensaios de absorção/emissão e também por simulações teóricas. Observou-se o aumento na absorvidade molar das bandas de absorção dos complexos devido à substituição do ligante polipiridínico phen para o dppz. Isso demonstra uma contribuição

crescente do ligante nas transições dos estados singletos, com a mudança da natureza do estado excitado de menor energia MLCT nos complexos $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpa)]^+$ e $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ para MLCT/IL no complexo $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpa)]^+$.

Essa mudança influencia as propriedades emissivas dos compostos nos diferentes meios investigados. Observou-se a diminuição do rendimento quântico de emissão em acetonitrila para o $fac-[Re(CO)_3(dpq)(bpa)]^+$ em relação ao complexo com o ligante phen, devido a um estado não emissor. Ambos os complexos apresentam efeito rigidocrômico e a luminescência é atribuída ao decaimento radiativo do estado excitado $^3MLCT_{dRe \rightarrow NN}$. A natureza fosforescente da emissão e a influência do ligante bpa na reação de supressão pela hidroquinona foram realizadas em acetonitrila e em uma mistura de acetonitrila e água (1:1), em que a diferença na polaridade da solução influenciou na constante de velocidade cinética da reação. Tal fato mostra que há mais de um caminho na reação de supressão da luminescência pela hidroquinona, seja por transferência eletrônica (TE) e transferência de prótons (TP) ou transferência acoplada de elétrons e prótons (TEP).

Já para o complexo com o ligante dppz o rendimento quântico diminui significativamente, além disso, não é observado o deslocamento hipsocrômico da emissão devido ao efeito rigidocrômico. Assim, conclui-se que a luminescência advém majoritariamente do decaimento radiativo do estado $^3IL_{dppz}$. Os cálculos teóricos obtidos por TD/DFT corroboram com as observações experimentais e se mostraram uma ferramenta poderosa para a determinação da natureza do estado excitado em compostos polipiridínicos de Re(I).

6. BIBLIOGRAFIAS

AGARWAL, J. et al. Mechanisms for CO Production from CO₂ Using Reduced Rhenium Tricarbonyl Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**. 134: p.5180-5186, 2012.

ALSTRUM-ACEVEDO, J. H.; BRENNAMAN, M. K.; MEYER, T. J. Chemical approaches to artificial photosynthesis II. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 20, p. 6802-6827, 2005.

AN, J. X.; DUAN, L. L.; SUN, L. C. Ru complexes containing pyridine dicarboxylate ligands: electronic effects on their catalytic activity toward water oxidation. **Faraday Discussions**, v. 155, p. 267-275, 2012.

ARGAZZI, R. et al. Intramolecular energy transfer processes in binuclear Re-Os complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 27, p. 6885-6891, 2001.

ARIAS, M. et al. Influence of ligand structure and molecular geometry on the properties of d⁶ polypyridinic transition metal complexes. **Chemical Physics**, v. 326, n. 1, p. 54-70, 2006.

BALASINGHAM, R. G.; COOGAN, M. P.; THORP-GREENWOOD, F. L. Complexes in context: Attempting to control the cellular uptake and localisation of rhenium *fac*-tricarbonyl polypyridyl complexes. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 44, p. 11663-11674, 2011.

BALZANI, V. et al. Luminescent and redox-active polynuclear transition metal complexes. **Chemical Reviews**, v. 96, n. 2, p. 759-833, 1996.

BEAUDOIN, D. S.; OBARE, S. O. Dual optical and electrochemical saccharide detection based on a dipyrrodo[3,2-a:2'3'-c]phenazine (DPPZ) ligand. **Tetrahedron Letters**, v. 49, n. 42, p. 6054-6057, 2008.

BENKO, G. et al. Interligand electron transfer determines triplet excited state electron injection in RuN₃-sensitized TiO₂ films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 9, p. 2862-2867, 2004.

BIAN, Z. Y. et al. Conjugation effect of the bridging ligand on the CO₂ reduction properties in difunctional photocatalysts. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 34, p. 7884-7887, 2010.

BISWAS, M. K. et al. 9,10-Phenanthrenesemiquinone radical complexes of ruthenium(III), osmium(III) and rhodium(III) and redox series. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 18, p. 6538-6552, 2013.

BOZOGLIAN, F. et al. The Ru-Hbpp Water Oxidation Catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 42, p. 15176-15187, 2009.

BRENNAMAN, M. K.; MEYER, T. J.; PAPANIKOLAS, J. M. [Ru(bpy)₂dppz]²⁺ Light-Switch Mechanism in Protic Solvents as Studied through Temperature-Dependent Lifetime Measurements. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 45, p. 9938-9944, 2004.

BRONNER, C.; WENGER, O. S. Proton-Coupled Electron Transfer between 4-Cyanophenol and Photoexcited Rhenium(I) Complexes with Different Protonatable Sites. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 15, p. 8275-8283, 2012.

CAFEO, G. et al. Synthesis of binuclear platinum(II) organometallic complexes as potential cross-linking reagents. **Inorganica Chimica Acta**, v. 276, n. 1-2, p. 141-149, 1998.

CHEN, C.-F.; JIANG, Y. Synthesis and Structures of 1,10-Phenanthroline-Based Extended Triptycene Derivatives. **Synlett**, v. 2010, n. 11, p. 1679-1681, 2010.

CHRIST, C. S. et al. Intermolecular and Intramolecular Excited-State Electron-Transfer Involving Electrode-Confined Rhenium Carbonyl-Complexes - toward Molecule-Based Systems for Light-Absorption, Charge Separation, and Optical-Energy Conversion. **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 22, p. 4439-4440, 1992.

COHEUR, P. F. et al. Photophysical properties of hexa-functionalized C-60 derivatives: Spectroscopic and quantum-chemical investigations. **Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 19, p. 8555-8566, 2000.

CONCEPCION, J. J. et al. Excited-state quenching by proton-coupled electron transfer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 22, p. 6968, 2007.

CONCEPCION, J. J. et al. One Site is Enough. Catalytic Water Oxidation by $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpm})(\text{OH}_2)]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpz})(\text{OH}_2)]^{2+}$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 49, p. 16462-16463, 2008.

COSTENTIN, C.; ROBERT, M.; SAVEANT, J. M. Concerted Proton-Electron Transfers: Electrochemical and Related Approaches. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 7, p. 1019-1029, 2010.

CROSBY, G. A.; WATTS, R. J.; CARSTENS, D. H. Inversion of Excited States of Transition-Metal Complexes. **Science**, v. 170, n. 3963, p. 1195, 1970.

DATTELBAUM, D. M. et al. Defining electronic excited states using time-resolved infrared spectroscopy and density functional theory calculations. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 16, p. 3527-3536, 2004.

DAVID, G.; WALSH, P. J.; GORDON, K. C. Red electroluminescence from transparent PVK-dye films based on dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine and $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ -dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine dyes. **Chemical Physics Letters**, v. 383, n. 3-4, p. 292-296, 2004.

DE COLA, L.; BELSER, P. Photoinduced energy and electron transfer processes in rigidly bridged dinuclear Ru/Os complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 177, p. 301-346, 1998.

DIAZ, R. et al. Synthesis and characterization of polypyridine-based rhenium(I) complexes with pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthroline. **Helvetica Chimica Acta**, v. 89, n. 6, p. 1220-1230, 2006.

DICKESON, J. E.; SUMMERS, L. A. Derivatives of 1,10-Phenanthroline-5,6-Quinone. **Australian Journal of Chemistry**, v. 23, n. 5, p. 1023, 1970.

DOHERTY, M. D.; GRILLS, D. C.; FUJITA, E. Synthesis of Fluorinated $\text{ReCl}(\text{4,4'}\text{-R}_2\text{-2,2'}\text{-bipyridine})(\text{CO})_3$ Complexes and Their Photophysical Characterization in CH_3CN and Supercritical CO_2 . **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 1796-1797, 2009.

DUAN, L. et al. Study of Emission Turbulence-Radiation Interaction in Hypersonic Boundary Layers. **Aiaa Journal**, v. 49, n. 2, p. 340-348, 2011.

DUAN, L. L. et al. A molecular ruthenium catalyst with water-oxidation activity comparable to that of photosystem II. **Nature Chemistry**, v. 4, n. 5, p. 418-423, 2012.

DUAN, L. L. et al. Ce-IV- and Light-Driven Water Oxidation by $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{pic})_3]^{2+}$ Analogues: Catalytic and Mechanistic Studies. **Chemsuschem**, v. 4, n. 2, p. 238-244, 2011.

DYER, J. et al. The photophysics of fac-[Re(CO)₃(dppz)(py)]⁺ in CH₃CN: a comparative picosecond flash photolysis, transient infrared, transient resonance Raman and density functional theoretical study. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 2, n. 5, p. 542-554, 2003.

EL NAHHAS, A. et al. Ultrafast excited-state dynamics of rhenium(I) photosensitizers [Re(Cl)(CO)₃(NN)] and [Re(imidazole)(CO)₃(NN)]⁺: diimine effects. **Inorg Chem**, v. 50, n. 7, p. 2932-43, 2011.

ENRAF-NONIUS. COLLECT, Nonius BV. **Delft, The Netherlands**, 1997-2000.

FARRUGIA, L. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, n. 5 Part 1, p. 565, 1997.

FARRUGIA, L. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 4, p. 837-838, 1999.

FERNANDEZ-MOREIRA, V.; THORP-GREENWOOD, F. L.; COOGAN, M. P. Application of d⁶ transition metal complexes in fluorescence cell imaging. **Chemical Communications**, v. 46, n. 2, p. 186-202, 2010.

GAI, F. et al. Chemical dynamics in proteins: The photoisomerization of retinal in bacteriorhodopsin. **Science**, v. 279, n. 5358, p. 1886-1891, 1998.

GHOLAMKHAASS, B. et al. Architecture of supramolecular metal complexes for photocatalytic CO₂ reduction: Ruthenium-rhenium bi- and tetranuclear complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 7, p. 2326-2336, 2005.

HAMMES-SCHIFFER, S. Theory of Proton-Coupled Electron Transfer in Energy Conversion Processes. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 12, p. 1881-1889, 2009.

HAYASHI, Y. et al. Involvement of a binuclear species with the Re-C(O)O-Re moiety in CO₂ reduction catalyzed by tricarbonyl rhenium(I) complexes with diimine ligands: Strikingly slow formation of the Re-Re and Re-C(O)O-Re species from Re(dmb)(CO)₃S (dmb = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, S = solvent). **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 39, p. 11976-11987, 2003a.

_____. Involvement of a binuclear species with the Re-C(O)O-Re moiety in CO₂ reduction catalyzed by tricarbonyl rhenium(I) complexes with diimine ligands: Strikingly slow formation of the Re-Re and Re-C(O)O-Re species from Re(dmb)(CO)₃S (dmb = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, S = solvent). **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 39, p. 11976-11987, 2003b.

HEYDOVA, R. et al. Spin-Orbit Treatment of UV-vis Absorption Spectra and Photophysics of Rhenium(I) Carbonyl-Bipyridine Complexes: MS-CASPT2 and TD-DFT Analysis. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 46, p. 11319-11329, 2012.

HORVATH, R.; GORDON, K. C. Excited state vibrational spectroscopy of metal complexes of dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine. **Inorganica Chimica Acta**, v. 374, n. 1, p. 10-18, 2011.

<http://www.soundandvision.com/content/oled-coming-year>. Acessado: 20/03/2014.

HUYNH, M. H. V.; DATTELBAUM, D. M.; MEYER, T. J. Exited state electron and energy transfer in molecular assemblies. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 3-4, p. 457-483, 2005.

IDE, S.; KARACAN, N.; TUFAN, Y. 1,2-Bis(4-Pyridyl)Ethane. **Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications**, v. 51, p. 2304-2305, 1995.

KATHIRVEL, S. et al. Preparation of Smooth Surface TiO₂ Photoanode for High Energy Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Nanomaterials**, 2013.

KITAMURA, N.; TAZUKE, S. Photo-Reduction of Carbon-Dioxide to Formic-Acid Mediated by a Methylviologen Electron Relay. **Chemistry Letters**, n. 7, p. 1109-1112, 1983.

KOIKE, K. et al. Key process of the photocatalytic reduction of CO₂ using [Re(4,4'-X₂-bipyridine)(CO)₃PR₃]⁺ (X = CH₃, H, CF₃; PR₃ = phosphorus ligands): Dark reaction of the one-electron-reduced complexes with CO₂. **Organometallics**, v. 16, n. 26, p. 5724-5729, 1997.

KUIMOVA, M. K. et al. Probing the Solvent Dependent Photophysics of *fac*-[Re(CO)₃(dppz-X₂)Cl] (dppz-X₂ = 11,12-X₂-dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine); X = CH₃, H, F, Cl, CF₃). **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 21, p. 9857-9869, 2008.

KULASEKERA, E. et al. DFT/TD-DFT analysis of structural, electrochemical and optical data from mononuclear osmium and heterobinuclear osmium-ruthenium alkynyl complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 748, p. 21-28, 2013.

KUTAL, C. et al. A Mechanistic Investigation of the Photoinduced Reduction of Carbon-Dioxide Mediated by Tricarbonylbromo(2,2'-Bipyridine)Rhenium(I). **Organometallics**, v. 4, n. 12, p. 2161-2166, 1985.

LEES, A. J. Luminescence Properties of Organometallic Complexes. **Chemical Reviews**, v. 87, n. 4, p. 711-743, 1987.

LEHN, J. M.; ZIESSEL, R. Photochemical Reduction of Carbon-Dioxide to Formate Catalyzed by 2,2'-Bipyridine-Ruthenium(II) or 1,10-Phenanthroline-Ruthenium(II) Complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 382, n. 1-2, p. 157-173, 1990.

LI, M. et al. Layer-by-Layer CdS-Modified TiO₂ Film Electrodes for Enhancing the Absorption and Energy Conversion Efficiency of Solar Cells. **International Journal of Photoenergy**, 2012.

LI, X. et al. Very high-efficiency organic light-emitting diodes based on cyclometallated rhenium(I) complex. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 8, 2008.

LIU, Z. H. et al. QTL detected for grain-filling rate in maize using a RIL population. **Molecular Breeding**, v. 27, n. 1, p. 25-36, 2011.

LOPEZ, R. et al. Tuning the excited states in *fac*-[Re(X₂dppz)(CO)₃(L)]: Intraligand, charge transfer or both? **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 49, n. 2, p. 149-155, 2004.

MACHURA, B.; GRYCA, I. Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations of p-tolylimido rhenium(V) complexes of 2,2'-dipyridylamine. **Polyhedron**, v. 53, p. 83-90, 2013.

MACRAE, C. F. et al. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 39, p. 453-457, 2006.

MARQUES, J. B. N. D., L. C. J. SOFTWARE PARA SIMULAÇÃO DE MECANISMO DE SUPRESSÃO DA LUMINESCÊNCIA: MODELO CINÉTICO DE STERN-VOLMER. **Química Nova**, v. 5, p. 1-6, 2000.

MAURO, M. et al. Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Outstanding External Quantum Efficiency using Dinuclear Rhenium Complexes as Dopants. **Advanced Materials**, v. 24, n. 15, p. 2054-2058, 2012.

MEYER, T. J.; HUYNH, M. H. V.; THORP, H. H. The possible role of proton-coupled electron transfer (PCET) in water oxidation by photosystem II. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 28, p. 5284-5304, 2007.

MIZOGUCHI, S. K.; PATROCINIO, A. O. T.; IHA, N. Y. M. On the energy transfer from a polymer host to the rhenium(I) complex in OLEDs. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 21-22, p. 2315-2317, 2009.

MORRIS, A. J.; MEYER, G. J.; FUJITA, E. Molecular Approaches to the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide for Solar Fuels. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 12, p. 1983-1994, 2009.

MURAKOSHI, K. et al. Importance of Binding States between Photosensitizing Molecules and the TiO₂ Surface for Efficiency in a Dye-Sensitized Solar-Cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 396, n. 1-2, p. 27-34, 1995.

OTWINOWSKI, Z.; MINOR, W. Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode. **Macromolecular Crystallography, Pt A**, v. 276, p. 307-326, 1997.

PANIGATI, M. et al. Luminescent dinuclear rhenium(I) complexes containing bridging 1,2-diazine ligands: Photophysical properties and application. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 15-16, p. 1621-1643, 2012.

PATROCINIO, A. O. T. et al. Excited-State Dynamics in *fac*-[Re(CO)₃(Me₄phen)(L)]⁺. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 46, p. 12129-12137, 2010.

PATROCINIO, A. O. T.; IHA, N. Y. M. Photoswitches and Luminescent Rigidity Sensors Based on *fac*-[Re(CO)₃(Me₄phen)(L)]⁺. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 23, p. 10851-10857, 2008.

POLO, A. S. et al. Light driven trans-to-cis isomerization of stilbene-like ligands in *fac*-[Re(CO)₃(NN)(trans-L)]⁺ and luminescence of their photoproducts. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 13-14, p. 1669-1680, 2006.

POLO, A. S.; ITOKAZU, M. K.; MURAKAMI IHA, N. Y. Photoinduced luminescence of *fac*-[Re(CO)₃(phen)(stpy)]⁺ in CH₃CN and PMMA. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 181, n. 1, p. 73-78, 2006.

RANJAN, S. et al. Realizing green phosphorescent light-emitting materials from rhenium(I) pyrazolato diimine complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 4, p. 1248-1255, 2003.

ROESER, S. et al. Chemical, Electrochemical, and Photochemical Catalytic Oxidation of Water to Dioxygen with Mononuclear Ruthenium Complexes. **Chemsuschem**, v. 4, n. 2, p. 197-207, 2011.

ROSE, D. J. et al. Synthesis and characterization of rhenium thiolate complexes. Crystal and molecular structures of [NBu₄][ReO(H₂O)Br₄].2H₂O, [Bu₄N][ReOBr₄(OPPh₃)], [ReO(SC₅H₄N)₃], [ReO(SC₄H₃N₂)₃][ReO(OH)(SC₅H₄N-3,6-(SiMe₂Bu^t)₂)₂], [Re(N₂COC₆H₅)(SC₅H₄N)Cl(PPh₃)₂], and [Re(PPh₃)(SC₄H₃N₂)₃]. **Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 12, p. 3548-3558, 1996.

SANTOS, G. et al. Development and characterization of light-emitting diodes (LEDs) based on ruthenium complex single layer for transparent displays. **Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science**, v. 205, n. 8, p. 2057-2060, 2008.

SANTOS, G. et al. Opto-electrical properties of single layer flexible electroluminescence device with ruthenium complex. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 19-25, p. 2571-2574, 2008.

SATO, S. et al. Highly efficient supramolecular photocatalysts for CO₂ reduction using visible light. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 6, n. 4, p. 454-461, 2007.

SATO, S. et al. Photochemical ligand substitution reactions of *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] and derivatives. **Inorganic Chemistry**, v. 46, p. 3531-3540, 2007.

SCHOENLEIN, R. W. et al. The 1st Step in Vision - Femtosecond Isomerization of Rhodopsin. **Science**, v. 254, n. 5030, p. 412-415, 1991.

SCHOENLEIN, R. W. et al. Femtosecond Dynamics of Cis-Trans Isomerization in a Visual Pigment Analog - Isorhodopsin. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 46, p. 12087-12092, 1993.

SCHOONOVER, J. R.; BATES, W. D.; MEYER, T. J. Application of resonance Raman spectroscopy to electronic structure in metal complex excited states. Excited-state ordering

and electron delocalization in dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine (dppz): Complexes of Re(I) and Ru(II). **Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 26, p. 6421, 1995.

SHELDRICK, G. M. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica Section A**, v. 64, p. 112-122, 2008.

STEWART, D. J. et al. Competing Pathways in the photo-Proton-Coupled Electron Transfer Reduction of *fac*-[Re(bpy)(CO)₃(4,4'-bpy)]⁺* by Hydroquinone. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 15, p. 1844-1848, 2011.

STOEFFLER, H. D. et al. Unusual Photophysics of a Rhenium(I) Dipyridophenazine Complex in Homogenous Solution and Bound to DNA. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 27, p. 7119-7128, 1995.

STRIPLIN, D. R.; CROSBY, G. A. Photophysical investigations of rhenium(I)Cl(CO)₃(phenanthroline) complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 211, p. 163-175, 2001.

SUN, S. S.; LEES, A. J. Transition metal based supramolecular systems: synthesis, photophysics, photochemistry and their potential applications as luminescent anion chemosensors. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 230, n. 1-2, p. 171-192, 2002.

TAKEDA, H. et al. Development of an efficient photocatalytic system for CO₂ reduction using rhenium(I) complexes based on mechanistic studies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 6, p. 2023-2031, 2008.

TAMAKI, Y. et al. Development of highly efficient supramolecular CO₂ reduction photocatalysts with high turnover frequency and durability. **Faraday Discussions**, v. 155, n. 0, p. 115-127, 2012.

TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Quantum mechanical continuum solvation models. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 8, p. 2999-3093, 2005.

TONG, L. P. et al. Structural Modifications of Mononuclear Ruthenium Complexes: A Combined Experimental and Theoretical Study on the Kinetics of Ruthenium-Catalyzed Water Oxidation. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 50, n. 2, p. 445-449, 2011.

TSUBAKI, H. et al. Control of photochemical, photophysical, electrochemical, and photocatalytic properties of rhenium(I) complexes using intramolecular weak interactions between ligands. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 44, p. 15544-15555, 2005.

TURRO, N. J. **Modern Molecular Photochemistry**. University Science Books, 1991.

UCHIYAMA, T. et al. An Increase in Energy Conversion Efficiency by Decreasing Cobalt Redox Electrolyte Diffusion Resistance in Dye-sensitized Solar Cells. **Chemistry Letters**, v. 42, n. 4, p. 453-454, 2013.

VLCEK, A. The life and times of excited states of organometallic and coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 200, p. 933-977, 2000.

VLCEK, A. A. Electrochemistry of coordination compounds - origin, development and outlook. A personal essay. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 200, p. 979-990, 2000.

WANG, Q. et al. Vibrationally Coherent Photochemistry in the Femtosecond Primary Event of Vision. **Science**, v. 266, n. 5184, p. 422-424, 1994.

WATERLAND, M. R.; GORDON, K. C. Electronic absorption, resonance Raman and excited-state resonance Raman spectroscopy of rhenium(I) and copper(I) complexes, with substituted dipyrdo[3,2-a :2',3'-c]phenazine ligands, and their electron reduced products. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 31, n. 4, p. 243-253, 2000.

WENGER, O. S. et al. Photoswitchable luminescence of rhenium(I) tricarbonyl diimines. **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 6, p. 2043-2048, 2004.

WINDLE, C. D.; PERUTZ, R. N. Advances in molecular photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 21-22, p. 2562-2570, 2012.

WU, X. et al. Nanosized Anatase TiO₂ Single Crystals with Tunable Exposed (001) Facets for Enhanced Energy Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 21, p. 4167-4172, 2011.

XU, Y. H. et al. Chemical and Light-Driven Oxidation of Water Catalyzed by an Efficient Dinuclear Ruthenium Complex. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 49, n. 47, p. 8934-8937, 2010.

YI, X. Y. et al. Visible light-absorbing rhenium(I) tricarbonyl complexes as triplet photosensitizers in photooxidation and triplet-triplet annihilation upconversion. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 6, p. 2062-2074, 2013.

YU, T. et al. Deep Red to Near-Infrared Emitting Rhenium(I) Complexes: Synthesis, Characterization, Electrochemistry, Photophysics, and Electroluminescence Studies. **Chemistry-a European Journal**, v. 19, n. 40, p. 13418-13427, 2013.

ZHANG, Y. et al. Synthesis and properties of novel electrophosphorescent conjugated polyfluorenes based on aminoalkyl-fluorene and bipyridine with rhenium(I) complexes. **Polymer**, v. 49, n. 5, p. 1211-1219, 2008.

ZHANG, Y. X.; CHAMPAGNE, B. Understanding the Second-Order Nonlinear Optical Properties of One-Dimensional Ruthenium(II) Ammine Complexes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 4, p. 1833-1848, 2013.

ZHENG, R. H. et al. A new and convenient synthesis of phendiones oxidated by KBrO₃/H₂SO₄ at room temperature. **Chinese Chemical Letters**, v. 21, n. 11, p. 1270-1272, 2010.

ZHU, Y. G. et al. Determination of p-Aminobenzenesulfonic acid based on the electrochemiluminescence quenching of tris (2,2'-bipyridine)-ruthenium(II). **Luminescence**, v. 28, n. 3, p. 363-367, 2013.

ZIESSEL, R. et al. Multifunctional transition metal complexes - Information transfer at the molecular level. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 178, p. 1251-1298, 1998.

7. APÊNDICE

A. Espectros de absorção em acetonitrila e em filme de PMMA dos complexos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dpq})(\text{bpa})]^+$ e *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{bpa})]^+$

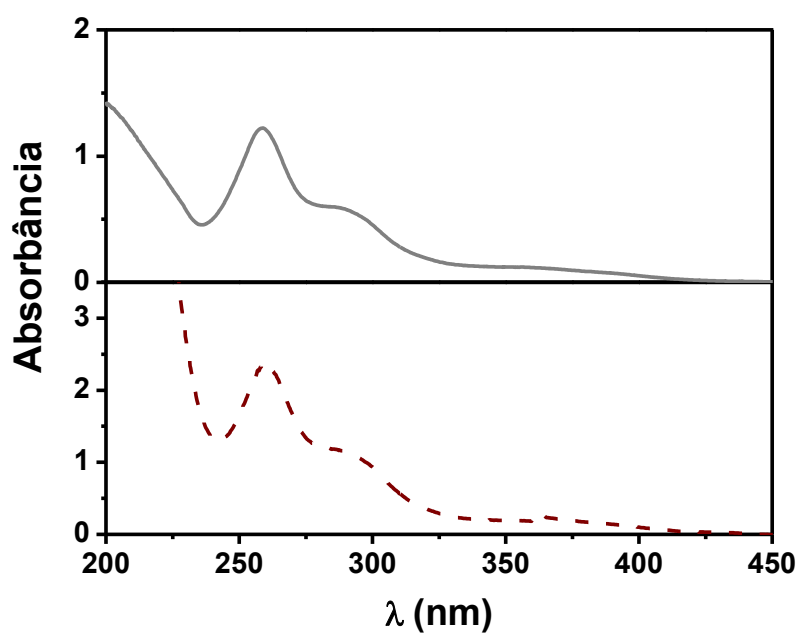


Figura A1. Espectros de absorção do complexo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dpq})(\text{bpa})]^+$ em acetonitrila (a) e em filmes de PMMA (b).

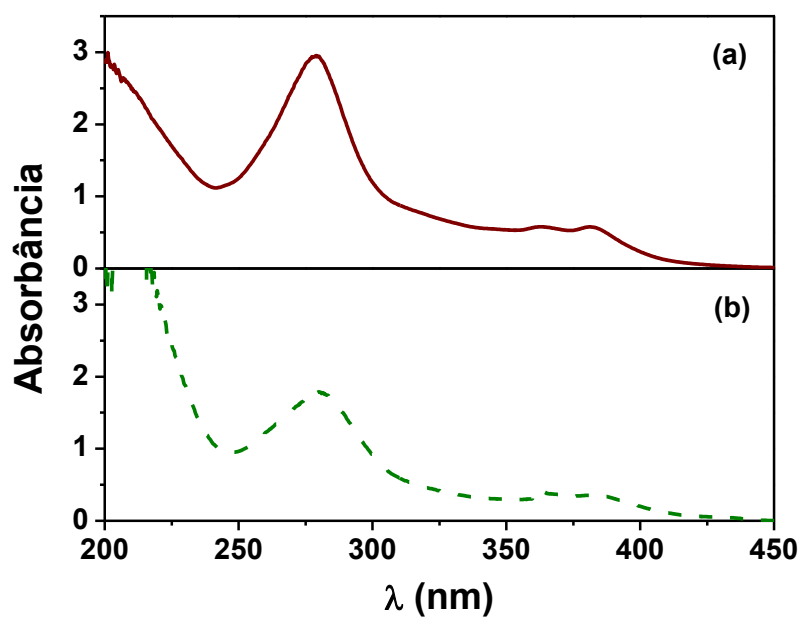


Figura A2. Espectros de absorção do complexo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{bpa})]^+$ em acetonitrila (a) e em filmes de PMMA (b).

B. Espectro de emissão do complexo $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{bpa})]^+$

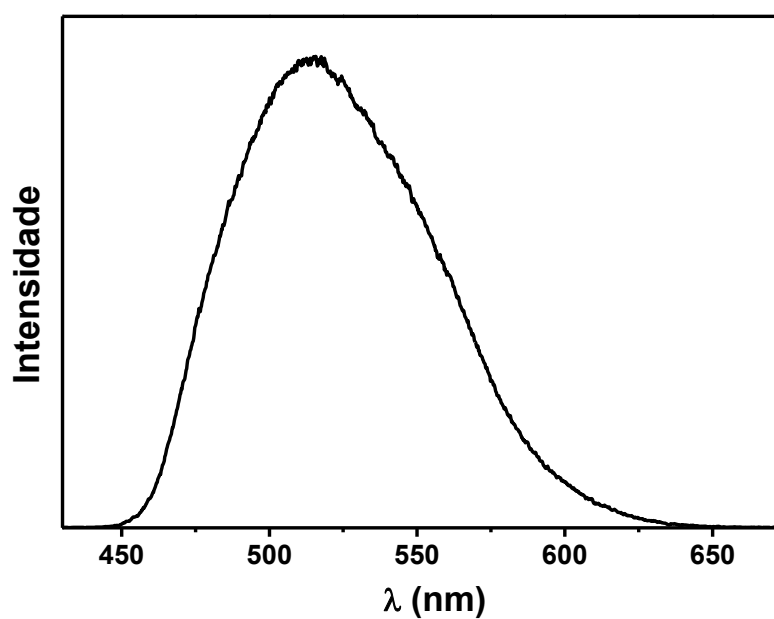


Figura B1. Espectros de emissão do complexo $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{bpa})]^+$ (—) em acetonitrila a 298 K; $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm.

C. Dados cristalográficos do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆

Tabela C1. Dados Cristalográficos do composto *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆.

Fórmula	C ₂₇ H ₂₀ O ₃ N ₄ PF ₆ Re.C ₂ H ₃ N
Massa Molar (g/mol)	820,69
Temperatura de coleta (K)	100
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /n
Parâmetros da cela unitária (Å, °)	$a = 10,5992(2)$ $b = 16,1201(3)$ $c = 17,3449(2)$ $\beta = 100,879(1)$
Volume da cela (Å ³)	2910,29(8)
Z	4
Densidade Calculada (mg/m ³)	1,873
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	4,311
Tamanho do cristal (mm)	0,29 x 0,199 x 0,132
F(000)	1600
Intervalo de <i>hkl</i>	-13 a 13 -18 a 20 -21 a 21
Intervalo de θ	3,06
Coeficiente de transmissão max.; min.	0,3863; 0,613
Reflexões coletadas	35034
Reflexões únicas [R _{int}]	6066 [R(int) = 0,1061]
Reflexões observadas [I > 2 σ (I)]	5415
Parâmetros Refinados	406
S	1,089
R[I > 2 σ (I)]; wR	R = 0,0406; wR = 0,1055
R (todos os dados); wR	R = 0,0457; wR = 0,1098
$\Delta\rho_{\text{máx}}$; $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	1,394; -2,498

Tabela C2. Interações do tipo D-H...A presentes no cristal do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆.

Interação D-H...A	Distância (D-H) (Å)	Distância (H...A) (Å)	Distância (D...A) (Å)	Ângulo (DHA) (°)
C(13)-H(13)...F(4) ¹	0,93	2,47	3,377(6)	166,3
C(16)-H(16)...F(6) ¹	0,93	2,38	3,180(6)	144,6
C(11)-H(11)...F(5) ²	0,93	2,55	3,327(6)	141,6
C(12)-H(12)...F(1) ²	0,93	2,55	3,355(6)	145,4
C(5)-H(5)...F(1) ³	0,93	2,52	3,382(6)	154,2
C(19)-H(19)...F(4) ⁴	0,93	2,49	3,150(6)	128,4
C(20)-H(20)...F(5) ⁴	0,93	2,45	3,317(6)	154,4
C(21)-H(21A)...F(5) ⁵	0,97	2,53	3,486(6)	168,3
C(22)-H(22B)...O(1) ⁶	0,97	2,53	3,211(8)	127,4

(1) x,y,z; (2) -x+1,-y+1,-z+1; (3) -x+3/2,y-1/2,-z+3/2; (4) x+1/2,-y+1/2,z+1/2; (5) -x+2, y+1,-z+1;

(6) -x+3/2,y+1/2,-z+3/2.

D. Espectros de emissão do $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{bpa})]^+$ e $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dpq})(\text{bpa})]^+$ na presença de hidroquinona em acetonitrila/água (1:1)

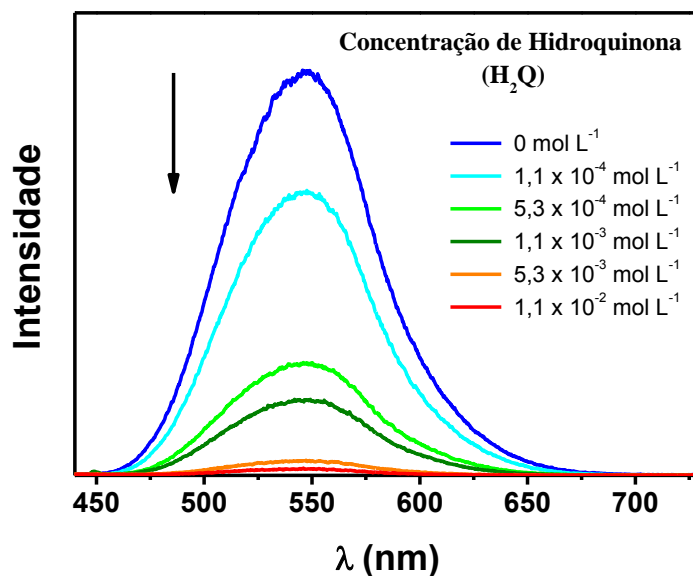


Figura D1. Espectros de emissão do $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{bpa})]^+$ em $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) com variações da concentração do supressor hidroquinona a 298 K; $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm.

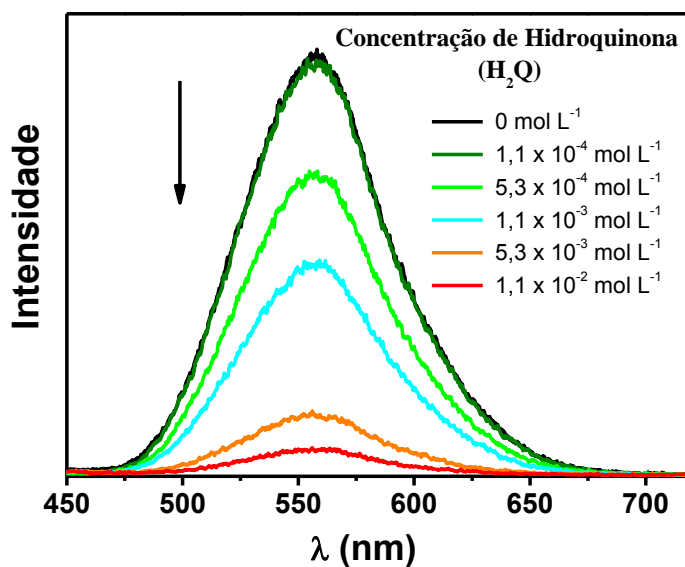


Figura D2. Espectros de emissão do $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dpq})(\text{bpa})]^+$ em $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) com variações da concentração do supressor hidroquinona a 298 K; $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm.