



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química
Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais (LAFOT-CM)

LEANDRO AUGUSTO FAUSTINO

Propriedades fotoquímicas do complexo
***fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺**

Uberlândia – MG

2018

LEANDRO AUGUSTO FAUSTINO

Propriedades fotoquímicas do complexo
***fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺**

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio

Uberlândia – MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

F268p
2018 Faustino, Leandro Augusto, 1994-
 Propriedades fotoquímicas do complexo fac-
 [Re(CO)₃(dcbH₂)(trans-stpy)]⁺ / Leandro Augusto Faustino. - 2018.
 98 f. : il.

Orientador: Antonio Otavio de Toledo Patrocínio.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.195>
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Fotoquímica - Teses. 3. Fotoisomerização -
Teses. I. Patrocínio, Antonio Otavio de Toledo. II. Universidade Federal
de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54



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 277/PPQUI.

DATA: 21/02/2018

DISCENTE: Leandro Augusto Faustino

MATRÍCULA: 11612QMI005

TÍTULO DO TRABALHO: Propriedades fotoquímicas do complexo fac-[Re(CO)₃(dcbH₂)(trans-stpy)]⁺.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Fotoquímica

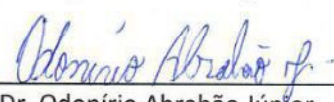
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Óxidos metálicos semicondutores e compostos de coordenação para conversão de energia solar

Às nove horas do dia vinte e um de fevereiro do ano dois mil e dezoito, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelo Prof. Dr. Luis Rogerio Dinelli, Universidade Federal de Uberlândia, Prof. Dr. Odonório Abrahão Júnior, Universidade Federal do Triângulo Mineiro e Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, 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 no Regulamento do Programa 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

O mesmo.

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 15 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 11 horas e 50 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Luis Rogerio Dinelli


Prof. Dr. Odonório Abrahão Júnior


Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio

Dedico esse trabalho aos meus pais, Idivana e Antônio, pelo incentivo e carinho. Ao meu irmão, Evandro, pelo companheirismo.

“Seja ousado e forças poderosas virão em sua ajuda”

Johann Goethe

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado força e saúde para superar todas as dificuldades;

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

Aos meus pais, Idivana e Antônio, por todo amor, carinho e apoio durante todos esses anos;

Ao meu irmão, Evandro, por estar presente em todos os momentos da minha vida;

Ao Kenepher, por todo o companheirismo e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos, Breno, Raquel, Kindlly, Lucas, Gabriel, Meliana, Camila, Aleksandr, Igor, Marina, Isabella, Bruna e Juliane por nunca deixarem eu desistir dos meus sonhos;

Aos de infância, Marcelo, Maraisa e Wildner por participarem dos primeiros momentos da vida, até mesmo na escolha pela química;

Aos meus amigos de laboratório, Leonardo, Verônica, Lucas, Bárbara, Cristiane, em especial Sinval e Fernando, pelo companheirismo e paciência durante esses anos;

Ao Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado pelos cálculos teóricos;

Aos “Diretores” espalhados pelo mundo, vocês são parte deste sonho;

Ao grupo JUNSEG por toda a força durante o caminho;

Ao Magayver pelas análises de RMN;

Ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT)

À CAPES pela bolsa de mestrado.

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
ABSTRACT	9
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	10
LISTA DE LIGANTES.....	11
1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVO GERAL	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1. PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS E MATERIAIS 20	
3.2. APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	24
3.3. TRATAMENTO DE DADOS.....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. PROPRIEDADES ESPECTRAIS	33
4.2. PROPRIEDADES FOTOQUÍMICAS	50
4.2.1. PROPRIEDADES EM SOLUÇÃO	50
4.2.2. PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS EM FILMES DE ÓXIDOS METÁLICOS.....	64
4.3. PROPOSTA DE MECANISMO DE ISOMERIZAÇÃO	76
5. CONCLUSÃO	79
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	80
APÊNDICE.....	82
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

RESUMO

O presente trabalho descreve as propriedades espectroscópicas, fotofísicas, fotoquímicas e fotoeletroquímicas do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ (dcbH₂= ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina, *trans*-stpy = *trans*-4-estirilpiridina). O composto foi caracterizado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons (¹H RMN) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho, para elucidar sua estrutura e comprovar sua pureza. Ensaios de espectrofotometria na região do UV-Vis mostram que na região de 390 a 500 nm ocorre uma transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) dcbH₂ e, na região de 330 a 380 nm, a absorção é dominada por transições centradas no ligante *trans*-stpy. Tais interpretações são corroboradas por simulações teóricas. São observadas variações espectrais sob irradiação em 405 nm e 365 nm atribuídas à isomerização fotoinduzida *trans-cis* do ligante coordenado. Os rendimentos quânticos de isomerização (Φ) foram determinados por ¹H RMN e evidenciam uma dependência do comprimento de onda de irradiação. Enquanto que para irradiação em 405 nm, Φ = 0,010, para 365 nm, Φ = 0,81. O comportamento fotoquímico observado foi racionalizado com base na energia relativa dos estados excitados de menor energia. Ambos isômeros apresentam luminescência a 298 K quando excitados na região de sua MLCT. Tanto a espécie *trans* quanto *cis*, apresentam o rendimento quântico de emissão de ϕ_{em} = 0,001 proveniente da desativação do estado ³MLCT. Os dois isômeros do complexo foram ancorados na superfície de filmes finos de TiO₂ e Al₂O₃ e as propriedades fotoeletroquímicas dos filmes sensibilizados foram investigadas. Em TiO₂, ambos isômeros são capazes de gerar fotocorrente quando excitados em 405 nm e 365 nm, sendo que a injeção eletrônica suprime a fotoisomerização *trans-cis* na superfície do óxido semiconductor. A fotoisomerização não foi observada na superfície do Al₂O₃, em que a injeção eletrônica não ocorre devido ao potencial mais negativo da banda de condução do óxido. A partir dos dados obtidos foi possível elucidar a participação dos estados excitados em função do comprimento de onda de irradiação e propor os possíveis caminhos de desativação destes estados excitados.

Palavras-chave: complexos de Re(I), fotoquímica, fotofísica, fotoisomerização

ABSTRACT

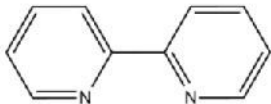
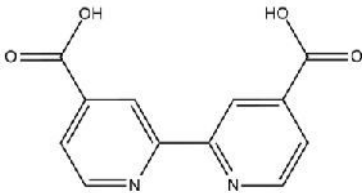
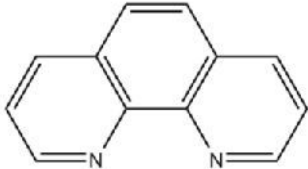
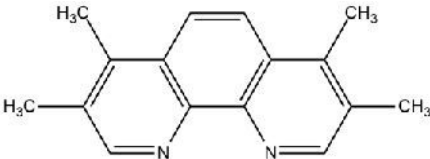
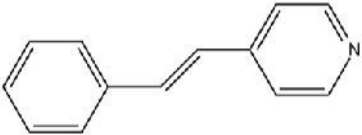
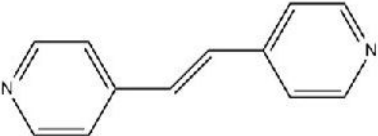
The present work describes the spectroscopic, photophysical, photochemical and photoelectrochemical properties of the *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ complex (dcbH₂ = 4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine, *trans*-stpy = *trans*-4-styrylpyridine). The compound was characterized by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR) and infrared spectroscopy to prove its structure and purity. Its absorption spectrum in the UV-Vis region shows a broad absorption band from 390 to 500 nm, ascribed to the metal to the ligand dcbH₂ charge transfer transition (MLCT). In the region from 330 to 380 nm, the absorption occurs through *trans*-stpy internal transitions. These interpretations were corroborated by theoretical simulations. Spectral variations are observed under irradiation in 405 nm and 365 nm and are attributed to the *trans-cis* photoinduced isomerization of the coordinated stpy ligand. The isomerization quantum yields (Φ) were determined by ¹H NMR and are wavelength dependent. While for irradiation at 405 nm, Φ = 0.010, for 365 nm, Φ = 0.81. The observed photochemical behavior was rationalized based on the relative energy of the lower energy excited states. Both isomers exhibit luminescence at 298 K when excited in the MLCT absorption region, with similar quantum yields $\phi_{em} = 0.001$. The radiative decay is attributed to the ³MLCT excited state. The two isomers were anchored on the surfaces of TiO₂ and Al₂O₃ thin films and the photoelectrochemical properties of the sensitized films were investigated. In TiO₂, both isomers are capable of generating photocurrent when excited at 405 nm and 365 nm and the electron injection quenches the *trans-cis* photoisomerization on the surface of the metal oxide. The photoisomerization does also not occur on the surface of Al₂O₃ in which electron injection is not favored due to the more negative potential of the Al₂O₃ conduction band. From the data obtained it was possible to elucidate the participation of the excited states as a function of the irradiation wavelength and to propose the possible ways to deactivation of these excited states.

Keywords: Re(I) complexes, photochemistry, photophysics, photoisomerization

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

MLCT	Transferência de carga do metal para o ligante;
LLCT	Transferência de carga entre os ligantes;
MMCT	Transferência de carga no próprio metal;
IL	Transição intraligante;
TLC	Thin Layer Chromatography (Cromatografia de Camada Delgada);
FTO	Vidro condutor recoberto com filme de SnO ₂ dopado com F ⁻ ;
λ	Comprimento de onda (nm);
λ_{irr}	Comprimento de onda de irradiação (nm);
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação (nm);
Φ	Rendimento quântico;
ϕ_{em}	Rendimento quântico de emissão;
Φ_a	Rendimento quântico do actinômetro;
Φ_{ap}	Rendimento quântico de isomerização aparente;
Φ_{real}	Rendimento quântico de isomerização real;
ϵ	Coeficiente de absorvidade molar (L mol ⁻¹ cm ⁻¹);
τ	Tempo de vida (ns);
h	Constante de Planck (6,62×10 ⁻³⁴ m ² kg s ⁻¹);
ν	Frequência de radiação;
I_0	Intensidade luminosa (quanta s ⁻¹);
Δt	Variação do tempo (s).
PSS	Estado fotoestacionário
<i>fac</i>	Facial
<i>mer</i>	Meridional

LISTA DE LIGANTES

Ligante	Abreviatura	Estrutura
2,2'-bipiridina	bpy	
ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina	dcbH ₂	
1,10-fenantrolina	phen	
3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina	Me ₄ phen	
<i>trans</i> -4-estirilpiridina	<i>trans</i> -stpy	
<i>trans</i> -1,2-bis(4-piridil)etileno	<i>trans</i> -bpe	
carbonil	CO	C≡O

1. INTRODUÇÃO

Os processos fotoinduzidos são vitais para a vida na terra. Porém, apenas por volta do século XIX, iniciaram-se os estudos científicos sistemáticos da interação da luz com a matéria (ROTH, 1989). Nestes estudos moléculas foram expostas a fontes de irradiação específicas e os possíveis fotoprodutos gerados estudados. As observações desta interação, bem como seus mecanismos de funcionamento, deram origem à fotoquímica (RAMAMURTHY e SIVAGURU, 2016).

Inicialmente os estudos se concentraram na interação da luz com os compostos orgânicos. Assim, um dos exemplos destes estudos foram os de Saltiel e Orlandi, pioneiros em descrever o processo de fotoisomerização de compostos oleofínicos sob irradiação artificial (SALTIEL e CHARLTON, 1980; ORLANDI e SIEBRAND, 1975; SALTIEL, 1967). Após avanços nas técnicas experimentais e na química teórica, o estudo da fotoquímica de compostos de coordenação ganhou destaque principalmente com os pesquisadores Balzani e Carassiti (BALZANI e CARASSITI, 1970). Isto impulsionou o estudo de processos fotoinduzidos de complexos metálicos que perdura até os dias de hoje.

Nesta perspectiva, o destaque da fotoquímica se dá pela utilização de fótons como reagentes limpos, fazendo com que os processos se tornem sustentáveis (CAMBIÉ et al., 2016). Isto se deve ao fato da radiação solar que atinge a superfície terrestre ser de 3×10^{24} J por ano, colocando a luz como um insumo natural amplamente disponível, capaz de substituir combustíveis fósseis e aumentar a qualidade de vida da sociedade. Para tal, novos fotocatalisadores e dispositivos moleculares fotoinduzidos estão sendo estudados (PATROCÍNIO e IHA, 2010; VICHI e MANSOR, 2009).

Os materiais fotossensíveis que absorvem a luz na região visível do espectro eletromagnético possuem uma grande vantagem no desenvolvimento de dispositivos fotoinduzidos. Uma vez que 56% da radiação solar que atinge a superfície da terra, é proveniente do infravermelho, 39% de luz visível e apenas 5% correspondente ao ultravioleta (BALOGH et al., 2011). Neste sentido, torna-se crescente a busca por compostos que possuam uma melhor absorção do

espectro da luz solar (KIM et al., 2017; KOU et al., 2014; RONZANI et al., 2013).

Entre os materiais fotossensíveis, o estudo das propriedades de complexos metálicos, principalmente os com configuração d^6 , tem atraído cada vez mais pesquisadores (ZANONI e IHA, 2017; PERUTZ e PROCACCI, 2016; LO, 2015; ADAMS et al., 2015; BONN et al., 2014; PATROCINIO et al., 2013; ANDRADE et al., 2013; WU et al., 2012). Além de absorverem em uma ampla faixa de radiação, com destaque para região de baixa energia, como a do visível e infravermelho próximo, se destacam também por possuírem propriedades como:

- Estados excitados com diferentes características, como caráter, energia e dinâmica diferentes;
- Estados excitados com energias similares e o forte acoplamento spin-órbita aumentam a probabilidade da ocorrência de cruzamento intersistema;
- Estados excitados com atividade redox com ocorrência de reações de transferência eletrônica ou de energia;
- Versatilidade sintética;

Além das características apresentadas, o interesse em compostos de coordenação se dá também pela possibilidade de modular as propriedades pela variação dos ligantes e o centro metálico, utilizando-se conceitos de engenharia molecular (ERMAN, 2016; BALZANI et al., 2008). Nestes sistemas, um conjunto de espécies químicas é organizado a fim de atuar como uma máquina molecular e realizar tarefas específicas em áreas como catálise, sensoriamento e outros setores da nanotecnologia. Isto porque estes sistemas respondem à estímulos como elétrons, íons e a luz (BALZANI et al., 2009). No mundo acadêmico este setor se destaca cada vez mais, o que resultou, em 2016, o Prêmio Nobel de Química aos pesquisadores Savage, Stoddart e Feringa pelos trabalhos desenvolvidos no design e síntese de máquinas moleculares artificiais (THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES, 2016).

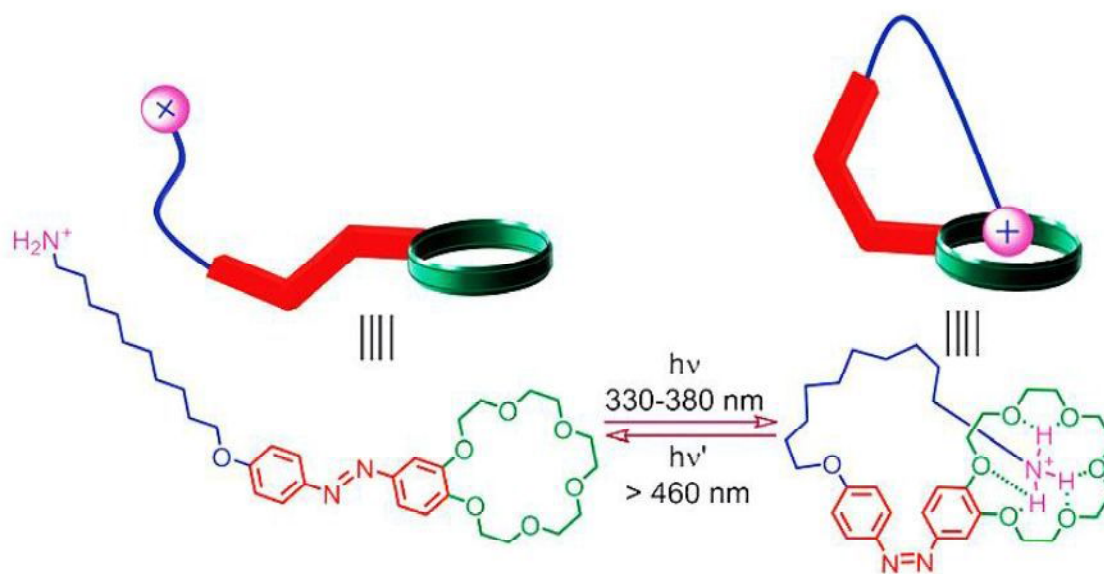
Algumas classes de moléculas que são estudadas para associação a centros metálicos e, posteriormente, para o desenvolvimento de dispositivos moleculares são a dos azobenzenos e estilbenos (MERINO e RIBAGORDA, 2012). De maneira geral, são estruturas orgânicas compostas por anéis

aromáticos unidos por um grupo azo ou vinil. Além disto, a presença de heteroátomos ou substituintes nos anéis aromáticos resulta em propriedades distintas (MOMOTAKE e ARAI, 2004). Esta classe de materiais possui outras características como:

- Controle na produção dos isômeros;
- Propriedades luminescentes;
- Memória fotoquímica (Isomerização fotoinduzida).

O processo de isomerização fotoinduzida torna-se interessante dentro do âmbito de desenvolvimento de dispositivos moleculares, pois durante a mudança conformacional ocorre uma variação da distância entre os átomos, de modo a gerar e controlar movimentos à nível molecular (KAYANUMA et al., 2011; SALTIEL, 2010). Além disto, outras características como a luminescência e a polaridade são alteradas, permitindo o desenvolvimento de dispositivos moleculares para diversas finalidades (LIN et al., 2011; PATROCINIO e IHA, 2008). Neste contexto, um dos exemplos a serem citados é o desenvolvimento de pseudorotaxanas, que são estruturas similares a hastes que possuem uma capacidade de envergadura para atingir um alvo na extremidade oposta. São baseadas em interações não covalentes como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1. Movimento fotoinduzido *trans-cis* de uma pseudorotaxana acompanhado pela interação catiônica com o éter de coroa.

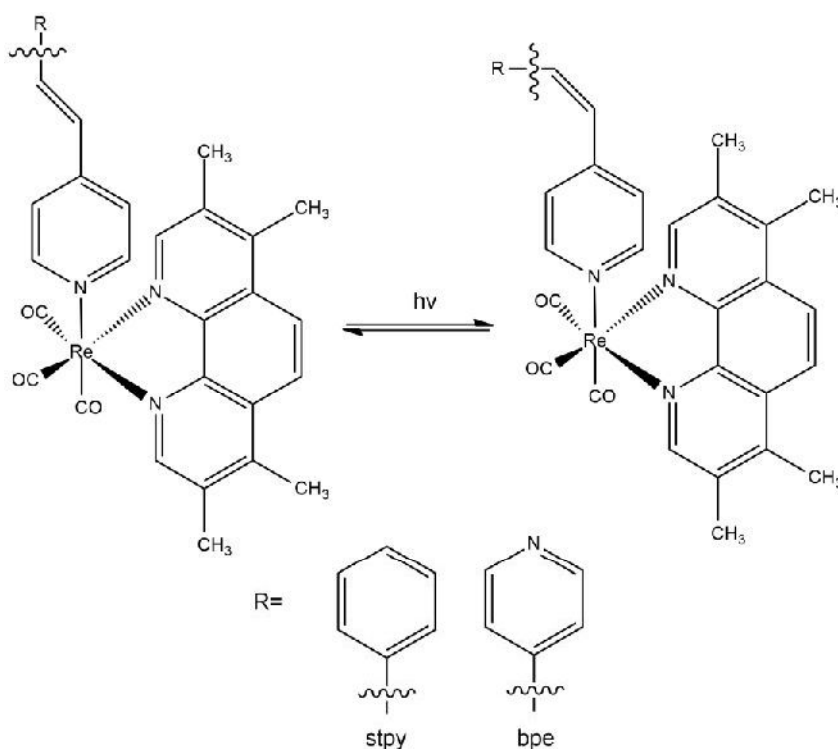


Fonte: (MANDAL et al., 2015).

Durante a absorção dos fótons da região de 330 a 380 nm, o grupo azobenzeno sofre uma mudança conformacional *trans-cis* que gera uma aproximação do íon amônio e o éter de coroa, de modo que ocorre uma interação entre ambos. Esta é a base de um sistema molecular organizado, em que há a presença de um sítio fotoativo como o grupo azobenzeno, um sítio remoto e um alvo. Além disto, o processo pode ser revertido ao ser irradiado em comprimentos de onda superiores a 460 nm. (MANDAL et al., 2015; SHINKAI et al., 1985).

Outro exemplo que pode ser citado são sensores baseados na luminescência de complexos metálicos isomerizáveis. Este é o caso dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(Me₄phen)(*trans*-L)]⁺ descrito por Patrocínio e Iha (2008). O esquema pode ser observado na Figura 2.

Figura 2. Isômeros do *fac*-[Re(CO)₃(Me₄phen)(*trans*-L)]⁺ e *fac*-[Re(CO)₃(Me₄phen)(*cis*-L)]⁺.



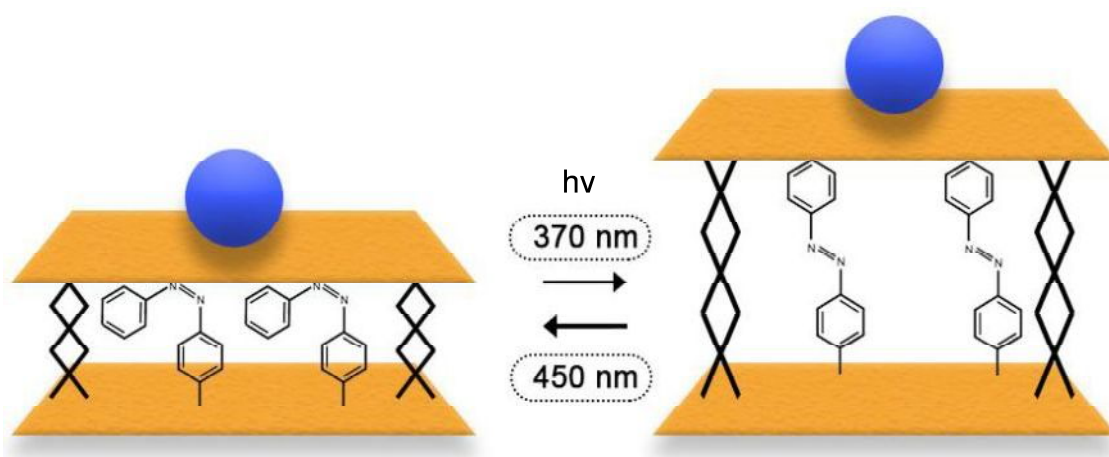
Fonte: Adaptado de Patrocínio e Iha (2008).

Nos complexos da Figura 2, os isômeros *trans* não apresentam luminescência à temperatura ambiente, porém quando irradiados abaixo de 404 nm ocorre a isomerização *trans-cis* e o isômero *cis* apresenta luminescência (PATROCINIO e IHA, 2008).

Até o presente momento, os estudos envolvendo o controle dessas mudanças têm se concentrado em soluções para o entendimento do mecanismo de isomerização. Porém, para o desenvolvimento de dispositivos aplicáveis em uma escala macroscópica, torna-se necessária a imobilização de tais moléculas em superfícies ou interfaces sólidas (CAO et al., 2015).

Um exemplo de imobilização em superfícies são os chamados elevadores moleculares, Figura 3. Neste caso, promove-se a formação de monocamadas automontadas pela presença de azobenzenos entre lâminas de ouro. Assim, o sistema ordenado pode ser irradiado com determinados comprimentos de onda que promovem a isomerização fotoinduzida *cis-trans*. A variação da distância entre as lâminas na forma *cis* e *trans* é de aproximadamente 7 Å, o que faz com que o sistema atue como um elevador molecular sendo capaz de levantar uma gota de mercúrio (MERINO e RIBAGORDA, 2012; FERRI et al., 2008; PACE et al., 2007).

Figura 3. Esquema de um elevador molecular de azobenzenos.



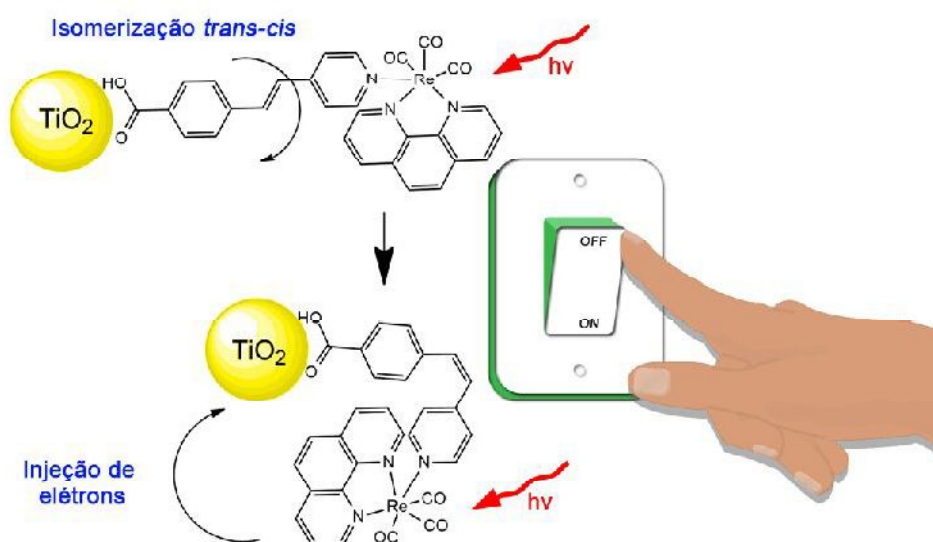
Fonte: Adaptado de Merino e Ribagorda (2012).

Como substratos para a imobilização de espécies fotoativas, atualmente tem-se empregado óxidos semicondutores (FELTRIN et al., 2013). Eles são aplicados em diversos setores como na fotodegradação de compostos orgânicos nos processos oxidativos avançados, células fotovoltaicas, sensores eletroquímicos, dentre outros (FREITAG et al., 2017; SHETTI et al., 2017; ABBASI et al., 2016; BAI et al., 2014). Alguns exemplos de óxidos

semicondutores amplamente estudados são o ZnO, WO₃, Fe₂O₃ e o TiO₂. Todos possuem baixo custo, não são tóxicos, apresentam uma boa fotoestabilidade, estabilidade química e podem ser aplicados como filmes finos. Dentre os óxidos, o que mais se destaca atualmente é o TiO₂ por possuir uma maior fotoatividade em diversas aplicações (SERPONE e EMELINE, 2012; BERNARDI et al., 2001). A grande limitação do TiO₂ e de outros óxidos semicondutores é que após o processo de absorção de luz e promoção dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, ocorre uma rápida recombinação dos elétrons excitados com os buracos gerados. Isto faz com que haja uma diminuição da eficiência dos demais fotoprocessos (EGERTON, 2016).

Diante das características apresentadas sobre os complexos metálicos contendo estilbenos e sobre os óxidos semicondutores, torna-se possível a união destes materiais para o desenvolvimento de dispositivos moleculares fotoinduzidos. Esta união é baseada no ancoramento do complexo na superfície do óxido pela interação preferencial com ácidos carboxílicos ou ácidos fosfônicos (HUG et al., 2014). A Figura 4 mostra um exemplo de um complexo de Re(I) contendo um ligante isomerizável imobilizado na superfície de TiO₂.

Figura 4. Esquema de isomerização e injeção de elétrons de complexos de rênio(I) imobilizados em TiO₂.



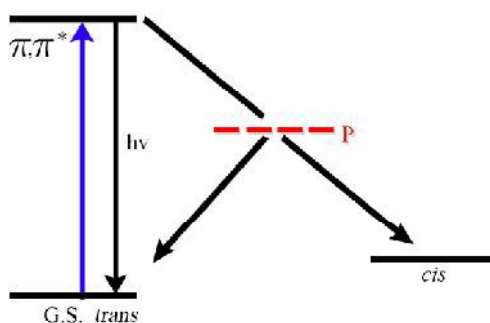
Fonte: Adaptado de Patrocínio e colaboradores (2013).

A principal característica do sistema mostrado na Figura 4, é que a absorção de luz visível ocorre pelo complexo. A desativação do estado excitado na forma *trans* ocorre preferencialmente por meio da isomerização *trans-cis*, enquanto na forma *cis* ocorre a injeção de elétrons observada pela geração de fotocorrente (PATROCÍNIO et al., 2013). Deste modo, o ligante estilbeno coordenado atua como um fotointerruptor.

Além da imobilização em substratos fotoativos, é necessário conhecer todos os caminhos possíveis, fotofísicos e fotoquímicos, de desativação do estado excitado para o desenvolvimento e aprimoramento de dispositivos eficientes. Tal estudo de base fundamentalista permite conhecer os caminhos preferenciais de desativação destes estados e consequentemente controlar o sistema de uma forma eficiente.

A desativação dos estados excitados em estilbenos pode ocorrer via luminescência e fotoisomerização. O mecanismo de fotoisomerização destes compostos, apesar das diversas rotas propostas na literatura, é baseado na população do estado IL (intraligante) nas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (WALDECK, 1991). Durante a população do orbital π^* ocorre a diminuição da ordem de ligação do grupo vinil. Esta diminuição faz com que a ligação tenha um maior grau de liberdade originando um estado probabilidade “p” (BUSBY et al., 2005). Este estado é descrito como estado perpendicular de probabilidade, uma vez que há 50% de chance de torção da ligação para a posição *cis* e 50% de chance para o retorno da forma original, *trans* (SALTIEL, 1967). O diagrama de Jablonski da Figura 5 esquematiza o processo de fotoisomerização.

Figura 5. Esquema de desativação do estado excitado de estilbenos por luminescência e isomerização.



Fonte: O autor.

Após a coordenação dos estilbenos a centros metálicos a fotoisomerização ainda ocorre (BUSBY et al., 2005). A grande diferença está nas rotas em que o mecanismo pode seguir. No caso dos estilbenos não coordenados, Patrocínio (2009) em seus estudos, provou que para a *trans*-stpy o mecanismo de isomerização possui contribuição majoritária do estado 1IL .

Para os complexos metálicos a rota de isomerização não é totalmente desvendada (KAYANUMA et al., 2012). Isto porque a inserção de um centro metálico pesado aumenta o acoplamento spin-órbita e consequentemente a probabilidade do cruzamento intersistemas. Assim, diferente dos estilbenos não coordenados, a possibilidade de participação dos estados tripleto aumenta, e consequentemente os caminhos de desativação dos estados excitados são afetados. Além disto, a sensibilização por um centro metálico possibilita a transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) em regiões de absorção próximas do visível que influenciam nos estados excitados.

Uma das propostas para a fotoisomerização do *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(*trans*-stpy)]⁺ descrita por Busby (2005) e Kayanuma (2011) e seus colaboradores, consiste na população direta dos estados 1IL sob irradiação UV. Além disto pode haver o cruzamento intersistemas $^1IL \rightarrow ^3IL$. O ângulo de torção descrito por Kayanuma (2011) e seus colaboradores é maior no estado 1IL , o que reflete em um rendimento quântico de isomerização maior quando comparado ao estado 3IL . Nesta região de irradiação o processo de isomerização é similar ao processo descrito por Orlandi (1975), Saltiel (1977) e seus colaboradores para estilbenos não coordenados.

Sob irradiação na região de absorção da MLCT, próximo do visível, o mecanismo ainda não é totalmente definido, duas rotas são consideradas. Acredita-se que um dos caminhos é a repopulação térmica do estado 1IL a partir do estado 1MLCT . O segundo caminho considera que ocorre o cruzamento intersistemas do estado $^1MLCT \rightarrow ^3MLCT$ e a partir deste estado a população do estado 3IL ocorra por transferência de energia, visto que os cálculos revelam energias similares (KAYANUMA et al., 2012; KAYANUMA et al., 2011). Assim, ao comparar o rendimento quântico de isomerização sob irradiação UV-Vis em diversos complexos, observa-se que há uma diferença de cerca de 30% ao variar o comprimento de onda (PATROCINIO et al., 2013; FRIN et al., 2010; POLO, 2006). Isto revela que a população dos estados

excitados possui certa dependência do comprimento de onda de irradiação. Diante disto, fica claro que o aprofundamento no estudo dos estados envolvidos da fotoisomerização é necessário para o controle e entendimento da população destes estados necessários para ocorrência do processo.

Neste trabalho as propriedades fotofísicas e fotoquímicas de um novo complexo de Re(I), *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺, foram estudadas a fim de compreender o efeito da energia relativa dos estados excitados no processo de fotoisomerização do ligante estilbeno. Os estudos de caráter fundamental deverão futuramente contribuir para o desenvolvimento de novos dispositivos moleculares fotoinduzidos.

2. OBJETIVO GERAL

Sintetizar o complexo *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]Cl e caracterizá-lo quanto a suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elucidar o mecanismo de fotoisomerização através de cálculos quânticos e medidas experimentais;
- Avaliar a influência do comprimento de onda de irradiação no comportamento fotoquímico;
- Analisar o efeito da imobilização do complexo na superfície de óxidos semicondutores.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS E MATERIAIS

3.1.1. *tris*-(oxalato)ferrato(III) de potássio tri-hidratado - $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

O actinômetro $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ foi sintetizado seguindo procedimentos descritos na literatura (SIMONI et al., 2002; NICODEM e

AQUILERA, 1983; HATCHARD e PARKER, 1956). Em um béquer 32 g (0,20 mol) de oxalato de potássio (Orbital) foram dissolvidos em 50 mL de água e posteriormente foram adicionados 15 g (0,055 mol) de cloreto de ferro(III) (Orbital). A mistura permaneceu em agitação magnética por 30 minutos a 40 °C. Em seguida o sistema foi resfriado lentamente e o precipitado foi coletado por filtração.

O material foi recristalizado duas vezes, por meio de aquecimento em água a 65 °C até dissolução completa do precipitado, seguido de resfriamento lento até a temperatura ambiente, em que cristais verdes foram formados. Após as recristalizações, 9,75 g (0,019 mol) do composto foram recuperados, que corresponde a um rendimento de 35% do material puro.

3.1.2. *trans*-4-estirilpiridina – *trans*-stpy

O ligante foi obtido conforme o procedimento descrito na literatura (POLO et al., 2006). Em um balão foram adicionados 11 mL (0,113 mol) de 4-picolina (Aldrich), 10 mL (0,098 mol) de benzaldeído (Dinâmica) e 10 mL (0,105 mol) de anidrido acético (Vetec). A mistura foi mantida em refluxo por 12 horas. O excesso de picolina foi removido por meio de destilação simples e o óleo residual foi adicionado em 500 mL de água destilada para precipitação. O produto foi recolhido por filtração à vácuo, e recristalizado por meio da sua dissolução em 100 mL de etanol e adição de água lentamente. Foram obtidos 5 g (0,027 mol) que corresponde à um rendimento de 30%.

Para verificar a composição e pureza do composto, foram realizadas medidas de ^1H RMN e análise elementar de CHN. ^1H RMN ($(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O})$ δ / ppm) 8,51 (d, 2H); 7,53 (d, 2H); 7,30 (s, 1H); 7,28 (t, 3H); 7,24 (d, 1H); 7,21 (d, 1H); 6,94 (d, 1H). CHN calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$: C, 86,15%; H, 6,12%; N, 7,73%; obtido C, 86,10%; H, 6,36%; N, 7,76%.

3.1.3. *fac*-tricarbonilcloro(ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)rênio(I) - *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)]

O composto foi sintetizado conforme o procedimento descrito na literatura com adaptações (ONO et al., 2014; SMIEJA e KUBIAK, 2010). Em um

balão, foram adicionados 0,19 g (0,5 mmol) do precursor $[\text{ClRe}(\text{CO})_5]$ (Aldrich) e 0,11 g (0,6 mmol) do ligante dcbH_2 (Aldrich), em 10 mL de etanol (Vetec). A mistura foi mantida sob refluxo por 7 horas e a reação foi monitorada por TLC. Foi observada a formação de um sólido de coloração laranja, que foi coletado por filtração à vácuo. O sólido foi recristalizado por meio da dissolução em acetona (Vetec) e a separação do excesso de ligante dcbH_2 não dissolvido por centrifugação. Em seguida, foi adicionado n-hexano (Dinâmica) até o sobrenadante turvar. A mistura foi deixada em repouso na geladeira por uma noite. O sólido foi separado por filtração à vácuo e seco sob pressão reduzida. Foram obtidos 0,27 g (0,49 mmol) do produto, que corresponde a um rendimento de 70%.

Para verificar a composição e pureza do composto, foram realizadas medidas de ^1H RMN e análise elementar de CHN. ^1H RMN ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}/\text{D}_2\text{O}$) δ / ppm) 10,289 (dd, 2H); 10,147 (s, 2H); 9,216 (dd, 2H). CHN calculado para $\text{ReC}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_7\text{Cl}$: C, 32,76%; H, 1,47%; N, 5,09%; obtido C, 32,40; H, 1,98% N, 5,27%.

3.1.4. Cloreto de *fac*-tricarbonil(ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)(*trans*-4-estirilpiridina)rênio(I) – *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]\text{Cl}$

O composto foi preparado por meio de adaptações de procedimentos descritos na literatura para complexos similares contendo o ligante dcbH_2 (CATTANEO et al., 2009; HUEHOLT et al., 2007; PFENNING et al., 1996). Foram adicionados 0,11 g (0,43 mmol) de $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ e 0,24 mg (0,43 mmol) de $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)]$ em 35 mL de tetrahidrofurano (Dinâmica) e 10 gotas de solução de NaOH 2 mol L^{-1} . O sistema foi mantido em agitação sob atmosfera de argônio por 2 horas. Em seguida houve a formação de AgCl , que foi separado por filtração à vácuo. Em seguida foram adicionados 0,79 g (4,38 mmol) de *trans*-4-estirilpiridina. A mistura foi mantida em atmosfera inerte de argônio por 6 horas e monitorada por TLC. Antes do término da reação, foram adicionadas 5 gotas de HCl concentrado. Após algum tempo de reação foi observada a formação de um sólido de coloração avermelhada que foi filtrado e seco a vácuo. Foram obtidos 0,11 g que corresponde a um rendimento de 30%.

Para verificar a composição e pureza do composto, foram realizadas medidas de ^1H RMN e análise elementar de CHN. ^1H RMN (CD_3CN δ / ppm) 9,21 (d, 2H); 8,95 (s, 2H); 8,56 (d, 2H); 8,09 (dd, 2H); 8,05 (d, 2H); 7,85 (d, 1H); 7,75 (dd, 2H); 7,52 (m, 2H); 7,50 (m, 1H); 7,40 (d, 1H). CHN calculado para $\text{ReC}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_7\text{Cl}$: C, 46,00%; H, 2,62%; N, 5,75%; obtido C, 45,84%; H, 2,21%; N, 5,73%.

3.1.5. Preparação de filmes de TiO_2 sensibilizados

Os filmes foram preparados segundo o procedimento descrito na literatura (PATROCINIO et al., 2013) pela deposição de uma pasta comercial de TiO_2 (DSL 18 NR-T Dye-Sol) na superfície de um substrato transparente de óxido de estanho dopado com fluoreto (FTO). Após a deposição os filmes foram secos a temperatura ambiente e posteriormente sinterizados à 500 °C em mufla por 30 minutos. A sensibilização foi realizada pela imersão dos filmes em uma solução 1.10^{-5} mol. L^{-1} do complexo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$ ou solução do estado fotoestacionário (PSS) contendo 82% dos isômeros *cis* e 18% *trans* em acetonitrila durante uma noite sob abrigo da luz.

3.1.6. Preparação de filmes de Al_2O_3 sensibilizados

Os filmes de Al_2O_3 foram preparados a partir da rota sol-gel baseada em procedimentos descritos na literatura para o TiO_2 com pequenas adaptações (PATROCINIO, 2009; NAZEERUDIN et al., 1993). Inicialmente 8,11 g (0,04 mol) de isopropóxido de alumínio (Aldrich) foram dissolvidos em 60 mL de etanol (Vetec). Em seguida foram adicionados 75 mL de solução 0,1 mol. L^{-1} de HNO_3 lentamente. A mistura permaneceu em agitação por 12 horas à 80 °C. Posteriormente, a mistura foi colocada em um reator hidrotermal à 200 °C e 150 psi por uma noite e resfriada em temperatura ambiente. As partículas foram dispersas por agitação magnética e adicionados 1,4 g de Carbowax (Aldrich) por 12 horas para a estabilização do sol. A pasta formada foi utilizada para deposição de filmes sobre a superfície do FTO por *painting*. Os filmes foram secos a temperatura ambiente e sinterizados à 500 °C por 30 minutos, de modo similar ao processo de produção de filmes de TiO_2 .

3.2. APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.2.1. Cromatografia de camada delgada – TLC

O monitoramento das sínteses foi realizado por cromatografia de camada delgada, CCD (Thin-Layer Chromatography – TLC). As amostras foram aplicadas sobre as placas cromatográficas (Aldrich) com fase estacionária de alumina, e como fase móvel, foi utilizado metanol em meio saturado de NaCl. A revelação das manchas foi realizada em uma câmara escura Spectroline modelo CM-10A com iluminação UV em 254 e 365 nm.

3.2.2. Análise elementar – CHNS

As análises elementares foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia em um analisador elementar CHNS/O Perkin Elmer modelo 2400.

3.2.3. Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis

Os espectros de absorção molecular na região do UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2501 BC. As cubetas utilizadas foram de formato retangular de quartzo com caminho óptico iguais a 1,000 ou 0,100 cm.

3.2.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – FT – IR

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer modelo FT-IR Frontier Single Range – MIR, na região de 4000 a 220 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no estado sólido, com o auxílio do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante.

3.2.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo Ascend 400 (400 MHz) do Laboratório

Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU). As amostras foram dissolvidas em solventes deuterados (Aldrich) e os picos residuais do solvente foram utilizados como padrões internos.

3.2.6. Espectroscopia de emissão estacionária

As medidas de espectroscopia de emissão estacionária foram realizadas em um espectrofluorímetro Horiba modelo Fluoromax-4 em temperatura ambiente e a 77 K com o auxílio de um frasco de Dewar. Nestes experimentos foram utilizadas as fendas de 5,0 e 3,0 nm respectivamente para os monocromadores de excitação e emissão. Os espectros foram obtidos em cubetas de quartzo cujas 4 faces eram polidas e o caminho óptico de 1,000 cm.

As concentrações das soluções dos complexos foram ajustadas de modo que a absorbância no comprimento de onda de excitação estivesse entre 0,1 e 0,2. Todas as medidas foram realizadas em conjunto com medidas de um branco utilizando as mesmas condições experimentais. O padrão de emissão utilizado para os cálculos do rendimento quântico de emissão foi o $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ ($\phi_{em} = 0,062$ (JURIS et al., 1988)).

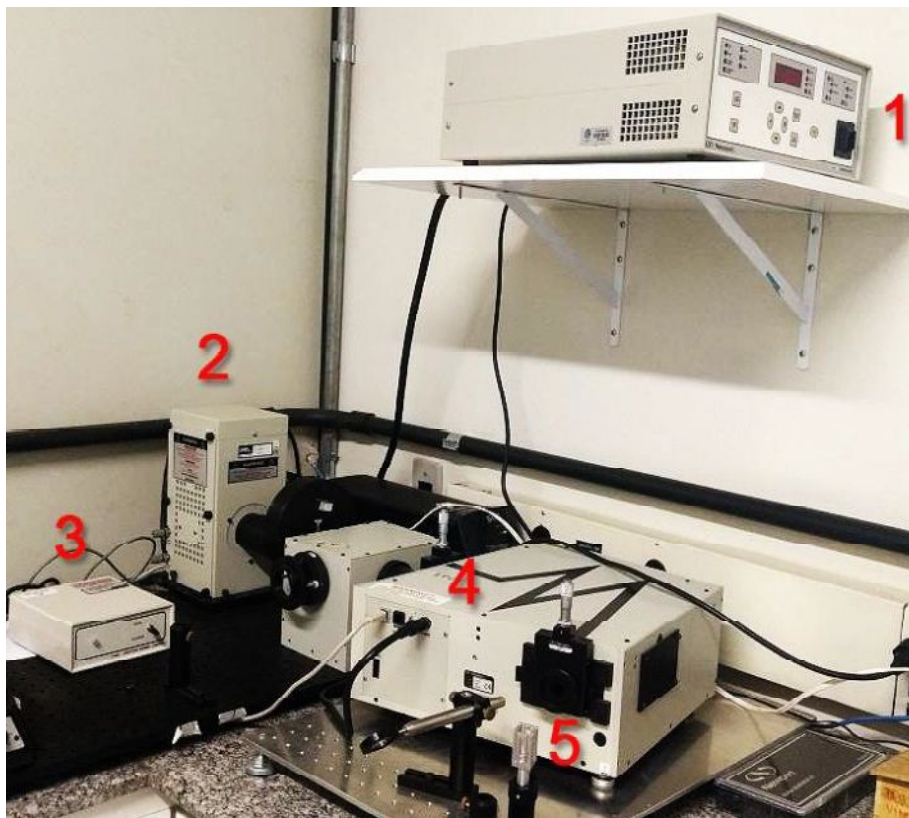
3.2.7. Espectroscopia de emissão resolvida no tempo

O experimento de emissão resolvida no tempo foi realizado no Laboratório de Espectroscopia de Materiais situado no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. A amostra de *fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)]$ foi excitada 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 Thorlabs modelo DET10A com 1 ns de tempo de resposta DET10A, acoplado a um osciloscópio Tektronix modelo BPO 4104B, com 1 GHz de largura de banda e 5 Gs/s de taxa de amostragem. As medidas realizadas, tomaram o pulso de laser de excitação como referência, e indicam que a resolução temporal do sistema permite medir processos de decaimento acima de 5 ns. A curva de decaimento de emissão foi obtida em cubeta de quartzo com quatro faces polidas em acetonitrila desaerada. O espectro eletrônico foi monitorado antes e após o experimento.

3.2.8. Estudo da fotoisomerização *trans-cis*

Os estudos de fotoisomerização *trans-cis* foram realizados utilizando o sistema de fotólise mostrado na Figura 6.

Figura 6. Sistema de fotólises contendo uma fonte de alimentação (1), lâmpada de Xe 300 W (2), *shutter* automático (3), monocromador (4) e porta amostra (5) para estudo da fotoisomerização *trans-cis*.



Fonte: O autor.

O sistema de fotólises era composto de uma (1) fonte Newport modelo 69911, para a alimentação de uma (2) lâmpada de Xe com potência de 300 W Oriel modelo 67011 acoplada a um (3) *shutter* automático Newport modelo 71446 e um (4) monocromador Newport modelo 74125 controlado por computador direcionando o feixe de luz para o (5) porta amostra.

As amostras foram dissolvidas em acetonitrila, depositadas em cubetas de 1,000 cm de quartzo e posicionadas no porta amostra sob agitação. Os comprimentos de onda de irradiação foram selecionados através de um computador acoplado ao monocromador com fendas de entrada e saída de 3

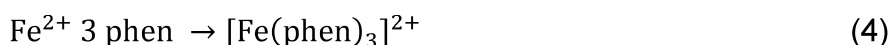
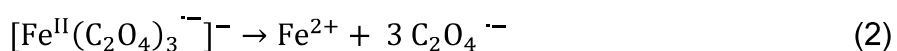
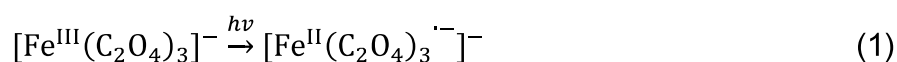
nm. O sistema de fotólises foi calibrado via actinometria química antes e após os experimentos.

3.2.9. Actinometria química

O fluxo fotônico foi determinado por actinometria química utilizando o actinômetro *tris*-(oxalato)ferrato(III) de potássio tri-hidratado. O actinômetro utilizado possui sensibilidade na região entre 250 e 450 nm (SIMONI et al., 2002). Esta característica é fundamental, pois o *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ absorve a luz dentro desta mesma faixa. Assim, o actinômetro é sensível aos fótons emitidos pela lâmpada nesta região podendo ser utilizado para o monitoramento da fotoisomerização *trans-cis* do *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺.

As soluções do actinômetro foram preparadas dissolvendo os cristais verdes em solução de ácido sulfúrico 0,05 mol L⁻¹. As suas concentrações foram ajustadas para que a absorbância no comprimento de onda de irradiação estivesse entre 2 e 3.

A solução do actinômetro foi irradiada por 900 segundos, em que ao final, alíquotas de 1 mL da solução foram transferidas para balões volumétricos de 25 mL. Nestes balões havia 5 mL de solução de 1,10-fenantrolina 0,1% (m/m) e 5 mL de solução tampão acetato pH = 4,5, ocorrendo a formação do [Fe(phen)₃]²⁺, reações químicas de 1 a 4.



O [Fe(phen)₃]²⁺ foi quantificado espectrofotometricamente para determinação do número de fótons incidentes. Os rendimentos quânticos do actinômetro utilizado foram de Φ_a = 1,2 em 365 nm e Φ_a = 1,1 em 405 nm a 25 °C (NICODEM e AQUILERA, 1983; HATCHARD e PARKER, 1956). As reações químicas envolvidas são descritas nas reações químicas 1 a 4.

3.2.9. Estudo fotoeletroquímico

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas em uma célula montada em um adaptador de Teflon e constituída pelo filme de TiO_2 sensibilizado como fotoanodo, um FTO recoberto com platina como contra-eletródo e solução de $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$ de LiI em acetonitrila como eletrólito. O fotoanodo foi irradiado pelo sistema de fotólises da Figura 6. A intensidade luminosa neste caso foi obtida com o uso de medidor óptico de intensidade luminosa da Oriel modelo 1916-R acoplado à um sensor Newport modelo 818-UV. Os dados de fotocorrente foram registrados por um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 204.

3.2.10. Cálculos teóricos

Os cálculos teóricos foram efetuados em colaboração com o Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado. Foi utilizado o funcional GH-mGGA Minnesota 2006 (M06), da teoria do funcional de densidade (DFT), um sistema que descreve especialmente compostos que contém anéis aromáticos (ZHAO e TRUHLAR, 2008). Os espectros de absorção eletrônica simulados consideram os 60 estados singlete e tripleto a partir das estruturas otimizadas, a abordagem dependente do tempo da mesma teoria foi utilizada (TD-DFT). Em todos os casos, o íon Re(I) foi descrito com a base atômica relativística SARC-ZORA. Os demais elementos foram descritos com o conjunto de bases Def2-TZVPP (WEIGEND e AHLRICHS, 2005). Em todos os cálculos foi empregado o pacote computacional Gaussian09. Os cálculos consideraram um contínuo dielétrico gerado pelo modelo IEFPCM, com características inerentes à acetonitrila (TOMASI et al., 1999). Para os cálculos envolvendo o nanocluster de anatase ligada ao complexo de Re(I) , a estrutura utilizada foi a mesma nos trabalhos de Jono e colaboradores (2011), sendo mantida congelada em todos os cálculos. Nos cálculos, o titânio foi descrito usando o conjunto de bases DZP-DKH.

3.3. TRATAMENTO DE DADOS

3.3.1. Determinação do coeficiente de absortividade molar (ϵ)

As absortividades molares dos complexos em acetonitrila foram determinadas a partir da lei de Lambert-Beer como descrito na Equação 1

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

Em que,

A = absorbância,

ϵ = absortividade molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$),

c = concentração da solução (mol L^{-1}),

b = caminho óptico (cm).

3.3.2. Determinação do rendimento quântico de emissão (ϕ_{em})

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

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

Em que,

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

ϕ_{em}^p = rendimento quântico de emissão do composto padrão, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ ($\phi_{em}^p = 0,062$) (JURIS et al., 1988);

C^p = concentração molar do composto padrão;

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

C = concentração molar da amostra;

ϵ = absortividade 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.

3.3.3. Determinação da intensidade da lâmpada (I_0)

A determinação da intensidade da lâmpada presente no sistema de fotólise foi determinada antes e após os experimentos via actinometria química. O padrão utilizado foi o *tris*-(oxalato)ferrato(III) de potássio tri-hidratado. Para isto utilizou-se a Equação 3.

$$I_0 = \frac{n_a}{\Phi_a t} \quad (3)$$

Em que,

I_0 = intensidade de luz incidente (quanta s^{-1});

n_a = número de íons Fe^{2+} formado durante a irradiação;

Φ_a = rendimento quântico do actinômetro no λ_{irr} ; ($\Phi_a = 1,2$ em 365 nm e $\Phi_a = 1,1$ em 405 nm a 25 °C) (NICODEM e AQUILERA, 1983; HATCHARD e PARKER, 1956).

t = tempo de irradiação (s);

O número de íons Fe^{2+} formados durante a irradiação foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular a partir da complexação dos íons Fe^{2+} com a 1,10-fenantrolina em tampão pH = 4,5. Deste modo, o valor de n_a foi obtido através da Equação 4.

$$n_a = \frac{NV_1V_3A_{510}}{\epsilon V_3 l} \quad (4)$$

Em que,

V_1 = volume irradiado da solução do actinômetro (L);

V_2 = volume da alíquota retirada (L);

V_3 = volume final da solução, volume do balão de diluição (L);

A_{510} = absorvância em no comprimento de onda de 510 nm;

ϵ = absortividade molar do complexo $[Fe(phen)_3]^{2+}$ no comprimento de onda de 510 nm ($\epsilon = 1,1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

3.3.4. Determinação do rendimento quântico de isomerização (Φ)

A determinação do rendimento quântico de isomerização foi realizada por meio da Equação 5.

$$\Phi = \frac{n}{I_0 t (1 - 10^{-A^t})} \quad (5)$$

Em que se tem,

n = número de espécies que reagiram;

I_0 = Intensidade da lâmpada (fótons s^{-1});

t = tempo de exposição da amostra;

$(1 - 10^{-A^t})$ = fração de luz absorvida pelo complexo. A^t trata-se da absorção no comprimento de onda de irradiação em um determinado tempo de irradiação.

A determinação do número de espécies que reagiram em um determinado tempo de irradiação foi feita pela aplicação da Equação 6 (FRIN et al., 2010). Nesse, caso o rendimento quântico determinado é apenas aparente, uma vez que a espécie *cis* contribui para a absorção no comprimento de onda de acompanhamento.

$$n = \Delta A \left(\frac{V}{\epsilon} \right) N \quad (6)$$

Em que se tem,

ΔA = variação da absorbância;

V = volume da amostra (L);

ϵ = absortividade molar do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]Cl no comprimento de onda monitorado ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);

N = número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas mol^{-1});

3.3.5. Determinação do coeficiente de absortividade molar de complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*cis*-L)]⁺ (ϵ_{cis})

A partir dos dados de isomerização acompanhado por ¹H RMN, juntamente com a espectroscopia de absorção molecular, foi possível

determinar o coeficiente de absortividade molar do complexo na forma *cis*, Equação 7 (FRIN et al., 2010).

$$\epsilon_{cis}(\lambda) = \frac{A - \epsilon_{trans}(\lambda)bc_{trans}}{bc_{cis}} \quad (7)$$

Em que:

$\epsilon_{cis}(\lambda)$ = absortividade molar da espécie *cis* (L. mol⁻¹. cm⁻¹);

$\epsilon_{trans}(\lambda)$ = absortividade molar da espécie *trans* (L. mol⁻¹. cm⁻¹);

A = absorbância;

c_{cis} = concentração molar da espécie *cis* (mol. L⁻¹);

c_{trans} = concentração molar da espécie *trans* (mol. L⁻¹);

b = caminho óptico (cm).

Uma vez determinada a absortividade molar da espécie *cis* é possível obter a concentração real da espécie formada em um dado tempo de fotólise aplicando-se a equação 7. O número real de espécies *cis* formadas é dado pela equação 8 e o rendimento quântico real é determinado pela equação 5.

$$n = C_{cis}VN \quad (8)$$

Em que:

n = número real de espécies *cis* formadas;

C_{cis} = concentração molar da espécie *cis* (mol. L⁻¹);

V = volume da amostra (L);

N = número de Avogadro (6,02x10²³ moléculas mol⁻¹);

3.3.6. Determinação da eficiência de conversão de fótons absorvidos em corrente elétrica (APCE)

A determinação na eficiência de conversão de fótons absorvidos em corrente elétrica (APCE) foi determinada de acordo com a Equação 9.

$$APCE(\lambda) = \frac{(1240 \text{ eV nm}) J_{ph}}{\lambda P_0(1-10^{-A})} \quad (9)$$

Em que,

P_0 = fluxo de fótons (mW cm^{-2});

J_{ph} = densidade de corrente (mA cm^{-2});

λ = comprimento de onda de irradiação (nm);

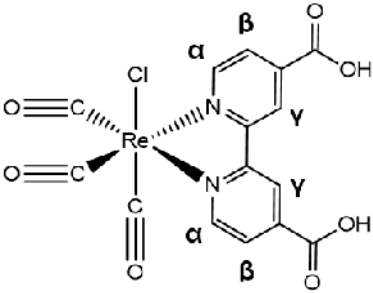
A = absorvância no comprimento de onda irradiado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. PROPRIEDADES ESPECTRAIS

O sistema principal deste trabalho é o *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺. Para um melhor entendimento deste sistema, inicialmente o complexo precursor, *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)], foi caracterizado. O espectro de ¹H RMN do *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] é apresentado na Figura 7 e os deslocamentos químicos na Tabela 1.

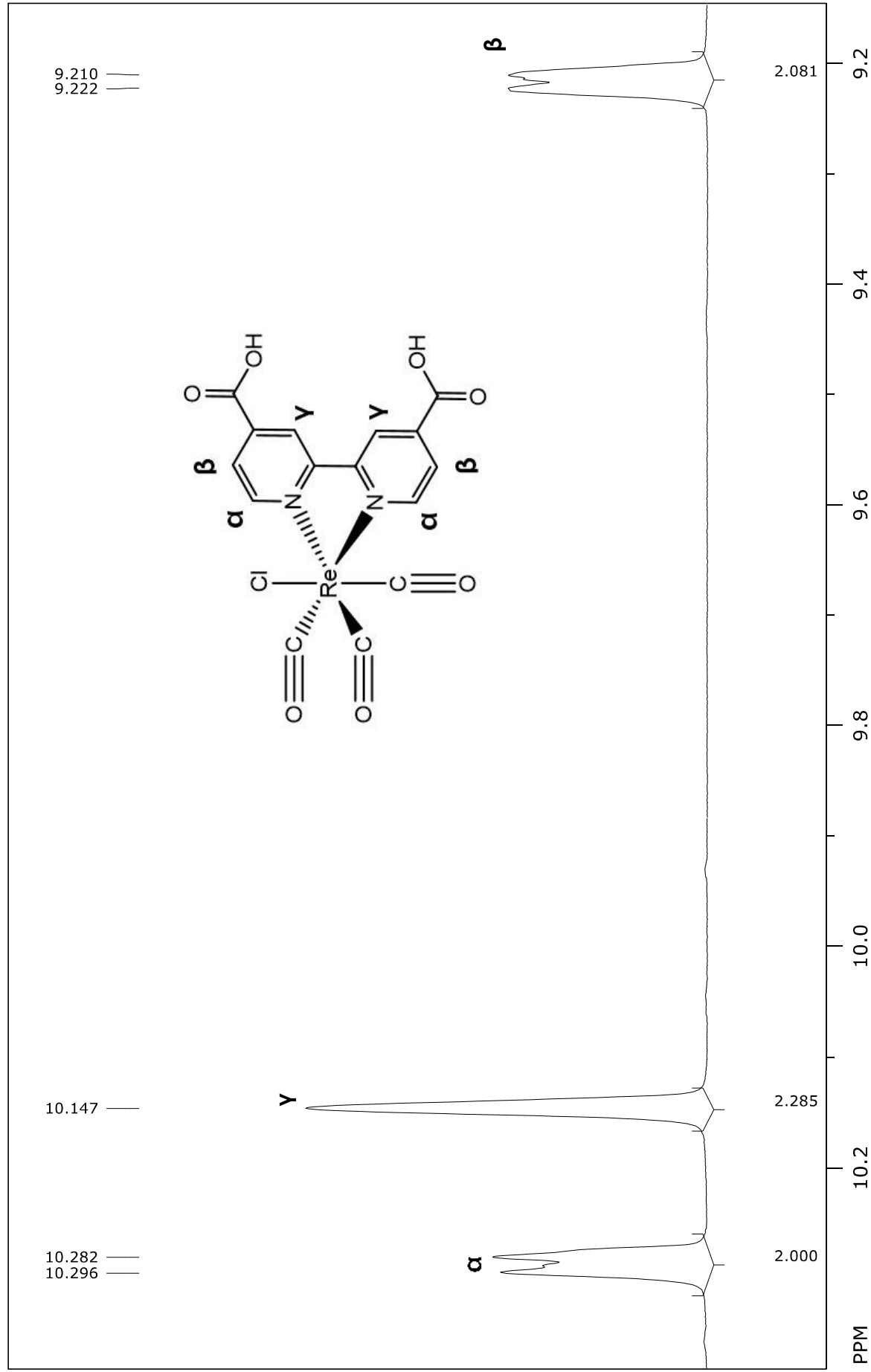
Tabela 1. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento do complexo *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] em acetona com capilar de D₂O.

Composto	Próton	δ / ppm	J / Hz
	H _α	10,28 (d, 2H)	5,6
	H _γ	10,14 (s, 2H)	-
	H _β	9,21 (d, 2H)	4,8

O sinal dos prótons H_α encontram-se deslocados para uma região de campo baixo em relação aos demais prótons. Estes prótons são vizinhos ao nitrogênio presente no anel que é mais eletronegativo e promove sua desblindagem. Além disto, o fluxo de elétrons deslocalizados dentro do anel favorece esta desblindagem. Os prótons H_β encontram-se acoplados com os

prótons H_{α} , resultando em um sinal na região de campo alto. O próton H_{γ} não está acoplado com nenhum dos prótons presentes na estrutura, devido a isto, permanece mais desblindado comparado ao próton H_{β} . Os sinais correspondentes aos prótons ácidos dos grupos carboxílicos não foram observados nos ensaios de 1H RMN, o que indica a existência de um equilíbrio ácido-base da espécie com o solvente (acetonitrila). Os prótons situados nos grupos carboxílicos não podem ser identificados no espectro porque em solução pode ocorrer desprotonação.

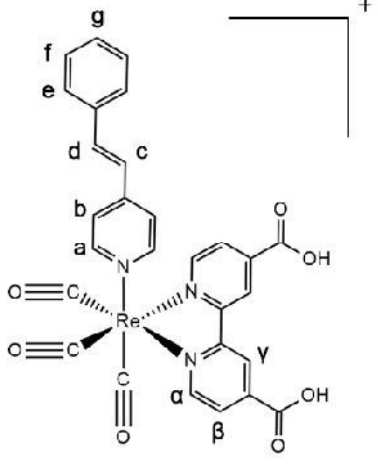
Figura 7. Espectro de ^1H RMN em acetona com capilar de D_2O do complexo $\text{fac}[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)]$, 400 MHz.



Fonte: O autor.

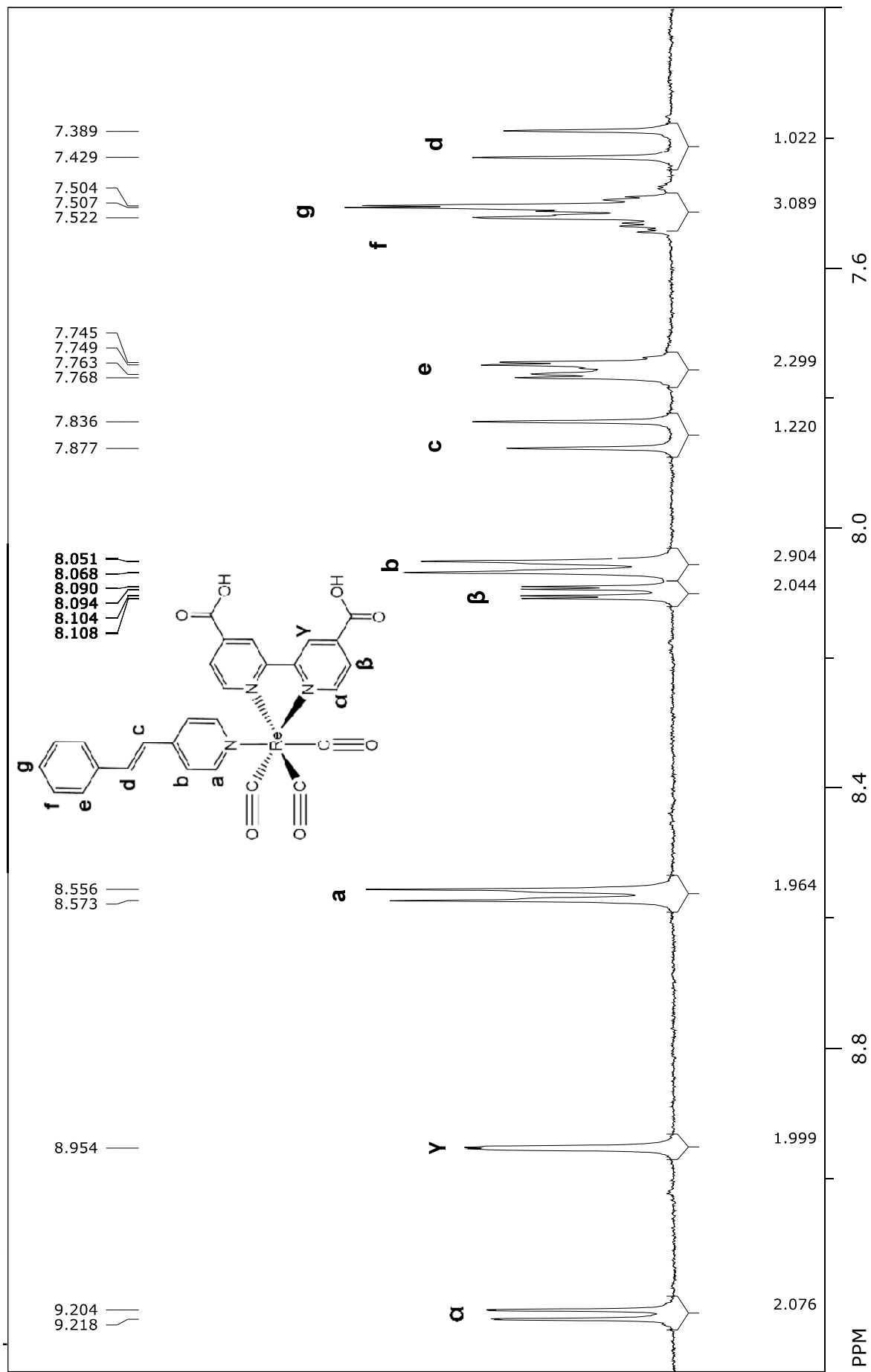
Os espectros de ^1H RMN do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$ são apresentados nas Figuras 8 e 9 e os deslocamentos químicos na Tabela 2.

Tabela 2. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$ em CD_3CN .

Composto	Próton	δ / ppm	J / Hz
	H $_{\alpha}$	9,21 (dd, 2H)	5,6
	H $_{\beta}$	8,09 (dd, 2H)	7,2 – 1,6
	H $_{\gamma}$	8,95 (s, 2H)	-
	Ha	8,56 (d, 2H)	6,8
	Hb	8,05 (d, 2H)	6,8
	Hc	7,85 (d, 1H)	16,4
	Hd	7,40 (d, 1H)	16,4
	He	7,75 (dd, 2H)	9,2 – 1,6
	Hf	7,52 (m, 2H)	-
	Hg	7,50 (m, 1H)	-

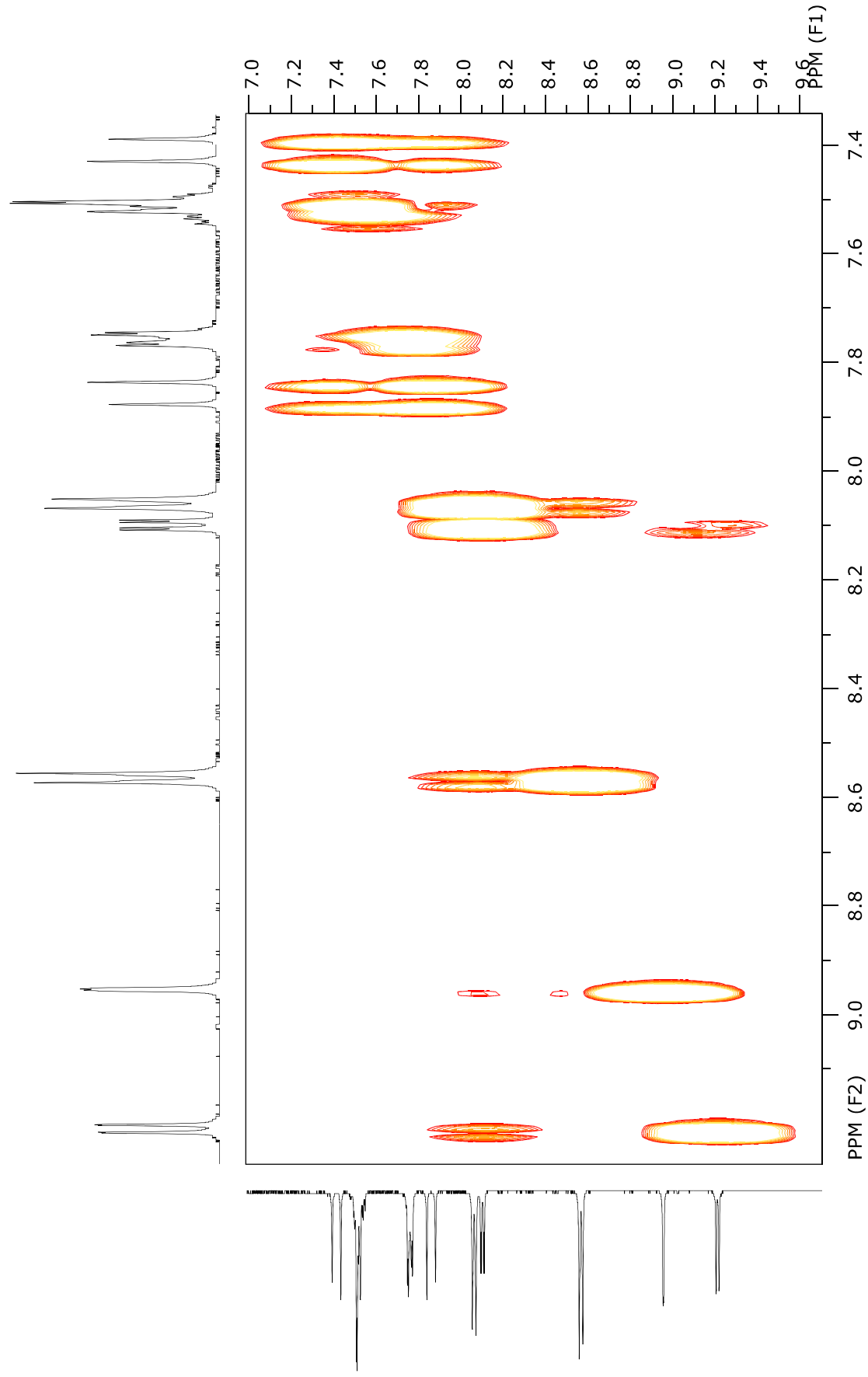
Os picos foram atribuídos a partir de conceitos de blindagem, integrais, constantes de acoplamento e comprovados pelo espectro de RMN do tipo COSY com acoplamento H-H da Figura 9. O indicio da substituição do ligante Cl⁻ pelo ligante *trans-stpy* é observado pelo surgimento de novos picos no ^1H RMN da Figura 8. Os prótons H $_{\alpha}$, H $_{\beta}$ e H $_{\gamma}$ relativos ao ligante polipiridínico dcbH₂, por serem magneticamente iguais resultam no valor de 2 prótons cada. O espectro de COSY revela o forte acoplamento dos prótons H $_{\alpha}$ e H $_{\beta}$ que são vizinhos e um fraco acoplamento entre H $_{\beta}$ e H $_{\gamma}$.

Figura 8. Espectro de ^1H RMN em CD_3CN do complexo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^{1+}$, 400 MHz.



Fonte: O autor.

Figura 9. Espectro de ^1H RMN cosy H-H em CD_3CN do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$, 400 MHz.



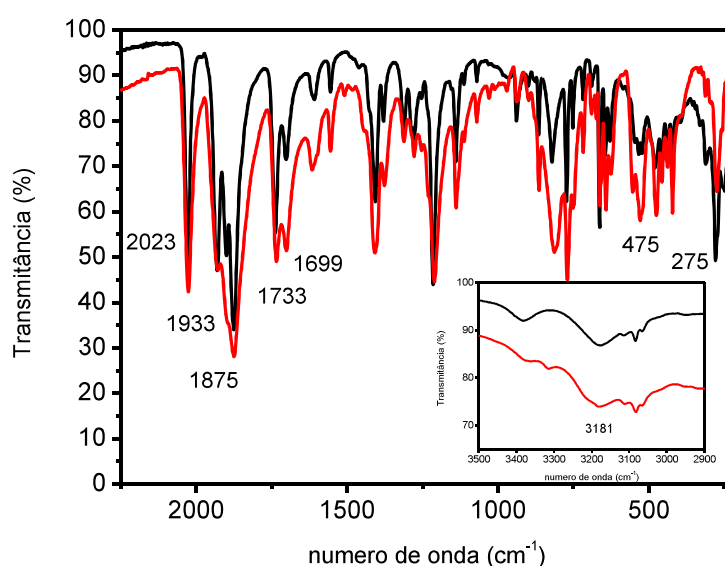
Fonte: O autor.

Os prótons H_a encontram-se em uma região de campo baixo comparado aos demais prótons presentes no ligante ancilar. Estes prótons estão mais próximos ao nitrogênio do grupo piridil que é mais eletronegativo. Os prótons H_b e H_e são determinados por integrais resultando no valor de dois prótons. Além disso, os prótons H_b possuem um forte acoplamento com os prótons H_a . Eles encontram-se mais desblindados que os prótons H_f e H_g por estarem menos acoplados com outros prótons como observado no espectro de COSY.

Os prótons H_c e H_d resultam em um valor de um próton cada. As constantes de acoplamento destes prótons são de 16,4 Hz, uma característica marcante de compostos oleofínicos que apresentam isômeros do tipo *trans* (ZANONI e IHA, 2017; FRIN et al., 2010). Neste sentido é possível diferenciar os isômeros do complexo *trans* e *cis* por meio das constantes de acoplamento dos prótons do grupo vinil, em que na posição *cis* resultam em uma constante de aproximadamente 12 Hz (FRIN, 2008; HASKINS-GLUSAC 2004).

Os dois compostos *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] e *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)] foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros do *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] e *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ são apresentados na Figura 10.

Figura 10. Espectro de absorção na região do infravermelho do *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] (—) *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ (—). Inset: região de 3500 a 2900 cm⁻¹.



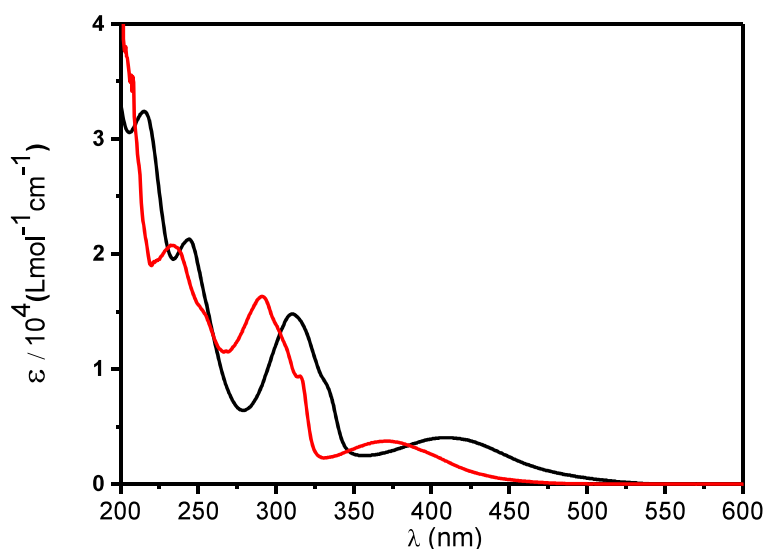
Fonte: O autor.

Para o *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)], na região de 3181 cm⁻¹ observa-se um estiramento que corresponde à deformação axial de O-H. Em 2030 cm⁻¹ é possível observar o estiramento da carbonila ligada ao Re(I) oposta ao ligante Cl, enquanto em 1931 e 1875 cm⁻¹ as carbonilas ligadas ao Re(I) opostas ao ligante dcbH₂ (VLČEK, 2010). Estes estiramentos intensos correspondem às carbonilas ligadas ao centro metálico em geometria facial. Se fossem observados apenas 2 estiramentos não intensos, a geometria seria meridional (LOUIE et al., 1985). Estes estiramentos que comprovam a geometria das carbonilas estão de acordo com complexos similares relatados na literatura. (GONÇALVES e FRIN, 2017; RAMOS et al., 2016; SATO, MORIMOTO e ISHITANI, 2007; DATTELBAUM et al., 2004). Em 1737 e 1700 cm⁻¹ observa-se sinais dos estiramentos correspondentes às carbonilas do grupo ácido (PAVIA et al., 2010). Os sinais em 1609 e 1554 cm⁻¹ são relativos às deformações C=C e C=N nos anéis piridínicos, já em 1409 cm⁻¹ à hidroxila O-H do grupo funcional ácido (SILVERSTEIN et al., 2007). Em 1210 cm⁻¹ à deformação C-O do grupo ácido (PAVIA et al., 2010). Os estiramentos 819, 772 e 661 cm⁻¹ à deformação C-H nos anéis piridínicos (SILVERSTEIN et al., 2007). O estiramento 279 cm⁻¹ corresponde à ligação Re-N que comprova a coordenação do ligante polipiridínico ao centro metálico (NAKAMOTO, 2009).

Para o complexo *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺, de forma similar ao complexo *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)], na região de 3181 cm⁻¹ observa-se um estiramento correspondente à deformação axial de O-H dos grupos carboxílicos. Em 2023 cm⁻¹ é possível observar o estiramento relativo a carbonila ligada ao Re(I) oposta ao ligante *trans*-stpy, em 1933 e 1877 cm⁻¹ estiramentos correspondentes às carbonilas ligadas ao Re(I) opostas ao ligante dcbH₂ (VLČEK, 2010). Os estiramentos intensos revelam que as carbonilas coordenadas ao centro metálico estão em geometria facial (LOUIE et al., 1985). Na região de 1733 e 1699 cm⁻¹ os sinais correspondem à do grupo ácido do ligante dcbH₂ (PAVIA et al., 2010). Adicionalmente, observa-se também uma banda em 475 cm⁻¹ característica de um estiramento C=C que corresponde ao grupo vinil do ligante ancilar e em 275 cm⁻¹ o estiramento Re-N dos ligantes polipiridínicos e ancilar. Diante dos dados de ¹H RMN e espectroscopia na região do infravermelho foi possível confirmar a estrutura dos complexos *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] e *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺.

As propriedades de absorção de luz na região do UV-Vis foram avaliadas para ambos complexos. Primeiramente, avaliou-se o efeito da presença dos grupos carboxílicos no ligante bipyridínico nas propriedades espectrais por meio da comparação entre os complexos *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] e *fac*-[ReCl(CO)₃(bpy)], Figura 11.

Figura 11. Espectros eletrônicos dos complexos *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] (—) e *fac*-[ReCl(CO)₃(bpy)] (—) em acetonitrila.



Fonte: O autor.

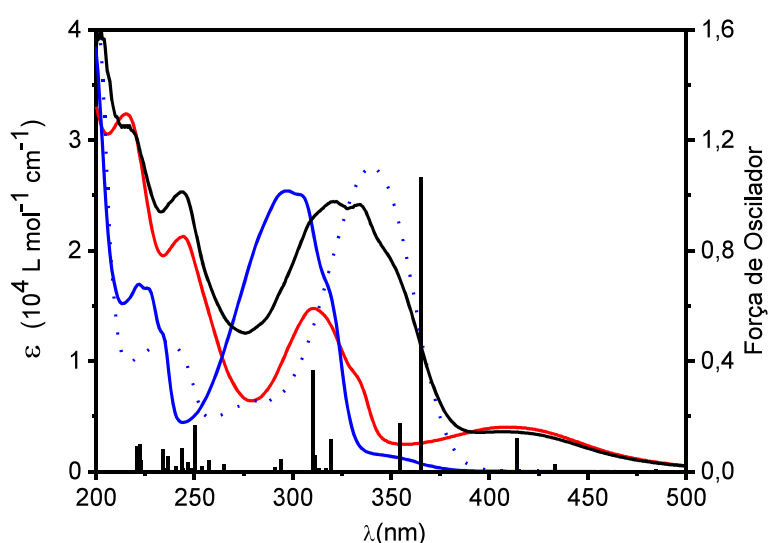
O espectro de absorção do *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] apresenta uma banda na região de 350 nm à 500 nm que possui absorvidade molar da ordem de 10³ L mol⁻¹ cm⁻¹ e é atribuída à transição de transferência de carga do metal para o ligante poliridínico (MLCT_{Re→dcbH₂}) (RAMOS et al., 2017; ROHMAN et al., 2017; FRIN e NASCIMENTO, 2016; MANBECK et al., 2015; BERTRAND et al., 2014; TAMAKI et al., 2013; WRIGHT et al., 2012; POURRIEUX et al., 2010). Já na região entre 280 nm e 350 nm observa-se uma absorção mais intensa que é associada a transições intraligante (IL_{π→π*}).

A inserção de grupos ácidos na bpy faz com que haja um deslocamento batocrômico das bandas do espectro de absorção do complexo. Isto porque os grupos carboxílicos atuam como retiradores de elétrons, favorecendo a transferência de carga do ligante para o metal. Isso sugere que o orbital LUMO

do complexo com a bpy possui uma energia maior quando comparado ao complexo com o dcbH₂ (SINOPOLI et al., 2017; ONO et al., 2014).

O espectro de absorção molecular do *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ pode ser observado na Figura 12 e os principais parâmetros espectroscópicos estão listados na Tabela 3.

Figura 12. Espectro eletrônico do *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ (—), *trans*-stpy livre (—), *trans*-stpy livre protonada (---), e *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] (—) em acetonitrila. As linhas verticais correspondem às transições eletrônicas calculadas por TD-DFT do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺.



Fonte: O autor.

Tabela 3. Parâmetros espectrais.

Composto	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm} (\epsilon / 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
<i>trans</i> -stpy	221 ^a (1,3); 227 (1,5); 300 (3,1); 318 (1,9) ^a
<i>fac</i> -[ReCl(CO) ₃ (dcbH ₂)]	214 (3,2); 245 (2,1); 310 (1,4); 330 ^a (0,8); 407 (0,4)
<i>fac</i> -[ReCl(CO) ₃ (bpy)]	235 (2,0); 290 (1,6); 315 ^a (0,8); 370 (0,4)
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (dcbH ₂)(<i>trans</i> -stpy)] ⁺	216 (2,7); 243 (2,2); 320 (2,1); 334 (2,1); 347 ^a (1,7); 407 (0,3)

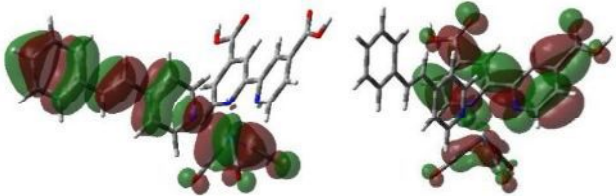
$fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+{}^b$	240 (2,0); 266 ^a (1,7); 312 (2,8); 320 ^a (3,3); 334 (2,9)
---	--

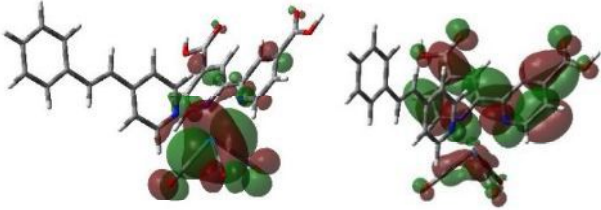
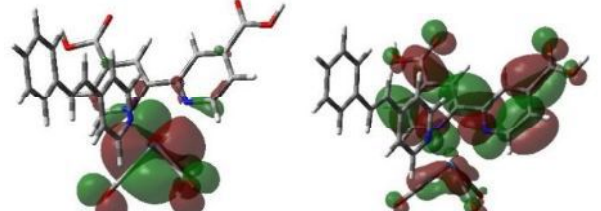
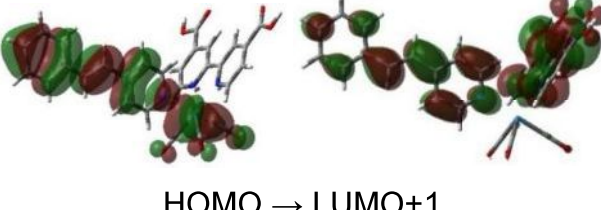
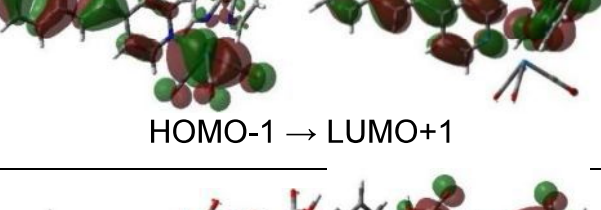
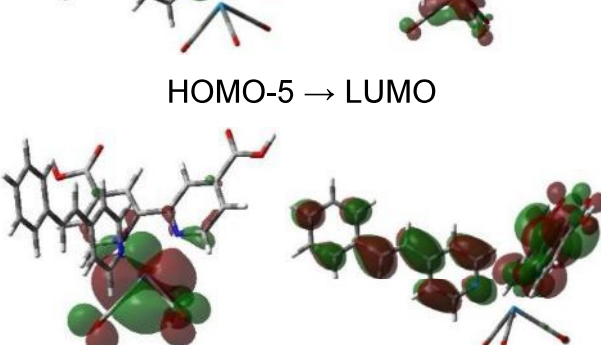
^a Ombro; ^b (YAM et al., 1998).

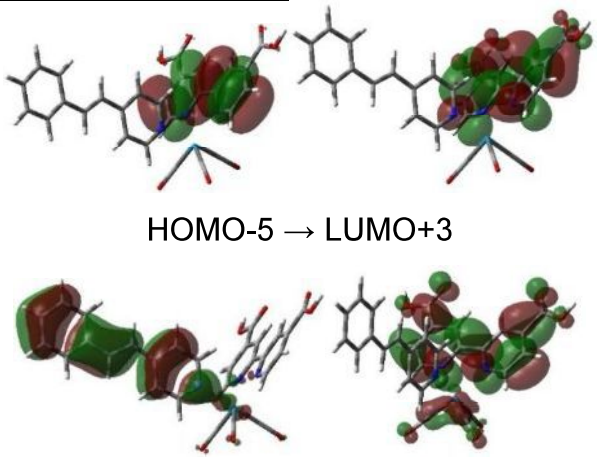
Após a substituição do ligante Cl^- pela *trans-stpy* não são observados deslocamentos significativos em relação à banda MLCT situada entre 390 e 500 nm. Quando comparado com o complexo precursor, ocorre apenas o surgimento de uma nova banda na região de 330 a 380 nm com absorvidade molar da ordem de $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, que corresponde à uma transição do tipo IL. Esta transição eletrônica envolve os orbitais π e π^* do ligante *trans-stpy*. Ao comparar o $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ com o $fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$ observa-se um comportamento similar nos parâmetros espectrais. As forças de oscilador possuem uma boa correspondência com o espectro experimental. Apenas em 365 nm há uma supervalorização do funcional utilizado, o que resulta em uma força de oscilador maior para este comprimento de onda.

Os orbitais que estas transições eletrônicas envolvem foram determinados por cálculos teóricos para o $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$, Tabela 4.

Tabela 4. Imagens representativas das transições eletrônicas do complexo $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ em função do comprimento de onda e força de oscilador.

Nº	$\lambda_{\text{máx}}$ nm (eV)	Força de oscilador	Transição
1	484 (2,55)	0,0074	 HOMO → LUMO

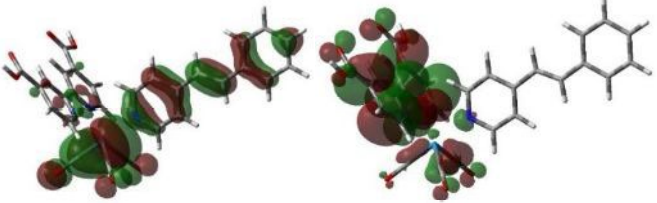
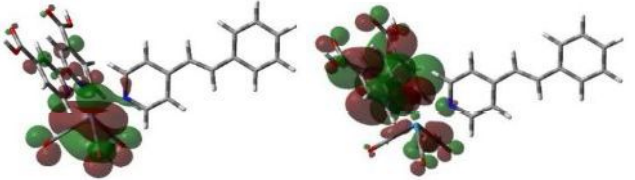
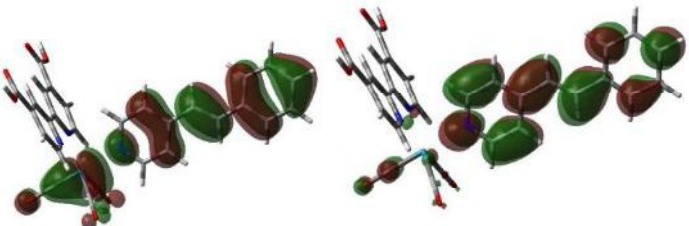
2	433 (2,86)	0,0246	 <p>HOMO-2 → LUMO</p>
3	414 (2,99)	0,1190	 <p>HOMO-3 → LUMO</p>
4	365 (3,39)	1,0649	 <p>HOMO → LUMO+1</p>
5	319 (3,88)	0,1172	 <p>HOMO-1 → LUMO+1</p>
6	310 (3,99)	0,3647	 <p>HOMO-5 → LUMO</p> <p>HOMO-3 → LUMO+1</p>

7	250 (4,95)	0,1662	 <p>HOMO-5 → LUMO+3</p> <p>HOMO-7 → LUMO</p>
---	---------------	--------	--

Pelas transições observadas na região de menor energia, 484, 433 e 414 nm (nº 1, 2 e 3), os cálculos revelam que ocorre majoritariamente uma $MLCT_{dRe \rightarrow \pi dcbH_2}$. Este tipo de transição também é observada para complexos de rênio(I) de estruturas similares (FRIN e IHA, 2011; PATROCINIO et al., 2011; PATROCINIO e IHA, 2008; FRIN e IHA, 2006; POLO et al., 2006; BUSBY et al., 2005). Nota-se também que no caso do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ as transições nº 1, 2 e 3, referentes à região de baixa energia, não são puramente MLCT. Ocorre, uma pequena contribuição dos orbitais π da *trans*-stpy, configurando também uma transferência de carga entre os ligantes ($LLCT_{\pi stpy \rightarrow \pi dcbH_2}$).

Nos comprimentos de onda de 365 e 319 nm (nº 4 e 5), ocorrem transições $MLCT_{dRe \rightarrow \pi dcbH_2}$ e também a população dos orbitais π^* do ligante *trans*-stpy. A população destes orbitais π da *trans*-stpy configura uma transição intraligante ($IL_{\pi stpy \rightarrow \pi^* stpy}$). Já na região de maior energia, 310 e 250 nm (nº 6 e 7), ocorre uma mistura de transições atribuídas à $MLCT_{dRe \rightarrow \pi dcbH_2/\pi stpy}$, $LLCT_{\pi stpy \rightarrow \pi dcbH_2}$ e também $IL_{\pi dcbH_2 \rightarrow \pi^* dcbH_2}$. A partir destas transições, foram calculados os orbitais naturais de transição (NTO) do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺, Tabela 5.

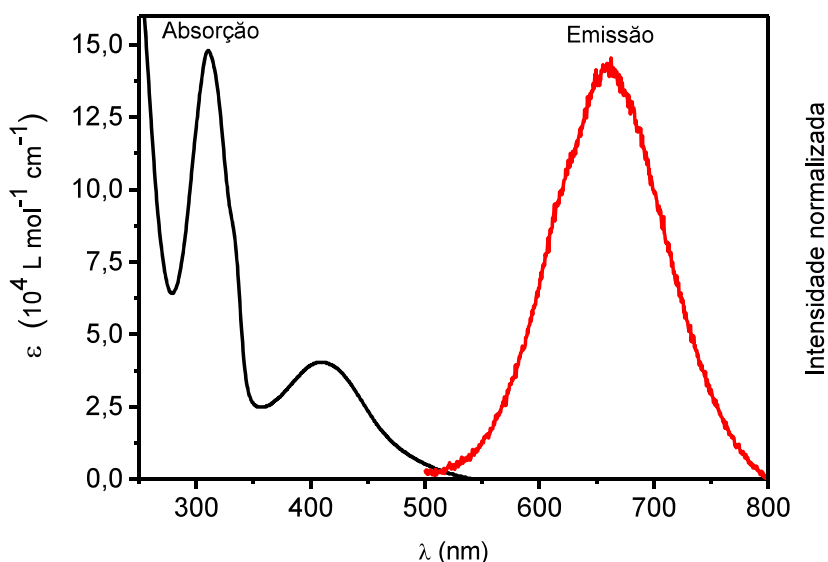
Tabela 5. Representação dos orbitais naturais de transição para o *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺.

Nº	$\lambda_{\text{máx}}$ nm	Transição
8	484	 BURACO → PARTÍCULA
9	414	 BURACO → PARTÍCULA
10	365	 BURACO → PARTÍCULA

Os orbitais naturais de transição da Tabela 5, consideram a contribuição de cada orbital isolado para a construção de um orbital que represente a média de cada uma das transições previstas. Assim, na região de baixa energia, 484 e 414 nm (nº 8 e 9), fica claro que após a transição, a densidade eletrônica se concentra sobre o ligante polipiridínico dcbH₂ (MLCT $d_{\text{Re}} \rightarrow \pi^*_{\text{dcbH}_2}$). Ocorre ainda uma pequena contribuição dos orbitais π da *trans*-stpy. Em 365 nm (nº 10), a contribuição majoritária dos orbitais π da *trans*-stpy fica evidente e observa-se a população de orbitais com caráter anti-ligante ($IL_{\pi\text{stpy}} \rightarrow \pi^*\text{stpy}$).

A propriedades luminescentes do *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] e *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ também foram estudadas. A Figura 13 apresenta o espectro de absorção e emissão do *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)].

Figura 13. Espectros de absorção (—) e emissão (—) do *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] em acetonitrila à 298 K, $\lambda_{\text{exc}} = 407$ nm.



Fonte: O autor.

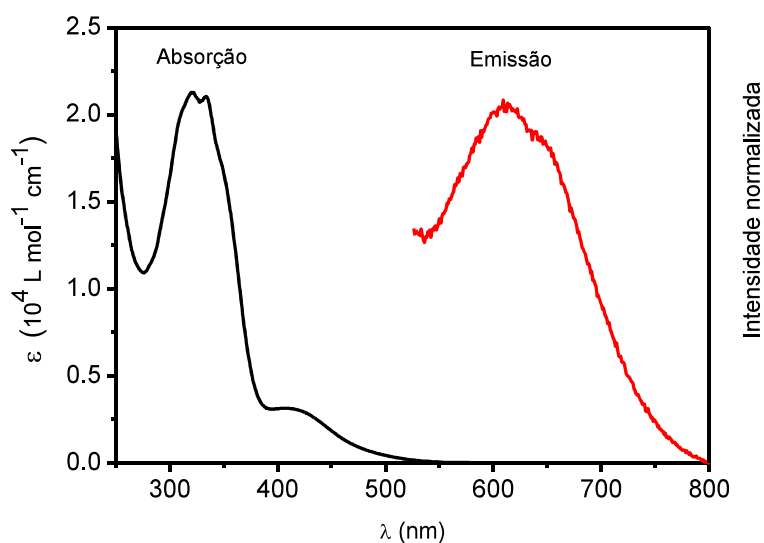
O complexo *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] apresenta emissão na região de 500 a 800 nm. A região de emissão é deslocada para maiores comprimentos de onda quando comparada com o espectro de absorção. Este fato é denominado de deslocamento de Stokes, e é característico de compostos fosforescentes, isto é, compostos em que a luminescência ocorre via estados excitados com multiplicidade diferente daquela do estado fundamental.

O pico máximo de emissão ocorre em 660 nm à 298 K enquanto, segundo Worl e colaboradores (1991), para o *fac*-[ReCl(CO)₃(bpy)] ocorre em 642 nm. Diante disto é possível observar a influência da inserção dos grupos carboxílicos, que promove um deslocamento da emissão para a região de menor energia no espectro visível.

O tempo de vida de emissão para *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)], foi medido e a curva de decaimento de emissão encontra-se no Apêndice deste trabalho. A curva apresenta comportamento monoexponencial e o tempo de vida

determinado foi de 32 ns. Tal valor é similar ao descrito por Sinopoli e colaboradores (2017) e próximo aquele determinado para o *fac*-[ReCl(CO)₃(bpy)], (τ = 39 ns) (WORL et al., 1991). As propriedades luminescentes foram avaliadas para o complexo *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺. O espectro de emissão é apresentado na Figura 14.

Figura 14. Espectros de absorção (—) e emissão (—) do *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ em acetonitrila à 298 K, λ_{exc} = 407 nm.

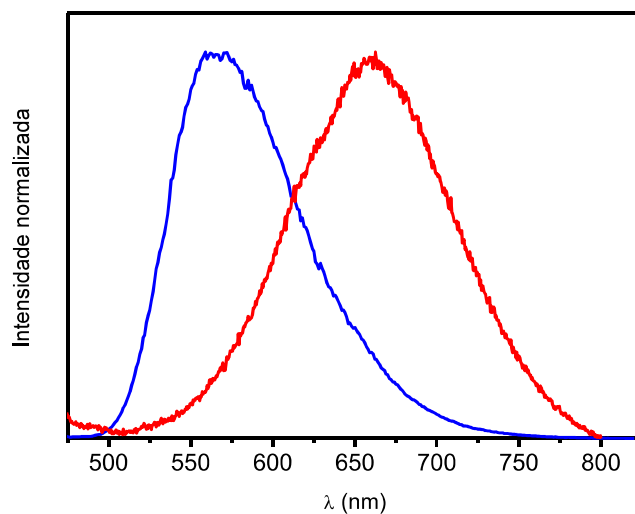


Fonte: O autor.

O complexo *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ apresenta emissão na região de entre 525 e 800 nm em acetonitrila a 298 K. Novamente observa-se o deslocamento de Stokes em relação às bandas de absorção. Dois máximos de emissão são observados quando o composto é excitado em 407 nm. O máximo de menor energia em 615 nm é similar ao observado para o intermediário *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)]⁺, com um ombro em 650 nm é observado. O caráter largo da banda emissão sugere a participação do estado excitado ³MLCT no decaimento radiativo (POLO, 2007).

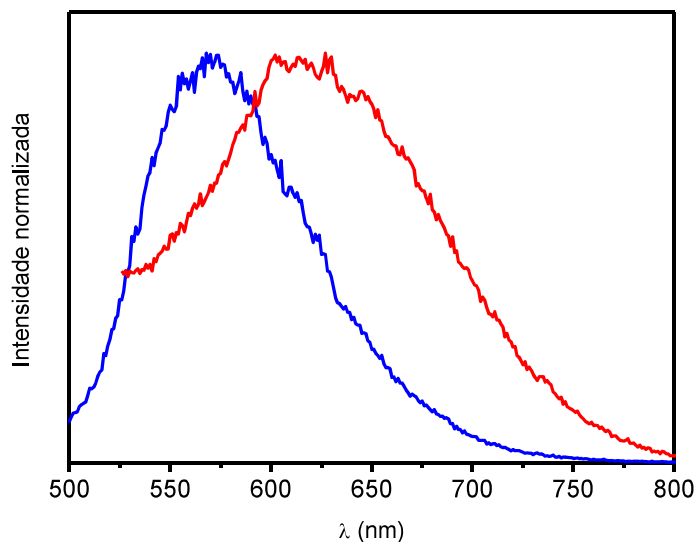
Foram obtidos os espectros a 77 K em misturas etanol/metanol 4:1. Os espectros para o *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] e para o *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ são mostrados nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

Figura 15. Espectros de emissão normalizados do *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] em etanol:metanol 4:1 a 77 K (—) e acetonitrila à 298 K (—), $\lambda_{\text{exc}} = 407$ nm.



Fonte: O autor.

Figura 16. Espectros de emissão normalizados do *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ em etanol:metanol 4:1 a 77 K (—) e acetonitrila à 298 K (—), $\lambda_{\text{exc}} = 407$ nm.



Fonte: O autor.

Para ambos complexos, observa-se um deslocamento hipsocrômico dos máximos de emissão à 77 K. Este comportamento já foi registrado para outros compostos contendo ligantes isomerizáveis (POLO et al., 2006; ITOKAZU et al., 2003; ITOKAZU et al., 2001). Isto ocorre devido ao aumento da energia do

estado $^3\text{MLCT}$ em meio rígido. No estado fundamental, o solvente possui uma orientação em função do dipolo originado pela distribuição de carga da espécie solvatada. Na absorção dos fótons, os processos de conversão interna e cruzamento intersistemas levam ao estado excitado de menor energia, geralmente o $^3\text{MLCT}$. O momento dipolar deste estado excitado possui uma orientação invertida em relação ao estado fundamental, exigindo assim uma nova orientação da esfera de solvatação para estabilizar o novo dipolo. Esta reorganização em meio fluído ocorre facilmente, porém em meio rígido (77 K) é dificultada (POLO, 2007).

Em meio rígido a reorganização das moléculas solvatadas é mais restrita e assim, não acomodam eficientemente o novo dipolo formado. Sendo assim, ocorre um aumento da energia do estado $^3\text{MLCT}$ configurando o chamado efeito rigidocrômico (CHEN e MEYER, 1998; MARCUS, 1990). Este processo é comum para emissores do tipo MLCT e descrito por alguns autores para complexos metálicos (ATOINI et al., 2017; YU et al., 2017; MELLA et al., 2016; KONDRASENKO et al., 2015; SOUSA et al., 2014).

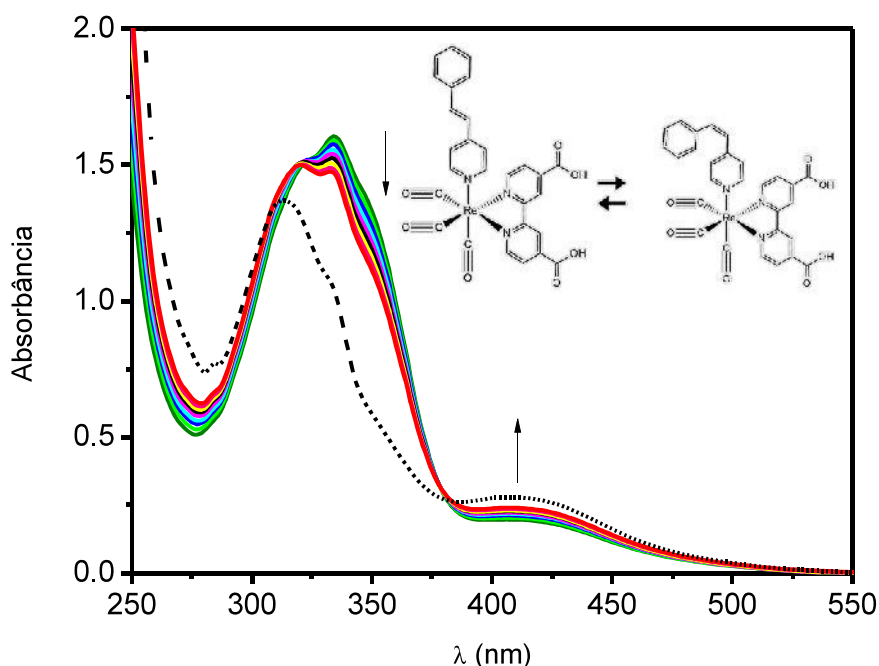
No espectro de emissão a 77 K, não são observadas bandas estruturadas que poderiam ser provenientes da emissão dos estados IL centrados no ligante *trans*-stpy. Isto leva a concluir que o estado emissor do complexo é o MLCT, pela presença de bandas não estruturadas e o efeito rigidocrômico observado.

4.2. PROPRIEDADES FOTOQUÍMICAS

4.2.1. PROPRIEDADES EM SOLUÇÃO

As propriedades fotoquímicas do sistema *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ foram avaliadas em acetonitrila. Para isso, irradiou-se a amostra em dois comprimentos de onda, 365 nm e 405 nm. O comportamento espectral do complexo sob irradiação em 365 nm pode ser observado na Figura 17.

Figura 17. Comportamento espectral do $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ em acetonitrila, sob irradiação à 365 nm ($\Delta t = 30$ s) e após 2100 s (---), $I_0 = 2,5 \times 10^{14}$ quanta s^{-1} .



Fonte: O autor.

Observa-se que a radiação em 365 nm induz a variações espectrais atribuídas à isomerização *trans-cis* do ligante stpy, o que gera um ponto isobéstico em 380 nm. Durante o processo de fotoisomerização determinou-se a porcentagem de fotólise em diferentes comprimentos de onda monitorados em função do tempo de irradiação. Os dados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Porcentagem de fotólise do $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ nos comprimentos de onda monitorados em função do tempo em acetonitrila a 298 K, $I_0 = 2,5 \times 10^{14}$ quanta s^{-1} .

Irradiação em 365 nm				
tempo (s)	335 nm (%f)	345 nm (%f)	355 nm (%f)	%f _{média}
90	$1,99 \pm 0,22$	$4,54 \pm 0,23$	$5,03 \pm 0,20$	$3,85 \pm 0,21$
120	$3,30 \pm 0,22$	$6,64 \pm 0,23$	$7,29 \pm 0,20$	$5,74 \pm 0,21$
150	$4,30 \pm 0,22$	$8,67 \pm 0,23$	$9,46 \pm 0,20$	$7,48 \pm 0,21$
180	$5,48 \pm 0,22$	$10,62 \pm 0,23$	$11,47 \pm 0,20$	$9,19 \pm 0,21$

Por meio dos valores apresentados na Tabela 6, observa-se que a porcentagem de fotólise determinada no comprimento de onda de 355 nm é

maior do que determinada em 335 ou 345 nm, uma vez que a espécie *cis* produzida na isomerização absorve na mesma região espectral que o isômero *trans*. O rendimento quântico de fotoisomerização calculado a partir das variações espectrais é, portanto apenas aparente (Φ_{ap}) e subestimado. Tal fato já foi reportado em outros trabalhos da literatura e revela que mesmo com cuidados experimentais como a limitação da porcentagem de fotólise a 10%, não é possível determinar a eficiência do fotoproceto de forma precisa por espectroscopia UV-Vis (ZANONI e IHA, 2017; FRIN et al., 2010; PATROCINIO e IHA, 2008).

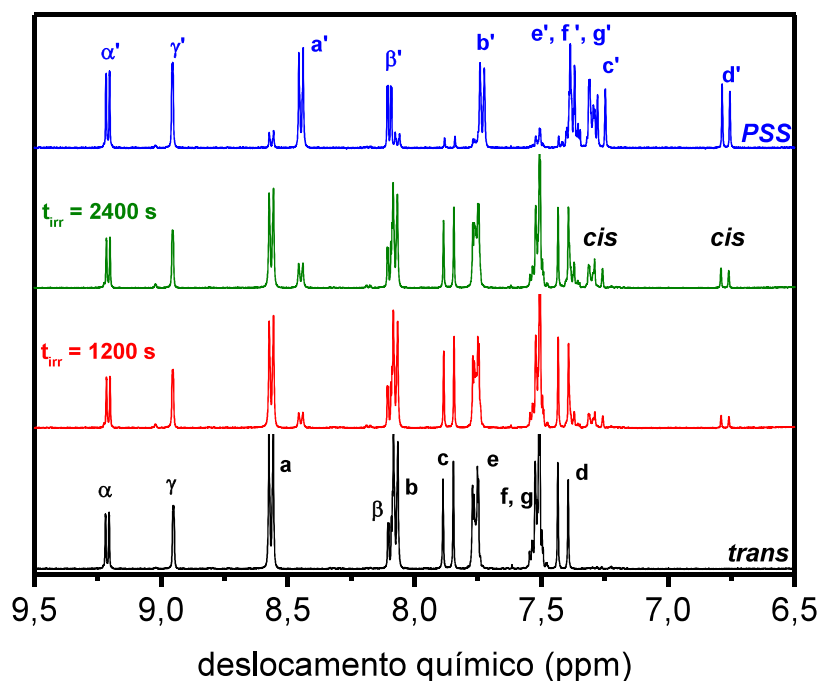
Os valores obtidos nos cálculos dos rendimentos quânticos aparentes nos diferentes comprimentos de onda monitorados são apresentados na Tabela 7. Os valores de rendimento quântico obtidos para 355 nm são maiores que 345 nm e 335 nm. Isto porque as variações espectrais são mais pronunciadas neste comprimento de onda, sendo assim, a média dos valores obtidos em 355 nm são mais próximas do real. Diante disto, o valor determinado do rendimento quântico de isomerização aparente foi o monitorado em 355 nm, $\Phi_{ap} = 0,52 \pm 0,04$. Este valor revela que grande parte do estado excitado é desativado pela fotoisomerização do ligante ancilar.

Tabela 7. Rendimentos quânticos aparentes do *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ nos comprimentos de onda monitorados em função do tempo em acetonitrila a 298 K, $I_0 = 2,5 \times 10^{14}$ quanta s⁻¹.

Irradiação em 365 nm			
tempo (s)	Φ_{ap} (335 nm)	Φ_{ap} (345 nm)	Φ_{ap} (355 nm)
90	0,18 ± 0,06	0,43 ± 0,09	0,48 ± 0,09
120	0,23 ± 0,06	0,48 ± 0,09	0,52 ± 0,09
150	0,23 ± 0,06	0,50 ± 0,09	0,54 ± 0,09
180	0,25 ± 0,06	0,51 ± 0,09	0,55 ± 0,09

A reação de fotoisomerização foi monitorada também por ressonância magnética nuclear de prótons. Os espectros de ¹H RMN podem ser observados na Figura 18.

Figura 18. Espectro de ^1H RMN da solução do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$ (—) em CD_3CN após 1200 s (—), 2400 s (—) e no PSS (—) sob irradiação de 365 nm, $I_0 = 2,5 \times 10^{14}$ quanta s^{-1} .

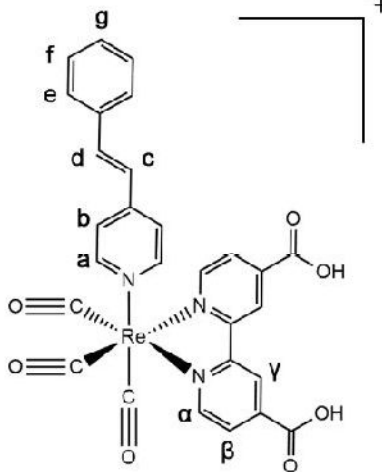
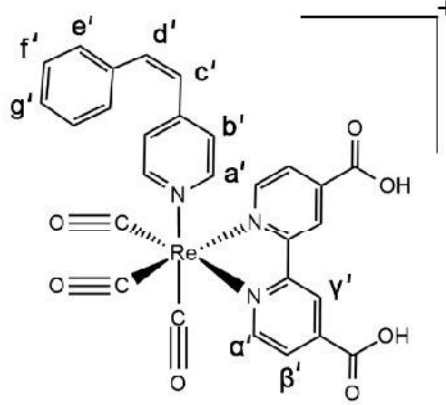


Fonte: O autor.

Pelo espectro de ^1H RMN, é possível observar que quando exposto à radiação de 365 nm, ocorre o surgimento de novos picos relativos aos prótons do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{cis-stpy})]^+$ gerado fotoquimicamente. A sua distinção do isômero *trans* é possível, pois diversos autores relatam, que compostos oleofínicos possuem isômeros com constantes de acoplamento diferentes correspondentes ao grupo vinil. Tais valores são de 15-16 Hz para isômeros *trans* e 12 Hz para isômeros *cis* (ZANONI e IHA, 2017; PATROCINIO et al., 2013; FRIN et al., 2010; PATROCINIO e IHA, 2008; POLO et al., 2006). Os prótons H_c e H_d possuem constante de acoplamento de 16,4 Hz confirmando a posição *trans* do ligante ancilar. Após a irradiação os novos sinais observados possuem constante de acoplamento em torno de 12 Hz, confirmando a formação do isômero *cis* do complexo.

Os sinais relativos as espécies *trans* e *cis* do complexo são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Deslocamentos químicos atribuídos ao *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(stpy)]⁺ por ¹H RMN em CD₃CN.

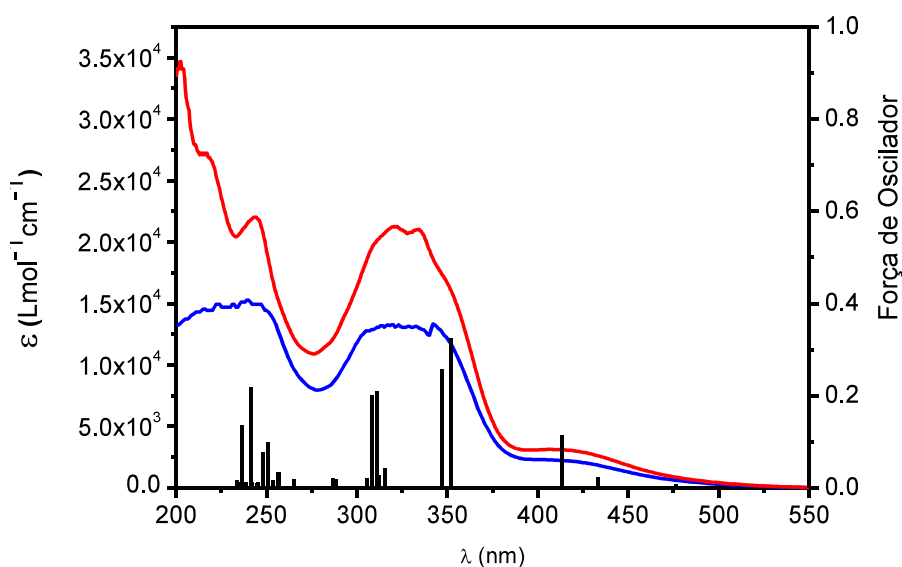
Composto	Próton	δ / ppm	J / Hz
	H _α	9,21 (d, 2H)	5,6
	H _β	8,09 (dd, 2H)	5,6; 1,2
	H _γ	8,95 (s, 2H)	1,2
	H _a	8,56 (d, 2H)	7,2
	H _b	8,05 (d, 2H)	6,8
	H _c	7,85 (d, 1H)	16,4
	H _d	7,40 (d, 1H)	16,4
	H _e	7,75 (dd, 2H)	7,6; 1,8
	H _f	7,52 (m, 2H)	-
	H _g	7,50 (m, 1H)	-
	H _{α'}	9,21 (d, 2H)	5,6;
	H _{β'}	8,09 (dd, 2H)	5,6; 1,2
	H _{γ'}	8,95 (s, 2H)	1,0
	H _{a'}	8,44 (d, 2H)	6,8
	H _{b'}	7,73 (d, 2H)	6,8
	H _{c'}	7,25 (d, 1H)	12
	H _{d'}	6,76 (d, 1H)	12
	H _{e'}	7,38 (m, 2H)	-
	H _{f'}	7,35 (m, 2H)	-
	H _{g'}	7,30 (m, 1H)	-

Os dados obtidos via ¹H RMN permitem estipular a concentração da espécie *cis* em solução, e assim determinar a absorvidade molar do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*cis*-stpy)]⁺. A partir do coeficiente de absorvidade molar da espécie *cis*, foi possível estabelecer correções no rendimento quântico aparente (Φ_{ap}) e determinar o valor do rendimento quântico real (Φ_{real}). O valor é dito real, pois considera apenas a participação da espécie *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ na reação fotoquímica, ou seja, a contribuição da

absorção do complexo $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(cis-stpy)]^+$ é eliminada. Sendo assim, o valor obtido foi de $\Phi_{real} = 0,81 \pm 0,08$, ou seja, aproximadamente 56% superior ao aparente. Isto reforça que tal como o valor obtido no rendimento quântico aparente, o principal caminho de desativação do estado excitado do complexo é por isomerização *trans-cis*.

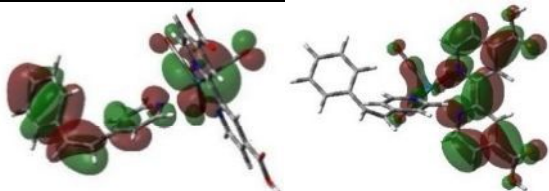
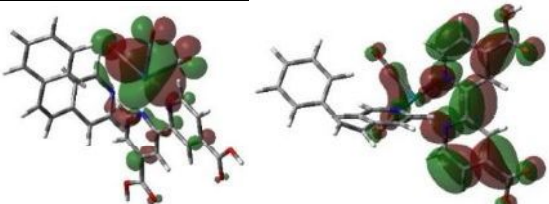
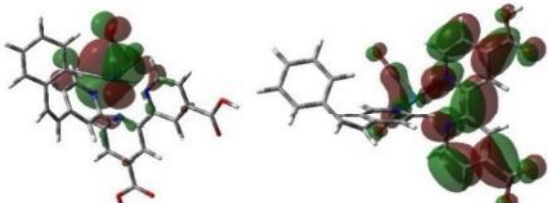
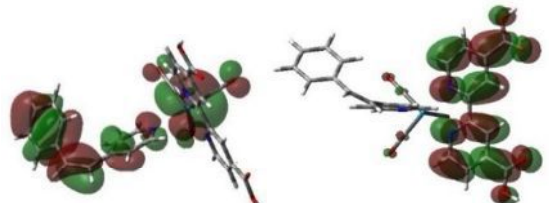
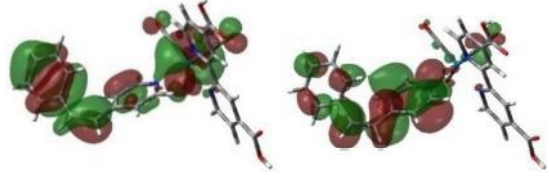
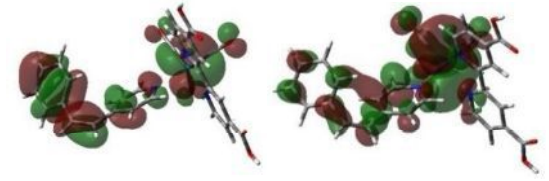
O espectro de absorção do $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(cis-stpy)]^+$ é apresentado pela Figura 19, juntamente com o espectro do reagente $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ e também com as transições eletrônicas previstas por TD-DFT. Os principais orbitais envolvidos estão listados na Tabela 9.

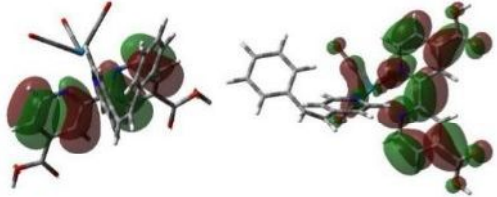
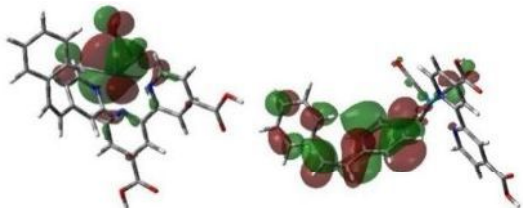
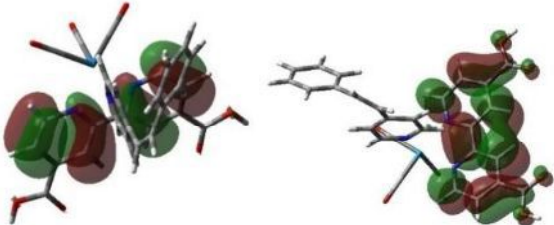


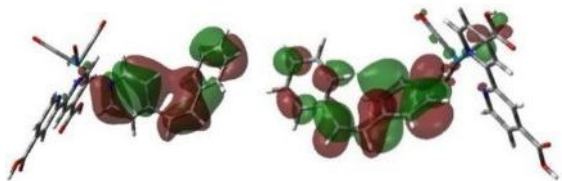
Figura 19. Espectro eletrônico do $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(cis-stpy)]^+$ (—) e $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ (—) em acetonitrila. As linhas verticais correspondem às transições eletrônicas calculadas por TD-DFT do complexo $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(cis-stpy)]^+$.

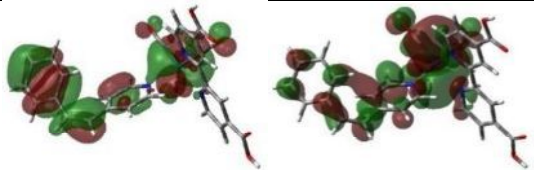


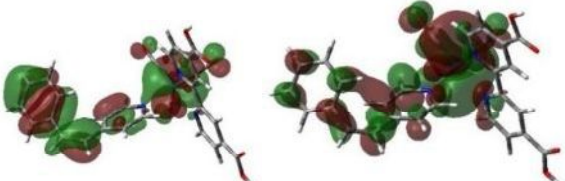


Fonte: O autor.

Tabela 9. Imagens representativas das transições eletrônicas do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*cis*-stpy)]⁺ em função do comprimento de onda e força de oscilador.

Nº	$\lambda_{\text{máx}}$ nm (eV)	Força de oscilador	Transição
11	476 (2,60)	0,0084	 HOMO → LUMO
12	433 (2,86)	0,0229	 HOMO-2 → LUMO
13	413 (2,99)	0,1144	 HOMO-3 → LUMO
14	351 (3,52)	0,3234	 HOMO → LUMO+1
15	315 (3,92)	0,0424	 HOMO-1 → LUMO+2  HOMO → LUMO+5

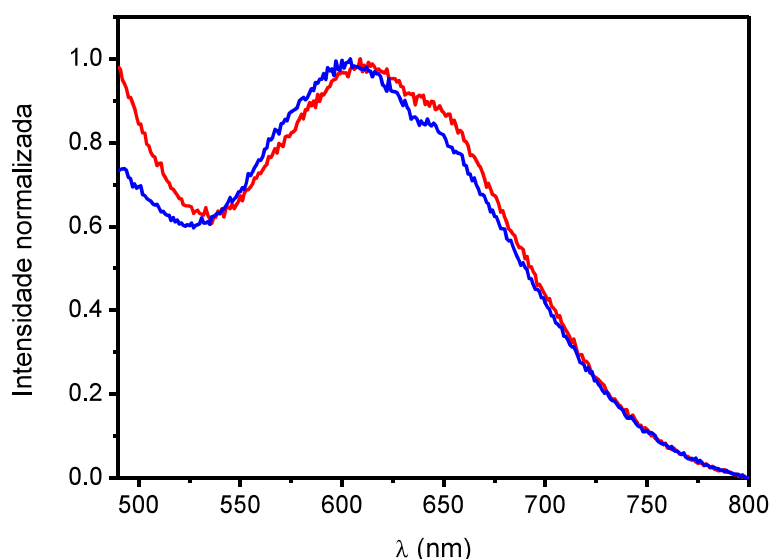
16	311 (3,98)	0,2099	 HOMO-5 → LUMO  HOMO-3 → LUMO+2
17	307 (4,02)	0,2004	 HOMO-5 → LUMO+3  HOMO-3 → LUMO+2
18	286 (4,67)	0,0196	 HOMO-4 → LUMO+2
19	247 (5,00)	0,0776	 HOMO-7 → LUMO+2

			 HOMO-1 → LUMO+5
20	241 (5,13)	0,2187	 HOMO-6 → LUMO+2
21	236 (5,24)	0,1357	 HOMO-7 → LUMO+2  HOMO-1 → LUMO+5

Os dados da Tabela 9, aliados com o espectro da Figura 19 fornecem os principais orbitais que participam das transições eletrônicas. O espectro possui uma boa correspondência com as forças de oscilador calculadas. É possível observar que na região de baixa energia, 476, 433 e 413 nm (nº 11, 12 e 13) ocorre transições $MLCT_{dRe \rightarrow \pi dcbH_2}$, porém não são puras, há uma pequena contribuição dos orbitais π da *cis*-stpy. Tal fato é similar ao que ocorre no *fac*- $[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans\text{-}stpy)]^+$, que configura também uma $LLCT_{\pi stpy \rightarrow \pi dcbH_2}$. A partir de 351 nm (nº 14), e demais comprimentos próximos da região do ultravioleta (nº 14 a 21), ocorrem misturas de transições, que podem ser descritas como: $MLCT_{dRe \rightarrow \pi dcbH_2}$, $MLCT_{dRe \rightarrow \pi stpy}$, $LLCT_{\pi stpy \rightarrow \pi dcbH_2}$, $IL_{\pi dcbH_2 \rightarrow \pi^* dcbH_2}$ e $IL_{\pi stpy \rightarrow \pi^* stpy}$. Além disto, é possível verificar que a partir de 315 nm (nº 15) há a probabilidade de ocorrência de transições do tipo $IL_{\pi stpy \rightarrow \pi^* stpy}$ que auxiliariam no processo de reversão da isomerização *trans-cis*.

A amostra no estado fotoestacionário (PSS) contendo 82% de espécies *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*cis*-stpy)]⁺, foi exposta em 300 e 200 nm por longos períodos de tempo, e nenhuma variação espectral foi observada. Sendo assim, é possível concluir que o processo de fotoreversão *cis-trans* é pouco eficiente. Isto porque, após a isomerização *trans-cis*, a deslocalização eletrônica no ligante stpy é prejudicada, o que leva a um aumento na energia dos orbitais π^* do isômero *cis* em relação ao *trans* (ITOKAZU, 2005; HAMMOND et al., 1964). Em compensação o estado MLCT_{dRe→dcbH₂} deve ter aproximadamente a mesma energia que no complexo original. Isto é evidenciado pela comparação entre os máximos emissão entre as duas espécies, Figura 20. O espectro de emissão mostra que o estado MLCT nos isômeros *trans* e *cis* do complexo possuem energia similares. É possível observar, que ocorre um pequeno deslocamento dos máximos de emissão do isômero *trans* (615 nm) para o *cis* (600 nm).

Figura 20. Espectros de emissão normalizados do *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ (—) e PSS contendo 82% de *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*cis*-stpy)]⁺ (—) em acetonitrila à 298 K, $\lambda_{\text{exc}} = 407$ nm.

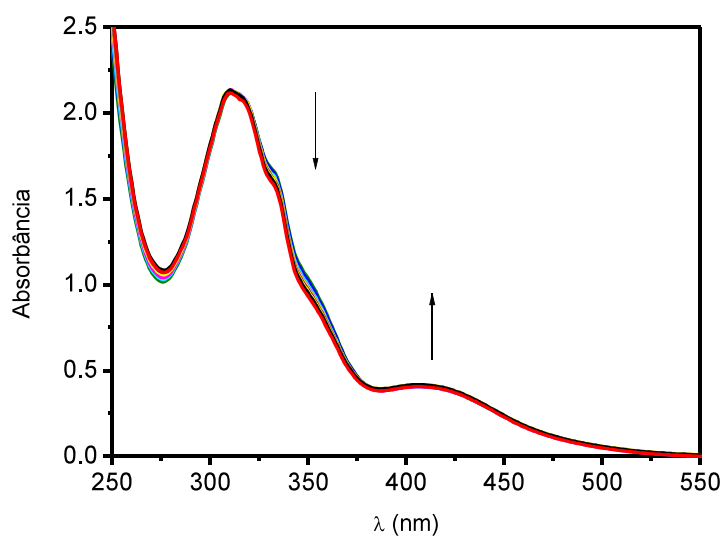


Fonte: O autor.

As medidas de fotoisomerização em solução também foram realizadas para a irradiação em 405 nm. O comportamento espectral pode ser observado na Figura 21. Observa-se que a irradiação em 405 nm, mesmos à longos

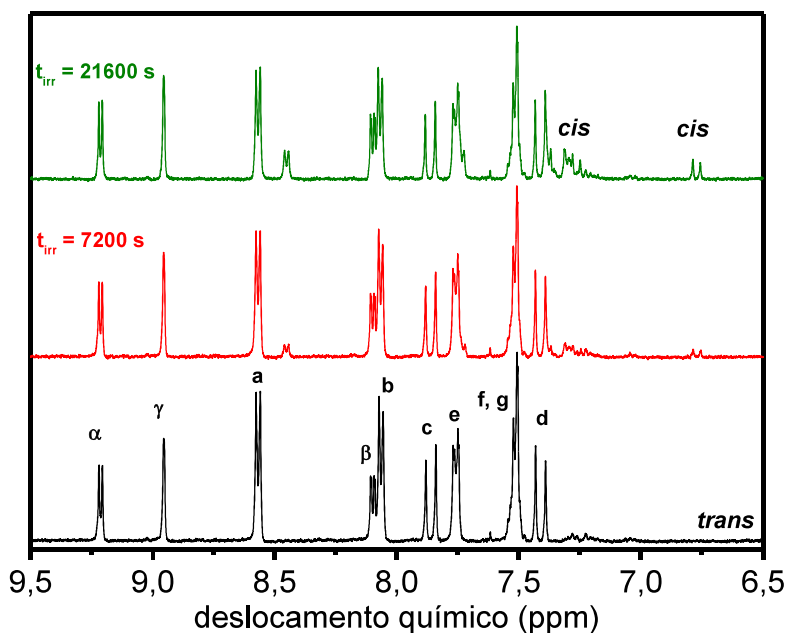
períodos de exposição, induz apenas à pequenas variações espectrais provenientes da isomerização *trans-cis*. Observa-se um ponto isobéstico em 380 nm de maneira similar à isomerização observada com irradiação em 365 nm. As pequenas variações espectrais indicam que o processo de fotoisomerização tem sua eficiência diminuída a 405 nm. O processo de isomerização a 405 nm foi monitorado por ^1H RMN por longos períodos de irradiação, Figura 22.

Figura 21. Comportamento espectral do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$ em acetonitrila, sob irradiação à 405 nm ($\Delta t = 3600$ s), $I_0 = 2,7 \times 10^{15}$ quanta s^{-1} .



Fonte: O autor.

Figura 22. Espectro de ^1H RMN da solução do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$ em CD_3CN após 7200 s e 21600 s sob irradiação de 405 nm, $I_0 = 2,7 \times 10^{15}$ quanta s^{-1} .

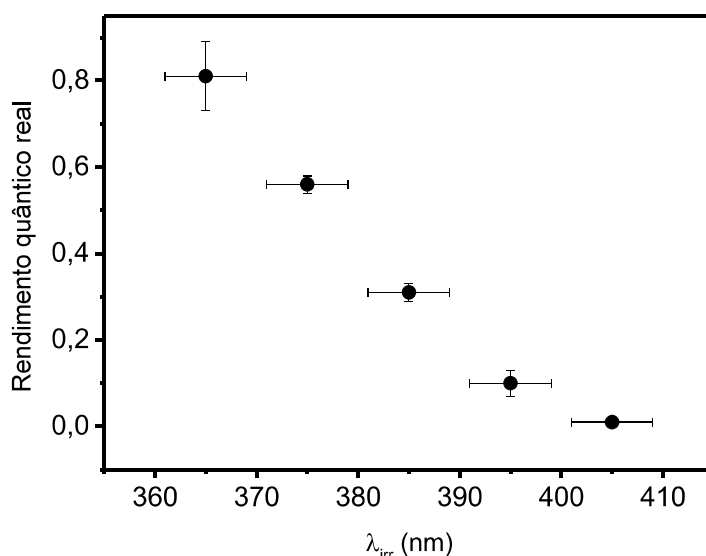


Fonte: O autor.

Para a observação dos sinais relativos à formação da espécie $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{cis-stpy})]^+$ foi necessário um maior tempo de exposição do que 365 nm. O valor de rendimento quântico real de isomerização obtido para irradiação de 405 nm foi de $\Phi_{\text{real}} = 0,010 \pm 0,005$.

Os valores de rendimento quântico de isomerização foram determinados também sob irradiação de 375, 385 e 395 nm. Os valores destes rendimentos quânticos em função do comprimento de onda são apresentados na Figura 23.

Figura 23. Rendimentos quânticos reais de isomerização em função do comprimento de onda de irradiação do $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ em acetonitrila, 298 K.



Fonte: O autor.

Pela Figura 23, é possível observar que os valores de rendimento quântico real de isomerização decaem quase linearmente sob irradiação em comprimentos de onda de menor energia. Este fato revela que há uma forte dependência do processo de fotoisomerização com o comprimento da onda de irradiação. Ao se comparar os valores de rendimento quântico de isomerização com alguns complexos de Re(I), observa-se uma grande variação dos valores obtidos em função do comprimento de onda, Tabela 10.

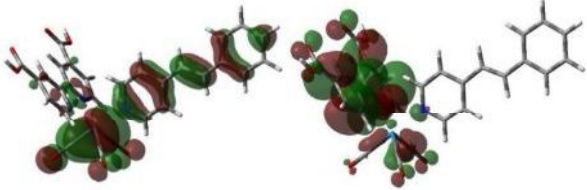
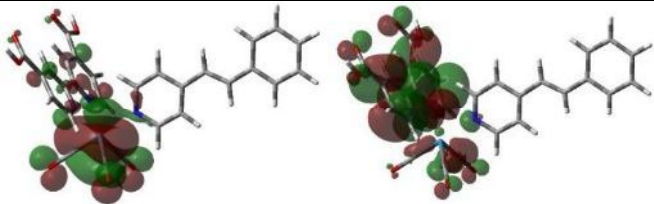
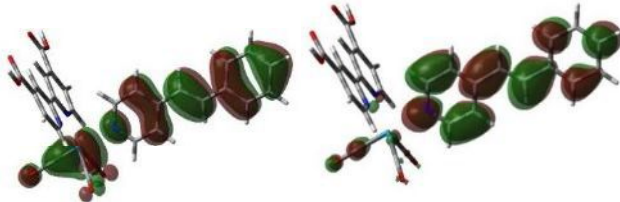
Tabela 10. Rendimentos quânticos reais de isomerização *trans-cis* em CD_3CN .

Composto	Φ_{real} (365 nm)	Φ_{real} (405 nm)
$fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$	0.81 ± 0.08	0.010 ± 0.005
$fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$	$0.39 \pm 0.04^{*a}$	0.48 ± 0.03^a
$fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$	0.60 ± 0.06^b	0.43 ± 0.02^b
$fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$	0.80 ± 0.07^b	0.77 ± 0.09^b
$fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpyCOOH)]^+$	0.60 ± 0.03^c	0.48 ± 0.04^c
$fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-stpy)]^+$	0.64 ± 0.09^b	0.42 ± 0.03^b
$fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-bpe)]^+$	0.44 ± 0.02^b	0.43 ± 0.02^b

* Rendimento quântico aparente; ^a(POLO, 2007); ^b(FRIN et al., 2010); ^c(PATROCINIO et al., 2013).

Os dados da Tabela 10 mostram que para complexos de Re(I) com ligantes isomerizáveis relatados anteriormente, os rendimentos quânticos reais de isomerização decaem cerca de 20% à 30% com a variação do comprimento de onda de 365 para 405 nm. Já para o *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ esta variação é de cerca de 90%, ou seja, uma variação extremamente grande quando comparada com os demais complexos. Estas diferenças entre os valores de rendimento quântico de isomerização podem ser explicadas pelos orbitais naturais de transição descritos nos cálculos teóricos das transições do *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺, Tabela 11.

Tabela 11. Imagens representativas dos orbitais naturais de transição do *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ em função do comprimento de onda.

Nº	λ _{máx} nm	Transição
22	484	 <p>BURACO → PARTICULA</p>
23	414	 <p>BURACO → PARTICULA</p>
24	365	 <p>BURACO → PARTICULA</p>

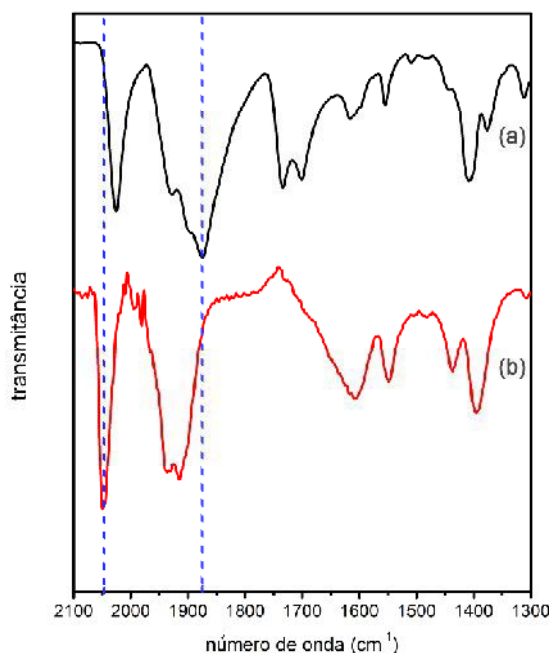
Nos comprimentos de onda de baixa energia, 484 e 414 nm (nº 22 e 23), ocorre apenas a população dos orbitais do ligante dcbH₂ durante a transição eletrônica. A partir de 365 nm (nº 24), inicia-se a população dos orbitais π* da *trans*-stpy. A população desses orbitais é um pré-requisito para a ocorrência da reação de isomerização, como mostrado por Patrocínio (2010), Busby (2005) e

seus colaboradores. Isto explica porque a isomerização ocorre de forma mais eficiente sob irradiação em 365 nm. Durante a população do orbital π^* do ligante ancilar *trans*-stpy ocorre uma diminuição da ordem de ligação, ou seja, um enfraquecimento da ligação π do grupo vinil. Este enfraquecimento possibilita um maior grau de liberdade em torno desta ligação e consequentemente a isomerização do ligante ancilar.

4.2.2. PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS EM FILMES DE ÓXIDOS METÁLICOS

O complexo $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$ foi ancorado na superfície de filmes de TiO_2 , depositados na superfície de FTO. A adsorção se dá por meio de dos grupos carboxílicos presentes no ligante polipiridínico dcbH_2 (HUG et al., 2014). A adsorção do complexo sobre a superfície do TiO_2 pode ser comprovada por meio de espectros de absorção na região do infravermelho, Figura 24.

Figura 24. Espectro de ATR-FTIR do $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$ antes (a) e após (b) a adsorção na superfície do filme de TiO_2 .

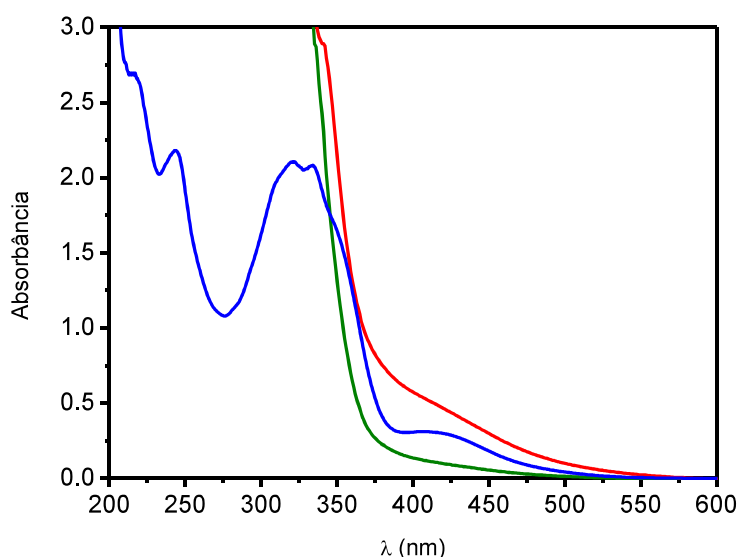


Fonte: O autor.

Observa-se que as bandas de 2023, 1933 e 1877 cm^{-1} sofrem um deslocamento após a adsorção no filme devido à perturbação sofrida pelas carbonilas. A banda situada em 1700 cm^{-1} referente aos carboxilatos, não está presente no espectro dos filmes sugerindo que ocorre a interação destes grupos com os íons Ti^{4+} na superfície do filme. As bandas situadas em 1600 e 1400 cm^{-1} são referentes aos estiramentos assimétricos e simétricos respectivamente dos carboxilatos (PATROCINIO et al., 2013).

Os filmes foram caracterizados também quanto às suas propriedades de absorção da luz. Os espectros de absorção podem ser observados na Figura 25. Observa-se que a imobilização do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$ ocasiona um alargamento da banda MLCT quando comparada com a absorção do complexo livre em solução. Este fato está diretamente atribuído à estabilização do estado MLCT. Isto porque este estado envolve os orbitais π^* do ligante dcbH_2 que são afetados pela formação de um éster, entre o íon Ti^{4+} e os grupos carboxilatos (PATROCINIO et al., 2013).

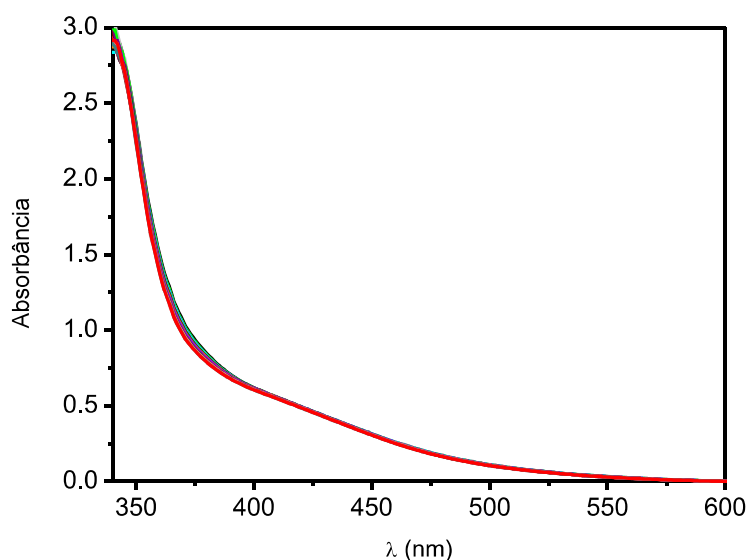
Figura 25. Espectro eletrônico do FTO contendo TiO_2 (—), $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$ imobilizado em TiO_2 depositado sobre FTO (—) e em solução (—) de acetonitrila.



Fonte: O autor.

Os filmes de TiO_2 sensibilizados foram irradiados a 405 e 365 nm e realizado um acompanhamento espectral, Figura 26.

Figura 26. Acompanhamento espectral do $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ imobilizado em TiO_2 depositado sobre FTO $\lambda_{irr} = 365\text{ nm}$; $\Delta t = 1800\text{ s}$, $I_0 = 2,5 \times 10^{14}\text{ quanta s}^{-1}$.

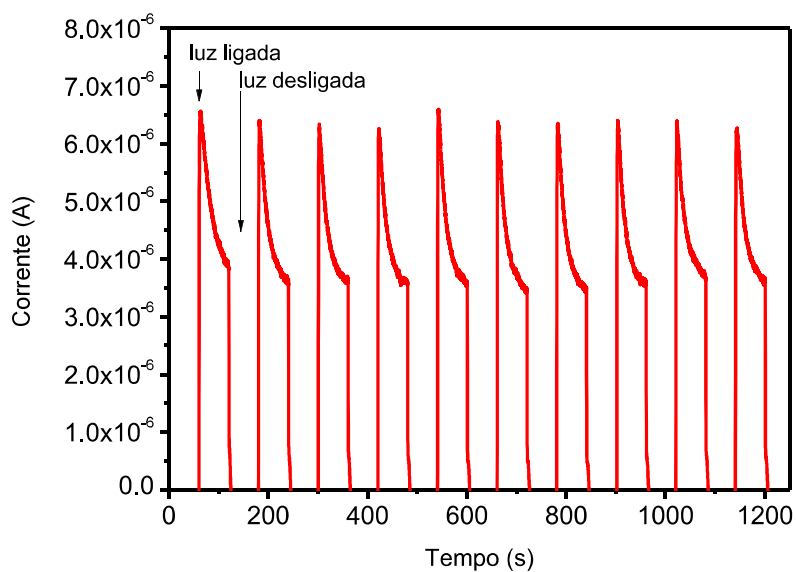


Fonte: O autor.

O acompanhamento espectral para os dois comprimentos de onda de irradiação, apresentado na Figura 26, revela que não há variações significativas. Mesmo em 365 nm, em que a eficiência de isomerização *trans-cis* é de cerca de 80% em solução, não foi observada isomerização.

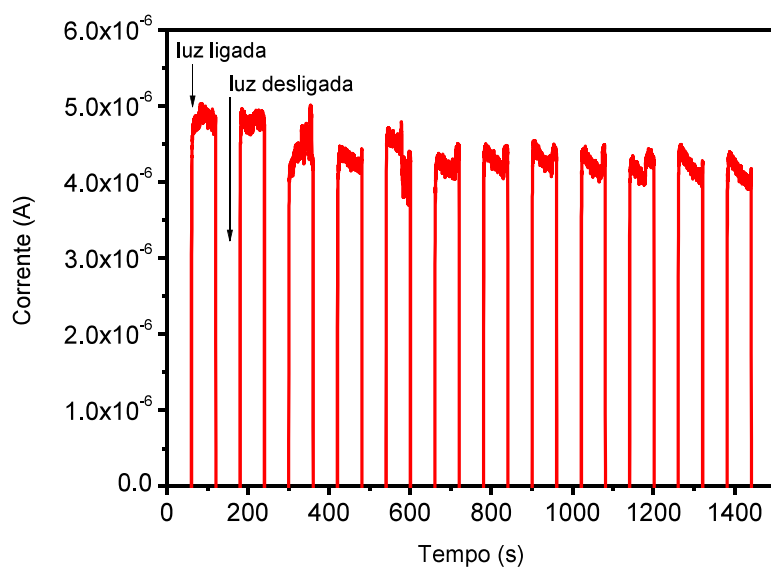
Os filmes de TiO_2 sensibilizados pelo $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ foram aplicados como fotoanodos em células fotoeletroquímicas. Observou-se a geração de fotocorrente sob irradiação a 405 e 365 nm, Figuras 27 e 28, respectivamente.

Figura 27. Resposta elétrica da célula fotoeletroquímica empregando filme de TiO_2 com *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$, $\lambda_{\text{irr}} = 405 \text{ nm}$.



Fonte: O autor.

Figura 28. Resposta elétrica da célula fotoeletroquímica empregando filme de TiO_2 com *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$, $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$.

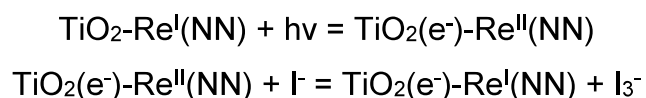


Fonte: O autor.

Pelo gráfico da Figura 27, verifica-se que o complexo adsorvido na superfície do TiO_2 promove a injeção eletrônica sob irradiação de 405 nm. O sinal registrado é constante ao longo do tempo, e tal fato pode ser explicado

pela não observação de variações no espectro de absorção dos filmes. Isto permite concluir que ocorre a estabilização do estado $^3\text{MLCT}$ suprime o processo de isomerização *trans-cis*, favorecendo apenas a injeção eletrônica.

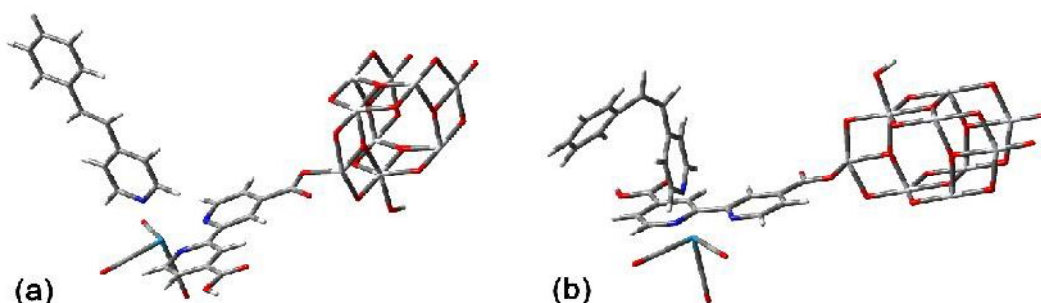
O esquema de injeção eletrônica pode ser exemplificado da seguinte maneira:



O grupo cromóforo, que é o complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$, absorve a luz irradiada e injeta elétrons na banda de condução do TiO_2 , sendo portanto foto-oxidado. Os íons I^- presentes no eletrólito regeneram o complexo na superfície do filme (HEIMER et al., 2000). Ao irradiar os filmes em 365 nm, observa-se também a geração de fotocorrente, porém nesta região tanto o complexo quanto o próprio TiO_2 absorvem luz, o que dificulta uma análise mais detalhada.

A interação do complexo com a superfície do TiO_2 também foi avaliada por DFT. Para tal, a estrutura do TiO_2 foi simulada a partir de um nanocluster de anatase com complexo de $\text{Re}(\text{I})$, Figura 29, similar ao procedimento descrito na literatura (JONO et al., 2011). De acordo com os cálculos teóricos, o estado S_1 do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$ tem energia cerca de $5,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ superior à banda de condução do TiO_2 . Portanto, a injeção de elétrons é um processo exergônico.

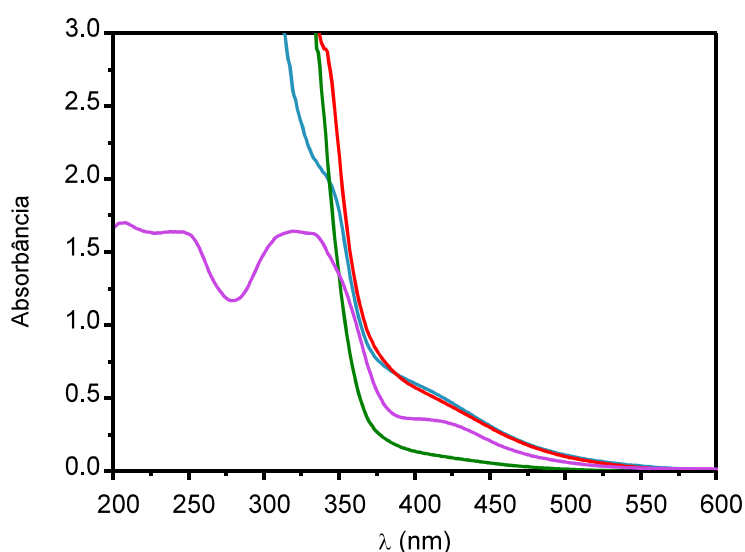
Figura 29. Simulação teórica do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$ (a) e $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{cis-stpy})]^+$ (b) adsorvidos em um nanocluster de TiO_2 anatase.



Fonte: O autor.

A fim de estabelecer um parâmetro comparativo do processo de injeção eletrônica entre as espécies *trans* e *cis*, irradiou-se uma solução contendo o *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ até o estado fotoestacionário (PSS). Este contém cerca de 82% de espécies *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*cis*-stpy)]⁺. Em seguida, filmes de TiO₂ foram expostos a essa solução. O seu espectro de absorção pode ser observado na Figura 30.

Figura 30. Espectro eletrônico do FTO contendo TiO₂ (—), *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ (—) e 82% de *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*cis*-stpy)]⁺ (—) imobilizados em TiO₂ depositado sobre FTO e em solução (—) de acetonitrila do PSS.

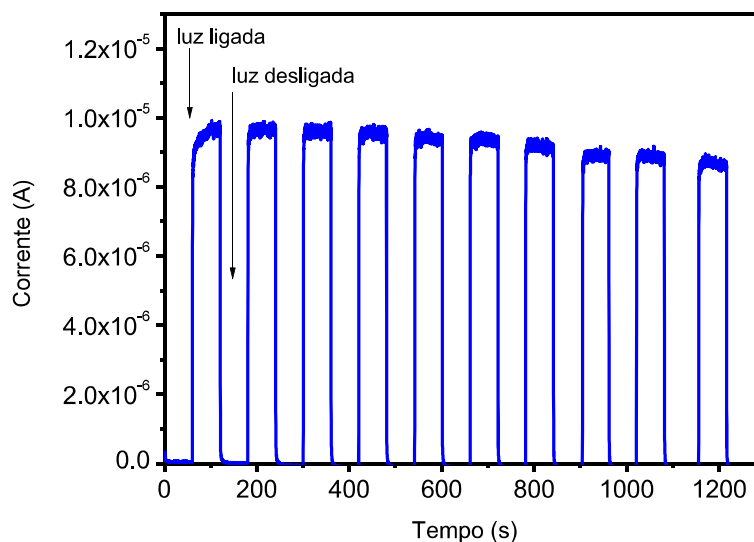


Fonte: O autor.

Pelos espectros da Figura 30, foi observado que ocorre um pequeno deslocamento batocrômico em relação ao espectro de absorção da solução no PSS. Ao comparar os espectros de absorção dos filmes contendo majoritariamente o complexo com *cis*-stpy com aquele obtido para os filmes com o complexo com *trans*-stpy, não se observa variações significativas nos comprimentos de onda de absorção.

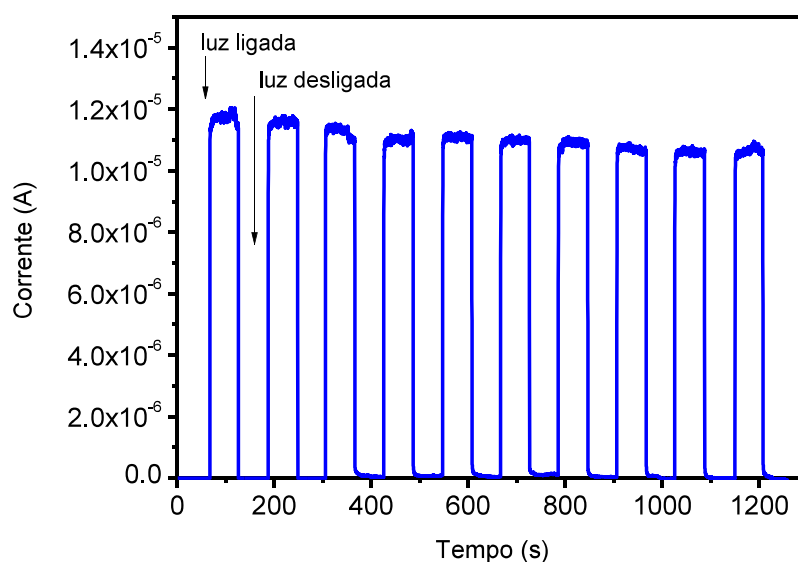
As propriedades fotoeletroquímicas foram avaliadas para os filmes sensibilizados a partir da solução do PSS que contém majoritariamente o isômero *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*cis*-stpy)]⁺ e os dados de corrente fotogerada podem ser observados nas Figura 31 e 32.

Figura 31. Resposta elétrica da célula fotoeletroquímica empregando filme de TiO_2 sensibilizado com uma solução contendo 82% de $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{cis-stpy})]^+$ e 18% de $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$, $\lambda_{\text{irr}} = 405 \text{ nm}$.



Fonte: O autor.

Figura 32. Resposta elétrica da célula fotoeletroquímica empregando filme de TiO_2 sensibilizado com uma solução contendo 82% de $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{cis-stpy})]^+$ e 18% de $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$, $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$.

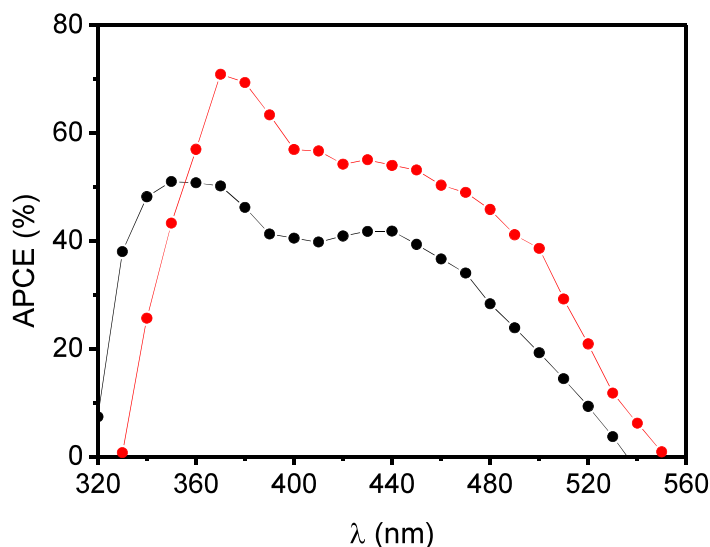


Fonte: O autor.

Do mesmo modo que para os filmes contendo apenas $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$, observa-se a geração de fotocorrente pela

espécie $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(cis-stpy)]^+$. A eficiência de conversão de fótons em corrente (IPCE) em função do comprimento de onda de irradiação pode ser calculada para o isômero *trans* e para a mistura *cis/trans* (82:18) do complexo, Figura 33.

Figura 33. Valores de APCE em função do comprimento de onda de irradiação do complexo na forma *trans* (—●—) e na mistura *cis/trans* (82:18) (—●—).



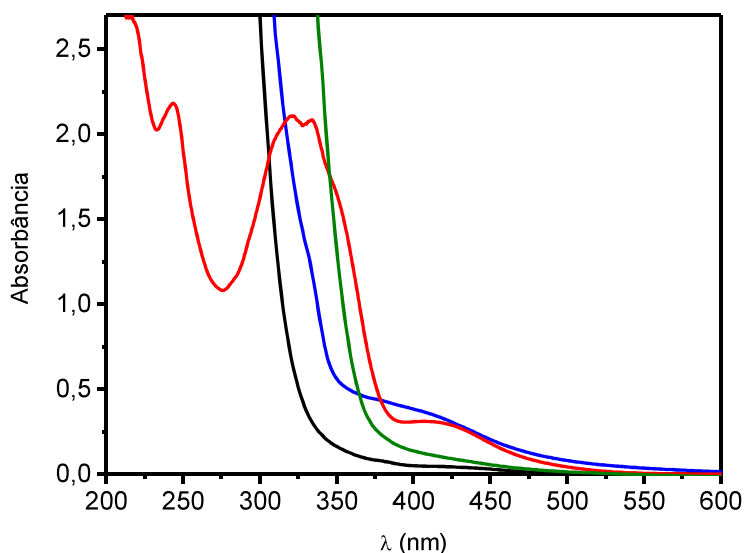
Fonte: O autor.

Os valores de APCE mostram que há um melhor aproveitamento dos fótons incidentes pelos filmes contendo a mistura de complexos *cis/trans* (82:18) para geração de fotocorrente. O valor de IPCE máximo chega a 71% para os filmes sensibilizados com a solução no PSS, enquanto para aqueles contendo apenas o complexo com *trans-stpy*, o valor máximo é de 53%. Em ambos a eficiência máxima ocorre na região de 370 nm, que corresponde a região de maior absortividade molar para os complexos. Os valores foram obtidos descontando o valor de APCE dos filmes de TiO₂ não sensibilizados. Os dados teóricos indicam que a energia livre liberada pela injeção eletrônica pela espécie $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(cis-stpy)]^+$ é de cerca de 95,83 kJ.mol⁻¹, maior que aquela calculada para o complexo com *trans-stpy*, o que corrobora com os dados de APCE.

Para avaliar a competição entre a isomerização e injeção eletrônica, imobilizou-se o $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ em um óxido em que a

injeção eletrônica é termodinamicamente desfavorecida, o Al_2O_3 . O espectro de absorção dos filmes de Al_2O_3 sensibilizados pode ser observado na Figura 34.

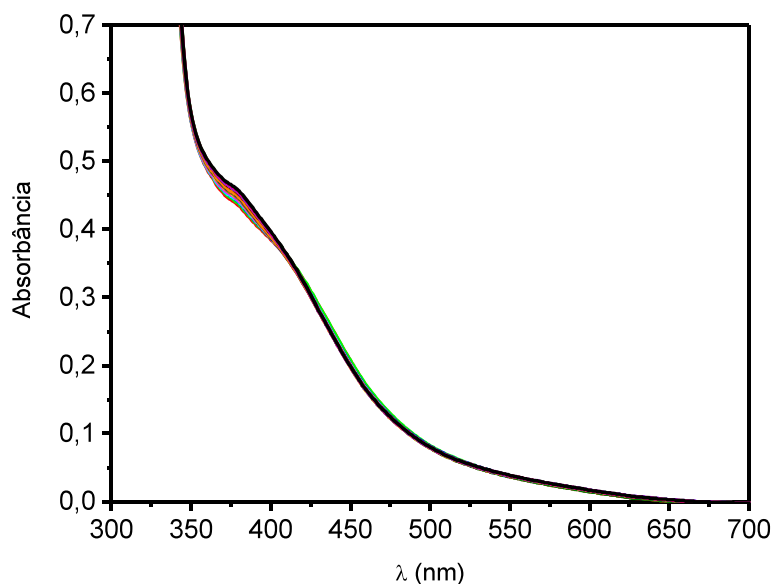
Figura 34. Espectro eletrônico do FTO contendo TiO_2 (—), FTO contendo Al_2O_3 (—), *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$ (—) imobilizados em Al_2O_3 depositado sobre FTO e *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$ em solução (—) de acetonitrila.



Fonte: O autor.

Da mesma forma que observado nos filmes de TiO_2 ocorre um deslocamento batocrômico do filme de Al_2O_3 após a sensibilização do *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$. Os filmes de Al_2O_3 sensibilizados foram irradiados a 365 nm e as variações espectrais observadas são mostradas na Figura 35.

Figura 35. Acompanhamento espectral do $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ imobilizado em Al_2O_3 depositado sobre FTO $\lambda_{irr} = 365$ nm; $\Delta t = 1800$ s, $I_0 = 2,5 \times 10^{14}$ quanta s^{-1} .

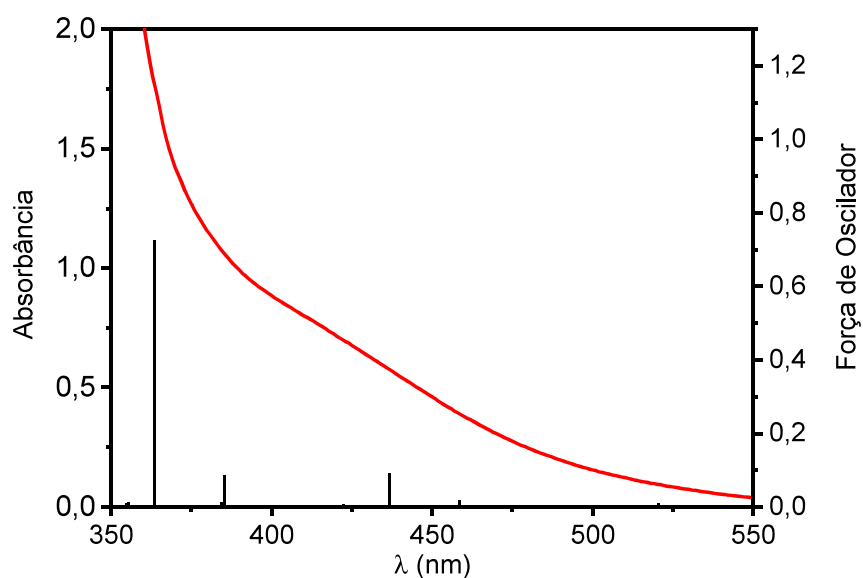


Fonte: O autor.

Sob irradiação de 405 nm e 365 nm não foram observadas variações espectrais significativas devido à estabilização do estado 3MLCT . Assim, mesmo com a não injeção de elétrons na banda de condução do Al_2O_3 não foi detectada isomerização *trans-cis*. Esta ausência de isomerização na superfície dos óxidos, aliada aos altos valores obtidos de APCE na região do UV, sugere que os orbitais da π^* da *trans-stpy* não são populados eficientemente em relação ao observado em solução.

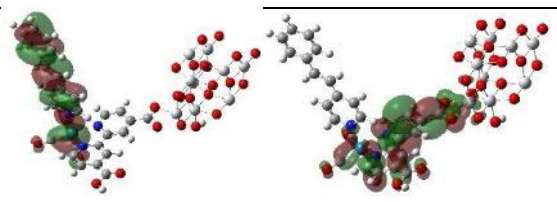
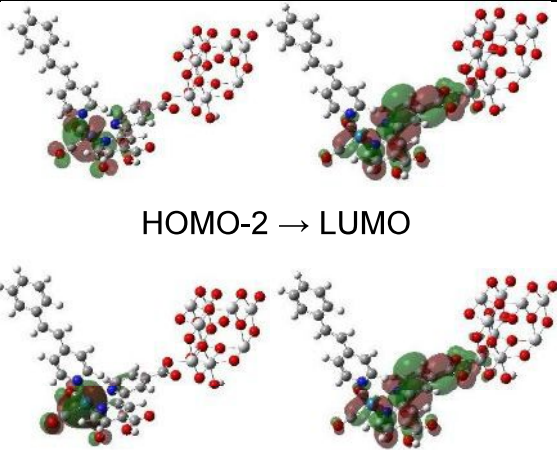
Para o entendimento da supressão da isomerização do ligante ancilar na superfície de óxidos semicondutores, foram realizados cálculos teóricos do $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ adsorvido em um conjunto de TiO_2 anatase. As transições eletrônicas resultantes dos cálculos são comparadas ao espectro de absorção na Figura 36 e os dados referentes às transições eletrônicas na Tabela 12.

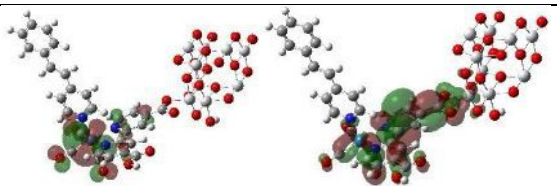
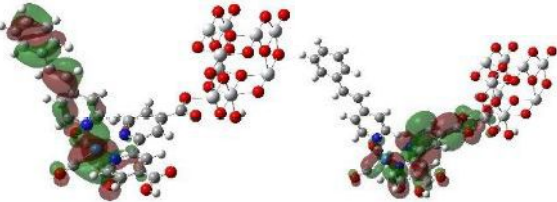
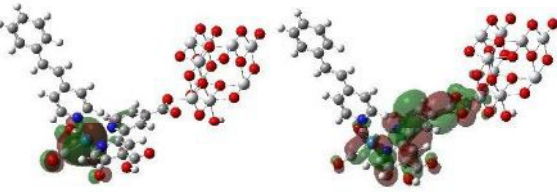
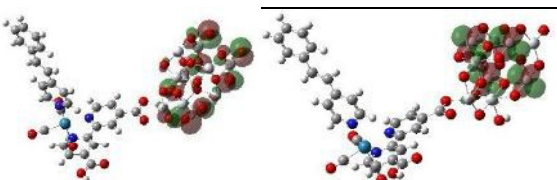
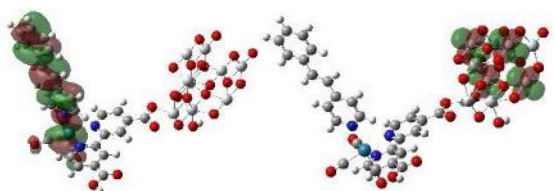
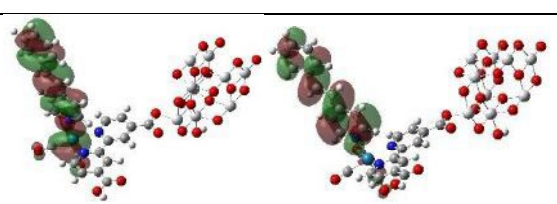
Figura 36. Espectro de absorção teórico do *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ imobilizado em um cluster de TiO₂ anatase.



Fonte: O autor.

Tabela 12. Imagens representativas das transições eletrônicas do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*cis*-stpy)]⁺ imobilizado em um cluster de TiO₂ anatase, em função do comprimento de onda e força de oscilador.

Nº	$\lambda_{\text{máx}}$ nm (eV)	Força de oscilador	Transição
25	520 (2,38)	0,0148	 HOMO → LUMO
26	458 (2,70)	0,0266	 HOMO-2 → LUMO

			HOMO-3 → LUMO
27	437 (2,83)	0,1406	 HOMO-2 → LUMO  HOMO-1 → LUMO  HOMO-3 → LUMO
28	385 (3,21)	0,1297	 HOMO-6 → LUMO+1  HOMO → LUMO+1
29	363 (3,41)	1,1161	 HOMO → LUMO+4

Os dados de UV-Vis teóricos estão de acordo com os espectros de absorção obtidos experimentalmente. As transições em 520, 458, 437 e 385 nm (nº 25 a 28), revelam que a densidade eletrônica dos orbitais LUMO

permanece sobre o ligante dcbH₂ e o cluster de anatase. A população dos orbitais da *trans*-stpy no complexo ocorre somente a partir de 363 nm (nº 29), sendo que o orbital LUMO+4 tem energia acerca de 1,0 eV maior que o orbital LUMO. Assim, a população dos orbitais π^* da *trans*-stpy no complexo adsorvido é desfavorecida pela ocorrência de transições MLCT/LLCT. Estas transições possibilitam a injeção eletrônica na banda de condução do óxido. Este processo ocorre na escala de tempo <100 fs, enquanto o processo de isomerização ocorre na escala de nanosegundos (WANG et al., 2000; GINDESPERGER et al., 2010).

4.3. PROPOSTA DE MECANISMO DE ISOMERIZAÇÃO

O mecanismo de isomerização fotoinduzida de moléculas orgânicas, apesar de diversas rotas propostas, é bem descrito tanto através de cálculos teóricos quanto experimentalmente (WALDECK, 1991). Saltiel (1967) e Orlandi (1975) em seus trabalhos, consideraram um mecanismo de isomerização fotoinduzida para estilbenos que serviu como uma espécie de modelo por muito tempo. O modelo proposto para este tipo de molécula considera a população direta dos orbitais π^* do estilbeno, o que origina um estado singlete intermediário com geometria perpendicular aos anéis aromáticos (BUSBY et al., 2005). Neste estado há 50% de probabilidade da torção do ângulo em volta do grupo vinil que origina a espécie *cis* e 50% de probabilidade do retorno à posição original, forma *trans*.

A fotoisomerização dos estilbenos após a coordenação a centros metálicos geralmente é mantida (BUSBY et al., 2005). Porém, a população desse estado perpendicular intermediário ainda é um objeto novo de estudo (KAYANUMA et al., 2012). Isto porque existem diversas rotas de ocorrência que não são totalmente entendidas devido alguns metais serem sensibilizadores tripleto (BUSBY et al., 2005).

Segundo Patrocínio (2010), Busby (2005) e seus colaboradores um dos pré-requisitos para que ocorra a isomerização em complexos metálicos é a mesma que aquela para o ligante não coordenado, isto é, a população dos orbitais π^* do ligante estilbeno. Este orbitais ao serem populados enfraquecem

a ligação dupla do grupo vinil que fornece um maior grau de liberdade em torno da ligação.

A respeito do mecanismo para o $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$, na região próxima do ultravioleta, 365 nm, há energia suficiente para a população direta dos π^* da *trans-stpy*. Nesta região a eficiência de isomerização é máxima ($\Phi_{real} = 0,81 \pm 0,05$) e a isomerização pode ocorrer via mecanismo singlete ou também pela ocorrência de cruzamento intersistemas e população do estado $^3IL_{\pi\pi^*}$. Ensaio de fotoisomerização para o ligante *trans-stpy* protonado (*trans-Hstpy*⁺) revelam um rendimento quântico de isomerização em 365 nm de 0,60 (PATROCINIO, 2009). A protonação simula o efeito da coordenação, mas não provoca aumento na ocorrência de cruzamento intersistemas, logo, nesse comprimento de onda a contribuição do mecanismo singlete parece ser majoritária.

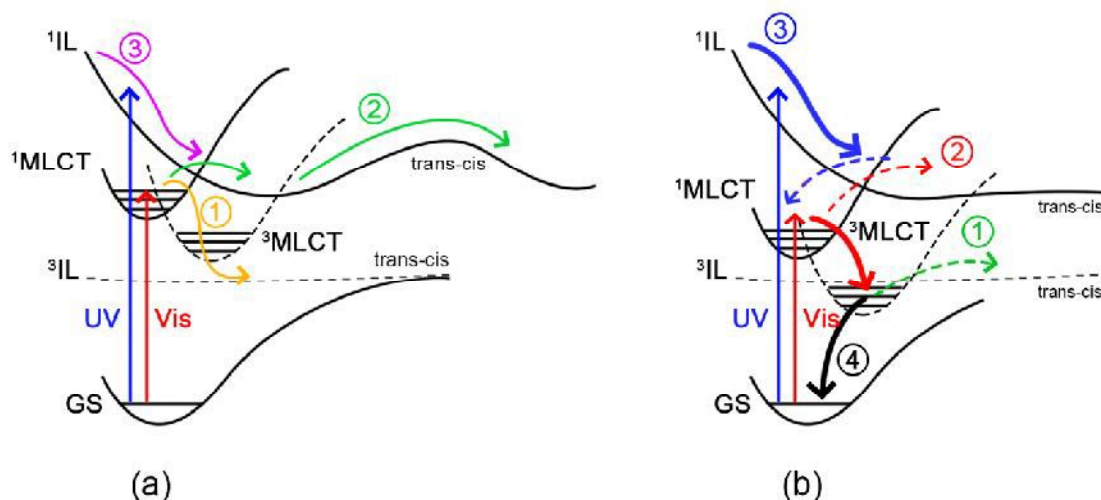
Para a irradiação na região do visível (>400 nm) apenas o estado de menor energia 1MLCT é populado. Logo após, ocorre o rápido cruzamento intersistemas, na escala de tempo de femtossegundos, para o estado 3MLCT . Tal fato é comprovado por cálculos teóricos para o $fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$, em que os estados 1MLCT e 3MLCT possuem energias muito próximas sendo considerados degenerados (KAYANUMA et al., 2011). Em seguida, o processo de fotoisomerização ocorre por transferência de energia intramolecular do estado 3MLCT para o 3IL . Segundo ainda estes cálculos, o ângulo de torção é maior para o estado 1IL do que para o 3IL . Assim, a população do estado 1IL favorece mais ainda a formação do estado perpendicular para isomerização *trans-cis* (KAYANUMA et al., 2012; KAYANUMA et al., 2011).

Neste sentido, ao comparar-se o rendimento quântico de isomerização em 405 nm e 365 nm, observa-se que a eficiência em 405 nm é menor para o $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ e em diversos outros complexos (FRIN et al., 2010; PATROCINIO et al., 2013). O grande avanço em relação aos demais trabalhos reportados na literatura, é que no caso do complexo $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ é possível observar que há uma competição entre a população de diversos estados, sendo que a desativação via 3MLCT é favorecida. Deste modo a energia não é suficiente para a população direta dos orbitais π^* *trans-stpy* ($^1IL_{trans-stpy}$) e a isomerização é praticamente suprimida. Para

complexos como o $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{trans-stpy})]^+$ e $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-stpy})]^+$, a energia do estado $^3\text{IL}_{\text{trans-stpy}}$ ainda é menor que a energia do estado $^3\text{MLCT}$, assim a luminescência é suprimida, o processo de fotoisomerização é observado com eficiência cerca de 20% menor que aquela para irradiação em 365 nm. No caso do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$, a ordem de energia dos estados tripleto parece ter sido invertida, isto é, o estado $^3\text{MLCT}$ tem energia menor que o estado ^3IL . Assim a excitação do complexo em 405 nm é sucedida pelo cruzamento intersistemas para o estado $^3\text{MLCT}$ que decai majoritariamente via transições não radiativas. O baixo rendimento quântico de isomerização para irradiação em 405 nm indica que a população do estado ^3IL só deve ocorrer via população térmica.

Diante disto, é possível esquematizar as rotas do processo de isomerização, como mostrado na Figura 37. Enquanto que para o $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{trans-stpy})]^+$ e outros complexos de $\text{Re}(\text{I})$, a excitação na região do visível pode levar a dois caminhos de isomerização, isto é população do ^3IL (1) ou população térmica do ^1IL (2), Figura 37(a) (KAYANUMA et al., 2011), ambos caminhos são desfavorecidos no $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$. Neste complexo, Figura 37(b) a população térmica do estado ^3IL (1) e IL^1 (2) é possível, resultando então em um rendimento quântico de isomerização duas ordens de grandeza menor que aqueles descritos para complexos semelhantes. Já a excitação do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$ com radiação na região do UV leva a população do estado ^1IL , de forma similar ao observado para os demais complexos de $\text{Re}(\text{I})$, o que ativa o mecanismo singleto (3) e favorece a ocorrência da fotorreação.

Figura 37. Esquema das rotas de isomerização para o (a) $fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$ e para o (b) $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$.



Fonte: (a) Adaptado de Kayanuma e colaboradores (2011), (b) o autor.

Diante disto, para os demais complexos descritos na literatura, como o $fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$, o processo de fotoisomerização ocorre sob irradiação nos dois comprimentos de onda. Diferentemente, no novo complexo $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ o grande avanço encontra-se na possibilidade de promover diferentes caminhos de desativação dos estados excitados em função das suas energias relativas.

5. CONCLUSÃO

O complexo $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ foi obtido puro com um rendimento de 30% a partir do precursor $fac-[ReCl(CO)_3(dcbH_2)]$. O produto foi caracterizado por espectroscopia de absorção no infravermelho e UV-Vis bem como por meio de espectros de 1H RMN. Os orbitais moleculares que compõem as principais transições eletrônicas foram descritos por TD-DFT e comprovam as atribuições experimentais.

A substituição do ligante Cl^- pela $trans-stpy$ não ocasiona em um aumento da luminescência do $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ quando comparado com o $fac-[ReCl(CO)_3(dcbH_2)]$ resultando em um $\phi_{em} = 0,001$. No processo de isomerização fotoinduzida $trans-cis$ do complexo em solução, nos

comprimentos de onda próximos da região do espectro visível (405 nm) a isomerização não é eficiente. A partir de 365 nm ocorre a participação dos orbitais π^* da *trans*-stpy que promovem a isomerização. Sendo assim, o rendimento quântico irradiação em 365 nm foi de $\Phi_{\text{real}} = 0,81 \pm 0,08$, enquanto que para irradiação em 405 nm, $\Phi_{\text{real}} = 0,010 \pm 0,005$.

A imobilização do *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ e a mistura de seus isômeros *cis/trans* (82:18) em filmes de óxidos semicondutores promove uma estabilização nos estados MLCT. Quando imobilizados na superfície de um óxido semicondutor o processo de injeção eletrônica suprime a isomerização fotoinduzida. Os dados experimentais e termodinâmicos calculados mostram que a injeção de elétrons pela espécie *cis* do complexo é termodinamicamente favorecida em relação à *trans*. A isomerização fotoinduzida é suprimida pela injeção eletrônica, uma vez que o processo de injeção eletrônica ocorre mais rapidamente que a isomerização, assim estados de menor energia são populados primeiro que os orbitais π^* da *trans*-stpy.

A respeito do mecanismo de isomerização, conclui-se que pode ocorrer população direta do estado ¹IL para irradiação em 365 nm e que na presença de luz visível, a fotorreação é fortemente suprimida pelo estado ³MLCT de menor energia. O complexo *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ é portanto um exemplo único em que a energia relativa dos estados excitados pode ser usada para promover diferentes caminhos de desativação, concluindo a importância do estudo de base fundamentalista. Assim, contribuições significativas foram feitas em relação à fotoquímica inorgânica de complexos metálicos isomerizáveis. Os resultados encontrados neste trabalho podem servir como base para o desenvolvimento de novas moléculas e sistemas fotoativos.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

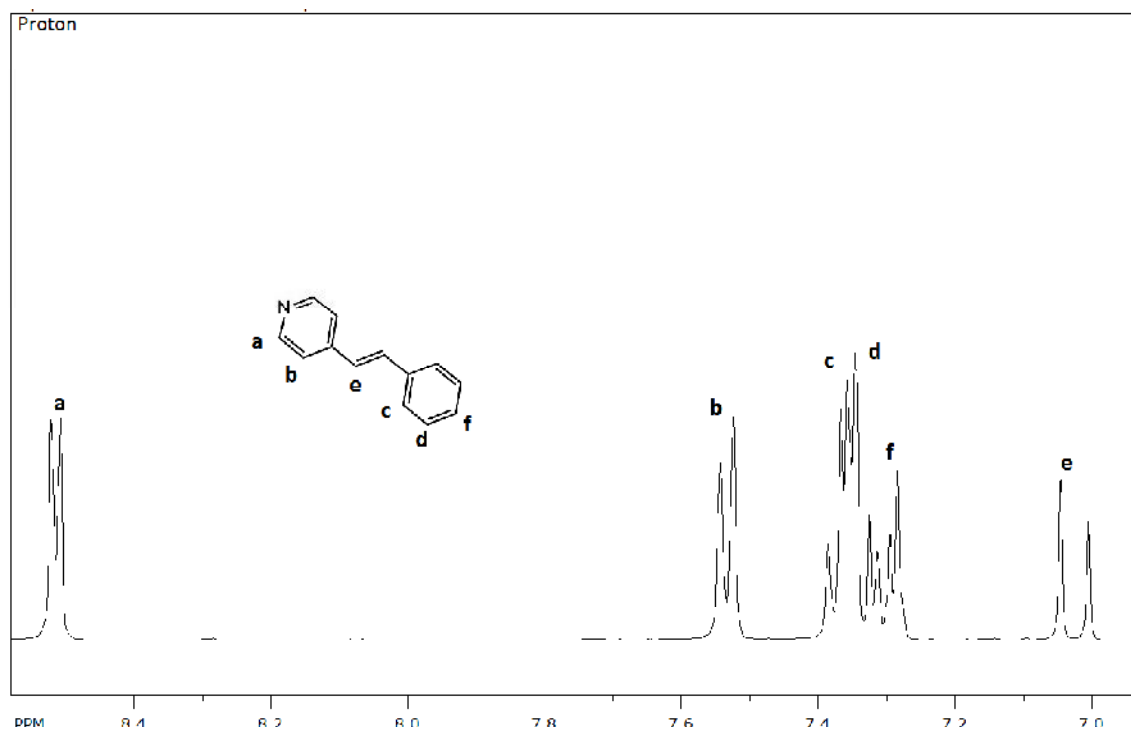
Diante dos resultados obtidos neste trabalho, observa-se que a inserção de determinados grupos funcionais nos ligantes polipiridínicos, como no caso do dcbH₂, podem alterar as propriedades fotoquímicas dos complexos. Assim, as perspectivas futuras são a respeito da investigação do estado excitado de novos complexos do tipo *fac*-[Re(CO)₃(N,N)(*trans*-stpy)]⁺, em que (N,N)

representa ligantes polipiridínicos. Tal estudo visa o estudo destes estados contendo novos ligantes N,N que ainda não foram reportados na literatura para o entendimento da base fundamentalista e conseqüentemente o desenvolvimento de dispositivos moleculares fotoinduzidos.

APÊNDICE

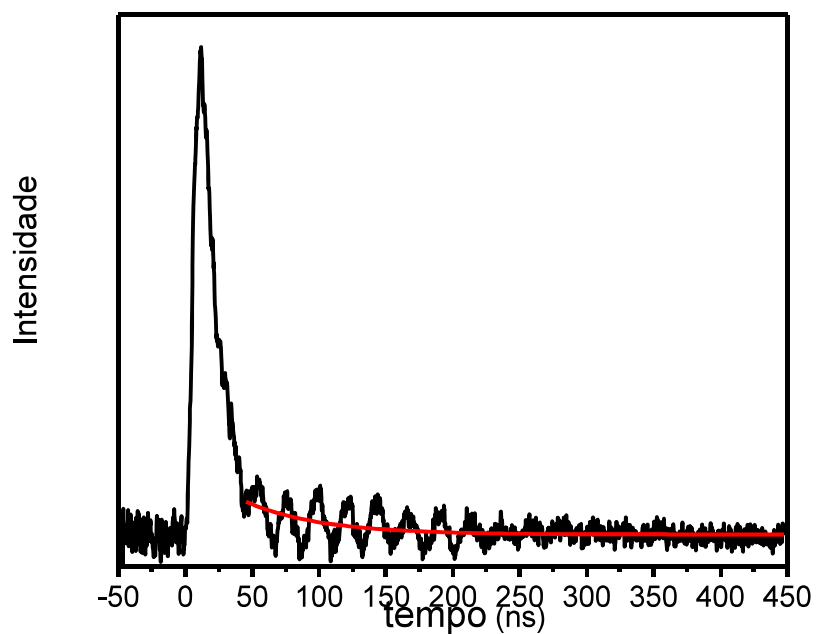
A. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H das sínteses.

Figura I. Espectro de ^1H RMN da *trans*-4-stirilpiridina em diclorometado com capilar de D_2O ; 400 MHz.



B. Espectro de emissão resolvido no tempo.

Figura II. Curvas de decaimento da emissão do complexo *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] com $\lambda_{em} = 660$ nm em acetonitrila a 298 K, $\lambda_{exc} = 355$ nm.



7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, A.; GHANBARI, D.; SALAVATI-NIASARI, M.; HAMADANIAN, M. **Photo-degradation of methylene blue: photocatalyst and magnetic investigation of Fe₂O₃–TiO₂ nanoparticles and nanocomposites.** Journal of Materials Science Materials in Eletronics, v. 27, p. 4800-4809, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4361-4>

ADAMS, J. J.; ARULSAMY, N.; SULLIVAN, P.; RODDICK, D. M.; NEUBERGER, A.; SCHMEHL, R. H. **Homoleptic Tris-Diphosphine Re(I) and Re(II) Complexes and Re(II) Hptophysics and Photochemistry.** Inorganic Chemistru, v. 54, p. 11136-11149, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01395>

ANDRADE, G. A.; PISTNER, A. J.; YAP, G. P. A.; LUTTERMAN, D. A.; ROSENTHAL, J. **Photocatalytic Conversion of CO₂ to CO Using Rhenium Bipyridine Plataforms Containing Ancillary Phenyl or BODIPY Moieties.** Acs Catalysis, v. 3, p. 1685-1692, 2013. <https://doi.org/10.1021/cs400332y>

ATOINI, Y.; PRASETYANTO, E. A.; CHEN, P.; JONCKHEERE, D.; DE VOS, D.; DE COLA, L. **Tuning luminescent properties of a metal organic framework by insertion of metal complexes.** Supramolecular Chemistry, p. 1-10, 2017. <https://doi.org/10.1080/10610278.2017.1290249>

BAI, X.; HUANG, X.; ZHANG, X.; HUA, Z.; WANG, C.; QIN, Q.; ZHANG, Q. **TiO₂–graphene nanoparticle based electrochemical sensor for the bimodal-response detection of 4-chlorophenol.** RSC Advances, v. 4, p. 13461-13468, 2014. <https://doi.org/10.1039/c3ra48065h>

BALOGH, T.; PEDRIALI, C. A.; BABY, A. R.; VELASCO, M. V. R.; KANEKO, T. M. **Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção.** Anais Brasileiros de Dermatologia, v. 86, n. 4, p. 732-742, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0365-05962011000400016>

BALZANI, V.; CARASSITI, V. **Photochemistry of Coordination Compounds.** Academic Press Inc, 1970. ISBN: 1-207-7250-7.

BALZANI, V.; CREDI, A.; VENTURI, M. **Light powered molecular machines.** Chemical Society Reviews, v. 38, p. 1542-1550, 2009. <https://doi.org/10.1039/b806328c>

BALZANI, V.; CREDI, A.; VENTURI, M. **Molecular machines working on surfaces.** ChemPhysChem, v. 9, p. 202-220, 2008. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700528>

BERNARDI, M. I. B.; LEE, E. J. H.; LISBOA-FILHO, P. N.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. **TiO₂ Thin Film Growth Using the MOCVD Method.** Materials Research, v. 4, n. 3, p. 223-226, 2001. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392001000300014>

BERTRAND, H. C.; CLÈDE, S.; GUILLOT, R.; LAMBERT, F.; POLICAR, C. **Luminescence Modulations of Rhenium Tricarbonyl Complexes Induced by Structural Variation.** Inorganic Chemistry, v. 53, p. 6204-6223, 2014. <https://doi.org/10.1021/ic5007007>

BONN, A. G.; NEUBURGER, M.; WENGER, O. S. **Photoinduced Electron Transfer in Rhenium(I) – Oligotriarylamina Molecules.** Inorganic Chemistry, v. 53, p. 11075-11085, 2014. <https://doi.org/10.1021/ic501620g>

BUSBY, M.; MATOUSEK, P.; TOWRIE, M.; VLCEK, A. **Ultrafast Excited-Dynamics Preceding a Ligand *Trans-Cis* Isomerization of *fac*-[Re(Cl)(CO)₃(*t*-4-styrylpyridine)₂] and *fac*-[Re(*t*-4-styrylpyridine)(CO)₃(2,2'-bipyridine)]⁺.** The Journal of Physical Chemistry A, v. 109, n. 3, p. 3000-3008, 2005. <https://doi.org/10.1021/jp044753+>

CAMBIÉ, D.; BOTTECCHIA, C.; STRAATHOF, N. J. W.; HESSEL, V.; NOËL, T. **Applications of Continuous-Flow Photochemistry in Organic Synthesis, Material Science, and Water Treatment.** Chemical Reviews, v. 116, p. 10276-10341, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00707>

CAO, Z.; MIAO, Q.; ZHANG, Q.; LI, H.; QU, D.; TIAN, H. **A fluorescent bistable [2]rotaxane molecular switch on SiO₂ nanoparticles.** Chemical Communications, v. 51, n. 24, p. 4921-5126, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4CC09976A>

CATTANEO, M.; FAGALDE, F.; BORSARELLI, C. D.; KATZ, N. E. **Improvement of the Dynamic Range of pH Sensing by Using a Luminescent Tricarbonylpolypyridylrhenium(I) Complex with Three Different Protonation Sites.** Inorganic Chemistry, v. 48, p. 3012-3017, 2009. <https://doi.org/10.1021/ic802203d>

CHEN, P. Y.; MEYER, T. J. **Medium effects on charge transfer in metal complexes.** Chemical Reviews, v. 98, p. 1439-1477, 1998. <https://doi.org/10.1021/cr941180w>

DATTELBAUM, D. M.; MARTIN, R. L.; SCHOONOVER, J. R.; MEYER, T. J. **Molecular and Electronic Structure in the Metal-to-Ligand Charge Transfer Excited States of *fac*-[Re(4,4'-X₂bpy)(CO)₃(4-Etpy)]⁺ (X = CH₃, H, Co₂Et). Application of Density Functional Theory and Time-Resolved Infrared Spectroscopy.** The Journal of Physical Chemistry A, v. 108, p. 3518-3526, 2004. <https://doi.org/10.1021/jp037095m>

EGERTON, T. A. **UV-Absorption—The Primary Process in Photocatalysis and Some Practical Consequences.** Molecules, v. 19, p. 18192-18214, 2014. <https://doi.org/10.3390/molecules191118192>

ERMAN, B. **Engineering molecular machines.** New Journal of Physics, v. 18, p. 1-2, 2016. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/18/4/041002>

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI, A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA. **Photocatalytic surface of titânia on ceramic substrates. Part I: Synthesis, structure and photoactivity.** Cerâmica, v. 59, p. 620-632, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000400020>

FERRI, V.; ELBING, M.; PACE, G.; DICKEY, M. D.; ZHARNIKOV, M.; SAMORÌ, P.; MAYOR, M.; RAMPI, M. A. **Light-Powered Electrical Switch Based on Cargo-Lifting Azobenzene Monolayers.** Angewandte Chemie International Edition, v. 47, p. 3407-3409, 2008. <https://doi.org/10.1002/anie.200705339>

FREITAG, M.; TEUSCHER, J.; SAYGILI, Y.; ZHANG, X.; GIORDANO, F.; LISKA, P.; HUA, J.; ZAKEERUDDIN, S. M.; MOSER, J.; GRÄTZEL, M.; HAGFELDT, A. **Dye-sensitized solar cells for efficient power generation under ambient lighting.** Nature Photonics, v. 11, p. 372-378, 2017. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2017.60>

FRIN, K. M.; IHA, N. Y. M. **Photoinduced isomerization and luminescence of *fac*-[Re(CO)₃(ph₂phen)(bpe)]⁺.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 17, n. 8, p. 1664-1671, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532006000800026>

FRIN, K. P. M. **Propriedades fotoquímicas de alguns complexos de ferro(II) e rênio(I).** 2008. 159 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

FRIN, K. P. M.; IHA, N. Y. M. **Modulation of *trans* to *cis* photoisomerization and photoluminescence of 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene or 4-styrylpyridine coordinated to *fac*-tricarbonyl(5-chloro-1,10-phenanthroline)rhenium(I).** Inorganica Chimica Acta, v. 376, n. 1, p. 531-537, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.07.018>

FRIN, K. P. M.; ITOKAZU, M. K.; IHA, N. Y. M. **^1H NMR spectroscopy as a tool to determine accurate photoisomerization quantum yields of stilbene-like ligands coordinated to rhenium(I) polypyridyl complexes.** *Inorganica Chimica Acta*, v. 363, p. 294-300, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.10.008>

FRIN, K. P. M.; NASCIMENTO, V. M. **Rhenium(I) Polypyridine Complexes as a Luminescent-Based Sensors for the BSA Protein.** *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 27, n. 1, p. 179-185, 2016. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150268>

GINDENSPERGER, E.; KÖPPEL, H.; DANIEL, C. **Mechanism of visible-light photoisomerization of a rhenium(I) carbonyl-diimine complex.** *Chemical Communication*, v. 46, p. 8225-8227, 2010. <https://doi.org/10.1039/c0cc02661a>

GONÇALVES, M. R.; FRIN, K. P. M. **Synthesis, characterization, photophysical and electrochemical properties of rhenium(I) tricarbonyl diimine complexes with triphenylphosphine ligand.** *Polyhedron*, v. 132, p. 20-27, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.04.029>

HAMMOND, G. S.; SALTIEL, J.; LAMOLA, A. G.; TURRO, N. J.; BRADSHAW, J. S.; COWAN, D. O.; COUNSELL, R. C.; VOGT, V.; DALTON, C. **Mechanism of Photochemical Reactions in Solution. XXII. Photochemical *cis-trans* isomerization.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, n. 16, p. 3197-3217, 1964. <https://doi.org/10.1021/ja01070a002>

HASKINS-GLUSAC, K.; GHIVIRIGA, I.; ABBOUD, K. A.; SCHANZE, K. S. **Photophysics and Photochemistry of Stilbene-Containing Platinum Acetylides.** *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, P. 4969-4978, 2004. <https://doi.org/10.1021/jp0496811>

HATCHARD, C. G.; PARKER, C. A. **A new sensitive chemical actinometer II. Potassium ferrioxalate as a standar chemical actinometer.** *The Royal Society*, v. 235, n. 1203, p. 518-536, 1956. <https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0102>

HEIMER, T. A.; HEILWEIL, E. J.; BIGNOZZI, C. A.; MEYER, G. J. **Electron Injection, Recombination, and Halide Oxidation Dynamics at Dye-Sensitized Metal Oxide Interfaces.** *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 104, p. 4256-4262, 2000. <https://doi.org/10.1021/jp993438y>

HUEHOLT, B. B.; XU, W.; SABAT, M.; DEGRAFF, B. A.; DEMAS, J. N. **Structure and Luminescence Properties of Monomeric and Dimeric Re(I) Complexes with Dicarboxylic Acid-2,2'-Bipyridine Ligands.** Journal of Fluorescence, v. 17, p. 522-527, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10895-007-0205-1>

HUG, H.; BADER, M.; MAIR, P.; GLATZEL, T. **Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized.** Applied Energy, v. 115, p. 216-225, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.10.055>

ITOKAZU, M. K. **Reações fotoinduzidas em alguns complexos de rênio e desenvolvimento de dispositivos moleculares.** 2005. 166 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ITOKAZU, M. K.; POLO, A. S.; IHA, N. Y. M. **Light driven isomerization of coordinated ligand and modulation of *fac*-[Re(CO)₃(phen)(t-bpe)]PF₆ photoluminescence in rigid media.** Journal of Photoenergy, v. 3, p. 143-146, 2001. <https://doi.org/10.1155/S1110662X01000174>

ITOKAZU, M. K.; POLO, A. S.; IHA, N. Y. M. **Luminescent rigidochromism off *ac*-[Re(CO)₃(phen)(*cis*-bpe)]⁺ and its binuclear complex as photosensors.** Journal of Photochemistry and Photobiology A, v. 160, p. 27-32, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00216-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00216-8)

JONO, R.; FUSISAWA, J.; SEGAWA, H.; YAMASHITA, K. **Theoretical study of the surface complex between TiO₂ and TCNQ showing interfacial Charge-Transfer Transitions.** The Journal of Physical Chemistry Letters, v. 2, p. 1167-1170, 2011. <https://doi.org/10.1021/jz200390g>

JURIS, A.; BALZANI, V.; BARIGELLETI, F.; CAMPAGNA, S.; BELSER, P.; VON ZELEWSKY, A. **Ru(II) polypyridine complexes: Photophysics, Photochemistry, Eletrochemistry and Chemiluminescence.** Coordination Chemistry Reviews, v. 84, p. 85-277, 1988. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(88\)80032-8](https://doi.org/10.1016/0010-8545(88)80032-8)

KAYANUMA, M.; DANIEL, C.; KÖPPEL, H.; GINDENSPERGER, E. **Photophysics of isomerizable Re(I) complexes: A theoretical analysis.** Coordination Chemistry Reviews, v. 255, p. 2693-2703, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.01.051>

KAYANUMA, M.; GINDENSPERGER, E.; DANIEL, C. **Inorganic photoisomerization: the case study of rhenium(I) complexes.** Dalton Transactions, v. 41, p. 13191-13203, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2dt30296a>

KIM, S.; MOON, G.; KIM, G.; KANG, U.; PARK, H.; CHOI, W. **TiO₂ complexed with dopamine-derived polymers and the visible light photocatalytic activities for water pollutants.** *Journal of Catalysis*, v. 346, p. 92-100, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.11.027>

KONDRASENKO, I.; KISEL, K. S.; KARTTUNEN, A. J.; JÄNIS, J.; GRACHOVA, E. V.; TUNIK, S. P.; KOSHEVOY, I. O. **Rhenium(I) Complexes with Alkynylphosphane Ligands: Structural, Photophysical, and Theoretical Studies.** *European Journal of Inorganic Chemistry*, p. 864-875, 2015. <https://doi.org/10.1002/ejic.201403053>

KOU, Y.; NAKATANI, G.; SUNAGAWA, Y.; TACHIKAWA, D.; MASUI, T.; SHIMADA, S.; TAKAGI, D. A.; TRYK, Y.; NABETANI, H.; TACHIBANA, H. I. **Visible light-induced reduction of carbon dioxide sensitized by a porphyrin–rhenium dyad metal complex on p-type semiconducting NiO as the reduction terminal end of an artificial photosynthetic system.** *Journal of Catalysis*, v. 310, p. 57-66, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.03.025>

LIN, J.; CHEN, C.; SUN, S.; LEES, A. J. **Photoswitching tetranuclear rhenium(I) tricarbonyl diimine complexes with a stilbene-like bridging ligand.** *Chemical Communications*, v. 47, p. 6030-6032, 2011. <https://doi.org/10.1039/c1cc11272d>

LO, K. K. **Luminescent Rhenium(I) and Iridium(III) Polypyridine Complexes as Biological Probes, Imaging Reagents, and Photocytotoxic Agents.** *Accounts of Chemical Research*, v. 48, p. 2985-2995, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00211>

LOUIE, B. M.; RETTIG, S. J.; STORR, A.; TROTTER, J. **Rhenium Manganese carbonyl compounds incorporating tridentate chelating pyrazolyl gallate ligands.** *Canadian Journal of Chemistry*, v. 63, p. 2261-2272, 1985. <https://doi.org/10.1139/v85-373>

MANBECK, G. F.; MUCKERMAN, J. T.; SZALDA, D. J.; HIMEDA, Y.; FUJITA, E. **Push or Pull? Proton Responsive Ligand Effects in Rhenium Tricarbonyl CO₂ Reduction Catalysts.** *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 119, p. 7457-7466, 2015. <https://doi.org/10.1021/jp511131x>

MANDAL, A. K.; GANGPADHYAY, M.; DAS, A. **Photo-responsive pseudorotaxanes and assemblies.** *Chemical Society Reviews*, v. 44, p. 663-676, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4CS00295D>

MARCUS, R. A. **Theory of charge transfer spectra in frozen media.** Journal of Physical-Chemistry, v. 94, p. 4963-4966, 1990. <https://doi.org/10.1021/j100375a038>

MELLA, P.; CABEZAS, K.; CERDA, C.; CEPEDA-PLAZA, M.; GÜNTHER, G.; PIZARRO, N.; VEJA, A. **Solvent, coordination and hydrogen-bond effects on the chromic luminescence of the cationic complex [(phen)(H₂O)Re(CO)₃]⁺.** New Journal of Chemistry, v. 40, p. 6451-6459, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6NJ00885B>

MERINO, E.; RIBAGORDA, M. **Control over molecular motion using the *cis-trans* photoisomerization of the azo group.** Beilstein Journal of Organic Chemistry, v. 8, p. 1071-1090, 2012. <https://doi.org/10.3762/bjoc.8.119>

MOMOTAKE, A.; ARAI, T. **Photochemistry and photophysics of stilbene dendrimers and related compounds.** Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 5, p. 1-25, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2004.01.001>

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B.** Wiley, 2009.

NAZEERUDIN, M. K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPHRY-BAKER, R.; MÜLLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRÄTZEL, M. **Conversion of Light to Electricity by *cis*-X₂-Bis(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻ and SCN⁻) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes.** Journal of American Chemical Society, v. 115, p. 6382-6390, 1993. <https://doi.org/10.1021/ja00067a063>

NICODEM, D. E.; AQUILERA, O. M. V. **Standardization of the potassium ferrioxalate actinometer over the temperature range 5 – 80 °C.** Journal of Photochemistry, v. 21, p. 189-193, 1983. [https://doi.org/10.1016/0047-2670\(83\)80022-7](https://doi.org/10.1016/0047-2670(83)80022-7)

ONO, Y.; NAKAMURA, J.; HAYASHI, M.; TAKAHASHI, K. I.; **Effect of substituent groups in rhenium bipyridine complexes on photocatalytic CO₂ reduction.** American Journal of Applied Chemistry, v. 2, n. 5, p. 74-79, 2014. <https://doi.org/10.11648/j.ajac.20140205.12>

ORLANDI, G.; SIEBRAND, W. **Model for the direct photo-isomerization of stilbene.** Chemical Physics Letters, v. 30, n. 3, p. 352-354, 1975. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(75\)80005-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)80005-4)

PACE, G.; FERRI, V.; GRAVE, C.; ELBING, M.; HÄNISCH, C.; ZHARNIKOV, M.; MAYOR, M.; RAMPI, M. A.; SAMORI, P. **Cooperative light-induced molecular movements of highly ordered azobenzene self-assembled monolayers**. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* v, 104, n. 24, p. 9937-9942, 2007. <https://doi.org/10.1073/pnas.0703748104>

PATROCINIO A. O. T.; BRENNAMAN, M. K.; MEYER, T. J.; IHA, N. Y. M. **Excited-state dynamics in *fac*-[Re(CO)₃(Me₄phen)(L)]⁺**. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 114, v. 46, p. 12129-12137, 2010. <http://doi.org/10.1021/jp104692w>

PATROCINIO A. O. T.; FRIN, K. M.; IHA, IHA, N. Y. M. **Solid State Molecular Device Based on Rhenium(II) Polypyridyl Complex Immobilized on TiO₂ Films**. *Inorganic Chemistry*, v. 52, p. 5889-5896, 2013. <https://doi.org/10.1021/ic3028572>

PATROCINIO, A. O. T.; IHA, N. Y. M. **Em busca da sustentabilidade: células solares sensibilizadas por extratos naturais**. *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 574-578, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000300016>

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, p. 10851-10857, 2008. <https://doi.org/10.1021/ic800504a>

PATROCINIO, A. T. O. **Complexos de Re(II) e filmes de TiO₂ em dispositivos moleculares fotoinduzidos**. 2009. 204 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010. ISBN 978-85-221-0708-7.

PERUTZ, R. N.; PROCACCI, B. **Photochemistry of Transition Metal Hydrides**. *Chemical Reviews*, v. 116, p. 8506-8544, p. 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00204>

PFENNING, B. W.; CHEN, P.; MEYER, T. J. **Photophysics and Photochemistry of Chromophore – Quencher Assemblies on Glass and Powdered Silica**. *Inorganic Chemistry*, v. 35, p. 2898-2901, 1996. <https://doi.org/10.1021/ic940676t>

POLO, A. S. **Sistemas químicos integrados via complexos de rênio(I) e rutênio (II) na conversão de energia**. 2007. 157 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

POLO, A. S.; ITOKAZU, M. K.; FRIN, K. M.; PATROCINIO, A. O. T.; IHA, N. Y. M. **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, p. 1669-1680, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.12.015>

POLO, A. S.; ITOKAZU, M. K.; IHA, N. Y. M. **Photoinduced luminescent of *fac*-[Re(CO)₃(phen)(stpy)]⁺ in CH₃CN and PMMA**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, v. 181, n. 1, p. 73-78, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.11.003>

POURRIEUX, G. FAGALDE, F.; ROMERO, I.; FONTRODONA, X.; PARELLA, T.; KATZ, N. E. **Electron-, Proton-, and Photon-Induced Espectroscopic Changes in Chromophore-Quencher Tricarbonyl (2,2-Bipyridine)rhenium(I) Complexes with 4,4'-Azobis(pyridine)**. *Inorganic Chemistry*, v. 49, n. 9, p. 4084-4091, 2010. <https://doi.org/10.1021/ic901893g>

RAMAMURTHY, V.; SIVAGURU, J. **Supramolecular Photochemistry as a Potential Synthetic Tool: Photocycloaddition**. *Chemical Reviews*, v. 116, p. 9914-9993, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00040>

RAMOS, L. D.; CRUZ, H. M.; FRIN, K. P. M. **Photophysical properties of rhenium(I) complexes and photosensitized generation of singlet oxygen**. *Photochemical & Photobiological Sciences*, v. 16, n. 4, p. 459-466, 2017. <https://doi.org/10.1039/C6PP00364H>

RAMOS, L. D.; SAMPAIO, R. N.; ASSIS, F. F.; OLIVEIRA, K. T.; HOMEM-DE-MELLO, P.; PATROCINIO, A. O. T.; FRIN, K. P. M. **Contrasting photophysical properties of rhenium(I) tricarbonyl complexes having carbazole groups attached to the polypyridine ligand**. *Dalton Transactions*, v. 45, p. 11688-11698, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6DT01112H>

ROHMAN, M. A.; SUTRADHAR, D.; SANGILIPANDI, S.; RAO, K. M.; CHANDRA, A. K.; SIVAPRASAD, M. **Photophysical behavior of systematically substituted (di-2-pyridylaminomethyl) benzene ligands and its Re(I) complexes: A combined experimental and theoretical approach**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 341, p. 115-126, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.03.031>

RONZANI, F.; COSTARRAMONE, N.; BLANC, S.; BENABBOU, A. K.; LE BECHEC, M.; PIGOT, T.; OELGEMÖLLER, M.; LACOMBE, S. **Visible-light photosensitized oxidation of α -terpinene using novel silica-supported sensitizers: Photooxygenation vs. Photodehydrogenation.** Journal of Catalysis, v. 303, p. 164-174, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.04.001>

ROTH, H. D. **The beginnings of Organic Photochemistry.** Angewandte Chemie International Edition, v. 28, p. 1193-1207, 1989. <https://doi.org/10.1002/anie.198911931>

SALTIEL, J.; CHARLTON, J. L.; **Cis-Trans isomerization of oleofins.** Organic Chemistry A, v. 42, n. 3, p. 25-89, 1980. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-481303-8.50007-X>

SALTIEL, J. **Perdeuteriostilbene. The role of Phantom States in the *cis-trans* Photoisomerization of Stilbenes.** Journal of American Chemical Society, v. 89, n. 4, p. 1036-1037, 1967. <https://doi.org/10.1021/ja00980a057>

SALTIEL, J. **Review Stilbenes: Applications in chemistry, life sciences, and material science.** Journal of American Chemical Society, v. 132, p. 9220-9222, 2010. <http://doi.org/10.1021/ja104338d>

SATO, S.; MORIMOTO, T.; ISHITANI, O. **Photochemical Synthesis of mer-[Re(bpy)(CO)₃Cl].** Inorganic Chemistry Communications, v. 46, p. 9051-9053, 2007. <https://doi.org/10.1021/ic701458h>

SERPONE, N.; EMELINE, A. V. **Semiconductor Photocatalysis – Past, Present and Future Outlook.** The Journal of Physical Chemistry Letters, v. 3, p. 673-677, 2012. <https://doi.org/10.1021/jz300071j>

SHETTI, N. P.; NAYAK, D. S.; MALODE, S. J.; KULKARNI, R. M. **Electrochemical Sensor Based upon Ruthenium Doped TiO₂ Nanoparticles for the Determination of Flufenamic Acid.** Journal of The Electrochemical Society, v. 164, n. 5, p. 3036-3042, 2017. <https://doi.org/10.1149/2.0031705jes>

SHINKAI, S.; ISHIHARA, M.; UEDA, K.; MANABE, O. **Photoresponsive Crown Ethers. Part 14. Photoregulated Crown-Metal Complexation by Competitive Intramolecular Tail(Ammonium)-biting.** Journal of the Chemical Society Perkin Transactions II, p. 511-518, 1985. <https://doi.org/10.1039/P29850000511>

SILVERSTEIN, F. X.; WEBSTER, KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. LTC, 2007. ISBN 8-216-1521-3.

SIMONI, D. A.; ANDRADE, J. C.; FAIGLE, J. F. G.; SIMONI, J. A. **Um experimento com propostas múltiplas para um laboratório de química geral**. Química Nova, v. 25, n. 6, p. 1034-1039, 2002. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000600023>

SINOPOLI, A.; BLACK, F. A.; WOOD, C. J.; GIBSON, E. A.; ELLIOTT, P. I. P. **Investigation of a new bis(carboxylate)triazole – based anchoring ligand for a dye solar cell chromophores complexes**. Dalton Transactions, v. 46, p. 1520-1530, 2017. <https://doi.org/10.1039/C6DT02905A>

SMIEJA, J. M.; KUBIAK, C. P. **Re(bipy-tBu)Cl improved Catalytic Activity for Reduction of Carbon Dioxide: IR-Spectroelectrochemical and Mechanistic Studies**. Inorganic Chemistry, v. 49, n. 1, p. 9283-9289, 2010. <https://doi.org/10.1021/ic1008363>

SOUSA, S. F.; SAMPAIO, R. N.; NETO, N. M. B.; MACHADO, A. E. H.; PATROCINIO, A. O. T. **The photophysics of *fac*-[Re(CO)₃(NN)(bpa)]⁺ complexes: a theoretical/experimental study**. Photochemical & Photobiological Sciences, v. 13, p. 1213-1224, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4PP00074A>

TAMAKI, Y.; KOIKE, K.; MORIMOTO, T.; YAMAZAKI, Y.; ISHITANI, O. **Red-Light-Driven Photocatalytic Reduction of CO₂ using Os(II)-Re(I) Supramolecular Complexes**. Inorganic Chemistry, v. 52, p. 11902-11909, 2013. <https://doi.org/10.1021/ic4015543>

THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES. **Molecular machines**. Scientific Background on The Nobel Prize in Chemistry. 2016. Disponível em < https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2016/advanced-chemistryprize2016.pdf>. Acesso em: 27 nov. 2017.

TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CANCES E. **The IEF version of the PCM solvation method and overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level**. Journal of Molecular Structure, v. 464, n. 1, p. 211-226, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(98\)00553-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(98)00553-3)

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. **Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial**. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 757-767, p. 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000300019>

VLČEK, A. J. **Ultrafast Excited-State Process in Re(I) Carbonyl-Diimine Complexes: From Excitation to Photochemistry.** Topics in Organometallic Chemistry, v. 29, p. 73-114, 2010. https://doi.org/10.1007/3418_2009_4

WALDECK, D. H. **Photoisomerization dynamics of stilbenes.** Chemical Reviews, v. 91, n. 3, p. 415-436, 1991. <https://doi.org/10.1021/cr00003a007>

WANG, Y.; ASBURY, J. B.; LIAN, T. **Ultrafast Excited-State Dynamics of Re(CO)₃Cl(dcbpy) in solution and nanocrystalline TiO₂ and ZrO₂ thin films.** Journal of Physical Chemistry A, v. 104, n. 18, p. 4291-4299, 2000. <https://doi.org/10.1021/jp9936648>

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. **Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy.** Physical Chemistry Chemical Physics, v. 7, n. 18, p. 3297-3305, 2005. <https://doi.org/10.1039/b508541a>

WORLD, L. A.; DUESING, R.; CHEN, P.; CIANA, L. D.; MEYER, T. J. **Photophysical Properties of Polypyridyl Carbonyl Complexes of Rhenium(I).** Dalton Transactions, v. 1, p. 849-858, 1991. <https://doi.org/10.1039/dt9910000849>

WRIGHT, P. J.; MUZZIOLI, S.; WERRET, M. V.; RAITERI, P.; SKELTON, B. W.; SILVESTER, D. S.; STAGNI, S.; MASSI, M. **Synthesis, Photophysical and Electrochemical Investigation of Dinuclear Tetrazolato-Bridged Rhenium Complexes.** Organometallics, v. 31, p. 7566-7578, 2012. <https://doi.org/10.1021/om300870a>

WU, S.; ABRUÑA, H. D.; ZHONG, Y. **Rhenium Complexes of 2,3-Di(2-pyridyl)-5,6-diphenylpyrazine: Synthesis, Characterization, and Reactivity.** Organometallics, v. 31, p. 1161-1167, 2012. <https://doi.org/10.1021/om201240c>

YAM, V. W.; LAU, V. C.; WU, L. **Synthesis, photophysical, photochemical and electrochemical properties of rhenium(I) diimine complexes with photoisomerizable pyridyl-azo, ethenyl or ethyl ligands.** Dalton Transaction, p. 14611-1468, 1998. <https://doi.org/10.1039/a801575i>

YU, H.; LIU, C.; YU, Z.; ZHANG, L.; XIU, J. **Effect of ancillary ligands on the properties of diphenylphosphoryl-substituted cationic Ir(III) complexes.** Journal of Materials Chemistry C, v. 5, p. 3519-3527, 2017. <https://doi.org/10.1039/C6TC04732G>

ZANONI, K. P. S.; IHA, N. Y. M. **Reversible trans \rightleftharpoons cis photoisomerizations of [Re(CO)₃(ph₂phen)(stpyCN)]⁺ towards molecular machines.** Dalton Transactions, v. 46, p. 9951-9958, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7DT01648D>

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. **The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals.** Theoretica Chimica Acta, v. 120, n. 1, p. 215-241, 2008. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>

SÚMULA CURRICULAR

Leandro Augusto Faustino

Nascimento: 29/03/1994, Mirassol – SP

leandro3378@hotmail.com

EDUCAÇÃO

Bacharel em Química Industrial – Universidade Federal de Uberlândia, 2016;

PUBLICAÇÕES

Artigo submetido:

- FAUSTINO, L.; SOUZA, B.; NUNES, B.; DUONG, A.; SIELAND, F.; BAHNEMANN, D.; PATROCINIO, A. Photocatalytic CO₂ reduction by Re(I) polypyridyl complexes immobilized on niobates nanoscrolls. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**.

Artigo aprovado:

- FAUSTINO, L. A.; MACHADO, A. E. H.; PATROCINIO, A. O. T. The photochemistry of *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺: new insights on the isomerization mechanism of coordinated stilbene-like ligands. **Inorganic Chemistry**, Article ASAP. <http://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00093>

Capítulo de livro submetido:

- NUNES, B. N.; FAUSTINO, L. A.; MULLER, A. V.; POLO, A. S.; PATROCINIO, A. O. T. Nb₂O₅ dye sensitized solar cells. **Elsevier**.

PARTICIPAÇÕES EM REUNIÕES CIENTÍFICAS

FAUSTINO, L. A.; FREITAS, L. L.; SANTANA, L. K.; CANOBRE, S. C.; AMARAL, F. A. **Síntese de Hidróxido Duplo Lamelar via co-precipitação a pH variável a partir de baterias de íons lítio**, XVII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, São João del-Rei, 2013.

FAUSTINO, L. A.; SANTANA, L. K.; FREITAS, L. L.; CANOBRE, S. C.; AMARAL, F. A. **Obtenção de compósito de ppi com HDL Co-Al-Cl obtido pelo método de co-precipitação à pH constante e variável à partir de baterias de íons-lítio descartadas.** XXI Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica, La Serena, 2014.

FAUSTINO, L. A.; AMARAL, F. A. **Reprocessamento de material catódico para a obtenção de hidróxidos duplos lamelares HDL Co-Al-Cl a partir de baterias de íons lítio pelo método de co-precipitação em pH constante.** I Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica da UFU, Uberlândia, 2014.

FAUSTINO L. A.; LACERDA, V. P. B.; PATROCINIO, A. O. T. **Síntese do actinômetro *tris*-(oxalato)ferrato(III) de potássio e calibração de sistema fotoquímico.** XXIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Belo Horizonte, 2015.

FAUSTINO, L. A.; PRADO, F. S.; SOUSA, S. F.; PATROCINIO, A. O. T. **Propriedades espectroscópicas de complexos tricarbonílicos de Re(I) com os ligantes 2,2'-bipiridina e ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina.** XXX Encontro da Sociedade Brasileira de Química, Uberlândia, 2016.

OUTRAS ATIVIDADES

Bolsista de iniciação científica, 2013-2015.

Estágio no controle de qualidade Sun Produtos Químicos, 2015.

Estágio à docência da disciplina Química Experimental 2, 2016.