

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

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

FERNANDO SIQUEIRA PRADO

**Influência do sítio de protonação no processo de
transferência de elétrons entre complexos polipiridínicos
de Re(I) e diferentes doadores de elétrons.**

Uberlândia – MG

2018

FERNANDO SIQUEIRA PRADO

Influência do sítio de protonação no processo de transferência de elétrons entre complexos polipiridínicos de Re(I) e diferentes doadores de elétrons.

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio

Uberlândia – MG

2018

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

- P896i
2018
- Prado, Fernando Siqueira, 1991-
Influência do sítio de protonação no processo de transferência de elétrons entre complexos polipiridínicos de Re(I) e diferentes doadores de elétrons / Fernando Siqueira Prado. - 2018.
109 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.2018.1116>
Inclui bibliografia.
1. Química - Teses. 2. Complexos metálicos - Teses. 3. Luminescência - Teses. 4. Fotoquímica - Teses. I. Patrocínio, Antonio Otavio de Toledo. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.



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 281/PPQUI.

DATA: 28/02/2018

DISCENTE: Fernando Siqueira Prado

MATRÍCULA: 11612QMI003

TÍTULO DO TRABALHO: Influência do sítio de protonação no processo de transferência de elétrons entre complexos polipiridínicos de Re(I) e diferentes doadores de elétrons.

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 treze horas do dia vinte e oito 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. André Luiz Bogado, Universidade Federal de Uberlândia, Prof. Dr. Pedro Ivo da Silva Maia, 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 20 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 16 horas e 52 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. André Luiz Bogado

Prof. Dr. Pedro Ivo da Silva Maia

Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio

“O que fazemos durante as horas de trabalho determina o que temos; o que fazemos nas horas de lazer determina o que somos.”

Charles Schulz

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 Délio e Neide, por estarem sempre presentes com muito amor, carinho, amizade, educação e apoio, fundamentais nesta trajetória, amo vocês;

Ao meu irmão Flávio, grande amigo que sempre me incentivou nas minhas decisões;

Em especial à Priscila, pelo apoio, incentivo, paciência e carinho em todos os momentos, bons e ruins, amo você;

Aos meus amigos e companheiros de laboratório, Leonardo, Breno, Cristiane, Bárbara, Bruno, Werick e Lucas pelo companheirismo e paciência durante todo esse percurso e, em especial Sinval e Leandro, que foram mais que companheiros de laboratório e sim, co-orientadores, sempre me apoiando e ajudando na realização desse trabalho;

Ao Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado pelos ensinamentos, dados e análises realizadas;

À Prof(a). Dr(a). Neyde Yukie Murakami Iha e aos seus alunos, Laís, Rodolfo e Ronaldo, pelo acolhimento e ajuda em uma etapa decisiva do mestrado;

Aos técnicos do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia – IQUFU;

À Rede Mineira de Química e ao grupo Grupo de Materiais e compostos Inorgânicos do Triângulo (GMIT);

À CAPES pela bolsa de mestrado;

À comissão examinadora por dedicarem seu tempo à leitura e estudo deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho descreve as propriedades espectroscópicas, fotoquímicas e fotofísicas de complexos de Re(I) baseados no ligante polipiridínico 2,2'-bipiridina (2,2'-bpy) com diferentes ligantes ancilares (L) a saber: piridina (py, **1**), 1,4-pirazina (pz, **2**), 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy, **3**) e 1,2-bis(4-piridil)etano (bpa, **4**). Os complexos *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(L)]PF₆, foram analisados por espectroscopia de ressonância magnética de hidrogênio (¹H RMN) e os espectros de absorção na região do UV-Vis foram comparados com simulações teóricas obtidas a partir da teoria funcional de densidade dependente no tempo (TD-DFT). As propriedades fotofísicas dos complexos sintetizados foram investigadas em acetonitrila à 298 K e em meio vítreo (etanol:metanol, 4:1) a 77K. Para os complexos **1-4**, observaram-se bandas largas e não estruturadas em ambos os meios atribuídas ao estado excitado ³MLCT. Os rendimentos quânticos de emissão dependem do ligante polipiridínico, sendo 0,060 ($\tau = 249$ ns), 0,097 ($\tau = 418$ ns), 0,052 ($\tau = 250$ ns) e 0,057 ($\tau = 210$ ns), respectivamente para **1**, **2**, **3** e **4**. Os complexos polipiridínicos de Re(I) foram investigados frente a reações de supressão fotoinduzida por hidroquinona e 4-cianofenol em acetonitrila e na mistura CH₃CN/H₂O (1:1). As constantes cinéticas de supressão da luminescência (k_q) foram determinadas por medidas em de emissão estacionária e resolvidas no tempo. Para a hidroquinona e o 4-cianofenol, em acetonitrila, o complexo **2** exibe o maior k_q entre as espécies investigadas $3,49 \pm 0,02 \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹ e $2,2 \pm 0,1 \times 10^7$ L mol⁻¹ s⁻¹, respectivamente. O complexo **2** é seguido do **3** ($k_q = 2,50 \pm 0,02 \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹ frente a hidroquinona e $2,2 \pm 0,1 \times 10^7$ L mol⁻¹ s⁻¹ frente ao 4-cianofenol). Em CH₃CN/H₂O 1:1, os valores k_q para todos os complexos são muito semelhantes, tanto frente à hidroquinona quanto em 4-cianofenol, evidenciando o papel das moléculas de água como aceitador de prótons após a transferência eletrônica dos supressores para os complexos. Contudo, para o complexo **2**, na presença de 4-cianofenol há uma diminuição do k_q na presença de água, o que evidencia que a eventual protonação do sítio básico da 1,4-pirazina (pK_a = 0,37) pela água diminui a eficiência do processo de transferência eletrônica. Esses dados nos revelam que o principal mecanismo de supressão da luminescência do complexo **2** envolve a transferência de elétrons, ET, acompanhada por uma transferência de prótons, PT. Em altas concentrações de 4-cianofenol, o mecanismo de transferência de elétrons e prótons combinada (EPT) também passa a ocorrer. Nesse caso há um equilíbrio de associação entre o complexo e o supressor. Esses resultados são corroborados por cálculos da teoria funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT).

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

ABSTRACT

This work, describes the spectroscopic, photochemical and photophysical properties of Re(I) complexes based on the polypyridyl ligand 2,2'-bipyridine (2,2'-bpy) and different ancillary ligands (L), namely pyridine (py, **1**), 1,4-pyrazine (pz, **2**), 4,4'-bipyridine (4,4'-bpy, **3**) and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpa, **4**). The complexes *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(L)]PF₆, were characterized by hydrogen nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and the experimental UV-Vis spectra were compared to theoretical simulations obtained by time-dependent density function theory (TD-DFT). The photophysical properties of the complexes were investigated in acetonitrile at 298 K and glassy medium (ethanol: methanol, 4: 1) at 77 K. For the complexes **1-4**, large and unstructured bands were observed in both media and are assigned to the ³MLCT excited state. The emission quantum yields depend on the polypyridine ligand, with 0.060 ($\tau = 249$ ns), 0.097 ($\tau = 418$ ns), 0.052 ($\tau = 250$ ns) and 0.057 ($\tau = 210$ ns), respectively for **1**, **2**, **3** and **4**. The polypyridine complexes of Re(I) were investigated by quenching experiments in the presence of hydroquinone and 4-cyanophenol in acetonitrile and acetonitrile/water (1:1). The luminescence quenching rate constants (k_q) were determined by steady-state and lifetime measurements. For hydroquinone and 4-cyanophenol, in acetonitrile, the complexes **2** exhibits the highest k_q among the investigated species $3,49 \pm 0,02 \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹ and $2,2 \pm 0,1 \times 10^7$ L mol⁻¹ s⁻¹, respectively. Complex **2** is followed by **3** ($k_q = 2,50 \pm 0,02 \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹ versus hydroquinone and $2,2 \pm 0,1 \times 10^7$ L mol⁻¹ s⁻¹ versus 4-cyanophenol). In 1:1 CH₃CN/H₂O, the k_q values for all complexes are very similar, both front of hydroquinone as to in 4-cyanophenol, evidencing the role of water molecules as the proton acceptor of prostheses after the electron transfer of the suppressors to the complexes. However, for complex **2**, in the presence of 4-cyanophenol there is a decrease of k_q in the presence of water, which shows that the possible protonation of the 1,4-pyrazine base site (pKa = 0.37) by water decreases the efficiency of the electronic transfer process. These data reveal to us that the main mechanism of luminescence quenching of the complex **2** involves electron transfer, ET, accompanied by a proton transfer, PT. At high concentrations of 4-cyanophenol, the mechanism coupled electron-proton transfer, EPT, also occurs. In this case there is an equilibrium of association between the complex and the suppressor. These results are corroborated by time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations.

Keywords: Re(I) complexes, photophysics, luminescence, quenching.

LISTA DE FIGURAS

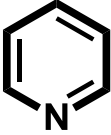
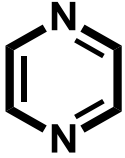
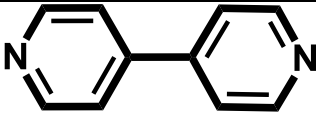
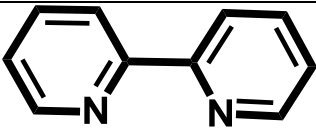
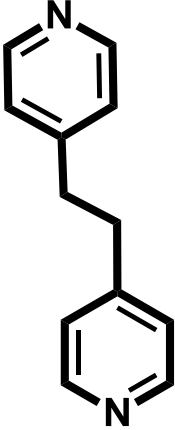
| | |
|---|-----------|
| Figura 1 - Esquematização dos possíveis mecanismos de supressão | 6 |
| Figura 2 - Representação estrutural dos complexos $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(py)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(pz)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]^+$ e $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(bpa)]^+$ | 7 |
| Figura 3 - Espectro no IV (ATR) do $fac-[ReCl(CO)_3(bpy)]$ | 18 |
| Figura 4 - Espectros no IV (ATR) dos complexos $fac-[Re(CO)_3(L)(2,2'-bpy)]^+$ | 19 |
| Figura 5 - Espectro de RMN 1H do complexo precursor $fac-[Re(CO)_3(2,2',-bpy)(py)]PF_6$ em CD_3CN ; 500MHz | 22 |
| Figura 6 - Espectro de RMN 1H do complexo precursor $fac-[Re(CO)_3(2,2',-bpy)(pz)]PF_6$ em CD_3CN ; 500MHz | 23 |
| Figura 7 - Espectro de RMN 1H do complexo precursor $fac-[Re(CO)_3(2,2',-bpy)(4,4'-bpy)]PF_6$ em CD_3CN ; 500MHz..... | 24 |
| Figura 8 - Espectro de RMN 1H do complexo precursor $fac-[Re(CO)_3(2,2',-bpy)(bpa)]PF_6$ em CD_3CN ; 500MHz | 25 |
| Figura 9 - Espectros de absorção do na região do ultravioleta-visível do precursor $fac-[ReCl(CO)_3(2,2'-bpy)]$ (—) e dos complexos 1 (---), 2 (---), 3 (---), 4 (---) em acetonitrila | 26 |
| Figura 10. Espectro eletrônico dos complexos $fac-[Re(CO)_3(L)(2,2'-bpy)]^+$ (—) e dos teórico (—) em acetonitrila. As linhas verticais correspondem às transições eletrônicas calculadas por TD-DFT .. | 28 |
| Figura 11 - Espectros de emissão dos complexos 1 (---), 2 (---), 3 (---) e 4 (---) e do precursor $fac-[ReCl(CO)_3(2,2'-bpy)]$ (—) em acetonitrila a 298 K; $\lambda_{exc} = 350$ nm | 35 |
| Figura 12 - Curvas de decaimento da emissão dos complexos 1-4 com $\lambda_{em} = 560$ nm (1 e 3) e 550 nm (2 e 4) em acetonitrila a 298 K; $\lambda_{exc} = 355$ nm..... | 36 |
| Figura 13 - Espectros de emissão normalizados dos complexos 1 (a) , 2 (b) , 3 (c) e 4 (d) em etanol:metanol 4:1 a 77 K (—) e acetonitrila à 298 K (—), $\lambda_{exc} = 350$ nm. | 37 |
| Figura 14 - Espectros de emissão resolvidos no tempo complexos 1 (a) , 2 (b) , 3 (c) e 4 (d) em acetonitrila a 298 K; $\lambda_{exc} = 355$ nm | 39 |
| Figura 15 - Espectros de emissão dos complexos 1 (a) , 2 (b) , 3 (c) e 4 (d) em acetonitrila com variações da concentração do supressor hidroquinona a 298 K; (1,4) $\lambda_{exc} = 360$ nm e (2,3) $\lambda_{exc} = 340$ nm | 40 |
| Figura 16 - Curvas de decaimento da luminescência dos complexos 1 (a) , 2 (b) , 3 (c) e 4 (d) em acetonitrila com variações da concentração do supressor hidroquinona a 298 K; $\lambda_{exc} = 355$ nm; $\lambda_{em} = 560$ nm (1,3) e $\lambda_{em} = 550$ nm (2,4) | 41 |
| Figura 17 - Gráficos de Stern-Volmer baseados na variação da intensidade de luminescência (a) e do tempo de vida de emissão (b) para a supressão oxidativa dos complexos 1-4 pela hidroquinona em acetonitrila a 298 K | 42 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 18 - Gráficos de Stern-Volmer baseados na variação da intensidade de luminescência dos complexos 1 (a) , 2 (b) , 3 (c) e 4 (d) na presença de hidroquinona em 3:1 CH ₃ CN/H ₂ O e em 3:1 CH ₃ CN/D ₂ O à 298 K | 43 |
| Figura 19 - Espectros de emissão dos complexos 1 (a) , 2 (b) , 3 (c) e 4 (d) em acetonitrila com variações da concentração do supressor 4-cianofenol a 298 K; (1,4) λ_{exc} = 360 nm e (2,3) λ_{exc} = 340 nm | 45 |
| Figura 20 - Curvas de decaimento da luminescência dos complexos 1 (a) , 2 (b) , 3 (c) e 4 (d) em acetonitrila com variações da concentração do supressor 4-cianofenol a 298 K; λ_{exc} = 355 nm; λ_{em} = 560 nm (1,3) e λ_{em} = 550 nm (2,4) | 45 |
| Figura 21 - Variação intensidade de luminescência (a) e do tempo de vida de emissão (b) dos complexos 1, 3 e 4 pelo 4-cianofenol em acetonitrila a 298 K | 46 |
| Figura 22 - Variação intensidade de luminescência (a) e do tempo de vida de emissão (b) dos complexos 2 pelo 4-cianofenol em acetonitrila a 298 K | 47 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

| | |
|-------------------------|--|
| NN | Ligantes polipiridínicos |
| L | Ligantes piridínicos ancilares |
| MLCT | Transferência de carga do metal para o ligante |
| IL | Transferência de carga intraligante |
| TLC | “Thin-Layer Chromatography” - Cromatografia de camada delgada |
| λ | Comprimento de onda (nm) |
| $\lambda_{\text{máx.}}$ | Comprimento de onda máximo (nm) |
| ϕ_{em} | Rendimento quântico de emissão |
| ϵ | Absortividade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) |
| τ | Tempo de vida de emissão |
| h | Constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$) |
| ν | Frequência da radiação |
| K_{SV} | Constante de Stern-Volmer |
| K_{A} | Constante Associativa |
| k_{q} | Constante Cinética de Supressão da Luminescência |
| E_{ox} | Potencial de Oxidação |
| E_{red} | Potencial de Redução |
| E_{red}^* | Potencial de Redução do Estado Excitado |
| TP | Transferência de prótons |
| TE | Transferência de elétrons |
| TEPS | Transferência Elétron-Próton Simultânea |
| TPEA | Transferências de Próton-Elétron Acoplada |
| DOELs | Diodos orgânicos emissores de luz |
| DELs | Diodos emissores de luz |

LISTA DE COMPOSTOS

| Ligante | Abreviatura | Estrutura |
|-------------------------|-------------|---|
| piridina | py |  |
| 1,4-pirazina | pz |  |
| 4,4'-bipiridina | 4,4'-bpy |  |
| 2,2'-bipiridina | 2,2'-bpy |  |
| 1,2-bis(4-piridil)etano | bpa |  |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. OBJETIVOS GERAIS | 7 |
| 2.1. Objetivos Específicos..... | 7 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 7 |
| 3.1. Preparação e purificação dos compostos e materiais | 7 |
| 3.2. Determinação do espectro de absorção teórico | 11 |
| 3.3. Aparelhagem e técnicas experimentais | 11 |
| 3.4. Tratamento de dados..... | 14 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 16 |
| 4.1. Caracterizações espectroscópicas e fotofísicas | 16 |
| 4.2. Estudos de supressão | 39 |
| 4.3. Mecanismo de supressão em função do ligante ancilar. | 48 |
| 5. CONCLUSÕES | 53 |
| 6. PERSPECTIVAS FUTURAS..... | 54 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 54 |
| ANEXO | 68 |
| ARTIGO | 83 |
| CURRÍCULO..... | 92 |

1. INTRODUÇÃO

Durante muitos anos, a humanidade utilizou os recursos naturais do planeta, para suprir suas necessidades energéticas, sem grandes preocupações em relação aos efeitos que causariam ao meio ambiente. De acordo com Gore, “a civilização humana e o ecossistema terrestre estão entrando em choque, e a crise climática é a manifestação mais proeminente, destrutiva e ameaçadora desse embate” (GORE, A., 2010).

Concomitante ao cenário de aumento da demanda energética, as pesquisas e investimentos em tecnologias que utilizam recursos naturais renováveis para a diversificação da matriz energética têm aumentado. Para tal, a radiação solar seria uma fonte de grande interesse, pois ao ano a quantidade de radiação solar que atinge a superfície terrestre é de 3×10^{24} J. Uma vez que a luz solar contém uma pequena quantidade de luz ultra-violeta, 5%, a utilização da luz visível é necessária para uma eficiente conversão de energia solar (ISHITANI, O. et al, 2013). Nessa vertente, nas últimas décadas, há uma intensa investigação no desenvolvimento de sistemas fotoquímicos que possam converter energia solar em outra energia, solução ideal para os problemas que já estamos convivendo, por exemplo, o aumento na concentração de CO₂ atmosférico e a escassez de energia e recursos de carbono (PATROCÍNIO e IHA, 2010; VICHI e MANSOR, 2009).

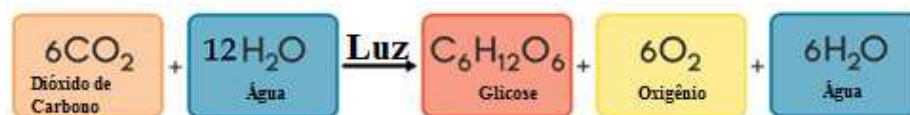
Atualmente, os principais sistemas de conversão de energia solar são as células solares, ou fotovoltaicas, que apesar do maior custo frente a outras fontes de eletricidade, tem cada vez mais contribuído para a matriz energética. A substituição em larga escala de combustíveis fósseis por células solares requer uma redução adicional no custo de produção. As células solares sensibilizadas por corante (DSSCs) (O'Regan, B.; Grätzel, M., 1991) são uma opção para redução de custos. Estes dispositivos se diferem da tecnologia tradicional pela utilização de um sensibilizador imobilizado em um semicondutor (TiO₂) e por ter um princípio químico de funcionamento. O sensibilizador é tipicamente um composto de coordenação, como por exemplo, complexos polipiridínicos de Ru(II).

Os compostos de coordenação podem não só atuar como sensibilizadores, mas também como fotocatalisadores promovendo reações químicas específicas na presença de radiação uv-visível. Destacam-se principalmente complexos metálicos de configuração d⁶ como por exemplo, complexos de Ru(II), Ir(III) e Re(I) (DYER et al., 2003; PATROCINIO et al., 2010; PANIGATI et al., 2012; BISWAS et al., 2013; KULASEKERA et al., 2013; MACHURA e GRYCA, 2013; YI et al., 2013; ZHANG e CHAMPAGNE, 2013; ZHU et al.,

2013). As razões para o grande interesse nessa classe de compostos são várias, podendo-se citar a grande versatilidade sintética e a existência de estados excitados com intensa atividade redox, possibilitando a ocorrência de uma série de reações de transferência de elétrons e/ou de energia. Tais propriedades têm sido exploradas nas questões que envolvem o desenvolvimento de novas energias renováveis, que visam à manutenção e o aumento da capacidade de geração de energia para a sociedade. Como já colocado por Ciamician, os cientistas de diversas áreas devem dar mais atenção à natureza em busca de soluções para a geração de energias limpas e abundantes, como por exemplo, a mimetização da fotossíntese das plantas (CIAMICIAN, 1912).

Na fotossíntese a energia solar é convertida em energia química por meio de uma série de reações de transferência eletrônica. Durante a fotossíntese, as plantas verdes absorvem luz solar e promovem a conversão de água e dióxido de carbono em compostos orgânicos oxigenados e ricos em energia, Esquema 1.

Esquema 1 – Representação da reação da fotossíntese-respiração.



Fonte: O Autor.

Desta forma o processo fotossintético parece simples, porém uma série de reações de transferência eletrônica e prótons deve ocorrer para que os produtos sejam formados. Biologicamente, estas reações ocorrem em duas etapas: o estágio "iluminado", composto por reações fotoquímicas; e o estágio "escuro", que compreende reações químicas controladas por enzimas. Ou seja, os metabolitos produzidos no ciclo fotossíntese-respiração representam a fixação de hidrogênio e consequente armazenamento da energia solar na forma de ligações químicas (BARBER, 2009). A eficiência energética da fotossíntese é a proporção da energia armazenada para a energia da luz absorvida. A energia química armazenada é a diferença entre aquela contida em oxigênio gasoso e açúcares e a energia da água e dióxido de carbono. Para que o balanço energético seja maximizado, a natureza utiliza-se de reações de transferência de elétrons acopladas com prótons (PCET). Nesse processo, como uma carga negativa e positiva são transferidas, a barreira termodinâmica para a formação dos produtos é diminuída significativamente. O entendimento dessas reações, portanto, é fundamental para o desenvolvimento de sistemas capazes de mimetizar a fotossíntese e produzir combustíveis a partir da luz solar.

Meyer e colaboradores alguns dos processos de transferência eletrônica na reação da fotossíntese e que envolvem o chamado *oxygen evolving complex* (OEC), um cubano contendo três íons de manganês e um íon cálcio adjacente, unidos por pontes oxo. Os autores observaram que o OEC na presença de tirasina forma um ciclo fotocatalítico, que a partir de transferências elétrons-prótons acoplada entre os dois compostos, há a oxidação de moléculas de H₂O e a formação de O₂ e de elétrons livres, que por sua vez são utilizados para a redução do CO₂ (MEYER, T. J., 2007).

Nessa vertente, uma das classes de compostos investigadas em reações PCET fotoinduzidas são os complexos polipiridínicos de Re(I). Desde que Lehn et al. primeiro relatou que compostos do tipo *fac*-[Re(2,2'-bpy)(CO)₃X] (2,2'-bpy = 2,2'-bipiridina, X = Cl, Br) poderiam fotocatalisar a redução de CO₂, (HAWECKER, J.; LEHN, J.-M.; ZIESSEL, R., 1983; HAWECKER, J.; LEHN, J.-M.; ZIESSEL, R., 1986), complexos polipiridínicos de Re(I) têm atraído grande atenção como fotocatalisadores para redução de CO₂ com alta eficiência e seletividade (ISHITANI, O. et al., 1996; ISHITANI, O., 2013; RIEGER, B. et al., 2015). A partir daí, as propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos complexos polipiridínicos de Re(I) têm sido extensivamente estudadas em função dos ligantes selecionados o que determinam sua aplicabilidade em dispositivos para conversão de energia solar e sensores luminescentes (WORLD et al., 1991; LIN et al., 1992; ITOKAZU et al., 2001; POLO, 2006).

Ishitani e colaboradores estudaram a fotoreatividade de uma série de complexos de Re(I) na presença de CO₂ (TAKEDA et al., 2008). Os autores observaram que a mistura dos complexos [Re^I(CO)₃(bpy)(CH₃CN)]⁺ e [Re^I(CO)₃((MeO)₂bpy)(P(OEt)₃)]⁺, (CAFEO et al., 1998) bpy = 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina e P(OEt)₃ = trietilfosfito, na proporção 1:25 (mol/mol) levou a fotoprodução de CO com rendimento quântico de 0,59. O alto rendimento está associado à facilidade de substituição do ligante CH₃CN no complexo [Re^I(CO)₃(bpy)(CH₃CN)]⁺ e à alta eficiência de formação de intermediário [Re^I(CO)₃((MeO)₂bpy[•])(P(OEt)₃)]⁺ (Φ = 1,6). De fato, o entendimento dos processos de transferência de elétrons fotoinduzida é fundamental para a conversão de energia solar e produção de combustíveis solares, conhecida como fotossíntese artificial (CHRIST et al., 1992; ARAGAZZI et al., 2001; ALSTRUM-ACEVEDO, BRENNAMAN; MEYER, 2005; POLO et al., 2006; MEYER, HUYNH, THORP, 2007; HAMMES-SCHIFFER, 2009). A dinâmica dessas reações pode ser investigada por testes de extinção de luminescência.

A intensidade de luminescência pode ser diminuída por uma variedade de processos. Alguns desses não são interessantes do ponto de vista prático, como mudanças de

concentração ou efeitos de filtro interno. Mais importante porém, é uma série de interações moleculares que pode resultar no fenômeno da supressão de luminescência. Dentre elas temos as reações de estado excitado, rearranjos moleculares, transferência de energia, reações de associação no estado fundamental. Essas interações podem levar a ocorrência de supressão colisional (dinâmica) ou supressão associativa (estática).

A supressão de luminescência tem sido estudada como um fenômeno fundamental e como fonte de informação sobre muitos sistemas bioquímicos, como por exemplo, a fotossíntese. Tanto a supressão associativa quanto a supressão dinâmica requerem contato entre o luminóforo e o supressor. Para a supressão dinâmica, o resultado desse contato é a perda da via de luminescência para retorno ao estado fundamental, embora o mecanismo possa variar significativamente entre os supressores. Já na supressão associativa, ocorre a associação entre as duas espécies no estado fundamental para a formação de uma terceira, não luminescente. Contudo, em ambos os casos, estático e dinâmico, para que ocorra o fenômeno da supressão o luminóforo e o supressor devem estar em contato. Tal condição de contato implica em numerosas aplicações da supressão. Por exemplo, a irradiação do *fac*-[ReCl(CO)₃(bpy)] numa solução de N,N-dimetilformamida (DMF) contendo trietanolamina (TEOA) como supressor resultou na redução catalítica seletiva de CO₂ para CO (KUTAL, C. et al., 1985; ISHITANI, O. et al., 2013).

Há uma variedade muito grande de substâncias que agem como supressores de luminescência. Um dos mais conhecidos supressores dinâmicos para espécies fosforescentes é a molécula de oxigênio. Se o estado emissor da amostra em investigação for um tripleto (S = 1), é necessário remover o oxigênio dissolvido do solvente para se observar a luminescência. Na supressão dinâmica, a diminuição da intensidade de luminescência é descrita pela equação de Stern-Volmer, equação 1, em que [Q] representa a concentração molar do supressor.

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

A constante cinética de supressão, k_q , nos informa a velocidade da supressão e a acessibilidade dos supressores aos luminóforos. Assim, a intensidade de supressão varia linearmente com a concentração de supressor. É importante ressaltar que a observação do comportamento linear não prova que a supressão colisional de luminescência tenha ocorrido. Isto porque, caso o fenômeno da supressão seja associativo, a intensidade relativa de luminescência também irá variar linearmente com a concentração de supressor, Equação 2.

Nesse caso, a constante de proporcionalidade, K_A corresponde à constante de equilíbrio no estado fundamental para a formação do complexo luminóforo-supressor.

$$\frac{\Phi_f^0}{\Phi_f} = \frac{I_f^0}{I_f} = 1 + K_A[Q] \quad (2)$$

A distinção entre supressão associativa e supressão dinâmica pode ser realizada através de dependência distinta em função da temperatura, da viscosidade e por meio de medidas de tempo de vida. A supressão dinâmica reduz o tempo de vida de emissão, enquanto a extinção estática reduz a concentração aparente do luminóforo. Alternativamente, os efeitos de temperatura podem ser usados para distinguir as duas formas de extinção. Os coeficientes de difusão e, portanto, k_q , aumentam com a elevação da temperatura. Em contraste, K_A tende a ser inversamente proporcional à temperatura e, portanto, a extinção estática tende a ser maior a temperaturas mais baixas.

Em muitas situações a luminescência pode ser suprimida por ambos os tipos de supressão, dinâmica e associativa. Neste caso, a equação de Stern-Volmer é modificada e possui um termo não linear, de segunda ordem em $[Q]$. O que resulta em uma concavidade positiva na curva. Deste modo, temos a equação 3:

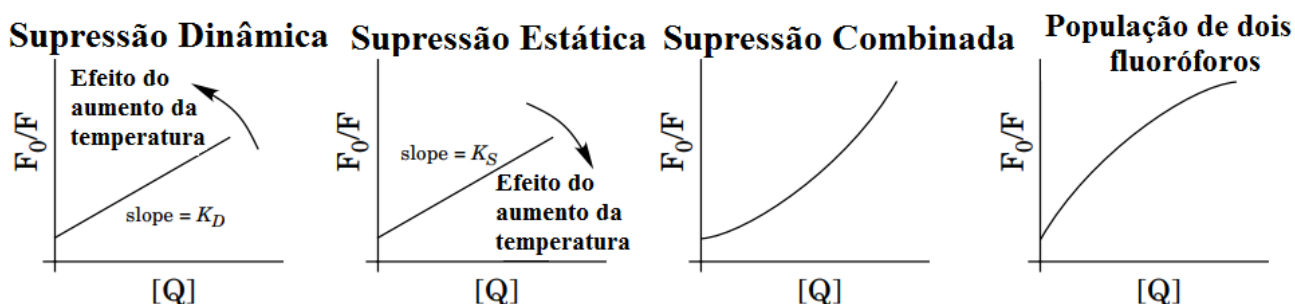
$$\begin{aligned} \frac{\Phi_f^0}{\Phi_f} = \frac{I_f^0}{I_f} &= (1 + K_{SV}[Q])(1 + K_A[Q]) \\ &\downarrow \\ \frac{\Phi_f^0}{\Phi_f} = \frac{I_f^0}{I_f} &= 1 + (K_{SV} + K_A)[Q] + K_{SV}K_A[Q]^2 \quad (3) \end{aligned}$$

Há alguns casos em que podemos ter a coordenação do supressor ao complexo, formando um novo luminóforo. De fato, em resíduos de triptofano, nota-se que algumas moléculas são facilmente acessíveis por solventes e outras se tornam “ocultas”. Neste caso, a equação de Stern-Volmer modificada resulta em uma concavidade negativa, refletindo a supressão do luminóforo acessível. Supondo que o luminóforo “oculto” não sofra supressão, temos a equação 4:

$$F = \frac{F_{0a}}{1 + K_{SV}[Q]} + F_{0b} \quad (4)$$

Na Figura 1, estão esquematizados os possíveis mecanismos de supressão apresentados.

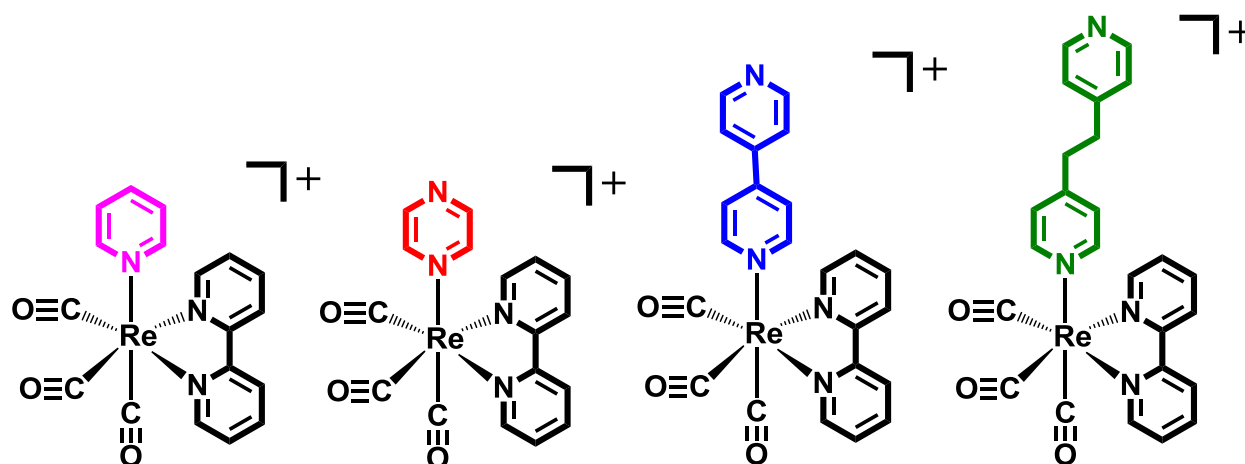
Figura 1 – Esquematização dos possíveis mecanismos de supressão.



Fonte: O Autor. Adaptado de (Copyright © 1999 – 2010 by Mark Brandt, Ph.D.)

Neste trabalho, as propriedades espectroscópicas e fotofísicas dos complexos polipiridínicos de Re(I), *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(L)]⁺, em que L = py, pz, 4,4'-bpy ou bpa, Figura 2, foram investigadas com o intuito de entender a influência dos ligantes ancilares nos possíveis mecanismos de transferências eletrônicas relacionados à supressão do estado excitado emissor MLCT dos complexos. Os ligantes ancilares se diferem pela presença ou não de um sítio de protonação, que pode ativar a transferência eletrônica acoplada com prótons. Também será avaliado a influência dos supressores, hidroquinona e 4-cianofenol, que apresentam potenciais de oxidação de 0,47 e 1,40 V, respectivamente, nos processos de transferências eletrônicas. A mudança de polaridade do meio com a adição de uma base de Bronsted, a água, também será observado.

Figura 2 – Representação estrutural dos complexos $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(py)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(pz)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]^+$ e $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(bpa)]^+$.



Fonte: O Autor.

2. OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral desse trabalho é sintetizar os complexos $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(NN)]PF_6$, NN = py, pz, 4,4'-bpy, bpa e caracterizar quanto a suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas.

2.1. Objetivos Específicos

Avaliar o efeito da existência de sítios de protonação no ligante ancilar em processos de transferência eletrônica fotoinduzida entre complexos de Re(I) e diferentes doadores. Para tal, ensaios de supressão de intensidade e tempo de vida de luminescência foram realizados com vistas na identificação de processos de transferência eletrônica acoplada com prótons, na presença de hidroquinona e 4-cianofenol em acetonitrila e acetonitrila/água.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação e purificação dos compostos e materiais

3.1.1. Preparação do complexo *fac*-tricarbonilcloro(2,2-bipiridina)rênio(I) - *fac*-[ReCl(CO)₃(2,2-bpy)]

O composto foi sintetizado conforme o procedimento descrito anteriormente (CASPAR e MEYER, 1983; PATROCINIO e IHA, 2008). Em um balão, 0,525 g (1,45 mmol) do precursor [ReCl(CO)₅] (Aldrich) e 0,300 g (1,92 mmol) do ligante 2,2' – bipiridina (Aldrich) foram suspensos em 15 mL de tolueno (Vetec). A mistura foi mantida sob refluxo por 5 horas e a reação foi monitorada por TLC. Observou-se a formação de um precipitado amarelo que, após o resfriamento, foi coletado por filtração e lavado com éter etílico (Vetec). O sólido foi recristalizado por meio da dissolução em diclorometano (Isotar) e adição lenta de *n*-hexano (Dinâmica) até turvamento. A mistura foi deixada em repouso na geladeira por uma noite. O sólido foi separado por filtração, lavado com éter etílico (Vetec) e seco sob pressão reduzida. Obtiveram-se 0,620 g (1,34 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 93%.

Os resultados da análise elementar para C₁₅H₈ClN₂O₃Re foram: *calculado* C, 33,81%; N, 6,07%; H, 1,75%; *obtido* C, 31,95%; N, 5,70%; H, 1,50%. ¹H RMN (CD₃CN δ / ppm) 9,23 (d, 2H); 8,46 (d, 2H); 8,23 (t, 2H); 7,66 (t, 2H).

3.1.2. Preparação do complexo *fac*-tricarbonil(trifluorometilsulfonato)(2,2'-bipiridina)rênio(I) - *fac*-[Re(CF₃SO₃)(CO)₃(2,2'-bpy)]

A síntese foi realizada com base no procedimento descrito anteriormente (POLO, A. S. et al., 2006). Em um balão foram suspensos 0,600 g (1,30 mmol) do complexo *fac*-[ReCl(CO)₃(2,2'-bpy)] em 20 mL de diclorometano (Vetec) e a mistura foi mantida sob agitação e atmosfera inerte por uma hora. Posteriormente, 0,390 mL (2,60 mmol) de ácido trifluorometanosulfônico foram adicionados à mistura mantida sob agitação e atmosfera de argônio. A mistura foi deixada em agitação por cerca de 3 horas. O produto foi precipitado pela adição de 10 mL de éter etílico (Vetec), recolhido por filtração e seco sob pressão reduzida. Obtiveram-se 0,500 g (0,82 mmol) de produto, correspondendo a um rendimento de 83%.

3.1.3. Preparação do complexo hexafluorofosfato de *fac*-tricarbonil(2,2'-bipiridina)(L)rênio(I), sendo L = py, pz, 4,4'-bpy e bpa - *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(L)]PF₆

O composto foi obtido de acordo com os procedimentos descritos anteriormente (POLO, A. S. *et al.*, 2006). Foram dissolvidos 0,120 g (0,2 mmol) de *fac*-[Re(CF₃SO₃)(CO)₃(2,2'-bpy)] em 32 mL de metanol, posteriormente adicionou o ligante ancilar, sendo 0,031 mL (0,38 mmol) de piridina (Aldrich), 0,027 g (0,34 mmol) de pirazina (Aldrich), 0,053 g (0,34 mmol) de bipiridina (Aldrich) e 0,063 g (0,34 mmol) de 1,2-bis(4-piridil)etano (Aldrich), a mistura reacional foi mantida sob refluxo, com agitação e atmosfera inerte, por 15 horas e monitorada por TLC. Após o resfriamento da solução reacional, adicionou-se lentamente NH₄PF₆ até turvamento. A mistura foi deixada em repouso na geladeira até formação de um precipitado amarelo. Posteriormente o produto foi separado por filtração e lavado com água e éter etílico (Vetec) e seco a pressão reduzida. Na Tabela 1 estão apresentadas as quantidades obtidas para cada complexo e com o seu rendimento de reação correspondente.

Tabela 1 – Complexos sintetizados com suas correspondentes quantidades produzidos.

| Complexo | Massa Obtida (g) / mmol | Rendimento (%) |
|---|-------------------------|----------------|
| <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (2,2'-bpy)(py)]PF ₆ | 0,079 / 0,12 | 72 |
| <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (2,2'-bpy)(pz)]PF ₆ | 0,098 / 0,15 | 75 |
| <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]PF ₆ | 0,100 / 0,14 | 69 |
| <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (2,2'-bpy)(bpa)]PF ₆ | 0,076 / 0,1 | 50 |

Fonte: O Autor.

A Tabela 2 apresenta os resultados de análise elementar e de ¹H RMN para os complexos *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(L)]PF₆, sendo L = py, pz, 4,4'-bpy e bpa.

Tabela 2 – Complexos sintetizados com seus respectivos resultados de análise elementar e de ^1H RMN.

| Complexo | Fórmula Química | Análise Elementar | | ^1H RMN (500.1 MHz, CD_3CN) |
|----------|--|-------------------|--------------|--|
| | | Teórico | Experimental | δ ppm / J (Hz) |
| 1 | $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{RePF}_6$ | C: 33.22% | C: 33.02% | 9.20 (d, ^2H) / 5.5 |
| | | H: 2.00% | H: 2.14% | 8.35 (d, ^2H) / 8.5 |
| | | N: 6.45% | N: 6.34% | 8,25 (d, ^2H) / 8.0 |
| | | | | 8.22 (d, ^2H) / 5.5 |
| | | | | 7.83 (t, ^1H) / 8.0 |
| | | | | 7.77 (t, ^2H) / 6.0 |
| | | | | 7.28 (t, ^2H) / 7.0 |
| 2 | $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3\text{RePF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | C: 31.54% | C: 31.20% | 9.17 (d, ^2H) / 5.0 |
| | | H: 2.65% | H: 2.31% | 8.53 (d, ^2H) / 2.0 |
| | | N: 8.17% | N: 8.56% | 8.39 (d, ^2H) / 8.0 |
| | | | | 8.26 (t, ^2H) / 8.0 |
| | | | | 8.20 (d, ^2H) / 2.0 |
| 3 | $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3\text{RePF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | C: 37.85% | C: 37.07% | 9.22 (d, ^2H) / 5.5 |
| | | H: 2.91% | H: 2.47% | 8.64 (d, ^2H) / 3.0 |
| | | N: 7.36% | N: 7.86% | 8.36 (d, ^2H) / 8.5 |
| | | | | 8.30 (d, ^2H) / 4.0 |
| | | | | 8.29 (t, ^2H) / 8.0 |
| | | | | 7.78 (t, ^2H) / 6.5 |
| | | | | 7.56 (d, ^2H) / 4.0 |
| 4 | $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3\text{RePF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | C: 39.54% | C: 39.27% | 9.17 (d, ^2H) / 5.0 |
| | | H: 3.32% | H: 2.64% | 8.35 (d, ^4H) / 9.0 |
| | | N: 7.09% | N: 7.25% | 8.24 (t, ^2H) / 8.0 |
| | | | | 8.04 (d, ^2H) / 5.0 |
| | | | | 7.76 (t, ^2H) / 6.0 |
| | | | | 7.07 (s, ^4H) |
| | | | | 2.84 (dd, ^4H) / 7.0 |

Fonte: O Autor.

3.2. Determinação do espectro de absorção teórico

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

3.3. Aparelhagem e técnicas experimentais

3.3.1. Cromatografia de camada delgada – TLC

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

3.3.2. Análise elementar

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

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

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

3.3.4. 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.

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

Os espectros foram obtidos utilizando um espectrômetro Bruker AVANCE III de 500 MHz (Varian), do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da Universidade Federal Goiás (IQ – UFG). As amostras foram dissolvidas em CD_3CN (Sigma-Aldrich) e os picos característicos do solvente foram utilizados como padrões internos.

3.3.6. Espectroscopia de emissão estacionária

As medidas estacionárias de emissão foram obtidas num espectrofluorímetro Horiba FluoroMax 4. Utilizaram-se fendas de 2,5 ou 5,0 nm no monocromador de excitação e/ou emissão em função da intensidade do sinal. A velocidade de varredura foi de 240 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Os espectros das soluções fluidas foram obtidos em cubetas de quartzo com as quatro faces polidas e com caminho ótico 1,000 cm. As medidas em meio vítreo a 77 K foram realizadas em um frasco de *Dewar* com N_2 líquido utilizando a mistura etanol(Vetec)/metanol(Vetec) 4:1. As concentrações dos compostos estudados foram ajustadas para a faixa de absorbância entre 0,1 a 0,3 em 360 nm e em 340 nm. Todos os espectros foram precedidos por medidas de um branco utilizando a mesma cubeta e solvente. Todas as soluções foram previamente desaeradas com borbulhamento de argônio saturado com solvente e foram monitoradas por espectro eletrônico antes e depois de cada experimento.

Para o cálculo do rendimento quântico de emissão dos complexos foram fixadas as fendas de excitação e emissão em 2,5 e 5,0 nm, respectivamente, e utilizou-se como padrão de emissão o complexo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{bpa})]\text{PF}_6$ ($\phi = 0,11$), phen = fenantrolina cujo espectro de luminescência encontra-se no Apêndice I, Figura I1.

3.3.7. Experimento de emissão resolvido no tempo

Os experimentos de emissão resolvida no tempo foram realizados a partir da excitação 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 coletado em um monocromador (Newport modelo 74125) e detectado por uma fotomultiplicadora (Hamamatsu R928) acoplada a um osciloscópio da TEKTRONIX modelo BPO 4104B, com 1 GHz de largura de banda e 5 Gs/s de taxa de amostragem. Medidas realizadas, tomando o pulso de laser de excitação como referência, indicam que a resolução temporal do sistema permite medir processos de decaimento acima de 5 ns. Os traços cinéticos apresentados são a média de pelo menos 100 pulsos de laser. As curvas de decaimento de emissão em solução fluidas foram obtidas em cubetas de quartzo com as quatro faces polidas utilizando como solvente acetonitrila HPLC (Vetec). Todas as amostras foram desaeradas com argônio por cinco minutos e foram monitoradas por espectros eletrônicos antes e depois de cada experimento.

3.3.8. Ensaios de supressão

Os ensaios de supressão dos complexos foram realizados segundo literatura, com algumas alterações (BRONNER e WENGER, 2012; SOUSA, S. F.; SAMPAIO, R. N.; NETO, N. M. B.; MACHADO, A. E. H.; PATROCINIO, A. O. T., 2014). Os espectros das soluções fluidas para o teste de supressão da luminescência foram obtidos em cubetas de quartzo com as quatro faces polidas e com caminho óptico 1,000 cm. As concentrações dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(py)]⁺, *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(pz)]⁺, *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]⁺ e *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(bpa)]⁺ foram ajustadas para a faixa de absorbância de 0,1 a 0,2 nos comprimentos de onda de excitação 340 nm, para os complexos com pz e 4,4'-bpy, e 360 nm, para os complexos com py e bpa. As concentrações dos supressores, Hidroquinona (Vetec), de $2,12 \times 10^{-3}$ a $1,06 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹, e para o 4-Cianofenol (Sigma-Aldrich), de $2,00 \times 10^{-1}$ a 1,00 mol L⁻¹. A intensidade e o tempo de vida de luminescência na presença dos supressores foram avaliados com os equipamentos descritos no tópico 3.2.7 e 3.2.8, respectivamente.

3.4. Tratamento de dados

3.4.1. Determinação da absortividade molar (ϵ):

A absortividade molar dos complexos em acetonitrila foram determinadas a partir da lei de Beer, equação 5.

$$A = \epsilon bc \quad (5)$$

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).

3.4.2. Determinação do rendimento quântico de emissão

Os rendimentos quânticos de emissão dos complexos em acetonitrila foram determinados segundo a equação 6.

$$\phi_{em} = \frac{S_{em} \epsilon^p C^p}{S_{em}^p \epsilon C} \phi_{em}^p \quad (6)$$

Em que,

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

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

(*fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)]PF₆, $\phi_{em}^p = 0,11$); (SOUSA, S. F.; SAMPAIO, R. N.; NETO, N. M. B.; MACHADO, A. E. H.; PATROCINIO, A. O. T., 2014).

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.

3.4.3. Cinética de Stern-Volmer

Nos casos em que um mecanismo dinâmico de supressão foi identificado, a constante de supressão (k_q) foi determinada a partir da equação de Stern-Volmer, equação 7 (TURRO , 1991).

$$\frac{\Phi_f^0}{\Phi_f} = \frac{I_f^0}{I_f} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (7)$$

Em que,

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

Φ_f = eficiência quântica de fosforescência na presença do supressor

I_f^0 = intensidade de fosforescência na ausência do supressor

I_f = intensidade de fosforescência na presença do supressor

τ_0 = tempo de decaimento radiativo na ausência do supressor

τ = tempo de decaimento radiativo na presença do supressor

k_q = constante de supressão

Q = Supressor

3.4.4. Mecanismo Associativo

Para os casos em que um mecanismo associativo de supressão foi identificado, a constante de associação (K_A) entre a espécie luminescente e o supressor foi determinada a partir da equação 8 (RAJENDRAN, T. et al., 2010).

$$\frac{\Phi_f^0}{\Phi_f} = \frac{I_f^0}{I_f} = 1 + K_A [Q] \quad (8)$$

Em que,

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

Φ_f = eficiência quântica de fosforescência na presença do supressor

I_f^0 = intensidade de fosforescência na ausência do supressor

I_f = intensidade de fosforescência na presença do supressor

K_A = constante associativa

Q = Supressor

3.4.5. Mecanismo de Supressão Combinada

Para os casos em que os dados experimentais indicaram a coexistência dos mecanismos de supressão dinâmico e associativo, as constantes de supressão e associação foram determinadas a partir da equação 9 (RAJENDRAN, T. et al., 2010).


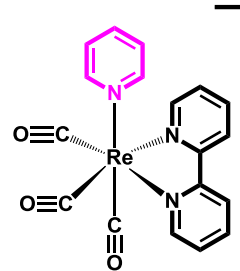

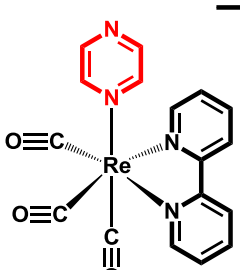
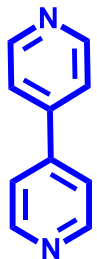
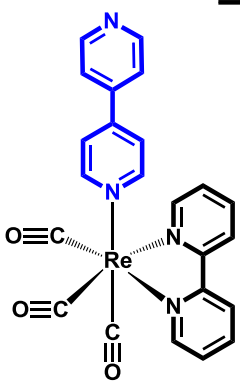
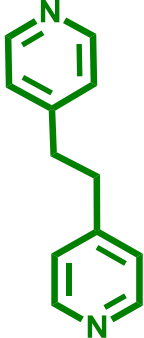
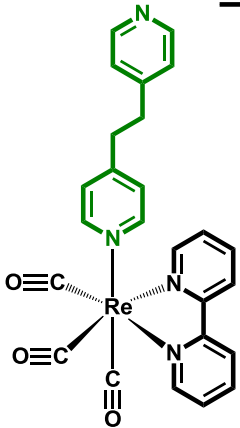
$$\frac{\Phi_f^0}{\Phi_f} = \frac{I_f^0}{I_f} = (1 + k_q \tau_0 [Q])(1 + K_S [Q]) \quad (9)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterizações espectroscópicas e fotofísicas

Uma vez que os complexos apresentam propriedades espectrais semelhantes, optou-se por apresentar os resultados agrupados por técnica de caracterização, de maneira a se evitar repetições e se destacar diferenças. A Tabela 3 apresenta a estrutura dos complexos bem como os ligantes correspondentes a cada um.

Tabela 3. Estrutura dos ligantes utilizados e dos complexos obtidos neste trabalho.

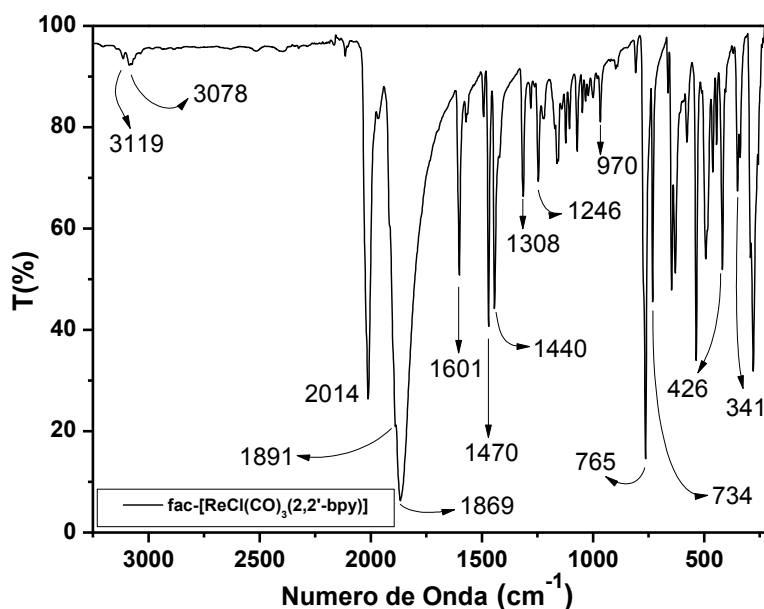
| Ligante | Estrutura do complexo | Fórmula | Identificação |
|--|---|--|---------------|
| <p>piridina</p>  |  | $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(py)]PF_6$ | 1 |
| <p>pirazina</p>  |  | $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(pz)]PF_6$ | 2 |
| <p>4,4'-bipiridina</p>  |  | $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]PF_6$ | 3 |
| <p>1,2-bis(4-piridil)etano</p>  |  | $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(bpa)]PF_6$ | 4 |

Fonte: O Autor.

Visando a confirmação da coordenação dos ligantes ao centro metálico, foram realizados estudos espectroscópicos na região do infravermelho. A análise foi realizada por

meio da comparação dos espectros do complexo precursor com os dos novos complexos, sendo que, o aparecimento de novos modos vibracionais, ausentes no precursor, indicou a presença dos ligantes nos produtos. Na Figura 3 é apresentado o espectro do complexo precursor

Figura 3. Espectro no IV (ATR) do *fac*-[ReCl(CO)₃(bpy)].



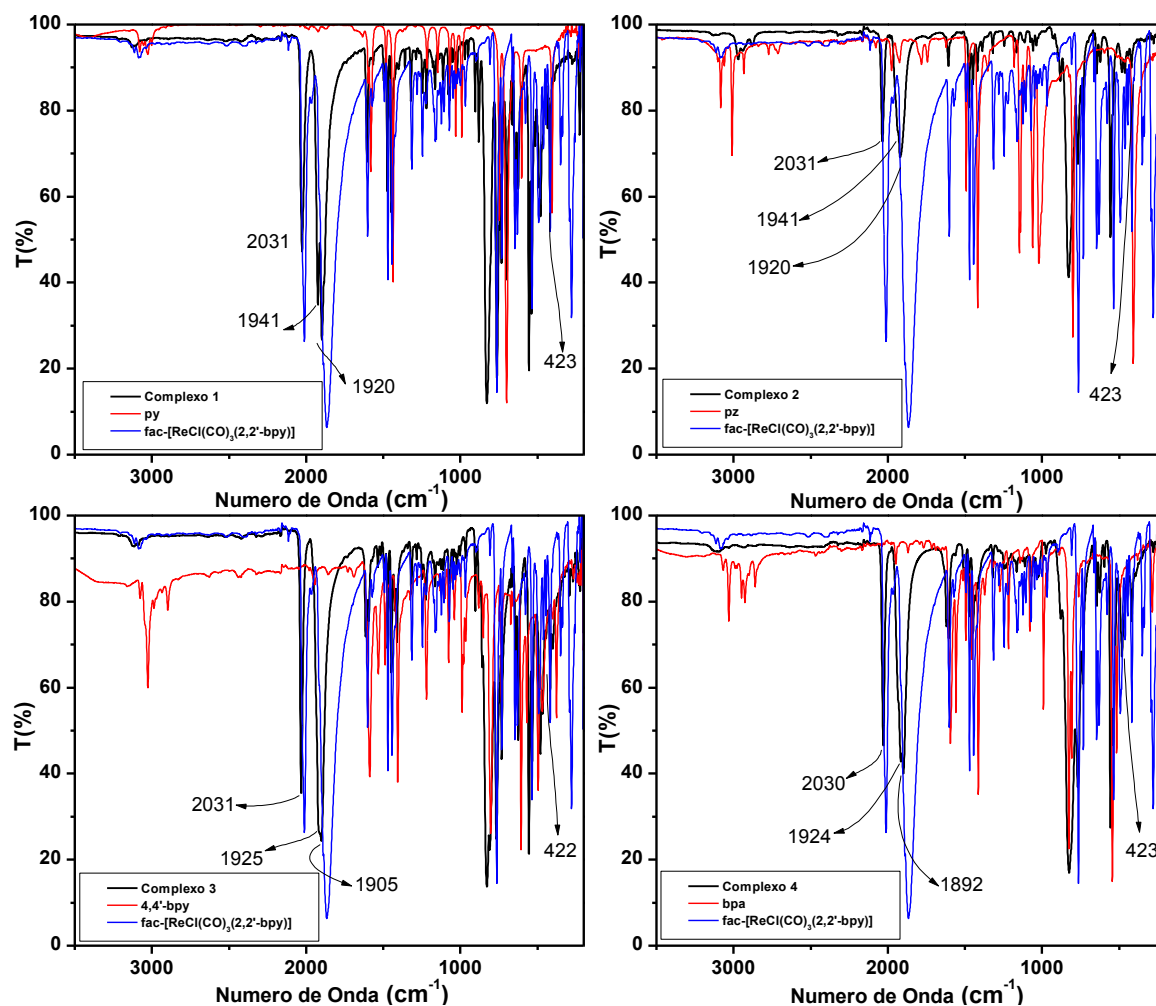
Fonte: O Autor.

No precursor são observados estiramentos vibracionais de baixa intensidade em 3119 e 3078 cm^{-1} , indicando absorções de deformação axial do tipo sp^2 (vibrações de estiramento $\nu(\text{C-H})$) no anel aromático do ligante 2,2'-bpy. Em 1601, 1470 e 1440 cm^{-1} é possível observar estiramentos atribuídos à deformação axial do anel aromático $\nu(\text{C}=\text{C})$ e entre 1308 a 970 cm^{-1} , há vibrações relacionadas aos estiramentos axiais $\nu(\text{C-N})$, sendo as vibrações máximas em 1308 e 1246 cm^{-1} . Em 765 e 734 cm^{-1} temos a presença de um estiramento correspondente à deformação angular (vibrações de dobramento $\nu(\text{C-H})$ fora do plano), ou seja, monossustituição no anel aromático. Os três ligantes CO podem se encontrar em dois possíveis arranjos espaciais, o meridional e o facial. Sato e colaboradores (SATO et al., 2007) diferenciam esses dois possíveis arranjos no complexo $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$, a partir da intensidade da deformação axial, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$. Enquanto isômeros *mer* apresentam absorções de baixa intensidade, espécies *fac* apresentam deformação com intensidades maiores e semelhantes. Assim, confirmou-se que os complexos sintetizados apresentam arranjo facial. O

estiramento observado em $\sim 341\text{ cm}^{-1}$ corresponde à ligação Re-Cl e em $\sim 426\text{ cm}^{-1}$, a ligação Re-N (VOLKOVA, S. V., 2006).

Na Figura 4 estão apresentados os espectros de todos os complexos sintetizados e dos seus respectivos ligantes ancilares. Observa-se a presença de uma deformação axial em todos os espectros em, aproximadamente, 834 cm^{-1} , característica do contra íon PF_6^- . Nos espectros não temos estiramentos em 341 cm^{-1} , indicando que não há a presença de ligações Re-Cl, em contra partida, se mantém o estiramento em $\sim 426\text{ cm}^{-1}$, com pequenas variações entre os complexos. A presença dos ligantes ancilares piridínicos leva ao deslocamento dos estiramentos $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ para maiores energias, devido o aumento da retrodoação dos orbitais d do metal para os orbitais π^* dos ligantes ancilares. Na região entre 2030 a 1890 cm^{-1} temos a presença de estiramentos intensos, para os complexos **1**, **2**, **3** e **4** e, também, para o precursor $\text{fac-}[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$, que correspondem as carbonilas ligadas ao centro metálico.

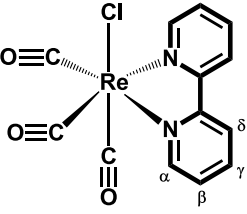
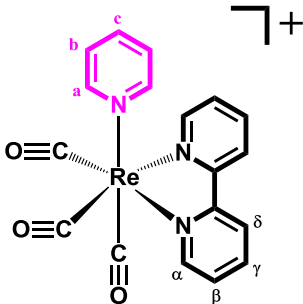
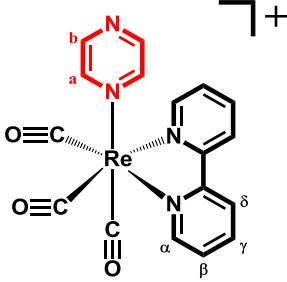
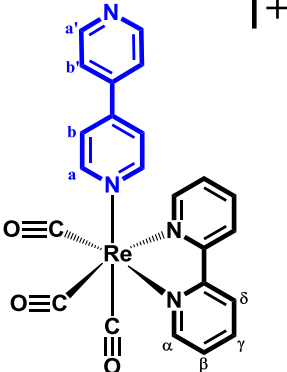
Figura 4. Espectros no IV (ATR) dos complexos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bpy})(\text{L})]^+$.

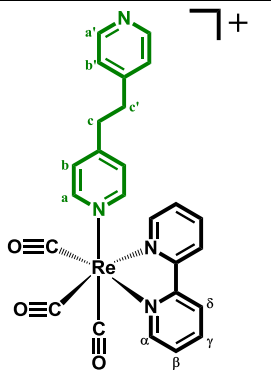


Fonte: O Autor.

Os complexos polipiridínicos de Re(I) foram avaliados também a partir de espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, ^1H RMN, Figuras 5, 6, 7 e 8. O espectro de ^1H RMN do precursor *fac*-[ReCl(CO)₃(2,2'-bpy)] é apresentado no Apêndice A, Figura A1, os deslocamentos químicos de todas as espécies em acetonitrila são listados na Tabela 4.

Tabela 4. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(L)(2,2'-bpy)]⁺ em CD₃CN.

| | <i>Composto</i> | <i>Próton</i> | δ / ppm | J / Hz |
|----------|---|-----------------|-----------------------|-----------------|
| |  | H _α | 9,23 (d, 2H) | 6 |
| | | H _δ | 8,46 (d, 2H) | 8 |
| | | H _γ | 8,23 (t, 2H) | 8 |
| | | H _β | 7,66 (t, 2H) | 6 |
| 1 |  | H _α | 9.20 (d, 2H) | 5,5 |
| | | H _δ | 8.35(d, 2H) | 8,5 |
| | | H _a | 8,25 (d, 2H) | 8,0 |
| | | H _β | 8.22 (t, 2H) | 5,5 |
| | | H _γ | 7.83 (t, 1H) | 8,0 – 7,8 |
| | | H _c | 7.77 (t, 2H) | 6,0 – 6,5 |
| | | H _b | 7.28 (t, 2H) | 7,0 – 7,0 |
| 2 |  | H _α | 9.17 (d, 2H) | 5,0 |
| | | H _a | 8.53 (d, 2H) | 2,0 |
| | | H _δ | 8.39 (d, 2H) | 8,0 |
| | | H _γ | 8.26 (t, 2H) | 8,0 – 7,8 |
| | | H _b | 8.20 (d, 2H) | 2,0 |
| | | H _β | 7.78 (t, 2H) | 6,5 – 6,5 |
| 3 |  | H _α | 9.22 (d, 2H) | 5,5 |
| | | H _a | 8.64 (d, 2H) | 3,0 |
| | | H _δ | 8.36 (d, 2H) | 8,5 |
| | | H _b | 8.30 (d, 2H) | 4,0 |
| | | H _γ | 8.29 (t, 2H) | 8,0 – 8,0 |
| | | H _β | 7.78 (t, 2H) | 6,5 – 6,5 |
| | | H _{b'} | 7.56 (d, 2H) | 4,0 |
| | | H _{a'} | 7.51 (d, 2H) | 3,5 |

| | | | | |
|---|---|-----------------------------------|---------------|-----------|
| 4 |  | H _a | 9.17 (d, 2H) | 5,0 |
| | | H _{a'} / H _{b'} | 8.35 (d, 4H) | 9,0 |
| | | H _γ | 8.24 (t, 2H) | 8,0 – 7,8 |
| | | H _β | 8.04 (d, 2H) | 5,0 |
| | | H _γ | 7.76 (t, 2H) | 6,0 – 6,3 |
| | | H _a / H _b | 7.07 (s, 4H) | - |
| | | H _c / H _{c'} | 2.84 (dd, 4H) | 7,0 |

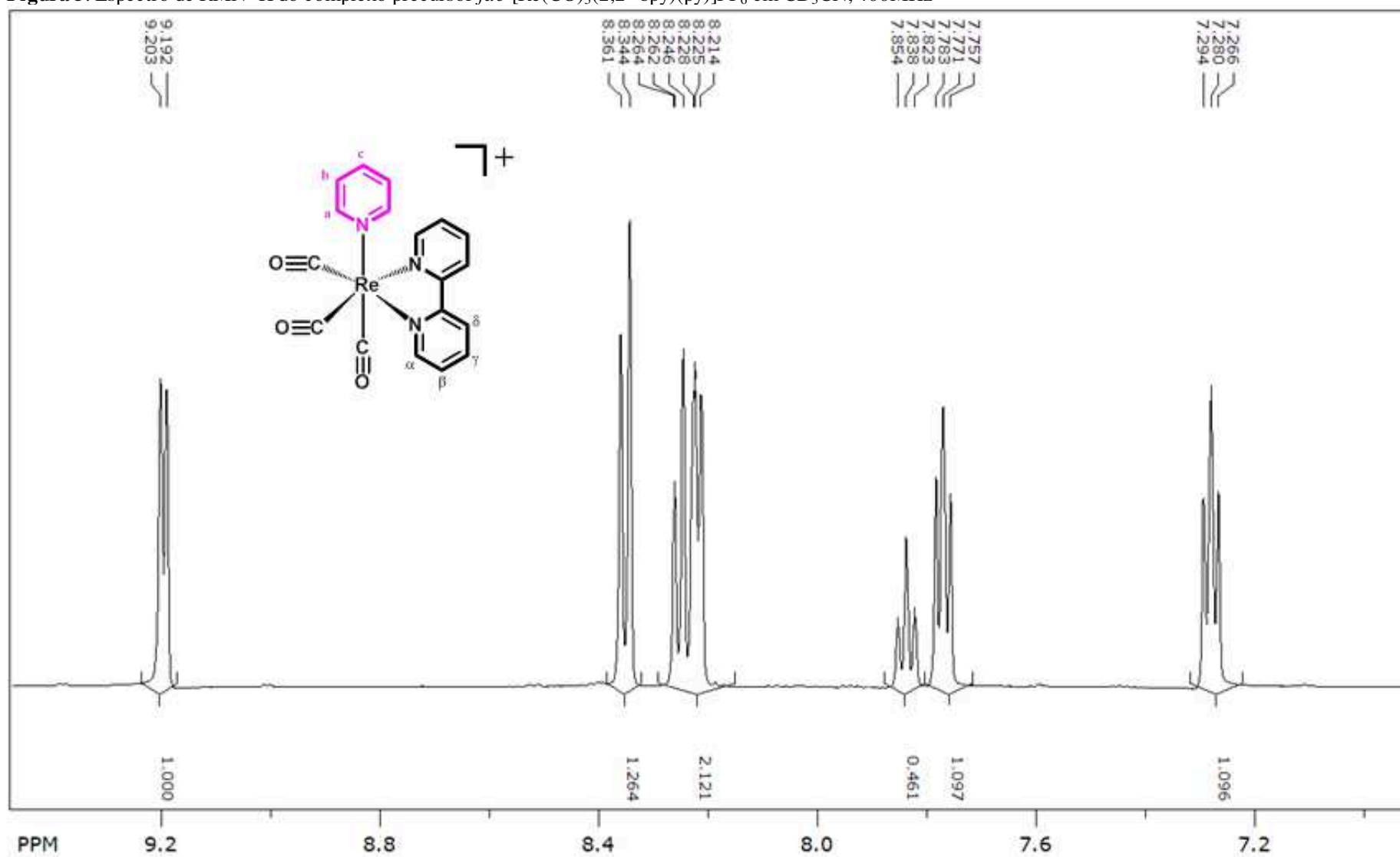
Fonte: O Autor.

Para o precursor *fac*-[ReCl(CO)₃(2,2'-bpy)] temos que os prótons H_a são vizinhos ao nitrogênio presente no anel polipiridínico que é mais eletronegativo que o carbono e promove a desblindagem dos mesmos, dessa forma, o sinal dos prótons H_a se encontram mais deslocados para uma região de campo baixo em relação aos demais prótons. Além disso, a ressonância do anel aromático favorece esta desblindagem. Os prótons H_β encontram-se acoplados com os prótons H_a e H_γ, resultando em um sinal na região de campo alto em relação aos prótons H_a. O próton H_δ está acoplado com o próton H_γ presente na estrutura.

Para os complexos **1**, os sinais dos prótons do anel polipiridínico, serão iguais ao do precursor, mas com um pequeno deslocamento. Os sinais dos prótons dos anéis dos ligantes ancilares coordenados ao centro metálico sofrem efeito anisotrópico do anel do grupo 2,2'-bipiridina e se deslocam para campos mais altos, com exceção dos sinais dos prótons H_a que se deslocam para campo mais baixo em relação aos sinais de H_b provavelmente devido à forte desblindagem provocada pelo metal. Os sinais dos anéis piridínicos com campo mais baixo são prótons H_{a'} com J = 1,7 e 4,5 Hz. Para os sinais dos prótons H_{b'}, esperava-se observar um dubleto para o complexo **4**, devido ao acoplamento com o sinal de H_{a'}, contudo no espectro a 400 MHz observou-se apenas o acoplamento com o sinal de H_{a'}.

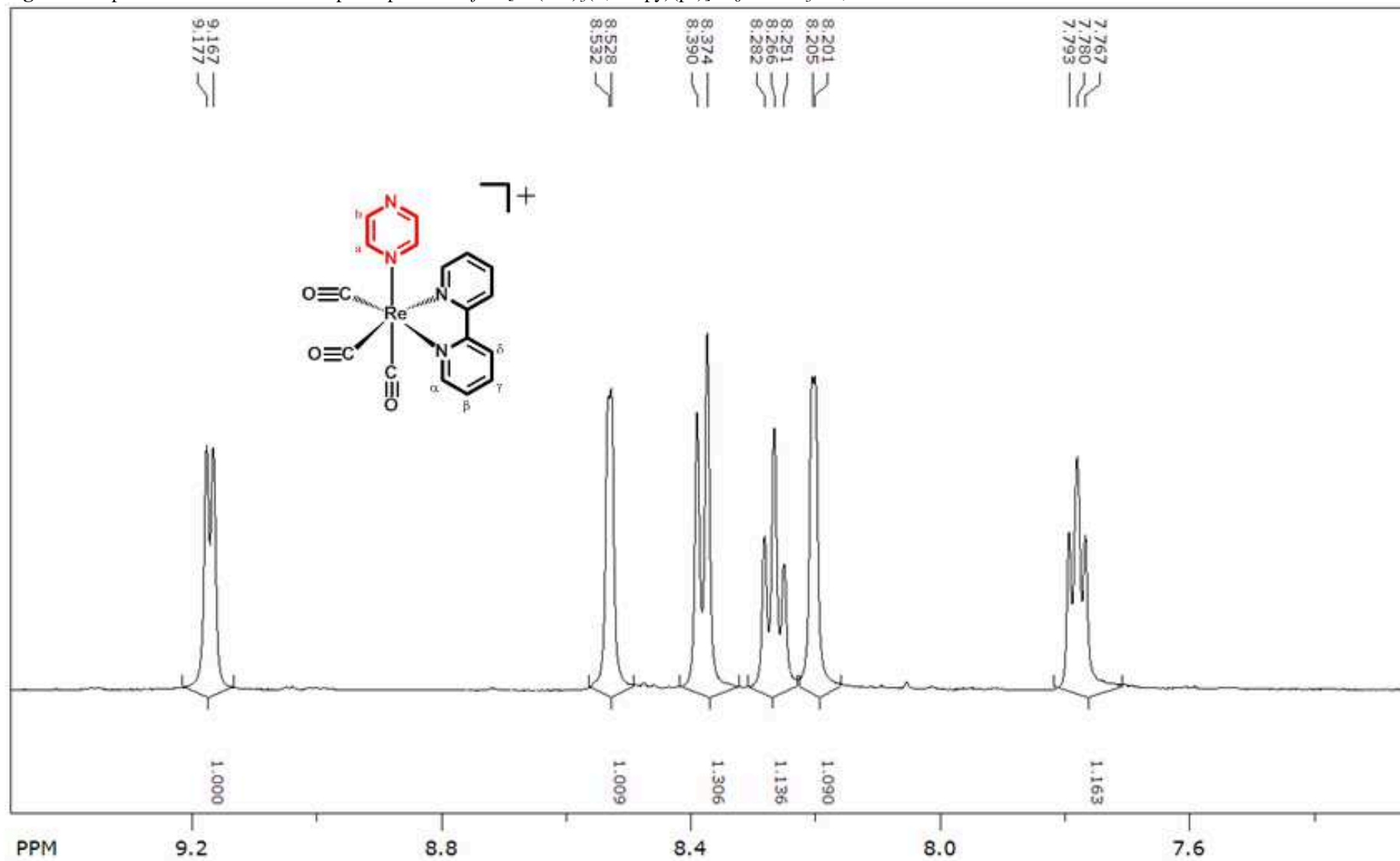
Para o complexo **4**, os sinais dos prótons H_a e H_b deveriam ser dois dubletos, no entanto há uma sobreposição entre os sinais, dificultando a determinação da constante de acoplamento. Os sinais dos prótons do H_c e H_{c'} são os duplo-dubletos localizados a campos mais altos por serem alquílicos.

Figura 5. Espectro de RMN ^1H do complexo precursor *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(py)]PF₆ em CD₃CN; 400MHz



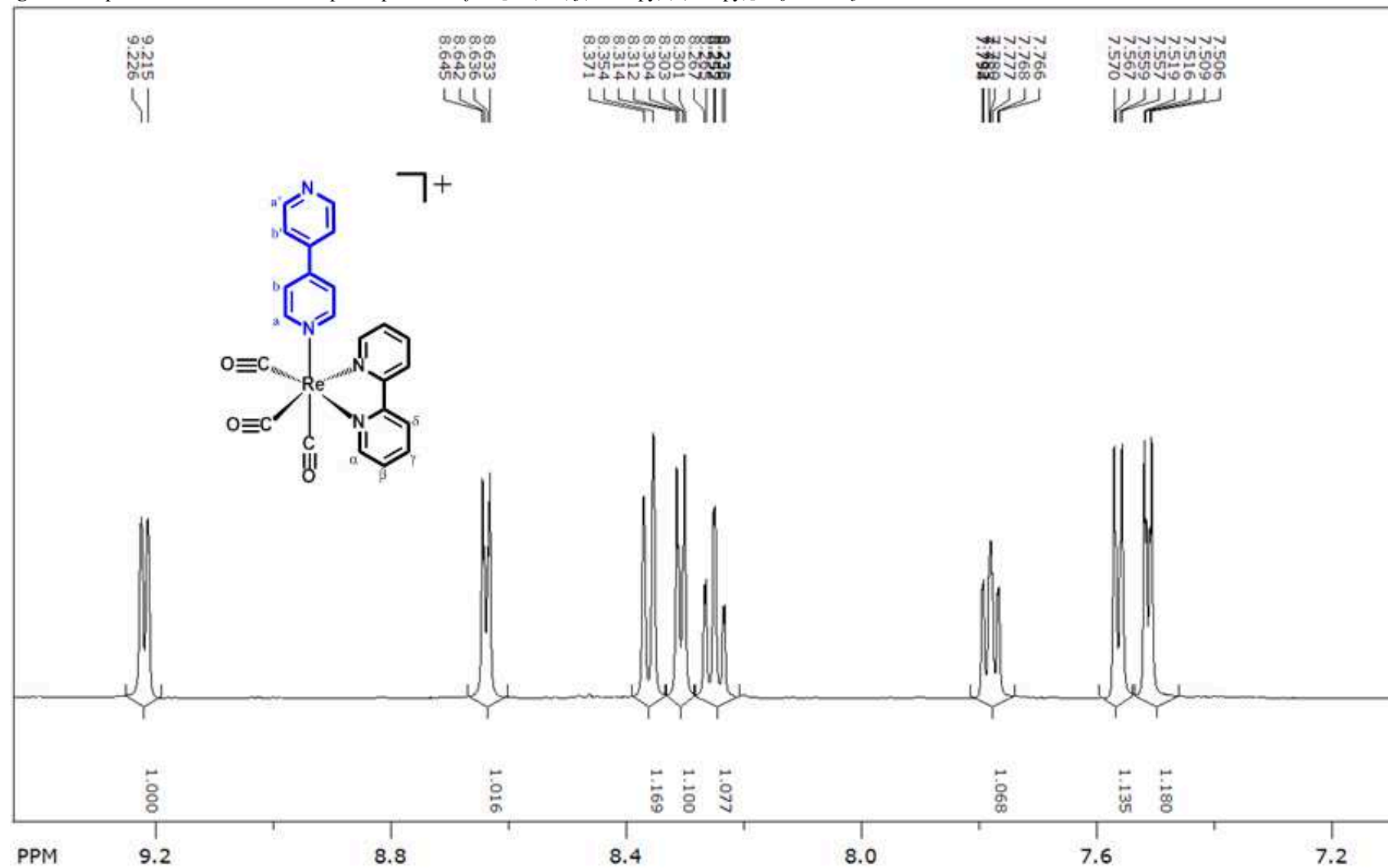
Fonte: O Autor.

Figura 6. Espectro de RMN ^1H do complexo precursor *fac*-[Re(CO) $_3$ (2,2'-bpy)(pz)]PF $_6$ em CD $_3$ CN; 400MHz



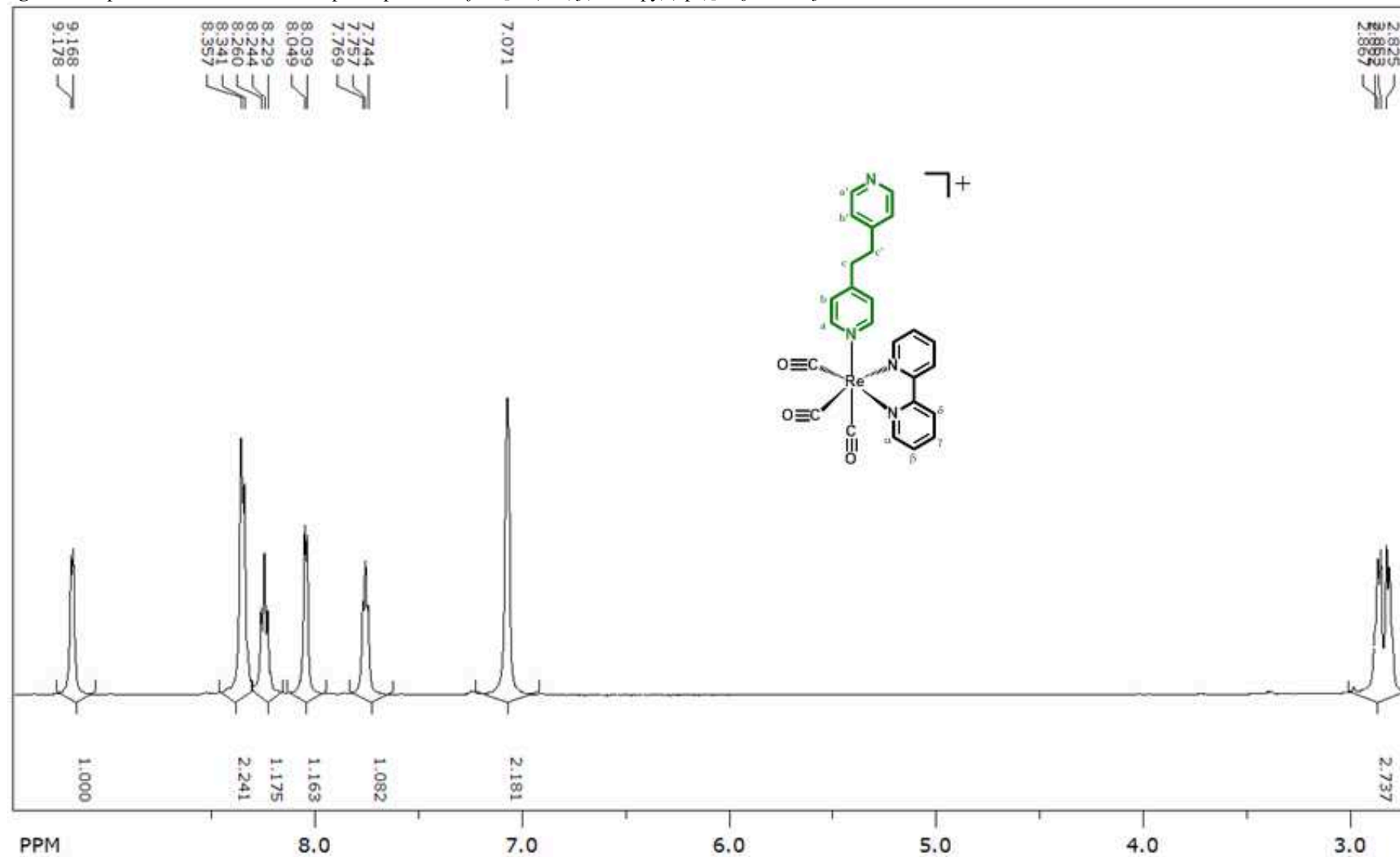
Fonte: O Autor.

Figura 7. Espectro de RMN ^1H do complexo precursor *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]PF₆ em CD₃CN; 400MHz



Fonte: O Autor.

Figura 8. Espectro de RMN ^1H do complexo precursor *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(bpa)]PF₆ em CD₃CN; 400MHz

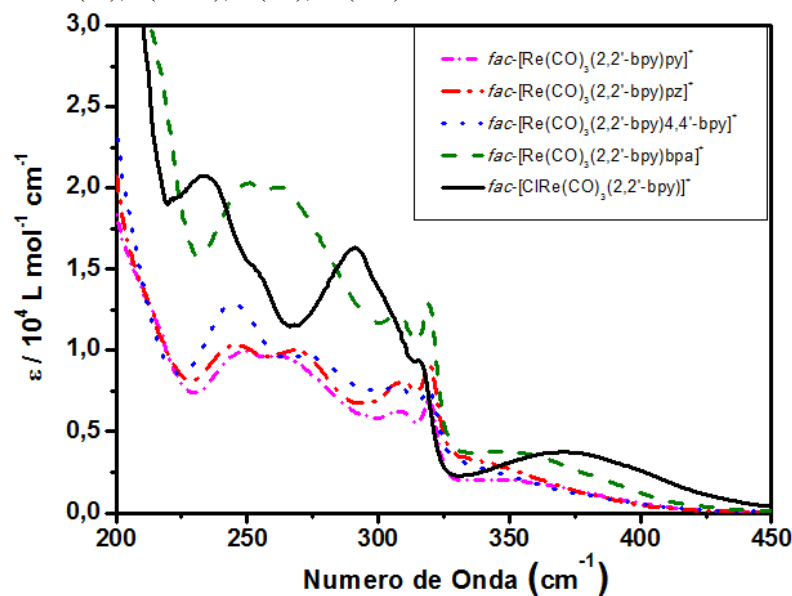


Fonte: O Autor.

Os espectros de ^1H RMN, juntamente com os dados de análise elementar confirmam a pureza dos complexos sintetizados, enquanto que a geometria facial foi confirmada por espectros de FTIR.

Os espectros absorção de luz na região do UV-Vis do precursor de síntese *fac*-[ReCl(CO)₃(2,2'-bpy)] e dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(py)]⁺, *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(pz)]⁺, *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]⁺ e *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(bpa)]⁺ foram obtidos visando conhecer as transições eletrônicas que ocorrem nos compostos de coordenação, Figura 9. No Apêndice B, Figuras B1, B2, B3 e B4 estão apresentadas os espectros de absorção dos complexos juntamente com os espectros dos respectivos ligantes livres. Os parâmetros espectroscópicos estão listados na Tabela 5.

Figura 9. Espectros de absorção do na região do ultravioleta-visível do precursor *fac*-[ReCl(CO)₃(2,2'-bpy)] (—) e dos complexos **1** (---), **2** (---), **3** (---), **4** (---) em acetonitrila.



Fonte: O Autor.

Tabela 5. Parâmetros espectrais dos complexos $fac-[Re(CO)_3(L)(2,2'-bpy)]^+$, do seu precursor $fac-[ClRe(CO)_3(2,2'-bpy)]$ e dos ligantes livres.

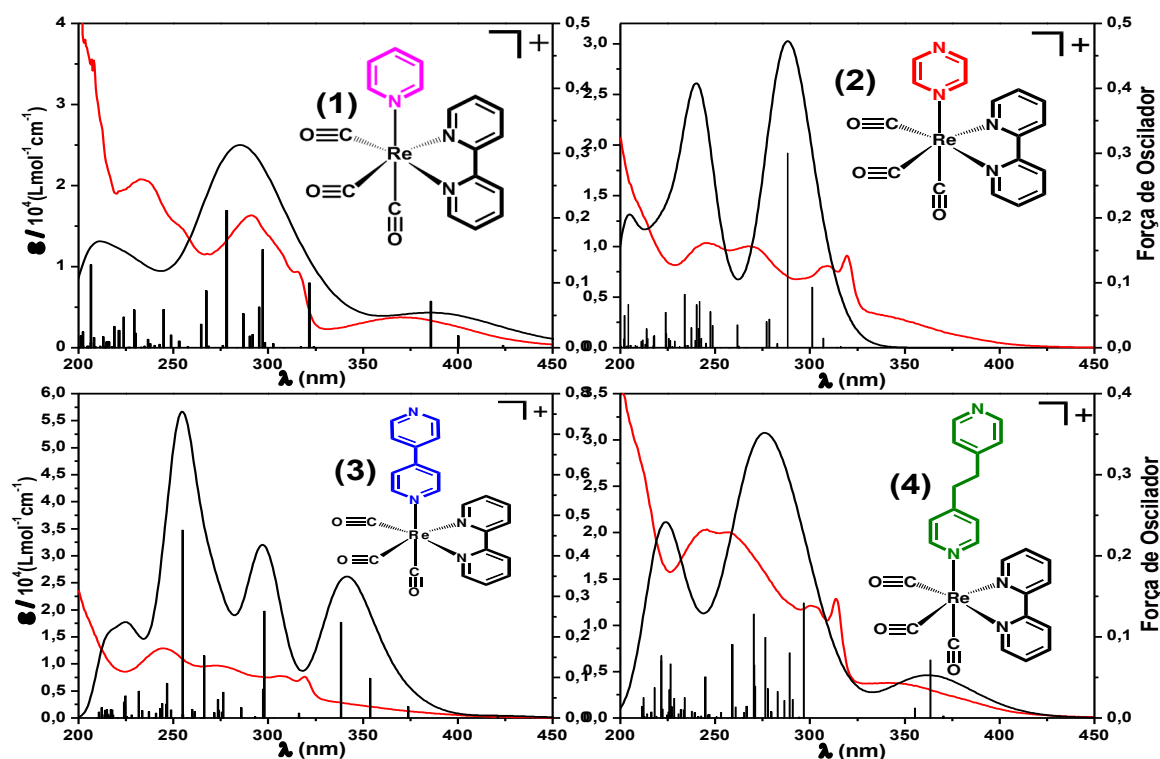
| Composto | λ_{max} (nm) ($\epsilon / 10^4$ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)) |
|--|---|
| $fac-[Re(CO)_3(py)(2,2'-bpy)]^+$ | 249,5 (3,07), 262,2(2,97), 307(1,94), 319,5(2,15), 345(0,62) |
| $fac-[Re(CO)_3(pz)(2,2'-bpy)]^+$ | 244,5(1,03), 267,5(1,00), 309(0,81), 319,5(0,91), 338(0,32) |
| $fac-[Re(CO)_3(4,4'-bpy)(2,2'-bpy)]^+$ | 244(1,29), 272,5(0,97), 305,5(0,78), 319,5(0,76), 344,5(0,25) |
| $fac-[Re(CO)_3(bpa)(2,2'-bpy)]^+$ | 245,5(2,04), 256(2,01), 300(1,21), 313,5(1,29), 342(0,38) |
| $fac-[ReCl(CO)_3(2,2'-bpy)]$ | 232,5(2,08), 252(1,52), 291(1,63), 315(0,94), 372(0,37) |
| py | 251(0,15) |
| pz | 249(0,50) |
| 2,2'-bpy | 236,4(0,89), 243,6(0,79), 281,6(1,13) |
| 4,4'-bpy | 236,4(0,89), 243,6(0,79), 281,6(1,13) |
| bpa | 256 (0,74) |

Fonte: O Autor.

Observa-se que os ligantes apresentam intensa absorção na região de 200 a 325 nm, as quais sofrem um deslocamento batocrômico quando coordenados ao centro metálico, Apêndice B, Figuras B1, B2, B3 e B4. Além disso, na região de 330 a 450 nm, há o aparecimento de novas bandas de absorção tanto no complexo precursor $fac-[ReCl(CO)_3(2,2'-bpy)]$ quanto nos complexos $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(py)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(pz)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]^+$ e $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(bpa)]^+$. Essas bandas são atribuídas à transferência de carga do metal para o ligante 2,2'-bpy e sofrem deslocamento hipsocrômico quando o ligante clorido é substituído pelos ligantes piridínicos, corroborando com os dados apresentados na espectroscopia na região do infravermelho. Ao compararmos os valores de máximo entre os complexos finais podemos notar que os complexos $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(py)]^+$ e $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(bpa)]^+$ exibem bandas mais amplas e ligeiramente deslocadas para menor energia em relação às dos complexos $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(pz)]^+$ e $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]^+$. Esta observação pode ser explicada pelo aumento da retrodoação dos orbitais d do metal para os orbitais π^* dos ligantes pz e 4,4'-bpy. Esse fenômeno ocorre pela presença de um segundo átomo de nitrogênio nos anéis aromáticos destes ligantes o que leva a um aumento da afinidade eletrônica

Cálculos teóricos foram realizados para um melhor entendimento das propriedades espectrais dos complexos investigados. Os espectros de absorção experimentais e teóricos dos complexos em acetonitrila estão apresentados na Figura 10.

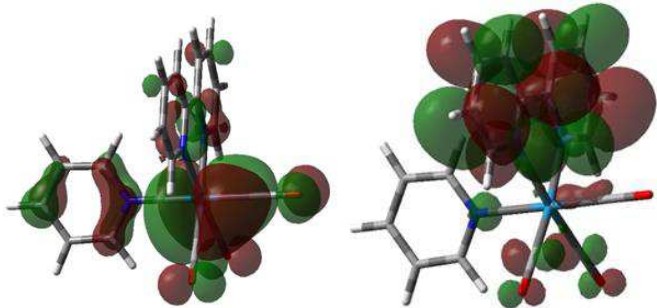
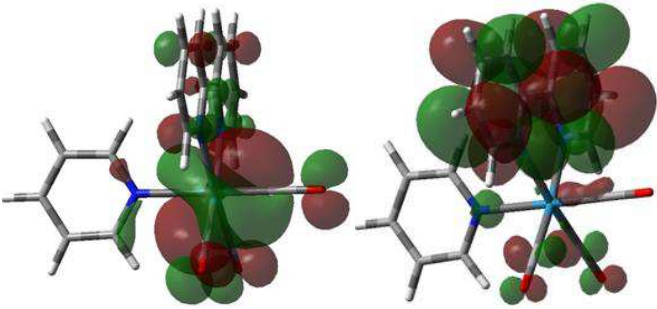
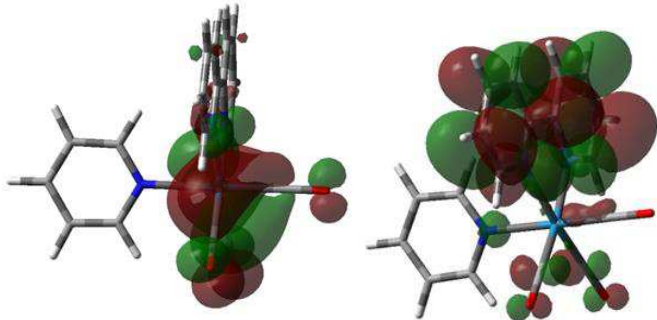
Figura 10. Espectro eletrônico dos complexos $fac-[Re(CO)_3(L)(2,2'-bpy)]^+$ (—) e dos teórico (—) em acetonitrila. As linhas verticais correspondem às transições eletrônicas calculadas por TD-DFT.

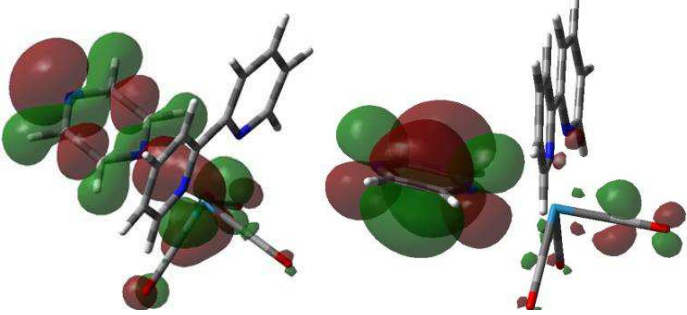
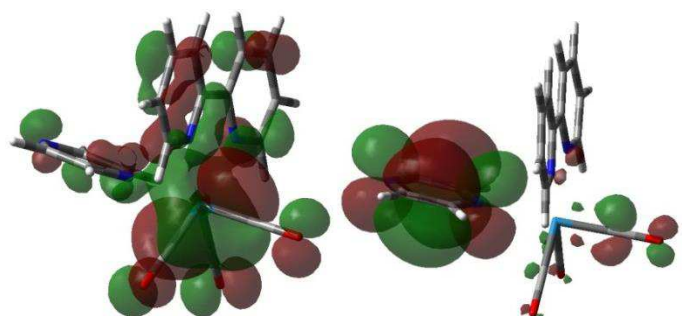
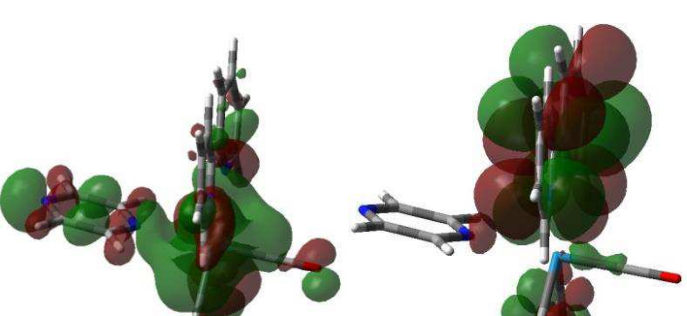
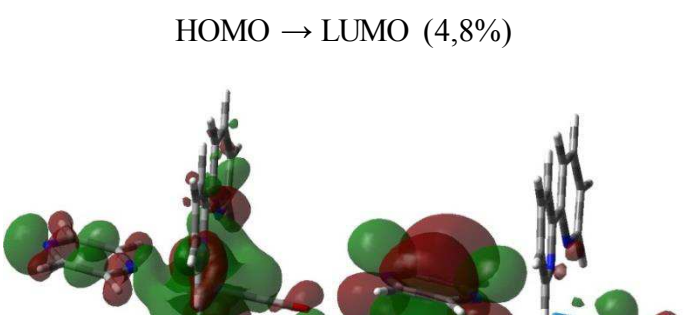


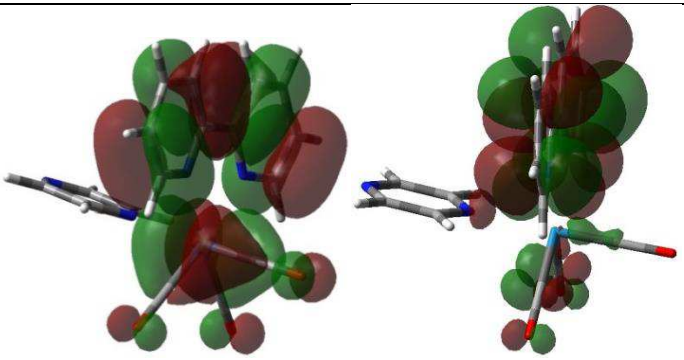
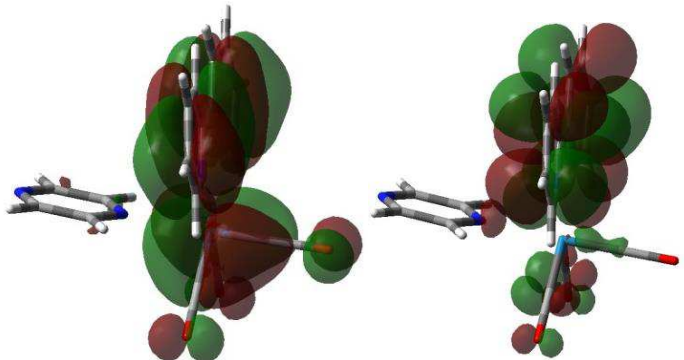
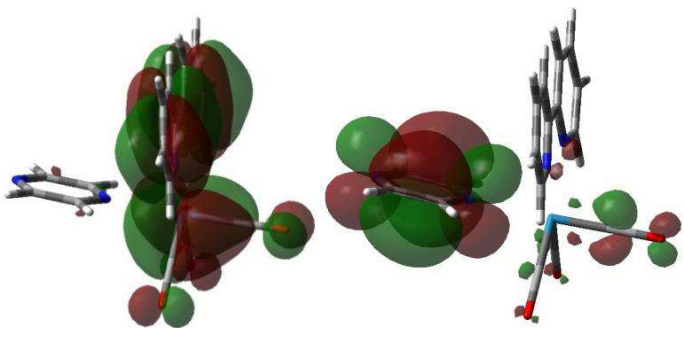
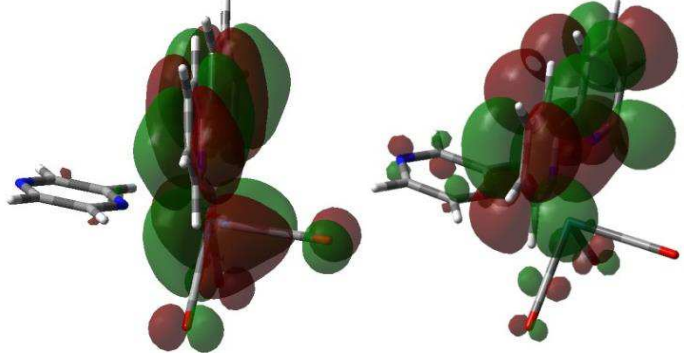
Fonte: O autor.

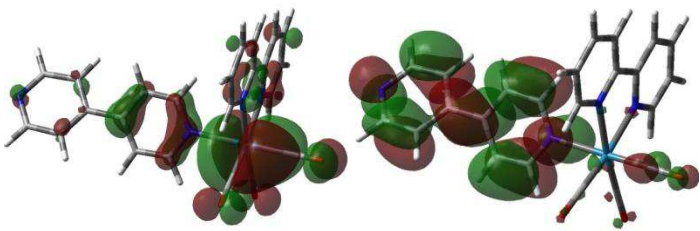
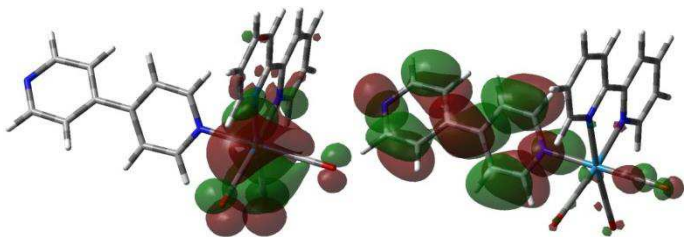
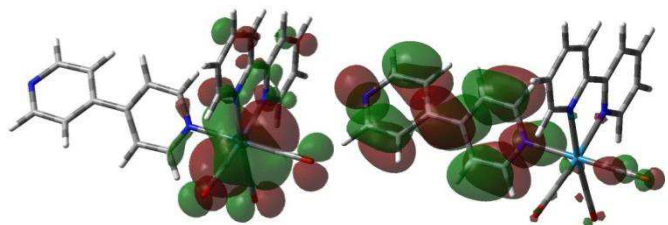
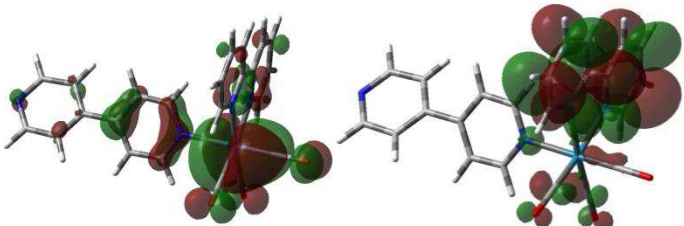
Os espectros de absorção teórico dos complexos possuem valores de $\lambda_{\text{máx}}$ próximos ao experimental, mostrando que as bases utilizadas nos cálculos são capazes de descrever satisfatoriamente a estrutura eletrônica do composto. Cálculos semelhantes já foram descritos para compostos similares na literatura (EL NAHHAS *et al.*, 2011; HEYDOVA *et al.*, 2012). Nota-se, contudo, que a metodologia de cálculo empregada neste estudo não foi capaz de prever transições na região entre 350 e 400 nm para o complexo **2**. Esse fato se deve ao calculo utilizado ser relativístico, desse modo, como o complexo **2** apresenta energias dos estados excitados dos ligantes muito próximos, as transições IL são beneficiadas pelo modelo teórico. Por simplicidade, na Tabela 6, são mostradas apenas os estados de transições associadas às bandas de absorção na região de baixa energia dos complexos $fac-[Re(CO)_3(L)(2,2'-bpy)]^+$.

Tabela 6. Imagens representativas das transições eletrônicas dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(L)(2,2'-bpy)]⁺.

| Complexo | $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) | Força do Oscilador | Transições* |
|----------|-----------------------------|--------------------|--|
| 1 | 424 | 0.0036 |  <p>HOMO → LUMO</p> |
| | 386 | 0.072 |  <p>HOMO-1 → LUMO (29%)</p>  <p>HOMO-2 → LUMO (71%)</p> |

| | | | |
|---|-----|--------|---|
| 2 | 316 | 0.0023 | <div data-bbox="691 235 1380 548">  <p>HOMO-4 → LUMO+1 (51,1%)</p> </div> <div data-bbox="691 638 1380 952">  <p>HOMO-2 → LUMO+1 (2,9%)</p> </div> <div data-bbox="691 1041 1380 1355">  <p>HOMO → LUMO (4,8%)</p> </div> <div data-bbox="691 1444 1380 1758">  <p>HOMO → LUMO+1 (41,2%)</p> </div> |
|---|-----|--------|---|

| | | | |
|--|-----|--------|---|
| | | |  <p>HOMO-3 → LUMO (87,5%)</p>  <p>HOMO-1 → LUMO (7,3%)</p>  <p>HOMO-1 → LUMO+1 (2,3%)</p>  <p>HOMO-1 → LUMO+2 (3%)</p> |
| | 288 | 0.3005 | |

| | | | |
|---|-----|--------|---|
| 3 | 421 | 0.0044 |  <p>HOMO → LUMO</p> |
| | 399 | 0.24 |  <p>HOMO-2 → LUMO (5,4%)</p> |
| | | |  <p>HOMO-1 → LUMO (6,4%)</p> |
| | | |  <p>HOMO → LUMO+1 (88,2%)</p> |

| | | | |
|---|-----|--------|---|
| 4 | 370 | 0.0028 | <p>HOMO-1 → LUMO (85,4%)</p> <p>HOMO → LUMO (14,6%)</p> |
| | 363 | 0.0718 | <p>HOMO-2 → LUMO (6,8%)</p> <p>HOMO-1 → LUMO (14%)</p> <p>HOMO → LUMO (79,2%)</p> |

* H = HOMO; L = LUMO

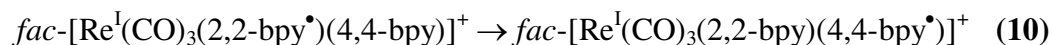
Fonte: O autor.

Para os complexos **1** e **4**, notamos que os ligantes ancilares (py e bpa) apresentam pouca influência nas transições eletrônicas de baixa energia, as quais envolvem basicamente transições entre os orbitais moleculares HOMO, HOMO-1 e HOMO-2, centrados no metal, para o LUMO, centrado no ligante 2,2'-bpy, $\text{MLCT}_{\text{d(Re)} \rightarrow \pi^*(2,2\text{'-bpy})}$. Por outro lado, para os complexos **2** e **3**, pode-se observar uma forte influência dos respectivos ligantes ancilares nos orbitais da fronteira.

No complexo **2**, a densidade de elétrons no HOMO é uma mistura entre os orbitais d do Re(I) e os orbitais π do anel da pirazina, além de haver uma contribuição razoável do par de elétrons não-ligante do átomo de nitrogênio livre da pirazina. Da mesma forma que nos complexos **1** e **4**, a densidade eletrônica do LUMO em **2** é centrado nos orbitais π^* da 2,2'-bpy, mas o LUMO+1 é formado quase que exclusivamente por orbitais π^* da pirazina. Nota-se também que as transições referentes à região de baixa energia não são puramente MLCT, ou seja, há uma mistura de várias transições envolvendo mais orbitais internos, como o HOMO-4, mas com uma contribuição significativa de LUMO+1. Assim, pode-se concluir que, para o complexo **2**, na região de baixa energia, há uma mistura de transições $\text{MLCT}_{\text{d(Re)} \rightarrow \pi^*(\text{pz})/\pi^*(2,2\text{'-bpy})}$ com alguma contribuição da transição interna $n\text{-}\pi^*$ da pirazina, $\text{IL}_{(\text{pz})}$. Como já citado, a metodologia de cálculo empregada neste estudo não foi capaz de prever transições na região entre 350 e 400 nm para o complexo **2**. Nesta região, a absorção deve ser dominada por transições MLCT para o ligante 2,2'-bpy. Essa disparidade entre os resultados para o complexo **2** em relação aos demais é um indicativo da provável mistura de diversos estados excitados com energias próximas, além de possíveis efeitos de solvente.

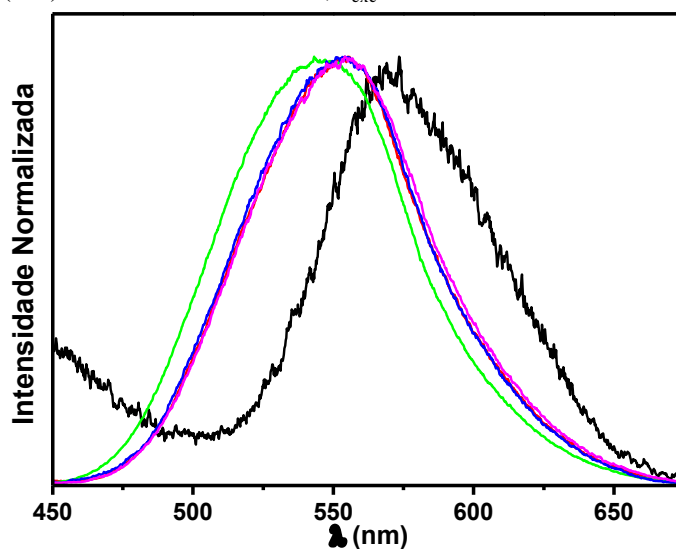
No complexo **3**, notamos uma contribuição ainda maior do ligante ancilar. O LUMO não está centrado nos orbitais π^* da 2,2'-bpy, mas nos orbitais π^* da 4,4'-bpy. Na região de menor energia, 421 nm, temos uma deslocalização da nuvem eletrônica do metal (HOMO) para o ligante 4,4'-bpy (LUMO), caracterizando uma transição puramente $\text{MLCT}_{\text{d(Re)} \rightarrow \pi^*(2,2\text{'-bpy})}$. No entanto, no comprimento de onda de 399 nm, que apresenta a maior força de oscilador, notamos transições do tipo S0-S4, correspondente a uma transferência de carga do metal para o ligante 2,2'-bpy (88,2%) e 4,4'-bpy (11,8%). Este resultado concorda muito bem com estudos desenvolvidos por Stewart et al., que identificaram a ocorrência de uma transferência eletrônica intramolecular da 2,2'-bpy para a 4,4'-bpy, após a excitação na região de MLCT do complexo *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]⁺ na presença de hidroquinona, Equação 10. Como o LUMO+1 é composto por orbitais π^* de 4,4'-bpy, a transferência de

elétrons fotoexcitada deve aumentar a basicidade do mesmo, influenciando diretamente na transferência de prótons (STEWART, D. J. et al., 2011).



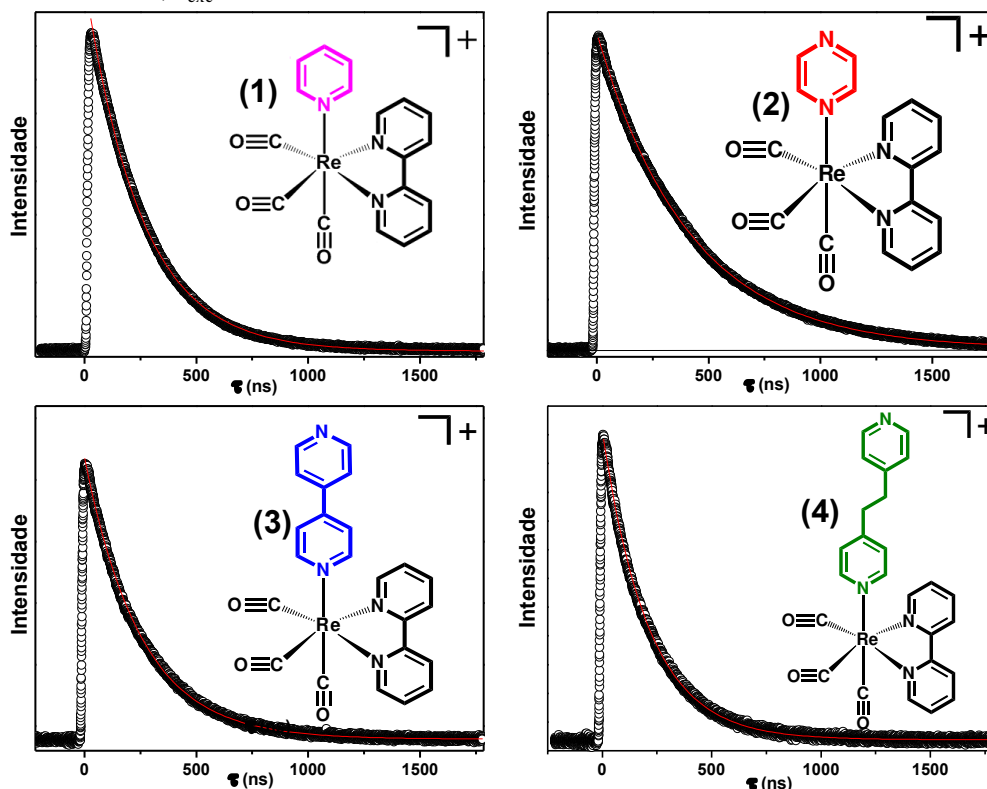
Os cálculos teóricos confirmam a influência da presença de um segundo átomo de nitrogênio nos anéis aromáticos dos ligantes pz e 4,4'-bpy na energia relativa dos estados excitados. Esse sítio básico deverá também influenciar a reatividade do estado excitado dos respectivos complexos. Todos os complexos estudados exibem luminescência, portanto, suas propriedades luminescentes foram investigadas em solução. Os espectros de emissão e as curvas de decaimento de emissão dos complexos $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(py)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(pz)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]^+$ e $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(bpa)]^+$ e do precursor $fac-[ClRe(CO)_3(2,2'-bpy)]^+$ em acetonitrila a 298 K são apresentados nas Figuras 11 e 12, respectivamente.

Figura 11. Espectros de emissão dos complexos **1** (—), **2** (—), **3** (—) e **4** (—) e do precursor $fac-[ReCl(CO)_3(2,2'-bpy)]^+$ (—) em acetonitrila à 298 K; $\lambda_{exc} = 350$ nm.



Fonte: O autor.

Figura 12. Curvas de decaimento da emissão dos complexos **1-4** com $\lambda_{em} = 560$ nm (**1 e 3**) e 550 nm (**2 e 4**) em acetonitrila à 298 K; $\lambda_{exc} = 355$ nm.



Fonte: O autor.

Os espectros de luminescência dos complexos em acetonitrila são caracterizados por bandas largas e não estruturadas. Notamos máximos de emissão muito próximos, aproximadamente em 554 nm para os complexos $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(py)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(bpa)]^+$ e o precursor $fac-[ReCl(CO)_3(2,2'-bpy)]^+$. Para o complexo $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(pz)]^+$ o máximo de emissão se encontra ligeiramente deslocado para maior energia em relação aos outros complexos estudados, aproximadamente em 545 nm. Este complexo também apresenta rendimento quântico de emissão e tempo de vida maiores, Tabela 7.

Tabela 7. Propriedades luminescentes dos complexos $fac-[Re(CO)_3(L)(2,2'-bpy)]^+$.

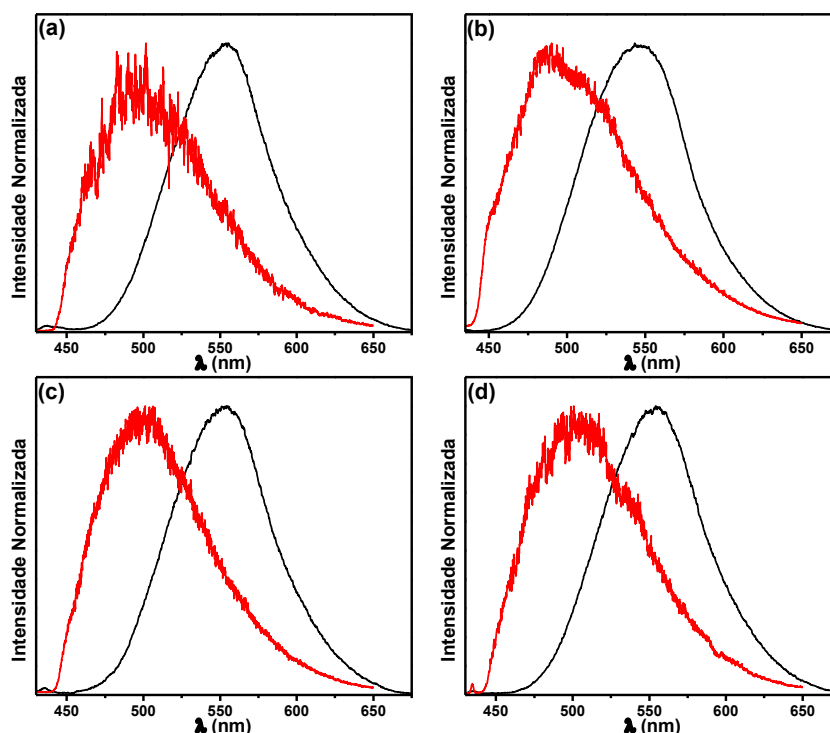
| Complexos | ϕ_{em} | τ (ns) / (R^2) |
|--|-------------|-------------------------|
| $fac-[ReCl(CO)_3(2,2'-bpy)]$ | 0,0031 | 34 (0,99341)* |
| $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(py)]^+$ | 0.060 | 249 (0,99929) |
| $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(pz)]^+$ | 0.097 | 414 (0,99973) |
| $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]^+$ | 0.052 | 250 (0,99944) |
| $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(bpa)]^+$ | 0.057 | 210 (0,99894) |

* Apêndice C, Figura C1; Fonte: O autor.

A diferença nos valores de ϕ_{em} e do deslocamento do máximo da banda para região de maior energia nos complexos em relação, tanto ao precursor quanto ao complexo *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(pz)]⁺, evidencia a influência do ligante ancilar nas propriedades luminescentes, que concordam com as já descritas para complexos semelhantes (Argazzi *et al.*, 2001; Patrocínio *et al.*, 2010). Essa influência é dada pela característica dos ligantes piridínicos (piridina, 1,4-pirazina, 4,4'-bipiridina e 1,2-bis(4-piridil)etano) em serem π receptores deslocando a densidade eletrônica do rênio e por sua vez aumentando a energia do estado excitado ¹MLCT_{dRe→ π^* bpy}. O aumento de energia do estado excitado MLCT se deve ao desacoplamento dos níveis energéticos conforme previsto pela chamada *Photochemistry Golden Law* (Lei de Ouro da Fotoquímica). (WORL, L. A., 1991; CASPAR, J. V., 1983)

Os tempos de vida de emissão para todos os complexos condizem com um decaimento radiativo do estado tripleto para o singleto, ou seja, ocorre um processo de fosforescência que é o decaimento de um estado de multiplicidade diferente do estado fundamental. O grande deslocamento de Stokes observado entre os máximos de emissão e absorção corroboram para essa conclusão, Apêndice D, Figuras D1, D2, D3 e D4. Por hora, espectros a 77 K foram obtidos em misturas etanol/metanol 4:1. Os espectros dos complexos **1-4** são mostrados nas Figuras 13.

Figura 13. Espectros de emissão normalizados dos complexos **1** (a), **2** (b), **3** (c) e **4** (d) em etanol:metanol 4:1 a 77 K (—) e acetonitrila à 298 K (—), λ_{exc} = 350 nm.



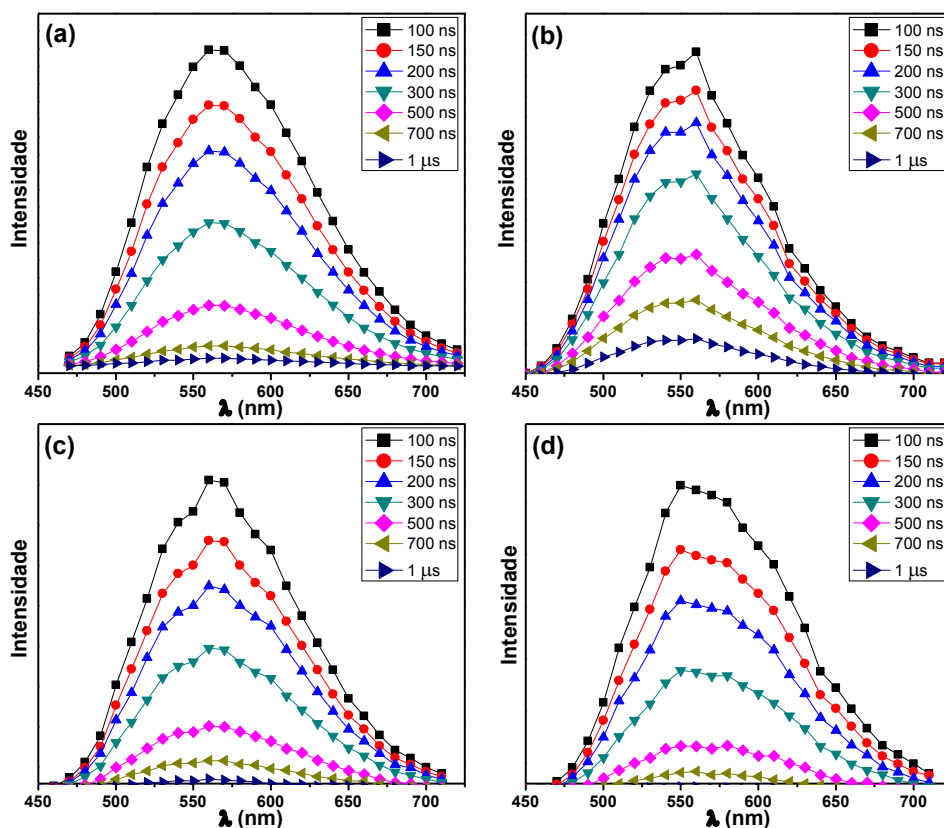
Fonte: O autor.

Os complexos **1-4**, observa-se um deslocamento hipsocrômico dos máximos de emissão a 77 K. 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).

A presença do efeito rigidocrômico evidencia a participação do estado MLCT na emissão dos complexos **1-4** em acetonitrila à 298 K. Os espectros resolvidos no tempo, Figura 14, não mostram nenhum deslocamento do máximo de emissão ao longo do decaimento o que indica a existência de apenas um estado emissor ou estados emissores termicamente equilibrados, $^3\text{MLCT}$.

Figura 14. Espectros de emissão resolvidos no tempo complexos **1** (a), **2** (b), **3** (c) e **4** (d) em acetonitrila à 298 K; $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm.



Fonte: O autor.

4.2. Estudos de supressão

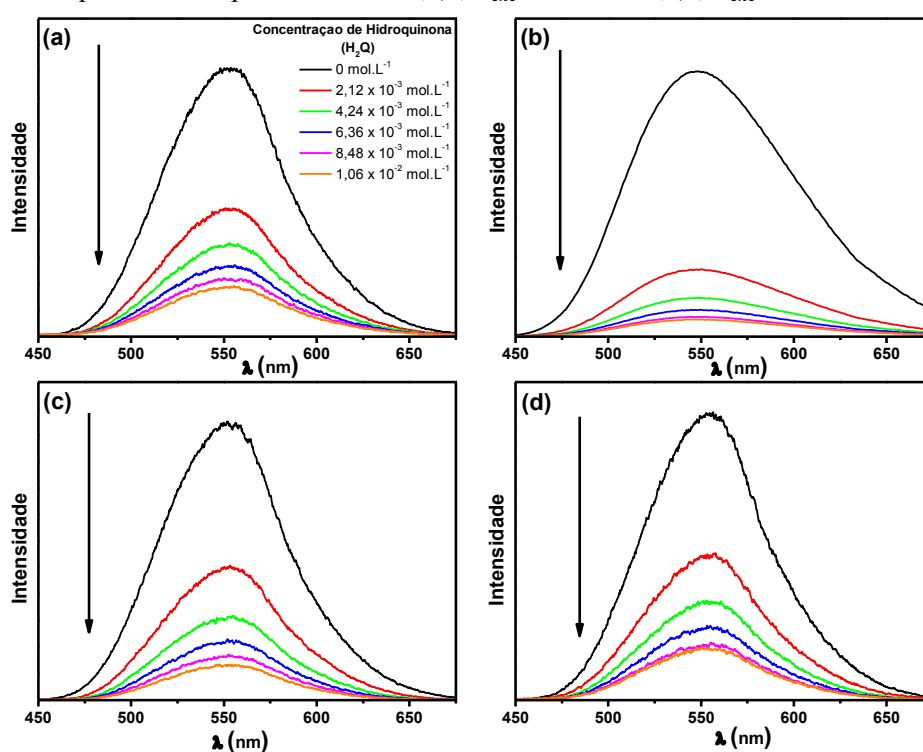
A intensidade de fosforescência de uma determinada molécula no estado excitado pode ser diminuída ou extinta por meio de processos chamados de supressão de emissão ou de luminescência. Para que esse processo ocorra, deve haver a colisão mútua entre a molécula luminescente e a espécie supressora, com constante de velocidade de supressão bimolecular k_q (Dias e Novo, 2014), ou no caso do mecanismo associativo, o estabelecimento de um equilíbrio de associação (K_A) entre as duas espécies por meio de interações específicas, como ligações de hidrogênio.

Nesses estudos foram investigados o comportamento fotofísico dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(py)]⁺, *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(pz)]⁺, *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]⁺ e *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(bpa)]⁺ na presença de conhecidos supressores tripleto (hidroquinona e 4-cianofenol). Espera-se dessa maneira, relacionar o efeito da basicidade nas possíveis transferências eletrônicas.

4.2.1 Hidroquinona

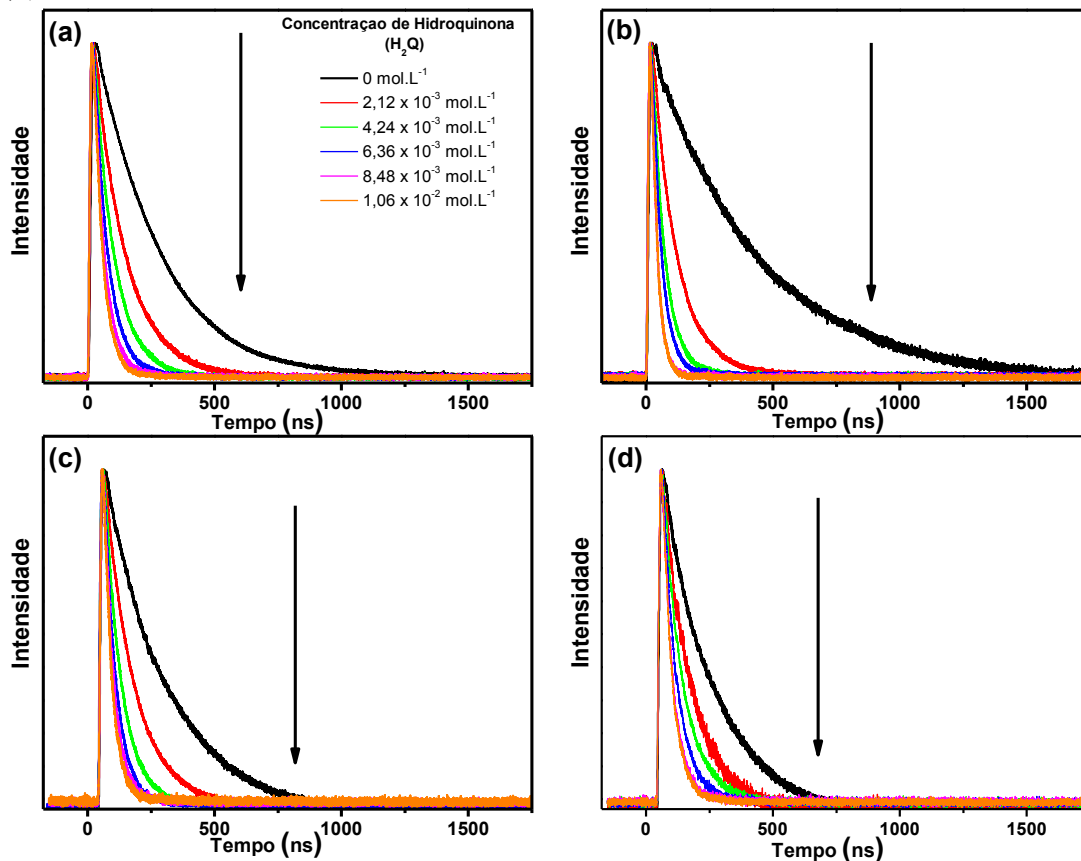
A oxidação da hidroquinona por complexos metálicos de Re(I) e Ru(II) fotoexcitados já foi descrita em diferentes trabalhos na literatura (CONCEPCION et al., 2007; STEWART et al., 2011, PRADO, F. S., 2017). As Figuras 15 e 16 apresentam, respectivamente, os espectros de emissão estacionária e a curva de decaimento de emissão dos complexos estudados em acetonitrila a 298 K na presença de diferentes concentrações de supressor.

Figura 15. Espectros de emissão dos complexos **1** (a), **2** (b), **3** (c) e **4** (d) em acetonitrila com variações da concentração do supressor hidroquinona à 298 K; (**1,4**) $\lambda_{exc} = 360$ nm e (**2,3**) $\lambda_{exc} = 340$ nm.



Fonte: O autor.

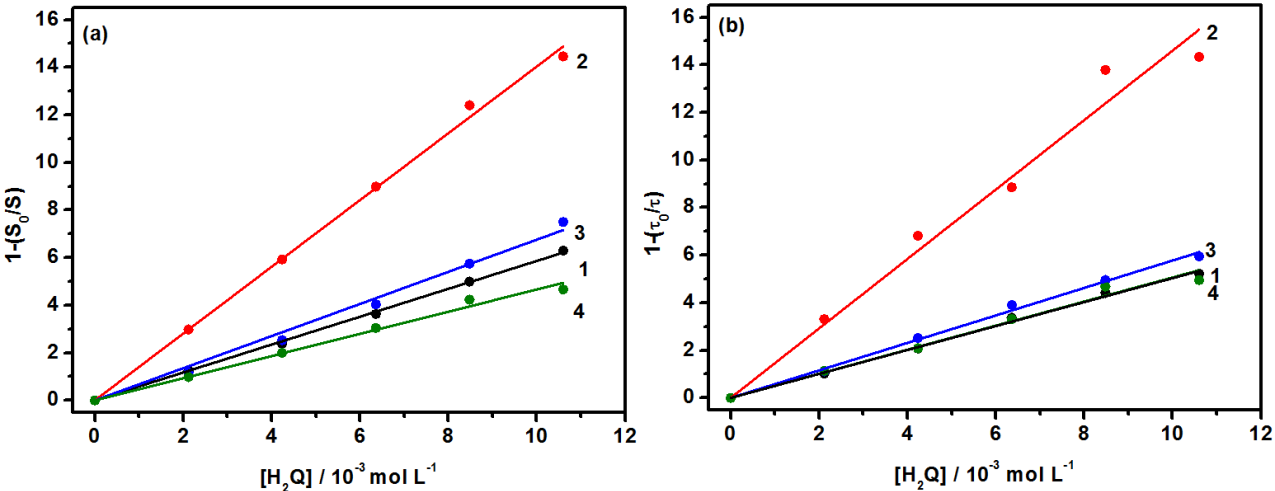
Figura 16. Curvas de decaimento da luminescência dos complexos **1** (a), **2** (b), **3** (c) e **4** (d) em acetonitrila com variações da concentração do supressor hidroquinona à 298 K; $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 560 \text{ nm}$ (**1,3**) e $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$ (**2,4**).



Fonte: O autor.

Observa-se que, para todos os complexos polipiridínicos de Re(I), a intensidade de luminescência e o tempo de vida do estado excitado MLCT é diminuído gradativamente com o aumento da concentração de hidroquinona em acetonitrila a 298 K. O mesmo experimento foi realizado na mistura acetonitrila/água 1:1, Apêndice E, Figuras E1 e E2. Para o complexo **2**, nota-se que a extinção da intensidade de luminescência é muito mais intensa comparada aos outros complexos. Os dados experimentais de supressão da luminescência, como do tempo de vida de emissão em função da concentração de hidroquinona indicam a ocorrência de mecanismo dinâmico, o qual pode ser descritos pelo modelo de Stern-Volmer, Figura 17.

Figura 17. Gráficos de Stern-Volmer baseados na variação da intensidade de luminescência (a) e do tempo de vida de emissão (b) para a supressão oxidativa dos complexos **1-4** pela hidroquinona em acetonitrila à 298 K.



Fonte: O autor.

As constantes de velocidade de supressão da luminescência dos complexos **1, 2, 3 e 4** pela hidroquinona em acetonitrila e acetonitrila/água são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Constantes de Stern-Volmer (K_{SV}) em $L\ mol^{-1}$ com a sua respectiva constante de velocidade de supressão (k_q) para os complexos **1-4** na presença de hidroquinona e em diferentes meios à 298 K.

| Complexos | CH ₃ CN | | | | |
|-----------|---|-----------------------------|--|-----------------------------|--|
| | τ (ns) | Intensidade | | Tempo de Vida | |
| | | K_{SV} (M ⁻¹) | $k_q \times 10^9$ (M ⁻¹ s ⁻¹) | K_{SV} (M ⁻¹) | $k_q \times 10^9$ (M ⁻¹ s ⁻¹) |
| 1 | 249 | 586±6 | 2.36±0.03 | 506±5 | 2.03±0.02 |
| 2 | 418 | 1404±8 | 3.36±0.03 | 1461±8 | 3.49±0.02 |
| 3 | 250 | 676±7 | 2.70±0.03 | 625±6 | 2.50±0.02 |
| 4 | 210 | 505±5 | 2.02±0.02 | 504±5 | 2.01±0.02 |
| Complexos | 1:1 CH ₃ CN/H ₂ O | | | | |
| | τ (ns) | Intensidade | | Tempo de Vida | |
| | | K_{SV} (M ⁻¹) | $k_q \times 10^9$ (M ⁻¹ s ⁻¹) | K_{SV} (M ⁻¹) | $k_q \times 10^9$ (M ⁻¹ s ⁻¹) |
| 1 | 190 | 670±6 | 3.53±0.03 | 583±5 | 3.07±0.02 |
| 2 | 380 | 1433±9 | 3.77±0.03 | 1490±6 | 3.92±0.02 |
| 3 | 232 | 795±7 | 3.43±0.03 | 798±6 | 3.44±0.02 |
| 4 | 192 | 638±6 | 3.32±0.03 | 580±6 | 3.02±0.03 |

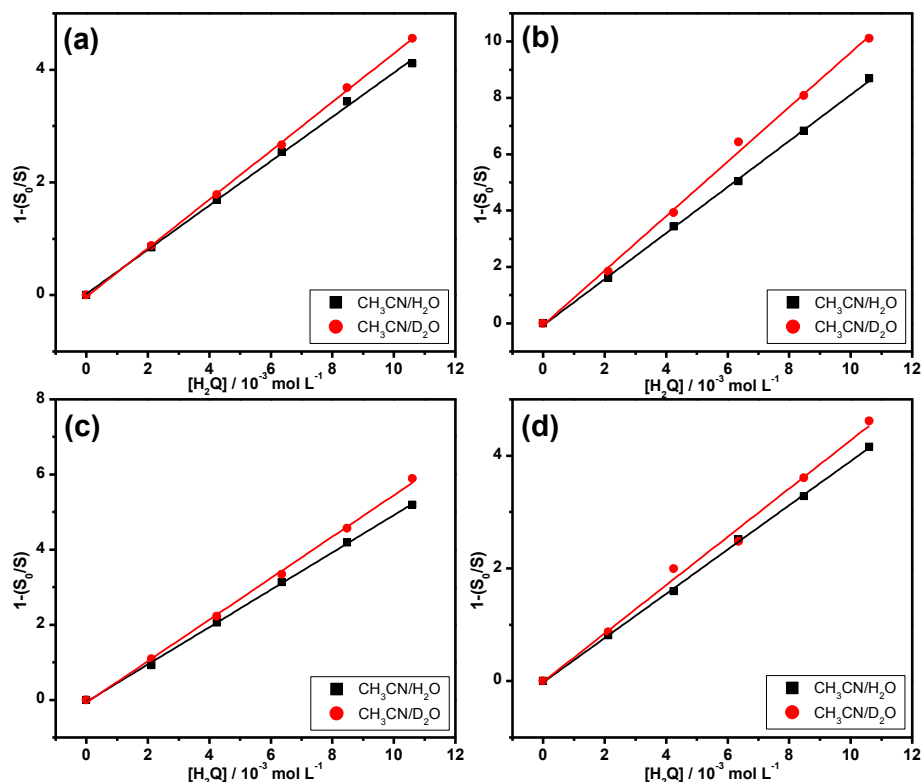
Fonte: O autor.

As espécies **1** e **4** mostram constantes de velocidade de supressão semelhantes experimentalmente, sendo as mais baixas na série investigada. O complexo **2** exibe o maior

valor de k_q em acetonitrila, seguido do complexo **3**. Os valores obtidos para **3** são muito semelhantes aos relatados por Stewart e colaboradores, $k_q = 1,8 \pm 0,2 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (STEWART et al., 2011). À medida que se altera a polaridade do solvente, utilizando acetonitrila e água 1:1, Apêndice F, Figura F1, se observa um aumento na constante de velocidade de supressão. No entanto, para o complexo **2** não observamos uma grande variação da constante ($\sim 12\%$). O aumento da constante de supressão, com a adição de água, para os complexos **1**, **3** e **4** pode ser explicado pelo fato da água exercer função de base de Bronsted durante a transferência de elétrons da hidroquinona para os complexos eletronicamente excitados de Re(I), favorecendo portanto o processo. Já no caso do complexo **2**, a menor variação indica que a própria pirazina pode desempenhar esse papel.

Estudos isotópicos foram realizados para corroborar com os dados de k_q encontrados. Desse modo, teremos uma confirmação da influência da mudança de polaridade do meio, com a adição de água, nos mecanismos de transferências de cargas. Para tal, determinou constantes cinéticas de supressão para os complexos **1-4** em 3:1 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ e em 3:1 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$, na presença de hidroquinona, Figura 18.

Figura 18. Gráficos de Stern-Volmer baseados na variação da intensidade de luminescência dos complexos **1** (a), **2** (b), **3** (c) e **4** (d) na presença de hidroquinona em 3:1 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ e em 3:1 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ à 298 K.



Fonte: O autor.

A Tabela 9 apresenta as constantes cinéticas de supressão (k_q) e a constante isotópica (KIE) dos complexos **1-4** em 3:1 CH₃CN/H₂O e 3:1 CH₃CN/D₂O.

Tabela 9. Constantes cinéticas de supressão (k_q) e constante isotópica (KIE) dos complexos **1-4** na presença de hidroquinona e em diferentes meios à 298 K.

| Complexo | $k_q \times 10^9 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1})$ (CH ₃ CN/H ₂ O) | $k_q \times 10^9 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1})$ (CH ₃ CN/D ₂ O) | KIE |
|----------|--|--|---------|
| 1 | 2,08±0,04 | 2,25±0,03 | 1,0±0,1 |
| 2 | 2,12±0,06 | 2,52±0,15 | 1,2±0,1 |
| 3 | 2,11±0,04 | 2,34±0,06 | 1,1±0,1 |
| 4 | 2,03±0,03 | 2,22±0,11 | 1,0±0,1 |

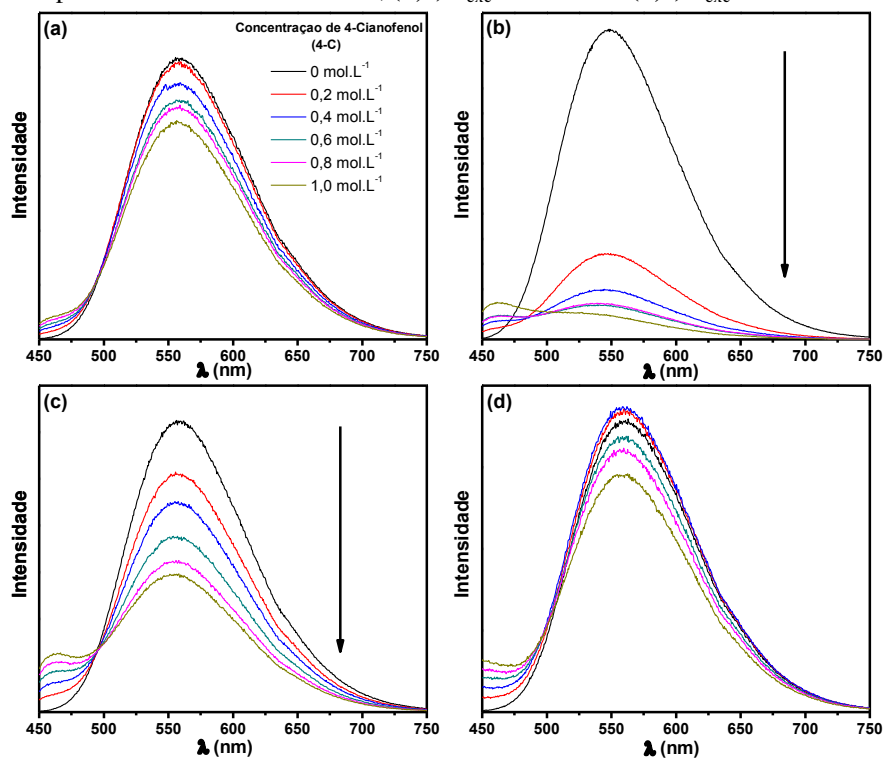
Fonte: O autor.

As variações experimentais dificultam tirar conclusões decisivas sobre o efeito isotópico. Como o TE-TP é provavelmente o principal caminho o mecanismo de supressão, não se espera efeitos significativos de isótopos, como discutido anteriormente por Stewart e colaboradores (STEWART et al., 2011). No entanto, o valor de KIE ligeiramente superior encontrado para o complexo **2** pode indicar uma contribuição maior de elétrons combinados, TEPS, em relação aos complexos **3** e **4**, uma vez que a via TP-TE é termodinamicamente improvável. Também é importante ressaltar que a ausência de KIEs significativos não é um argumento contra TEPS, uma vez que esta via pode envolver espécies excitadas por vibração.

4.2.2 4-Cianofenol

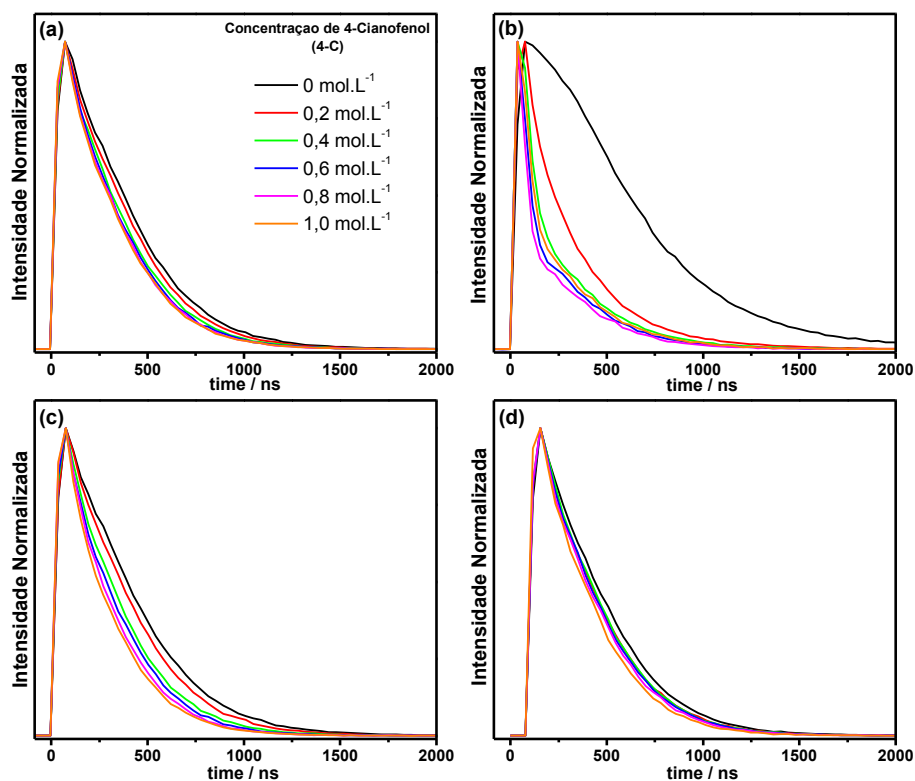
As Figuras 19 e 20 apresentam, respectivamente, os espectros de emissão estacionária e a curva de decaimento de emissão dos complexos **1-4** em acetonitrila a 298 K.

Figura 19. Espectros de emissão dos complexos **1** (a), **2** (b), **3** (c) e **4** (d) em acetonitrila com variações da concentração do supressor 4-cianofenol à 298 K; (**1,4**) $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm e (**2,3**) $\lambda_{\text{exc}} = 340$ nm.



Fonte: O autor.

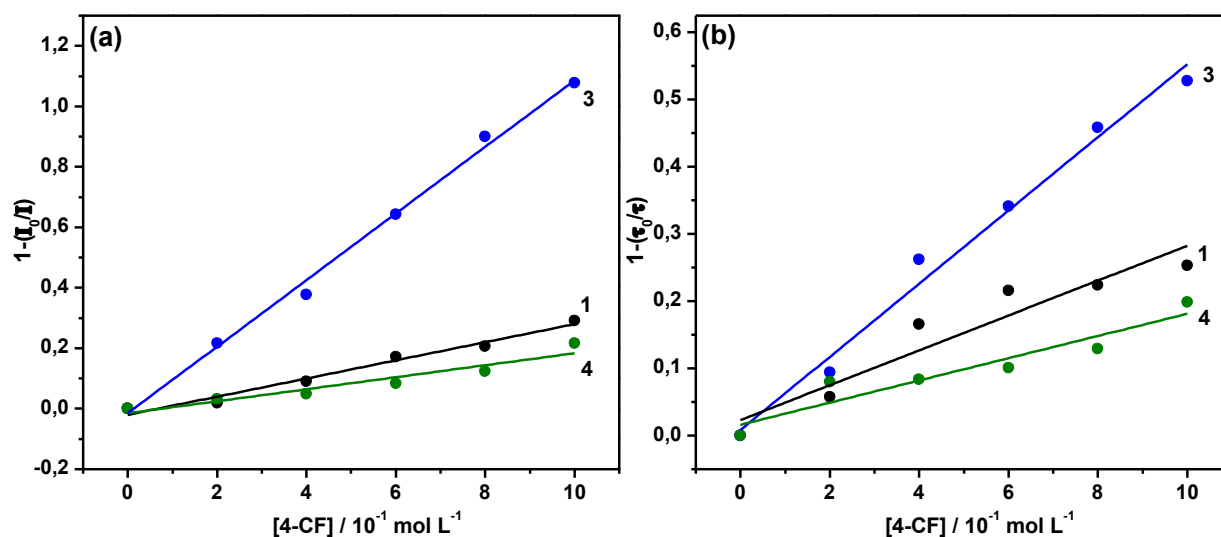
Figura 20. Curvas de decaimento da luminescência dos complexos **1** (a), **2** (b), **3** (c) e **4** (d) em acetonitrila com variações da concentração do supressor 4-cianofenol à 298 K; $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm; $\lambda_{\text{em}} = 560$ nm (**1,3**) e $\lambda_{\text{em}} = 550$ nm (**2,4**).



Fonte: O autor.

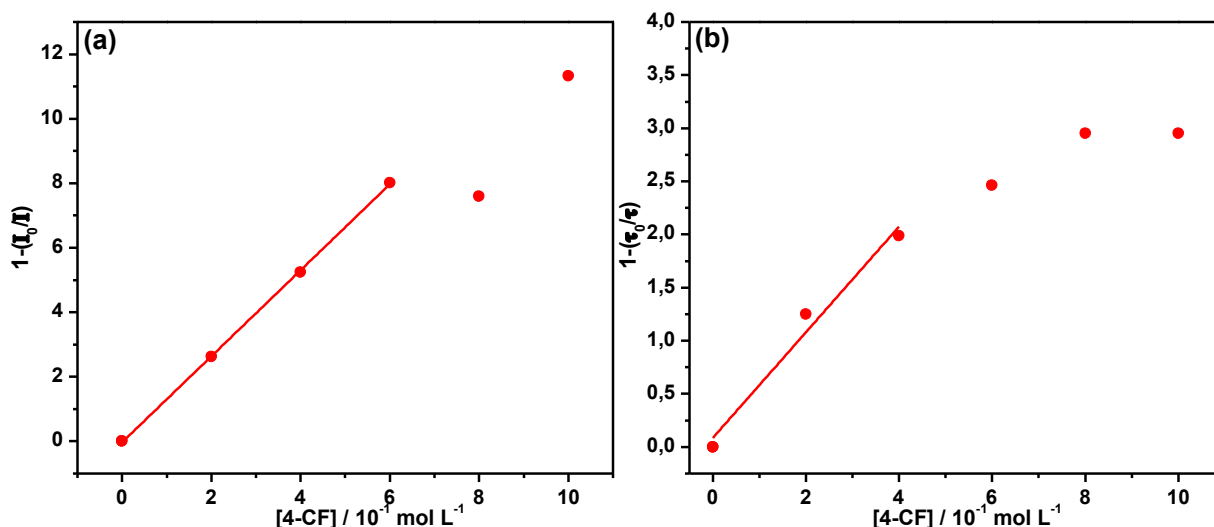
Para os complexos **1** e **4**, não há grande variação na supressão do estado excitado MLCT com o aumento da concentração de 4-cianofenol em acetonitrila à 298 K. Contudo, para os complexos **2** e **3**, temos a intensidade de luminescência e o tempo de vida do estado excitado MLCT suprimido com o aumento da concentração do supressor. O mesmo experimento foi realizado na mistura acetonitrila/água 1:1, Apêndice G, Figuras G1 e G2. Novamente para o complexo **2**, observa-se uma maior supressão da luminescência em relação aos demais complexos. A partir dos dados experimentais de supressão da intensidade e tempo de vida de luminescência em função da concentração de 4-cianofenol, é possível obter gráficos de Stern-Volmer para os complexos **1**, **3** e **4**, Figura 21. Para o complexo **2**, um comportamento distinto foi observado, Figura 22. Neste último caso, os pontos experimentais tem comportamento linear quando a concentração de supressor é menor que $4\text{-}5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Em concentrações maiores um novo mecanismo de supressão passa a ocorrer.

Figura 21. Variação intensidade de luminescência (a) e do tempo de vida de emissão (b) dos complexos **1**, **3** e **4** pelo 4-cianofenol em acetonitrila à 298 K.



Fonte: O autor.

Figura 22. Variação intensidade de luminescência (a) e do tempo de vida de emissão (b) dos complexos **2** pelo 4-cianofenol em acetonitrila à 298 K.



Fonte: O autor.

As constantes de velocidade de supressão da luminescência dos complexos **1**, **2**, **3** e **4** pelo 4-cianofenol em acetonitrila e acetonitrila/água são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Constantes de Stern-Volmer (K_{SV}) e Associativa (K_A) em L mol^{-1} com a sua respectiva constante de velocidade de supressão (k_q) para os complexos **1-4** na presença de 4-cianofenol e em diferentes meios à 298 K.

| CH ₃ CN | | | | | | |
|---|-------------|--------------------------|-----------------------|---|--------------------------|---|
| Complexos | τ (ns) | Intensidade | | | Tempo de Vida | |
| | | $K_{SV} (\text{M}^{-1})$ | $K_A (\text{M}^{-1})$ | $k_q \times 10^7 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$ | $K_{SV} (\text{M}^{-1})$ | $k_q \times 10^7 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$ |
| 1 | 249 | 0,29±0,01 | - | 0,1±0,01 | 0,29±0,04 | 0,1±0,02 |
| 2 | 418 | 13,33±0,14 | 10,80±1,50 | 3,2±0,2 | 4,97±0,73 | 1,2±0,1 |
| 3 | 250 | 1,08±0,12 | - | 0,4±0,02 | 0,56±0,01 | 0,2±0,03 |
| 4 | 210 | 0,21±0,01 | - | 0,1±0,02 | 0,19±0,09 | 0,1±0,02 |
| 1:1 CH ₃ CN/H ₂ O | | | | | | |
| Complexos | τ (ns) | Intensidade | | | Tempo de Vida | |
| | | $K_{SV} (\text{M}^{-1})$ | $K_A (\text{M}^{-1})$ | $k_q \times 10^7 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$ | $K_{SV} (\text{M}^{-1})$ | $k_q \times 10^7 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$ |
| 1 | 190 | 0,40±0,03 | - | 0,2±0,01 | 0,29±0,05 | 0,2±0,02 |
| 2 | 380 | 18,77±1,17 | 14,92±1,88 | 2,9±0,2 | 2,04±0,77 | 0,3±0,01 |
| 3 | 232 | 3,11±0,15 | 2,33±0,16 | 0,9±0,03 | 0,68±0,07 | 0,8±0,03 |
| 4 | 192 | 0,38±0,04 | - | 0,2±0,01 | 0,32±0,02 | 0,2±0,01 |

Fonte: O autor.

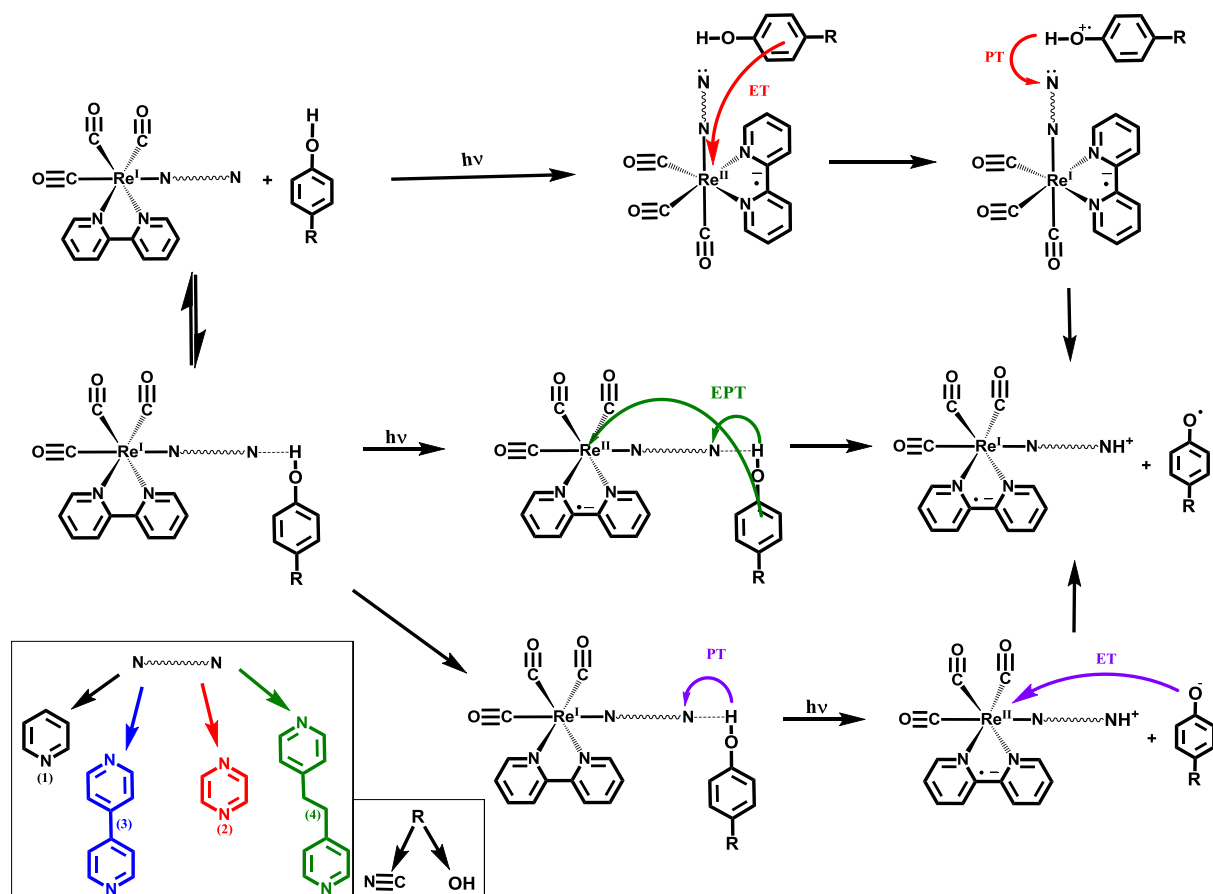
Os complexos **1** e **4** mostram constantes de velocidade de supressão semelhantes experimentalmente, sendo as mais baixas na série investigada. O complexo **2** exibe a k_q

maior em acetonitrila, seguido do complexo **3**. Em todos os casos, os valores de k_q são duas ordens de grandeza menores que aqueles observados quando hidroquinona é utilizada como supressor. Esta diminuição dos valores de k_q era esperada devido ao menor potencial de oxidação do 4-cianofenol frente à hidroquinona. Os valores obtidos para **2** são muito semelhantes aos relatados por Wenger e colaboradores, $k_q = 2,3 \pm 0,1 \times 10^7 \text{ L m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (BRONNER, C., 2012). Para o complexo **2**, o modelo cinético de Stern-Volmer não é o mais adequado devido ao fato que, após uma certa concentração de 4-cianofenol não há variação do tempo de vida, nos remetendo a um processo de associação. À medida que se altera a polaridade do solvente, utilizando acetonitrila e água 1:1, Apêndice H, Figuras H1 e H2, se observa um aumento na constante de velocidade de supressão, no entanto para o complexo **2** é observado uma diminuição da constante de supressão, ~27%, que pode ser explicada pela competição entre a formação do complexo associativo **2**-supressor e a formação de ligações de hidrogênio entre a H_2O e o supressor. Na presença de água o complexo **3** também exibe um desvio do modelo de Stern-Volmer em elevadas concentrações de supressor, com tempo de vida praticamente constante.

4.3. Mecanismo de supressão em função do ligante ancilar.

A supressão da luminescência de complexos Re(I) pode se dar basicamente por três caminhos diferentes que incluem a transferência de elétrons (ET) seguida da transferência de prótons (PT), ET-PT, transferência de prótons seguido de transferência de elétrons, PT-ET, e a transferência de elétrons e prótons, EPT, em que elétrons e prótons são transferidos simultaneamente. No Esquema 3, apresentamos os caminhos possíveis para cada supressor estudado.

Esquema 3. Possíveis vias de reação para o PCET fotoinduzido entre complexos Re(I) e os supressores.



Fonte: O autor.

Nesse primeiro momento observamos que, o supressor 4-cianofenol não é eficaz na supressão dos complexos polipiridínicos de Re(I) comparado à hidroquinona. Esse fato pode ser explicado pelo seu menor potencial de oxidação, Tabela 8, frente à hidroquinona. Portanto, para a observação da supressão de luminescência é necessário utilizar concentrações muito maiores de 4-cianofenol em relação às empregadas com hidroquinona. Para entender a efetividade de cada supressor e o efeito dos ligantes ancilares no processo de supressão (k_q , K_{SV} , K_A), alguns parâmetros físico-químicos de cada complexo e supressor foram reunidos na Tabela 11 e 12, respectivamente.

Tabela 11. Potenciais eletroquímicos de primeira oxidação e redução vs Fc^+/Fc e propriedades luminescentes de $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(L)]^+$ em CH_3CN à 298 K.

| | | pKa ^{&} | E _{ox} (V) | E _{red} (V)* | λ_{em} máx (nm) | ϕ_{em} | τ_0 (ns) | k _r (10 ⁵ s ⁻¹) | E _{red} [*] (V) |
|-----------|----------|----------------------|---------------------|-----------------------|-------------------------|-------------|---------------|--|--------------------------------------|
| Complexos | 1 | - | 1,38 | -1,59 | 553 (2.24 eV) | 0,060 | 249 | 2,41 | 0,65 |
| | 2 | 0,37 | 1,35 | -1,54 | 545 (2.27 eV) | 0,097 | 418 | 2,32 | 0,73 |
| | 3 | 4,43 | 1,34 | -1,60 | 553 (2.24 eV) | 0,052 | 250 | 2,00 | 0,64 |
| | 4 | 5,2 | 1,31 | -1,60 | 554 (2.24 eV) | 0,057 | 210 | 2,86 | 0,64 |

[&] Valores referentes aos ligantes ancilares livres; *Apêndice J; **Fonte:** O autor.

Tabela 12. Potenciais eletroquímicos de primeira oxidação vs Fc^+/Fc e pKa dos supressores em CH_3CN à 298 K.

| | | pKa | E _{ox} (V) |
|-------------|-----------------------|------|---------------------|
| Supressores | H₂Q | 10,8 | 0,47 |
| | 4-CF | 9,0 | 1,40 |

Fonte: O autor.

As constantes de decaimento radiativo ($kr = \phi / \tau_0$) variam de 2,00 a 2,86 x 10⁻¹³ s⁻¹, seguindo a ordem 3 < 1 \cong 2 < 4, ou seja, o complexo **4** é aquele que exhibe as melhores propriedades emissivas entre os compostos estudados.. Os potenciais de redução do estado excitado ³MLCT dos complexos (E_{red}^* vs Fc^+/Fc) foram estimados pela adição da energia do estado excitado MLCT (máximos de emissão em eV) aos respectivos potenciais de redução de um elétron no estado fundamental (BRONNER, C., 2012).

Ao se comparar o potencial de redução do estado excitado dos complexos **1-4** com o potencial de oxidação da hidroquinona, conclui-se que o processo de transferência eletrônica (TE) é termodinamicamente espontâneo. Assim basta que ocorram colisões efetivas entre as espécies fotoexcitadas e o supressor para que a reação se proceda. Os dados eletroquímicos e luminescentes, indicam que a força motriz para a transferência de elétrons do estado fundamental para o estado excitado ³MLCT investigados são semelhantes, sendo 0.09 eV mais positivo para o complexo **2**, o que justifica a maior constante de supressão observada experimentalmente.

Já para a reação de supressão com o 4-cianofenol, a comparação entre os potenciais de redução dos estados excitados com o potencial de oxidação do supressor indicam que o processo é não espontâneo. A presença do grupo CN⁻ no fenol aumenta significativamente seu

potencial de redução, dificultando as transferências de elétrons (TE), mas facilitando as transferências de prótons (TP). A observação da reação de supressão para todos os complexos indica que estados excitados de maior energia são populados de forma a favorecer a reação de transferência eletrônica. Este pré-requisito energético justifica portanto a menor constante de supressão para todos complexos, mas principalmente para **1** e **4**. Para o complexo **2** e **3**, o desvio do mecanismo de Stern-Volmer com altas concentrações de 4-cianofenol, indicam que nestas condições, passa a ocorrer o processo associativo em que tanto o mecanismo PT-ET, quanto o EPT podem ocorrer. Ao se comparar os valores de pKa do supressor com os do ligante pz e 4,4'-bpy a transferência de prótons no estado fundamental parece improvável, assim podemos sugerir a ocorrência do mecanismo EPT. Infelizmente, a determinação espectrofotométrica do pKa dos ligantes coordenados é dificultada pela quase não variação espectral do complexo em diferentes concentrações protônicas.

Ao introduzir uma base de Bronsted (água) ao meio, a barreira de energia para a transferência de prótons diminui e observa-se um aumento significativo na constante cinética observada. Surpreendentemente, para o complexo **4**, ocorre um comportamento muito semelhante com o complexo **1**, o que significa que a transferência de prótons para o átomo de nitrogênio não coordenado do ligante bpa não deve desempenhar um papel efetivo no processo PCET. Diferente do observado para 4,4'-bpy e para pz, o anel piridinico não coordenado em bpa tem interação eletrônica insignificante com o centro metálico em **4**, portanto, o estado excitado ³MLCT não deve produzir mudanças substanciais em sua basicidade.

Para os complexos **2** e **3**, observa-se melhorias muito menores em k_q à medida que o meio de reação é alterado de CH₃CN para CH₃CN/H₂O 1:1, o que indica que a transferência de prótons para esses complexos polipiridínicos de Re(I) possuem barreiras de energia menores do que para **4**. Nos complexos **2** e **3**, os cálculos TD-DFT mostraram que a excitação de MLCT leva a população de LUMO+1, LUMO. Assim, o estado excitado ³MLCT do complexo **3** melhora a basicidade de 4-4'-bpy e a protonação adicional por H₂Q⁺ leva à estabilização dos produtos da reação. Em **2**, o LUMO é centrado no ligante 2,2'-bipiridina, mas o LUMO+1 é centrado no ligante pirazina. A diferença de energia para este estado é estimada em 0.28 eV (para **3**, o intervalo de energia entre LUMO e LUMO+1 é 0.41 eV), portanto, pode-se esperar que o estado excitado ³MLCT em **2** também aumente a basicidade do ligante pirazina coordenado, levando a um aumento na força motriz para a transferência de prótons, após ou simultaneamente à transferência de elétrons.

Quando estabelecemos esses parâmetros e observamos o comportamento cinético de Stern-Volmer para os complexos $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(L)]^+$ com hidroquinona, nota-se que a principal via de reação nas condições experimentais empregadas é ET-PT, com pouca influência do processo de pré-associação por meio de uma ligação de hidrogênio entre a hidroquinona e os complexos **2-4**. A ocorrência EPT fotoinduzido para concentrações mais altas de hidroquinona nos complexos **2** e **3** não pode ser descartada, devido a maior basicidade dos ligantes ancilares. Tomando as constantes de acidez para os ligantes livres ($pK_a = 0,37$, $4,43$, $5,2$, respectivamente para pz, 4,4'-bpy e bpa) e para a hidroquinona ($pK_a = 10,8$), a via PT-ET pode ser descartada.

No entanto, para o 4-Cianofenol se nota dois comportamentos distintos. O primeiro processo, se descarta a via PT-ET, devido o 4-cianofenol apresentar pK_a igual a $9,0$, desfavorecendo a transferência de próton para os complexos no estado fundamental. Desse modo, mesmo com uma relação de potenciais supressor-complexo endergônico ($\approx -0,7$ e $\approx -0,6$), nota-se um aumento considerável da k_q quando se adiciona uma base de Bronsted no meio, sugerindo que a via ET-PT é o modelo que condiz melhor com os dados investigados. Contudo, o segundo processo que ocorre com a adição do 4-cianofenol fica claro no complexo **2**. Nesse caso, há a perda da linearidade no modelo cinético de Stern-Volmer em concentrações altas de 4-cianofenol ($0,8$ mol/L e $1,0$ mol/L) e, paralelamente, não há variação no tempo de vida, nos remetendo a um processo associativo. Dessa forma, quando se altera a polaridade do meio, com adição de água, se observa apenas uma pequena alteração da k_q , confirmando assim, o aumento da predisposição do complexo **2** em receber o próton do supressor, tornando plausível a via EPT. Do ponto de vista termodinâmico, a via de transferência elétron-próton acoplada, EPT, é viável para os complexos **2-3**, como já observado por Wenger e colaboradores que observaram um efeito isotópico (KIE) de $1,8 \pm 0,2$ para o complexo $fac-[Re(CO)_3(2,2'-bpy)(pz)]^+$ com 4-cianofenol indicando que a transferência de elétrons para a desativação do estado excitado não pode ser pura (BRONNER, C., 2012). O complexo **3**, apresenta a via EPT plausível, somente quando à mudança do meio acetonitrila para acetonitrila/água 1:1.

5. CONCLUSÕES

Os complexos polipiridínicos de Re(I), *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(L)]PF₆, L = py, pz, 4,4'-bpy ou bpa foram sintetizados e caracterizados quanto às suas propriedades espectrais e fotofísicas por meios de ensaios de absorção/emissão e também por simulações teóricas. Observou-se o deslocamento hipsocrômico das bandas de absorção MLCT dos complexos devido à substituição do ligante clorido pelos ligantes ancilares piridínicos. Os valores de máximo de absorção dos complexos **1** e **4** são ligeiramente deslocados para menor energia em relação às dos complexos **2** e **3**. Esta observação pode ser explicada pelo aumento da retrodoação dos orbitais d do metal para os orbitais π^* dos ligantes pz e 4,4'-bpy.

Essa mudança influencia nas propriedades emissivas dos compostos nos diferentes meios investigados. Observou-se o aumento do rendimento quântico de emissão em acetonitrila para os complexos **1-4** em relação ao complexo precursor. Os complexos estudados apresentam efeito rigidocrômico e a luminescência é atribuída ao decaimento radiativo do estado excitado $^3\text{MLCT}_{\text{dRe} \rightarrow \pi^*\text{bpy}}$ para os complexos **1** e **4**, enquanto ao complexo **2** e **3** é atribuída ao decaimento radiativo do estado excitado $^3\text{MLCT}_{\text{dRe} \rightarrow \text{L}}$. A natureza fosforescente da emissão e a influência dos ligantes ancilares na reação de supressão pela hidroquinona e pelo 4-cianofenol foram realizadas em acetonitrila e em uma mistura de acetonitrila e água (1:1), em que a diferença na polaridade da solução influenciou na constante de velocidade cinética da reação.

Os potenciais redox e as energias MLCT não variam significativamente e, então, esperava-se identificar a influência do sítio protonável nas transferências fotoinduzidas, PCET. Os resultados encontrados mostraram que a principal via de reação de extinção é a redução dos complexos Re(I) por hidroquinona e por transferência de elétrons simples (TE), seguida da transferência de prótons (TP) para o sítio protonável presente no ligante ancilar ou para uma base presente no meio, ET-PT. Enquanto que, para o 4-cianofenol temos o mecanismo de transferência ET-PT para os complexos **1-4**, mas, também há a redução do complexo **2** por transferência de elétrons-prótons, EPT, em altas concentrações de supressor. Em 1:1 CH₃CN/H₂O, as moléculas de água que funcionam como aceitadores de prótons e a polaridade aumentada favorece o passo de transferência de elétrons, para os supressores hidroquinona e 4-cianofenol. O complexo **2** em acetonitrila, observou-se que o maior valor de k_q seguido pelo complexo **3**, em ambos supressores. Os cálculos de TD-DFT sugerem que, para esses complexos, a excitação de MLCT deve levar a um aumento na basicidade do átomo

de nitrogênio não coordenado no ligante ancilar via transferência de elétrons intramoleculares. Como resultado, a força motriz para a transferência de prótons é aumentada. Os cálculos teóricos obtidos por TD/DFT corroboram com as observações experimentais e se mostraram uma ferramenta poderosa para a determinação da natureza do estado excitado em compostos polipiridínicos de Re(I).

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

O trabalho desenvolvido é de suma importância no entendimento dos mecanismos de transferências eletrônicas. Dessa forma, aplicar o conhecimento adquirido em macromoléculas, como por exemplo, as porfirinas, para um melhor entendimento dos processos que ocorrem na natureza. Possibilitando assim, o desenvolvimento de dispositivos fotomoleculares mais eficientes na conversão de energia solar em energia química.

<https://doi.org/>

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. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4361-4>

AGARWAL, J. et al. Mechanisms for CO Production from CO₂ Using Reduced Rhenium Tricarbonyl Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**. 134: p.5180-5186, 2012. <https://doi.org/10.1021/ja2105834>

ALSTRUM-ACEVEDO, J. H.; BRENNAMAN, M. K.; MEYER, T. J. Chemical approaches to artificial photosynthesis II. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 20, p. 6802-6827, 2005. <https://doi.org/10.1021/ic050904r>

AN, J. X.; DUAN, L. L.; SUN, L. C. Ru complexes containing pyridine dicarboxylate ligands: electronic effects on their catalytic activity toward water oxidation. **Faraday Discussions**, v. 155, p. 267-275, 2012. <https://doi.org/10.1039/C1FD00101A>

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

<https://doi.org/10.1021/ic010224y>

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

<https://doi.org/10.1021/ic010224y>

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>

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

<https://doi.org/10.1039/c1dt11219h>

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

<https://doi.org/10.1021/cr941154y>

BARBER, J. Photosynthetic energy conversion: natural and artificial. *Chemical Society Reviews*, v. 38, p. 185, 2009.

<https://doi.org/10.1039/B802262N>

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

<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.07.154>

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

<https://doi.org/10.1021/jp036778z>

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

<https://doi.org/10.1039/c0dt00310g>

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

<https://doi.org/10.1039/c3dt00038a>

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

<https://doi.org/10.1021/ja9036127>

BRENNAMAN, M. K.; MEYER, T. J.; PAPANIKOLAS, J. M. $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$ Light-Switch Mechanism in Protic Solvents as Studied through Temperature-Dependent Lifetime Measurements. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 45, p. 9938-9944, 2004.

<https://doi.org/10.1021/jp0479670>

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

<https://doi.org/10.1021/ic300834c>

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

[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(97\)06080-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(97)06080-5)

CASPAR, J. V.; MEYER, T. J., Photochemistry of MLCT excited states. Effect of nonchromophoric ligand variations on photophysical properties in the series *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}_2]^{2+}$. **Inorg. Chem.**, 22 (17), p. 2444-2453, 1983.

<https://doi.org/10.1021/ic00159a021>

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

<https://doi.org/10.1055/s-0029-1219957>

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

<https://doi.org/10.1021/ic00048a003>

CIAMICIAN, G. The Photochemistry of the Future. **Science**, v. 36, p. 385, 1912.

<https://doi.org/10.1126/science.36.926.385>

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

<https://doi.org/10.1063/1.481485>

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

<https://doi.org/10.1021/ja069049g>

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

<https://doi.org/10.1021/ja8059649>

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

<https://doi.org/10.1021/ar9002812>

CROSBY, G. A.; WATTS, R. J.; CARSTENS, D. H. Inversion of Excited States of Transition-Metal Complexes. **Science**, v. 170, n. 3963, p. 1195, 1970.
<https://doi.org/10.1126/science.170.3963.1195>

DATTELBAUM, D. M. et al. Defining electronic excited states using time-resolved infrared spectroscopy and density functional theory calculations. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 16, p. 3527-3536, 2004.
<https://doi.org/10.1021/jp037096e>

DAVID, G.; WALSH, P. J.; GORDON, K. C. Red electroluminescence from transparent PVK-dye films based on dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine and Re(CO)₃Cl-dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine dyes. **Chemical Physics Letters**, v. 383, n. 3-4, p. 292-296, 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.11.042>

DE COLA, L.; BELSER, P. Photoinduced energy and electron transfer processes in rigidly bridged dinuclear Ru/Os complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 177, p. 301-346, 1998.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00198-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00198-2)

DIAZ, R. et al. Synthesis and characterization of polypyridine-based rhenium(I) complexes with pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthroline. **Helvetica Chimica Acta**, v. 89, n. 6, p. 1220-1230, 2006.
<https://doi.org/10.1002/hlca.200690119>

DICKESON, J. E.; SUMMERS, L. A. Derivatives of 1,10-Phenanthroline-5,6-Quinone. **Australian Journal of Chemistry**, v. 23, n. 5, p. 1023, 1970.
<https://doi.org/10.1071/CH9701023>

DOHERTY, M. D.; GRILLS, D. C.; FUJITA, E. Synthesis of Fluorinated ReCl(4,4'-R₂-2,2'-bipyridine)(CO)₃ Complexes and Their Photophysical Characterization in CH₃CN and Supercritical CO₂. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 1796-1797, 2009.
<https://doi.org/10.1021/ic8019556>

DUAN, L. et al. Study of Emission Turbulence-Radiation Interaction in Hypersonic Boundary Layers. **Aiaa Journal**, v. 49, n. 2, p. 340-348, 2011.
<https://doi.org/10.2514/1.J050508>

DUAN, L. L. et al. A molecular ruthenium catalyst with water-oxidation activity comparable to that of photosystem II. **Nature Chemistry**, v. 4, n. 5, p. 418-423, 2012.
<https://doi.org/10.1038/nchem.1301>

DUAN, L. L. et al. Ce-IV- and Light-Driven Water Oxidation by [Ru(terpy)(pic)₃]²⁺ Analogues: Catalytic and Mechanistic Studies. **ChemSuschem**, v. 4, n. 2, p. 238-244, 2011.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201000313>

DYER, J. et al. The photophysics of fac-[Re(CO)₃(dppz)(py)]⁺ in CH₃CN: a comparative picosecond flash photolysis, transient infrared, transient resonance Raman and density functional theoretical study. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 2, n. 5, p. 542-554, 2003.
<https://doi.org/10.1039/b212628a>

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>

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

<https://doi.org/10.1021/ic102324p>

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

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

<https://doi.org/10.1107/S0021889897003117>

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

<https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>

FERNANDEZ-MOREIRA, V.; THORP-GREENWOOD, F. L.; COOGAN, M. P. Application of d⁶ transition metal complexes in fluorescence cell imaging. **Chemical Communications**, v. 46, n. 2, p. 186-202, 2010. DOI: 10.1039/B917757D

<https://doi.org/10.1039/B917757D>

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. DOI: 10.1038/nphoton.2017.60

<https://doi.org/10.1038/nphoton.2017.60>

GAI, F. et al. Chemical dynamics in proteins: The photoisomerization of retinal in bacteriorhodopsin. **Science**, v. 279, n. 5358, p. 1886-1891, 1998. DOI: 10.1126/science.279.5358.1886

<https://doi.org/10.1126/science.279.5358.1886>

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

<https://doi.org/10.1021/ic048779r>

GORE, A. Nossa escolha: um plano para solucionar a crise climática. Our choice: a plan to solve the climate crisis. **Barueri, SP: Manole**, 2010.

HAMMES-SCHIFFER, S. Theory of Proton-Coupled Electron Transfer in Energy Conversion Processes. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 12, p. 1881-1889, 2009. DOI: 10.1021/ar9001284

<https://doi.org/10.1021/ar9001284>

HAYASHI, Y. et al. Involvement of a binuclear species with the Re-C(O)O-Re moiety in CO₂ reduction catalyzed by tricarbonyl rhenium(I) complexes with diimine ligands: Strikingly slow formation of the Re-Re and Re-C(O)O-Re species from Re(dmb)(CO)₃S (dmb = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, S = solvent). **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 39, p. 11976-11987, 2003a. DOI: 10.1021/ja035960a

<https://doi.org/10.1021/ja035960a>

HAWECKER, J., LEHN, J.-M. and ZIESSEL, R., Efficient photochemical reduction of CO₂ to CO by visible light irradiation of systems containing Re(bipy)(CO)₃X or [Ru(bipy)₃]²⁺-Co²⁺ combinations as homogeneous catalysts. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 536-538, 1983. DOI: 10.1039/C39830000536

<https://doi.org/10.1039/C39830000536>

HAWECKER, J., LEHN, J.-M. and ZIESSEL, R., Photochemical and Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide Mediated by (2,2'-Bipyridine)tricarbonylchlororhenium(I) and Related Complexes as Homogeneous Catalysts. **Helv. Chim. Acta**, 1986, 69, 1990-2012. DOI: 10.1002/hlca.19860690824

<https://doi.org/10.1002/hlca.19860690824>

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

<https://doi.org/10.1021/jp305461z>

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

<https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.03.006>

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

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.07.005>

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

<https://doi.org/10.1107/S0108270195005221>

ISHITANI, O. et al. Efficient photocatalytic CO₂ reduction using [Re(bpy)(CO)₃{P(OEt)₃}]⁺. **Photochem. Photobiol.**, A, 96, 171-174, 1996.

[https://doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04298-9](https://doi.org/10.1016/1010-6030(95)04298-9)

ISHITANI, O. et al. Red-Light-Driven Photocatalytic Reduction of CO₂ using Os(II)-Re(I) Supramolecular Complexes. **Inorg. Chem.**, v. 52, 11902-11909, 2013.

<https://doi.org/10.1021/ic4015543>

ISHITANI, O. et al. A Visible-Light Harvesting System for CO₂ Reduction Using a RuII–ReI Photocatalyst Adsorbed in Mesoporous Organosilica. **J. Catal.**, 304, 22–28, 2013.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201403194>

ITOKAZU, M. K.; POLO, A. S.; DE FARIA, D. L. A.; BIGNOZZI, C. A.; IHA, N. Y. M. Syntheses and spectroscopic characterization of fac-[Re(CO)₃(phen)(L)]PF₆, L = trans- and cis-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene. **Inorganica Chimica Acta**, v. 313, n. 1-2, p. 149-155, 2001.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)00380-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)00380-7)

HAYASHI, Y.; KITA, S.; BRUNSCHWIG, B. S.; FUJITA, E. Involvement of a binuclear species with the Re-C(O)O-Re moiety in CO₂ reduction catalyzed by tricarbonyl rhenium(I) complexes with diimine ligands: Strikingly slow formation of the Re-Re and Re-C(O)O-Re species from Re(dmb)(CO)₃S (dmb = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, S = solvent). **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 39, p. 11976-11987, 2003b.
<https://doi.org/10.1021/ja035960a>

KANAN, M. W.; NOCERA, D. G. In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co²⁺. **Science**, v. 321, n. 5892, p. 1072-1075, 2008.
<https://doi.org/10.1126/science.1162018>

KATHIRVEL, S. et al. Preparation of Smooth Surface TiO₂ Photoanode for High Energy Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Nanomaterials**, 2013.
<https://doi.org/10.1155/2013/367510>

KITAMURA, N.; TAZUKE, S. Photo-Reduction of Carbon-Dioxide to Formic-Acid Mediated by a Methylviologen Electron Relay. **Chemistry Letters**, n. 7, p. 1109-1112, 1983.
<https://doi.org/10.1246/cl.1983.1109>

KOIKE, K. et al. Key process of the photocatalytic reduction of CO₂ using [Re(4,4'-X₂-bipyridine)(CO)₃PR₃]⁺ (X = CH₃, H, CF₃; PR₃ = phosphorus ligands): Dark reaction of the one-electron-reduced complexes with CO₂. **Organometallics**, v. 16, n. 26, p. 5724-5729, 1997.
<https://doi.org/10.1021/om970608p>

KUIMOVA, M. K. et al. Probing the Solvent Dependent Photophysics of fac-[Re(CO)₃(dppz-X₂)Cl] (dppz-X₂ = 11,12-X₂-dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine); X = CH₃, H, F, Cl, CF₃). **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 21, p. 9857-9869, 2008.
<https://doi.org/10.1021/ic800753f>

KULASEKERA, E. et al. DFT/TD-DFT analysis of structural, electrochemical and optical data from mononuclear osmium and heterobinuclear osmium-ruthenium alkynyl complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 748, p. 21-28, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.07.010>

KUTAL, C. et al. A Mechanistic Investigation of the Photoinduced Reduction of Carbon-Dioxide Mediated by Tricarbonylbromo(2,2'-Bipyridine)Rhenium(I). **Organometallics**, v. 4, n. 12, p. 2161-2166, 1985.
<https://doi.org/10.1021/om00131a016>

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

<https://doi.org/10.1021/cr00080a003>

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

[https://doi.org/10.1016/0022-328X\(90\)85224-M](https://doi.org/10.1016/0022-328X(90)85224-M)

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

<https://doi.org/10.1155/2012/857567>

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

<https://doi.org/10.1063/1.2888767>

LIN, R. G.; FU, Y. G.; BROCK, C. P.; GUARR, T. F. Structural, Spectroscopic, and Electrochemical Investigation of Luminescent Bimetallic Complexes of Rhenium(I). **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 21, p. 4346-4353, 1992.

<https://doi.org/10.1021/ic00047a023>

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

<https://doi.org/10.1007/s11032-010-9410-8>

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

<https://doi.org/10.4067/S0717-97072004000200009>

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

<https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.01.007>

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

<https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>

MARQUES, J. B. N. D., L. C. J. Software para simulação de mecanismo de supressão da luminescência: Modelo Cinético de Stern-Volmer. **Química Nova**, v. 5, p. 1-6, 2000.

<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140060>

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

<https://doi.org/10.1002/adma.201104831>

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

<https://doi.org/10.1002/anie.200600917>

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

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.08.046>

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

<https://doi.org/10.1021/ar9001679>

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

[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04185-Q](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04185-Q)

O'Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, p. 737-740, 1991.

<https://doi.org/10.1038/353737a0>

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

[https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(97\)76066-X](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(97)76066-X)

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

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.03.006>

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

<https://doi.org/10.1021/jp104692w>

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

<https://doi.org/10.1021/ic800504a>

PATROCINIO A. O. T.; FRIN, K. M.; IHA, IHA, N. Y. M. Solid State Molecular Device Based on Rhenium(I) Polypyridyl Complex Immobilized on TiO₂ Films. **Inorganic Chemistry**, v. 52, p. 5889-5896, 2013.

<https://doi.org/10.1021/ic3028572>

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

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.12.015>

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

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.11.003>

PRADO, F. S.; SOUSA, S. F., MACHADO, A. E. H.; PATROCINIO, A. O. T. Influence of the Protonatable site in the photo-induced proton-coupled electron transfer between Rhenium (I) Polypyridyl complexes and hydroquinone. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 28, n. 9, p. 1741-1751, 2017.

<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170022>

RAJENDRAN, T. et al. Luminescence quenching of Re(I) molecular rectangles by quinones. **Dalton Transaction**, v. 39, p. 2928-2935, 2010.

<https://doi.org/10.1039/b925978c>

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

<https://doi.org/10.1021/ic0259181>

RIEGER, B. et al. Photocatalytic Reduction of CO₂. **ChemCatChem**, 7, 3562–3569, 2015.

<https://doi.org/10.1002/cctc.201402984>

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

<https://doi.org/10.1002/cssc.201000358>

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

<https://doi.org/10.1021/ic950881o>

SAMPSON, M. D., NGUYEN, A. D., GRICE, K. A., MOORE, C. E., RHEINGOLD, A. L., KUBIAK, C. P. Manganese Catalysts with Bulky Bipyridine Ligands for the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide: Eliminating Dimerization and Altering Catalysis. **J. Am. Chem. Soc.**, 2014, 136, 5460–5471.

<https://doi.org/10.1021/ja501252f>

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

<https://doi.org/10.1002/pssa.200778925>

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

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.10.064>

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

<https://doi.org/10.1039/B613419J>

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

<https://doi.org/10.1021/ic0621603>

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

<https://doi.org/10.1126/science.1925597>

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

<https://doi.org/10.1021/j100148a040>

SCHOONOVER, J. R.; BATES, W. D.; MEYER, T. J. Application of resonance Raman spectroscopy to electronic structure in metal complex excited states. Excited-state ordering and electron delocalization in dipyrrodo[3,2-a:2',3'-c]phenazine (dppz): Complexes of Re(I) and Ru(II). **Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 26, p. 6421, 1995.

<https://doi.org/10.1021/ic00130a004>

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>

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

<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>

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>

SMIEJA, J. M., KUBIAK, C. P. Re(bipy-tBu)(CO)₃Cl-improved catalytic activity for reduction of carbon dioxide: IR-spectroelectrochemical and mechanistic studies. **Inorg. Chem.**, 49, 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>

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

<https://doi.org/10.1021/jz2007512>

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

<https://doi.org/10.1021/ja00132a012>

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

[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00277-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00277-0)

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

[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00043-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00043-7)

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

<https://doi.org/10.1021/ja077752e>

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

<https://doi.org/10.1039/C1FD00091H>

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

<https://doi.org/10.1021/cr9904009>

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

<https://doi.org/10.1002/anie.201005141>

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

<https://doi.org/10.1021/ja053814u>

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

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

<https://doi.org/10.1246/cl.130038>

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energy, environment and economy: Brazil in the world context. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 757-767, 2009.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300019>

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

[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00308-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00308-8)

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

<https://doi.org/10.1126/science.7939680>

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

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(200004\)31:4%3C243::AID-JRS536%3E3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(200004)31:4%3C243::AID-JRS536%3E3.0.CO;2-Y)

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

<https://doi.org/10.1021/ic030324z>

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

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.03.010>

WORLD, L. A.; DUESING, R.; CHEN, P. Y.; DELLACIANA, L.; MEYER, T. J. Photophysical Properties of Polypyridyl Carbonyl-Complexes of Rhenium(I). *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, p. 849-858, 1991. DOI:

<https://doi.org/10.1039/DT9910000849>

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

<https://doi.org/10.1002/adfm.201100828>

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

<https://doi.org/10.1002/anie.201004278>

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

<https://doi.org/10.1039/C2DT32420B>

YU, T. et al. Deep Red to Near-Infrared Emitting Rhenium(I) Complexes: Synthesis, Characterization, Electrochemistry, Photophysics, and Electroluminescence Studies. **Chemistry-a European Journal**, v. 19, n. 40, p. 13418-13427, 2013.
<https://doi.org/10.1002/chem.201301841>

YOUNGBLOOD, W. J. et al. Visible Light Water Splitting Using Dye-Sensitized Oxide Semiconductors. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 12, p. 1966-1973, 2009.
<https://doi.org/10.1021/ar9002398>

ZHANG, Y. et al. Synthesis and properties of novel electrophosphorescent conjugated polyfluorenes based on aminoalkyl-fluorene and bipyridine with rhenium(I) complexes. **Polymer**, v. 49, n. 5, p. 1211-1219, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.042>

ZHANG, Y. X.; CHAMPAGNE, B. Understanding the Second-Order Nonlinear Optical Properties of One-Dimensional Ruthenium(II) Ammine Complexes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 4, p. 1833-1848, 2013.
<https://doi.org/10.1021/jp309309v>

ZHENG, R. H. et al. A new and convenient synthesis of phendiones oxidated by $\text{KBrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ at room temperature. **Chinese Chemical Letters**, v. 21, n. 11, p. 1270-1272, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2010.05.030>

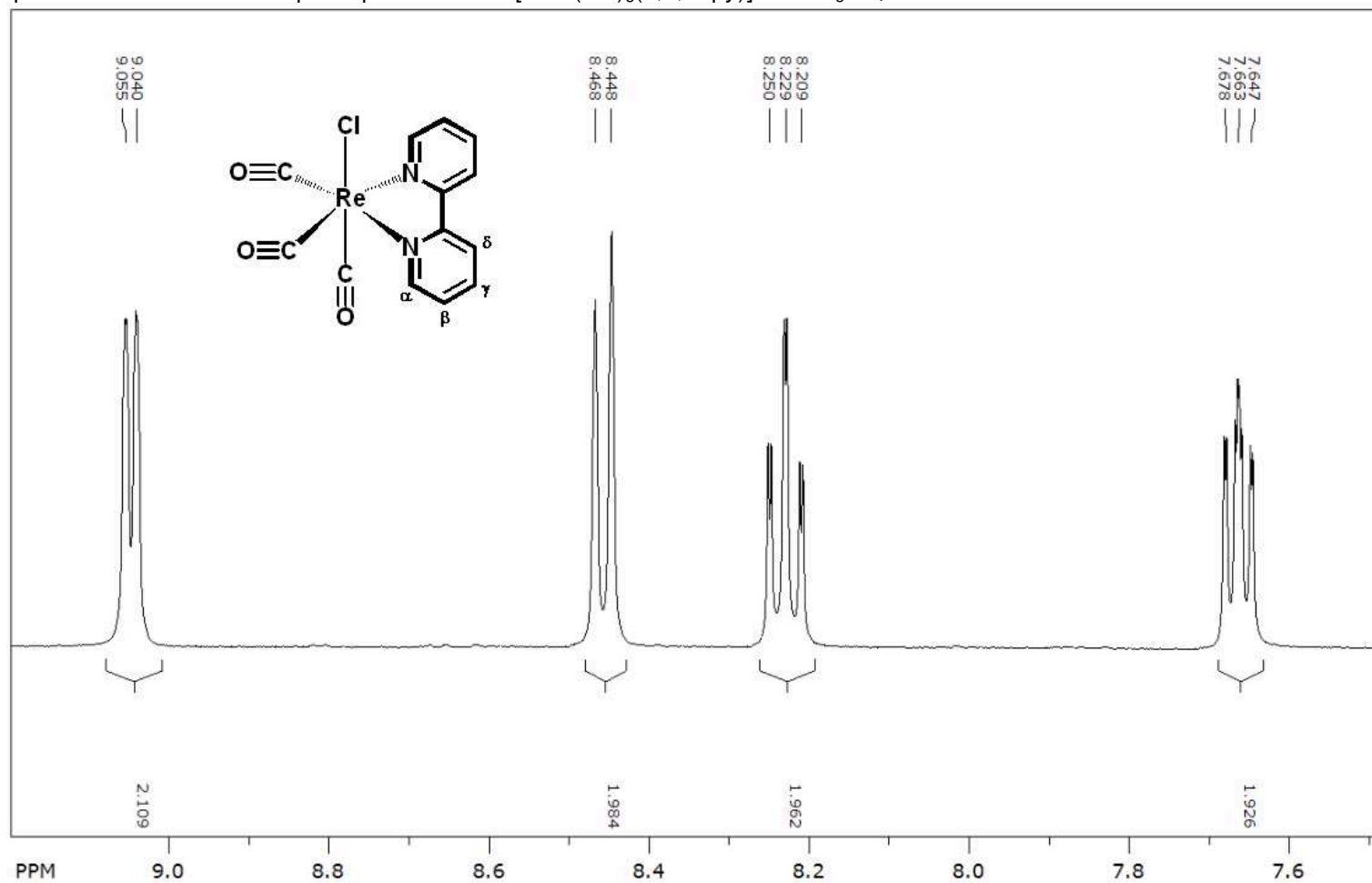
ZHU, Y. G. et al. Determination of p-Aminobenzenesulfonic acid based on the electrochemiluminescence quenching of tris (2,2'-bipyridine)-ruthenium(II). **Luminescence**, v. 28, n. 3, p. 363-367, 2013.
<https://doi.org/10.1002/bio.2390>

ZIESSEL, R. et al. Multifunctional transition metal complexes - Information transfer at the molecular level. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 178, p. 1251-1298, 1998.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00060-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00060-5)

APÊNDICE

APÊNDICE A – ESPECTROS DE RMN ^1H

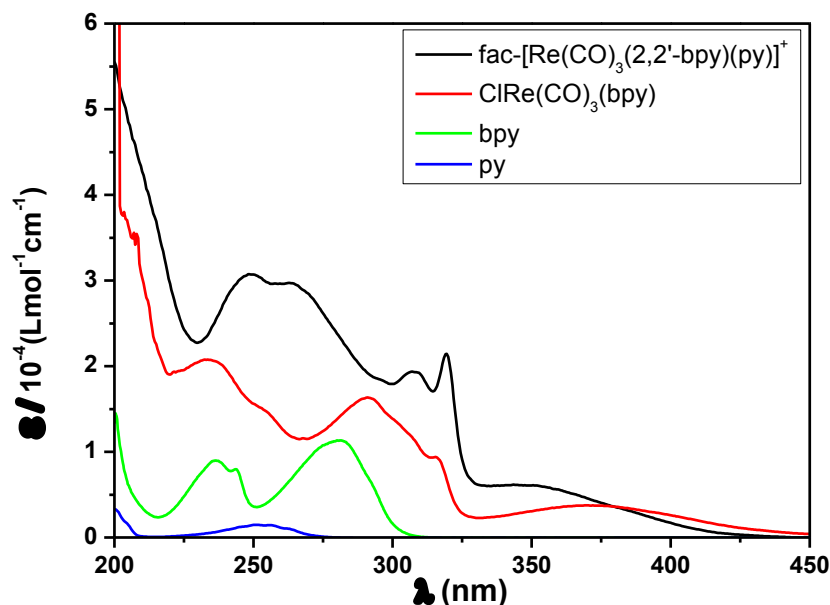
Figura A1 - Espectro de RMN ^1H do complexo precursor *fac*-[ReCl(CO)₃(2,2'-bpy)] em CD₃CN; 400MHz



Fonte: O Autor.

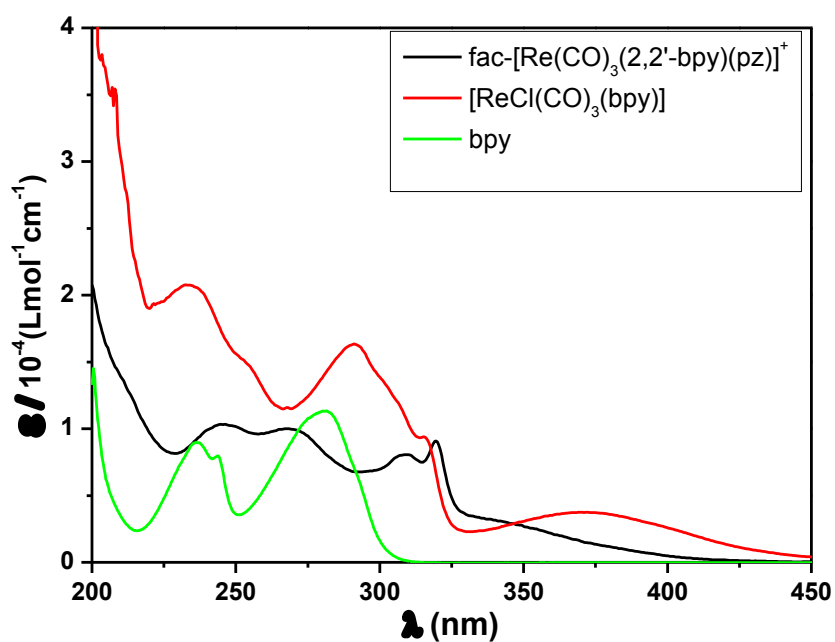
APÊNDICE B – ESPECTROS NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Figura B1 - Espectro UV-Vis dos complexos *fac*-[ReCl(CO)₃(2,2'-bpy)] (traço vermelho) e o *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(py)]PF₆ (traço preto) obtidos em CH₃CN e dos ligantes 2,2'-bpy (traço verde) e da py (traço azul), obtidos em CH₃CN.



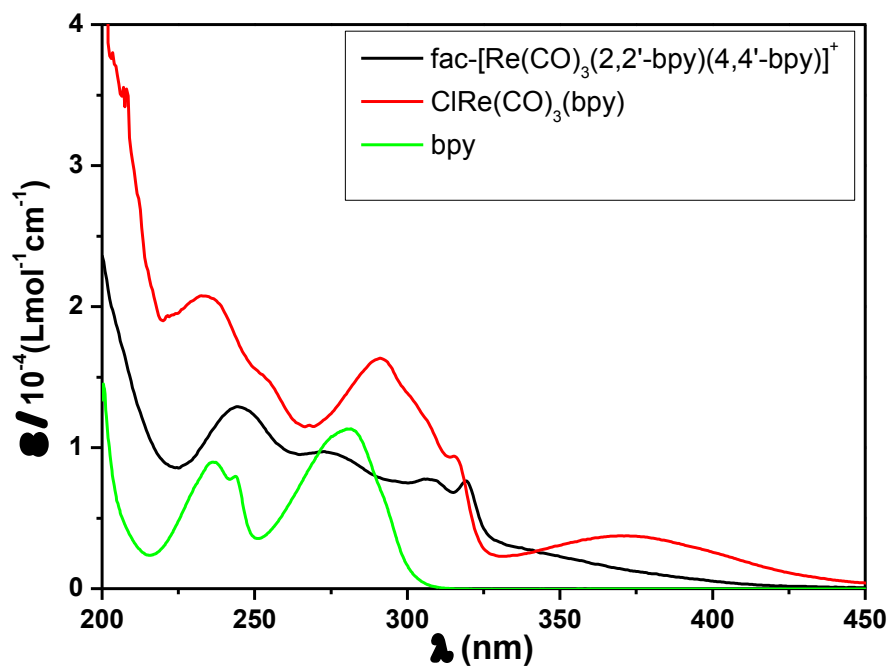
Fonte: O Autor.

Figura B2 - Espectro UV-Vis dos complexos *fac*-[ReCl(CO)₃(2,2'-bpy)] (traço vermelho) e o *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(pz)]PF₆ (traço preto) obtidos em CH₃CN e dos ligantes 2,2'-bpy (traço verde) e da pz (traço azul), obtidos em CH₃CN.



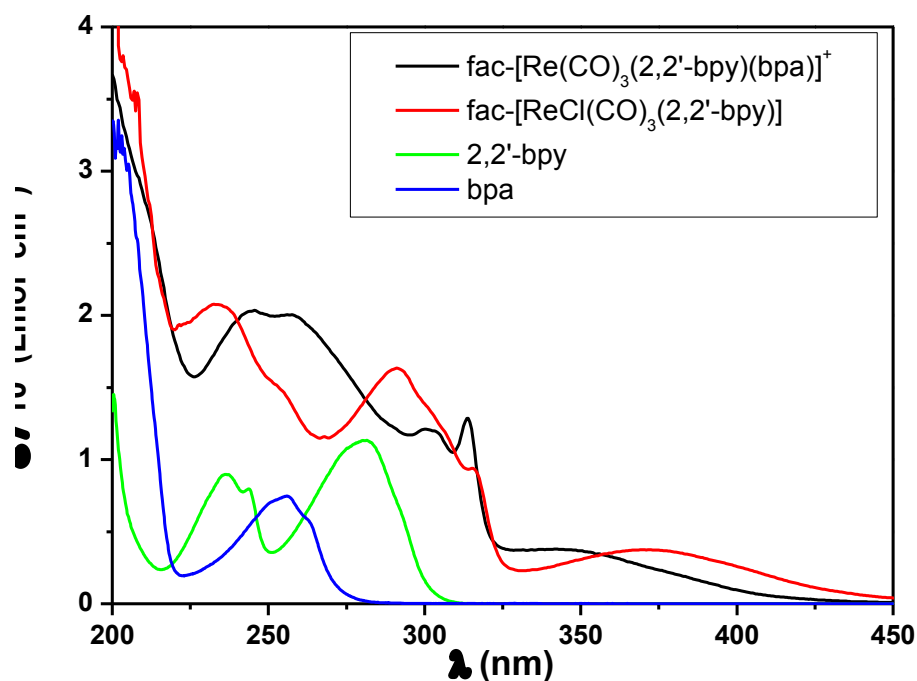
Fonte: O Autor.

Figura B3 - Espectro UV-Vis dos complexos *fac*-[ReCl(CO)₃(2,2'-bpy)] (traço vermelho) e o *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(4,4'-py)]PF₆ (traço preto) obtidos em CH₃CN e dos ligantes 2,2'-bpy (traço verde) e da py (traço azul), obtidos em CH₃CN.



Fonte: O Autor.

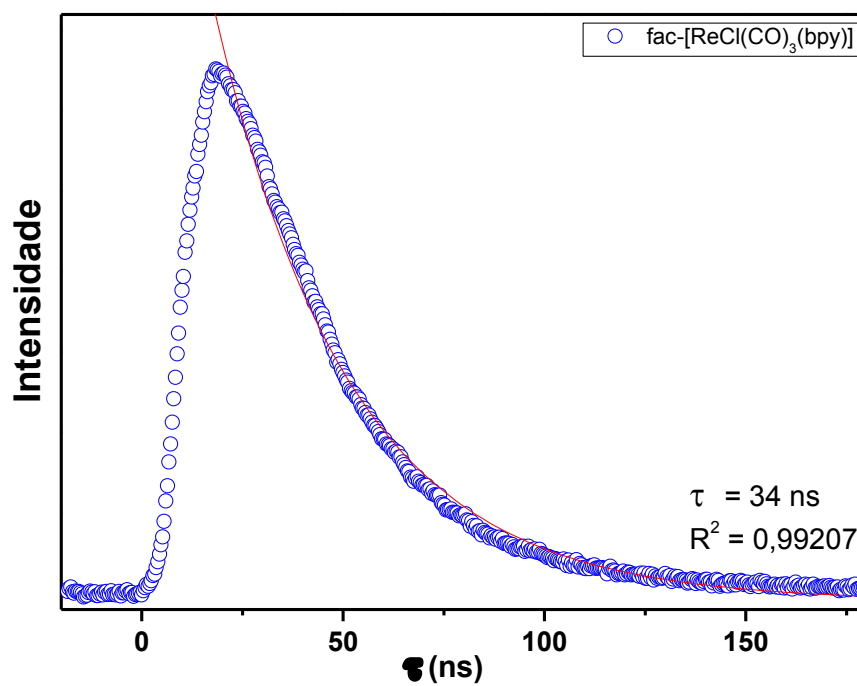
Figura B4 - Espectro UV-Vis dos complexos *fac*-[ReCl(CO)₃(2,2'-bpy)] (traço vermelho) e o *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(bpa)]PF₆ (traço preto) obtidos em CH₃CN e dos ligantes 2,2'-bpy (traço verde) e da py (traço azul), obtidos em CH₃CN.



Fonte: O Autor.

APÊNDICE C – CURVA DE DECAIMENTO DA EMISSÃO

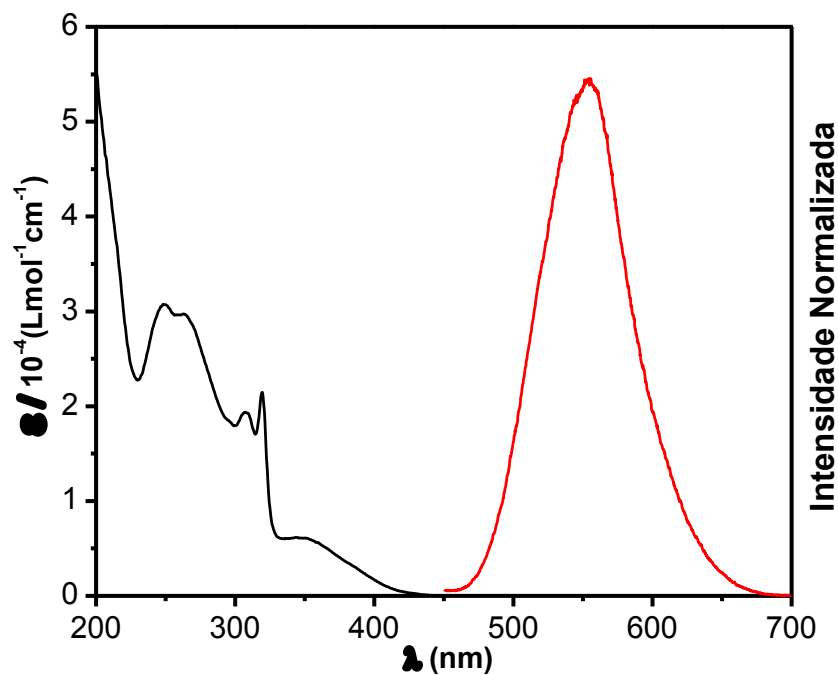
Figura C1 - Curva de decaimento da emissão do complexo precursor *fac*-[ReCl(CO)₃(2,2'-bpy)] com $\lambda_{\text{em}} = 560$ nm em acetonitrila à 298 K; $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm.



Fonte: O Autor.

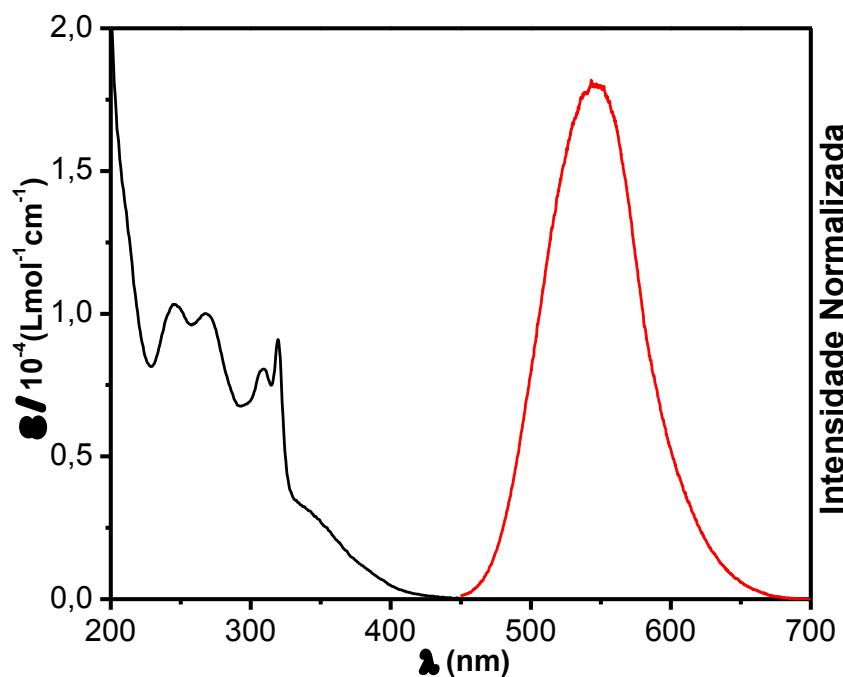
APÊNDICE D – ESPECTROS NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL COM EMISSÃO

Figura D1 - Espectros de absorção (—) e emissão (—) do *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(py)] em acetonitrila à 298 K; $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm.



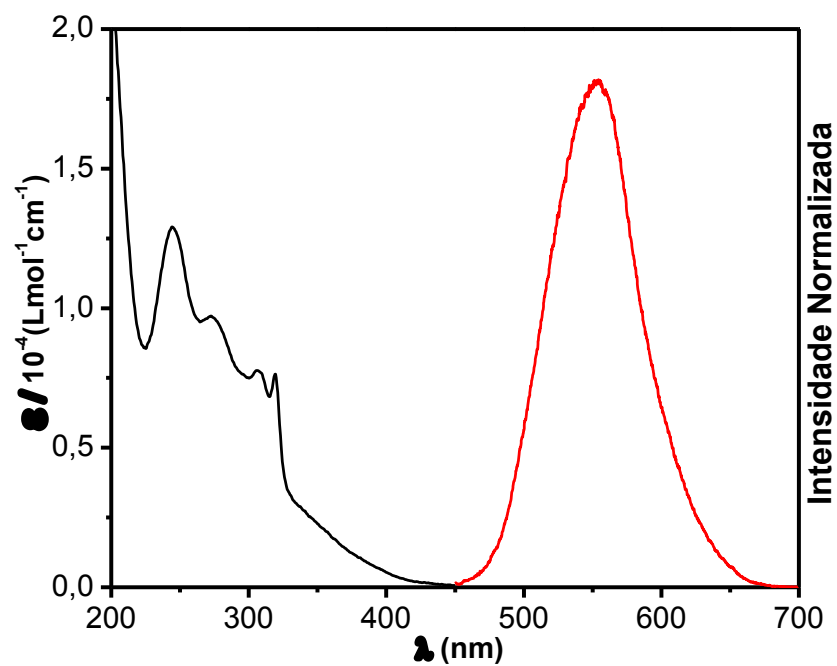
Fonte: O Autor.

Figura D2 - Espectros de absorção (—) e emissão (—) do *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(pz)] em acetonitrila à 298 K; $\lambda_{\text{exc}} = 340$ nm.



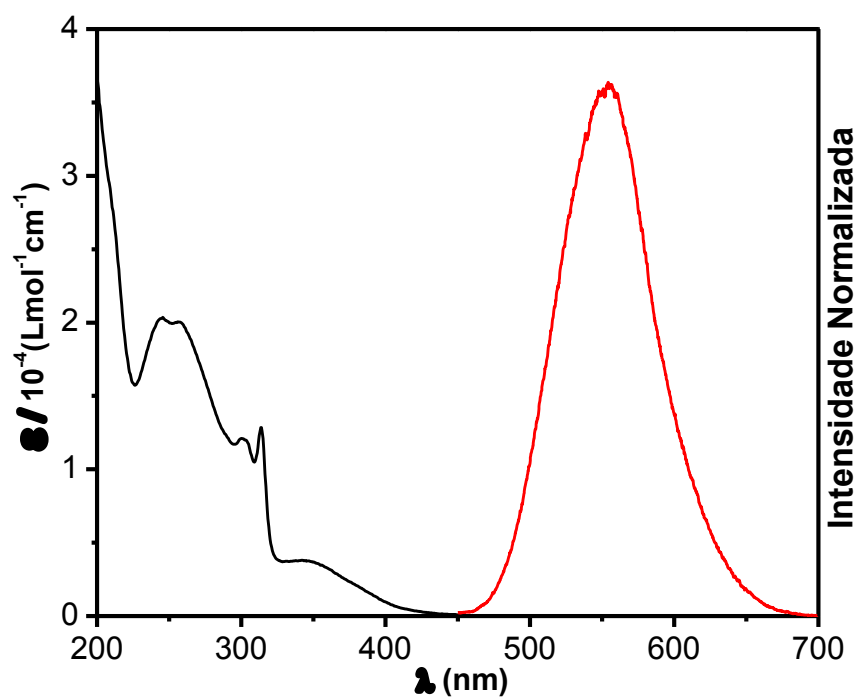
Fonte: O Autor.

Figura D3 - Espectros de absorção (—) e emissão (—) do *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)] em acetonitrila à 298 K; $\lambda_{exc} = 340$ nm.



Fonte: O Autor.

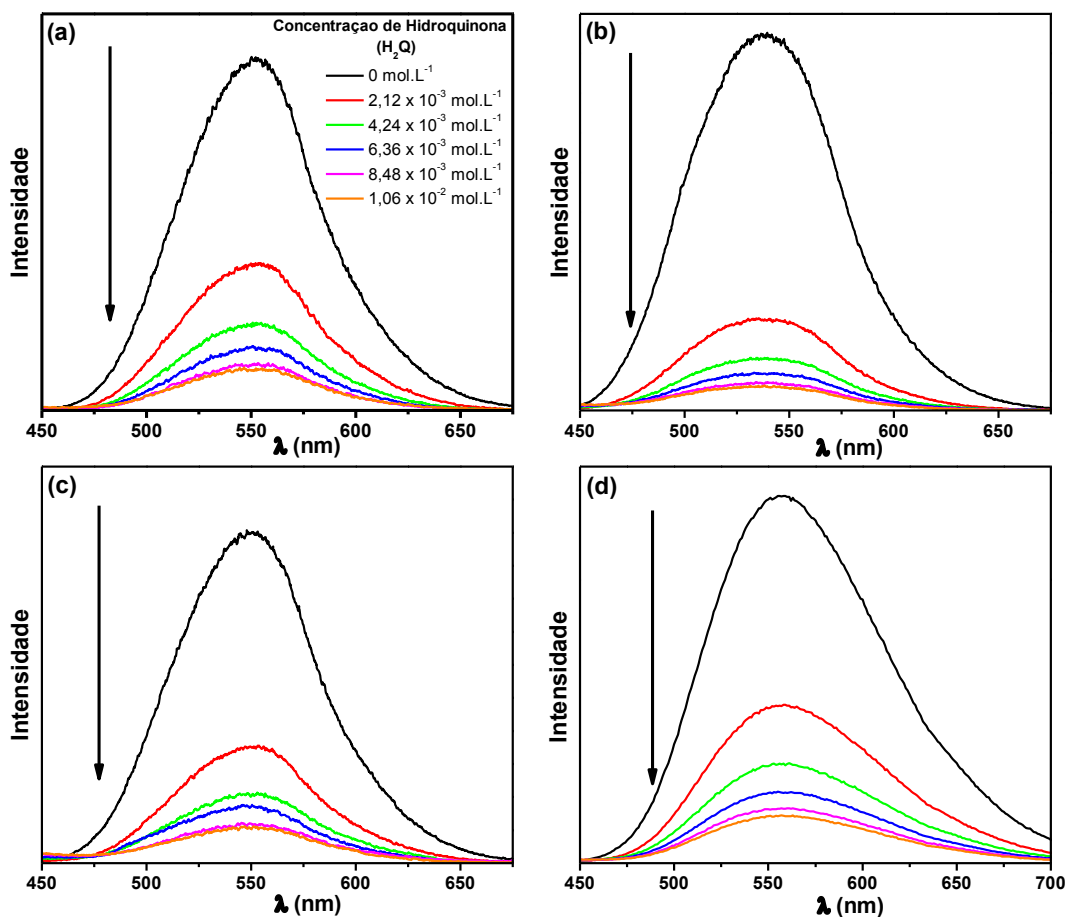
Figura D4 - Espectros de absorção (—) e emissão (—) do *fac*-[Re(CO)₃(2,2'-bpy)(bpa)] em acetonitrila à 298 K; $\lambda_{exc} = 360$ nm.



Fonte: O Autor.

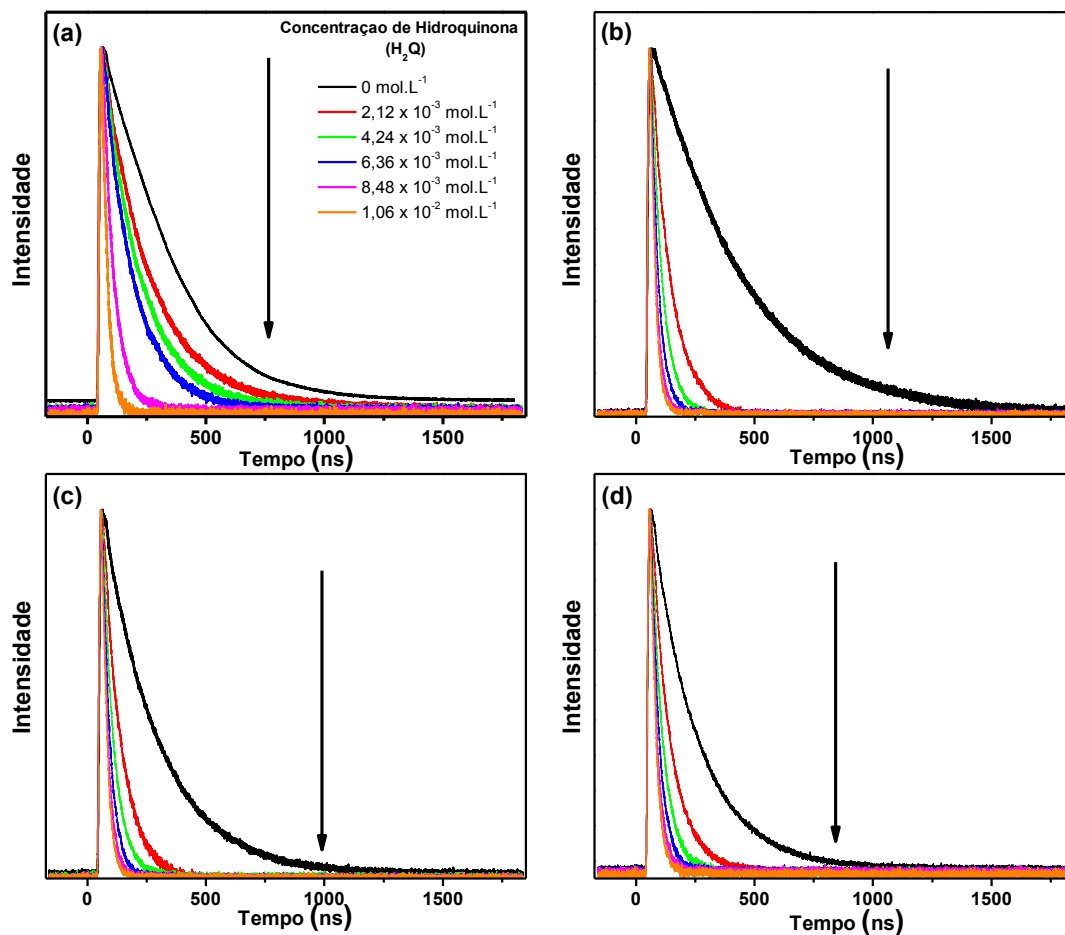
APÊNDICE E – SUPRESSÃO DA INTENSIDADE E DA LUMINESCÊNCIA PELA HIDROQUINONA

Figura E1. Espectros de emissão dos complexos **1** (a), **2** (b), **3** (c) e **4** (d) em acetonitrila/água 1:1 com variações da concentração do supressor hidroquinona à 298 K; (**1,4**) $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm e (**2,3**) $\lambda_{\text{exc}} = 340$ nm.



Fonte: O Autor.

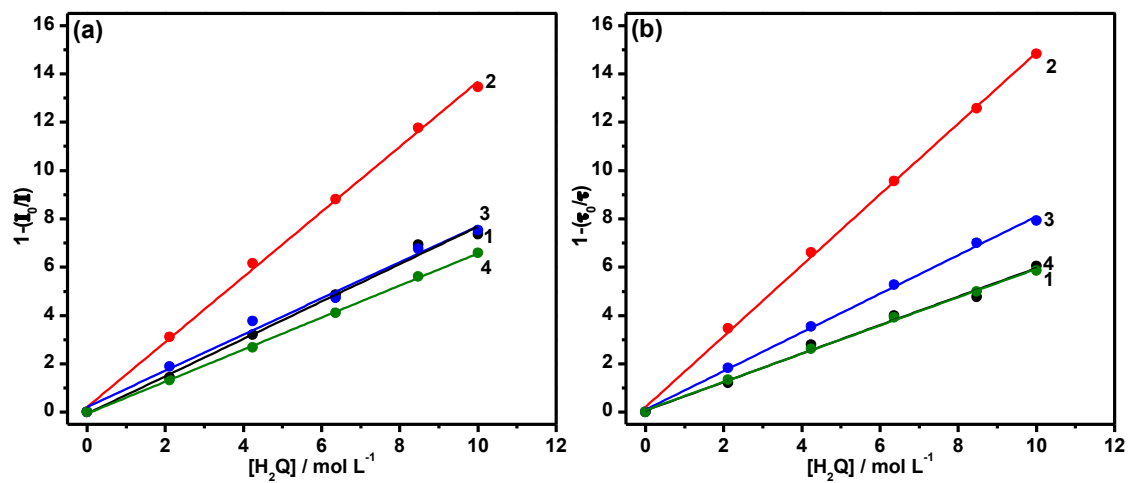
Figura E2. Curvas de decaimento da luminescência dos complexos **1** (a), **2** (b), **3** (c) e **4** (d) em acetonitrila/água 1:1 com variações da concentração do supressor hidroquinona à 298 K; $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 560 \text{ nm}$ (**1,3**) e $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$ (**2,4**).



Fonte: O Autor.

APÊNDICE F – MODELO DE STERN-VOLMER

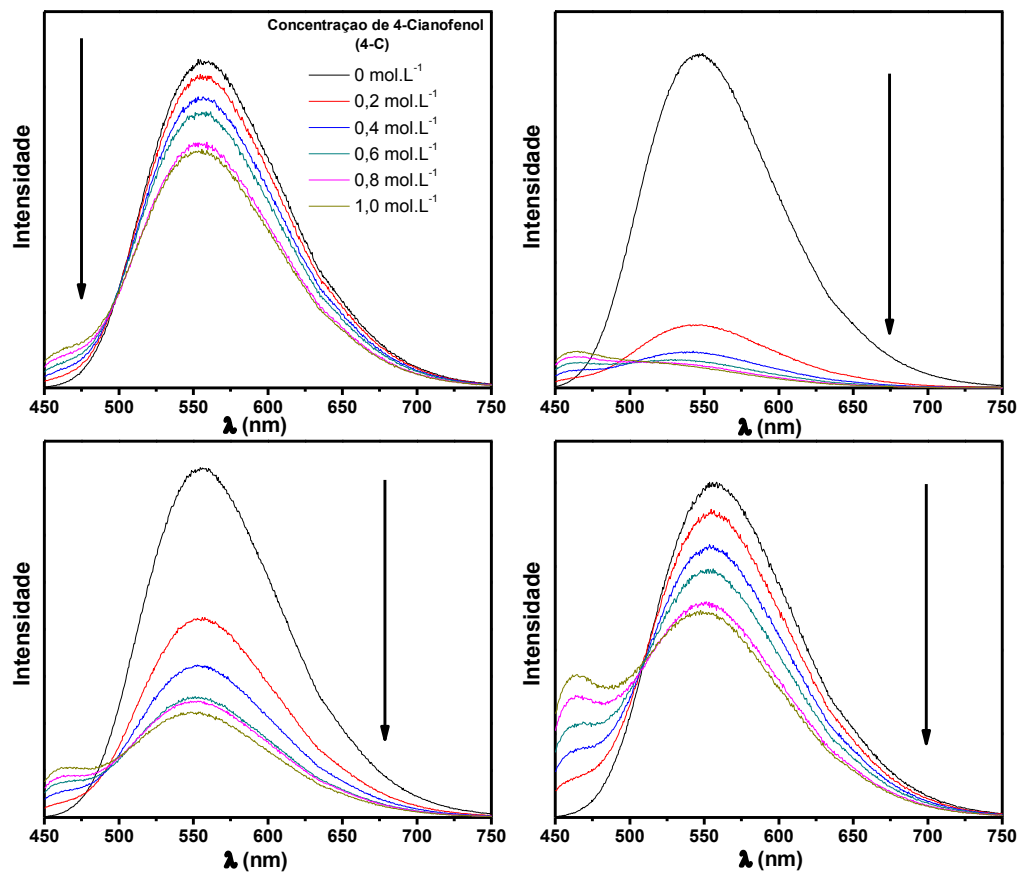
Figura F1. Gráficos de Stern-Volmer baseados na variação da intensidade de luminescência **(a)** e do tempo de vida de emissão **(b)** para a supressão oxidativa dos complexos **1-4** pela hidroquinona em acetonitrila/água 1:1 à 298 K.



Fonte: O Autor.

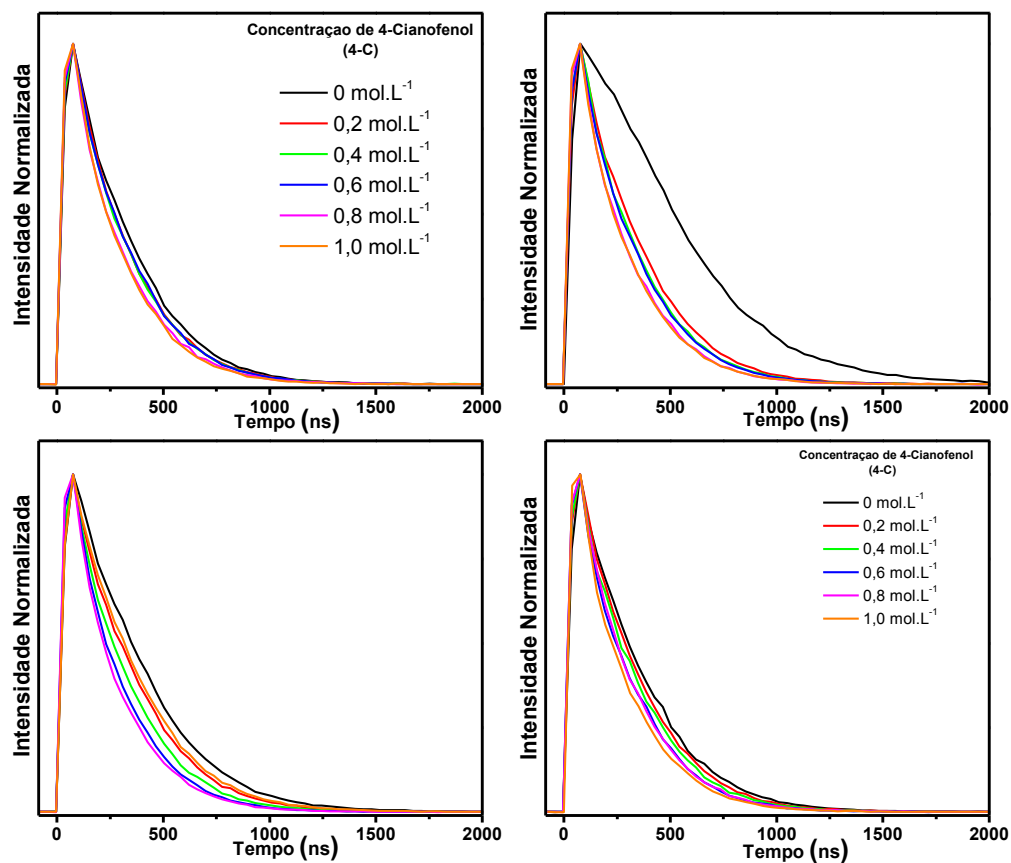
APÊNDICE G – SUPRESSÃO DA INTENSIDADE E DA LUMINESCÊNCIA PELO 4-CIANOFENOL

Figura G1. Espectros de emissão dos complexos **1** (a), **2** (b), **3** (c) e **4** (d) em acetonitrila/água 1:1 com variações da concentração do supressor 4-cianofenol à 298 K; (**1,4**) $\lambda_{exc} = 360$ nm e (**2,3**) $\lambda_{exc} = 340$ nm.



Fonte: O Autor.

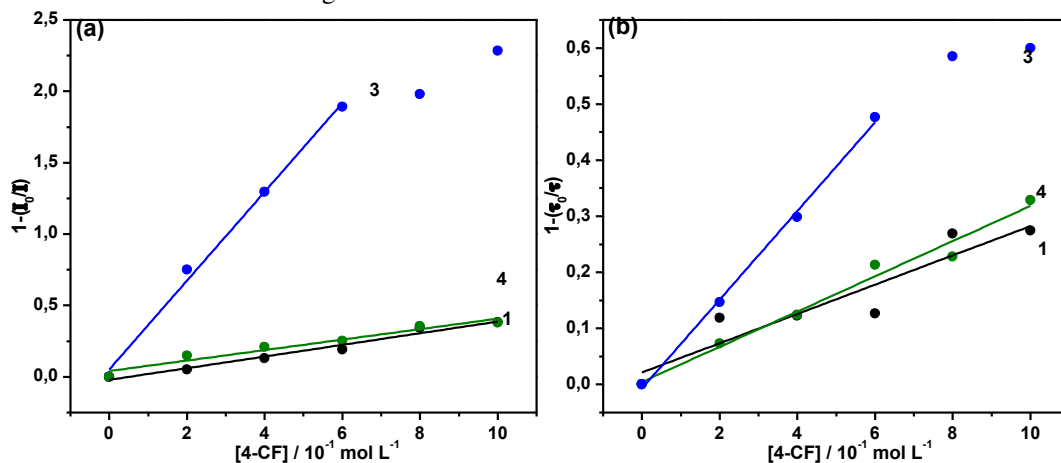
Figura G2. Curvas de decaimento da luminescência dos complexos **1** (a), **2** (b), **3** (c) e **4** (d) em acetonitrila/água 1:1 com variações da concentração do supressor 4-cianofenol à 298 K; $\lambda_{exc} = 355$ nm; $\lambda_{em} = 560$ nm (**1,3**) e $\lambda_{em} = 550$ nm (**2,4**).



Fonte: O Autor.

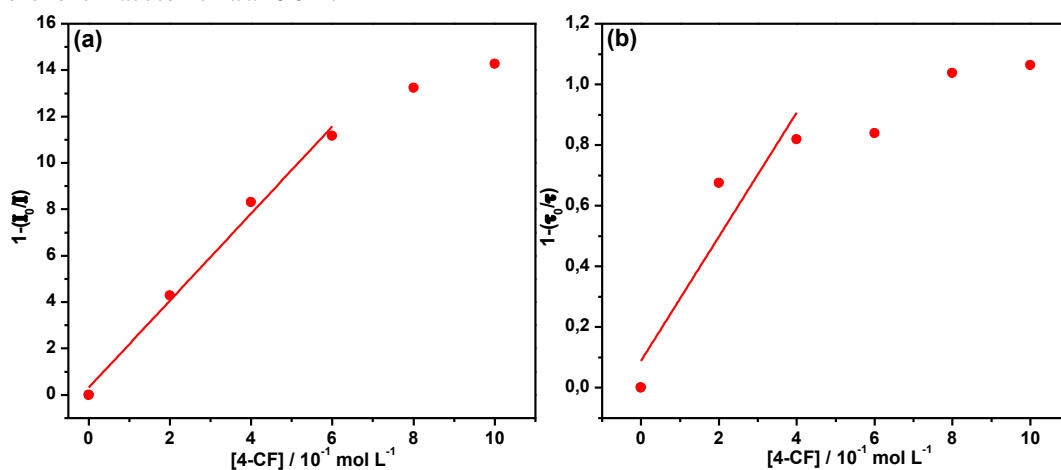
APÊNDICE H – MODELOS DE TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA

Figura H1. Variação intensidade de luminescência (a) e do tempo de vida de emissão (b) dos complexos 1, 3 e 4 pelo 4-cianofenol em acetonitrila/água 1:1 à 298 K.



Fonte: O Autor.

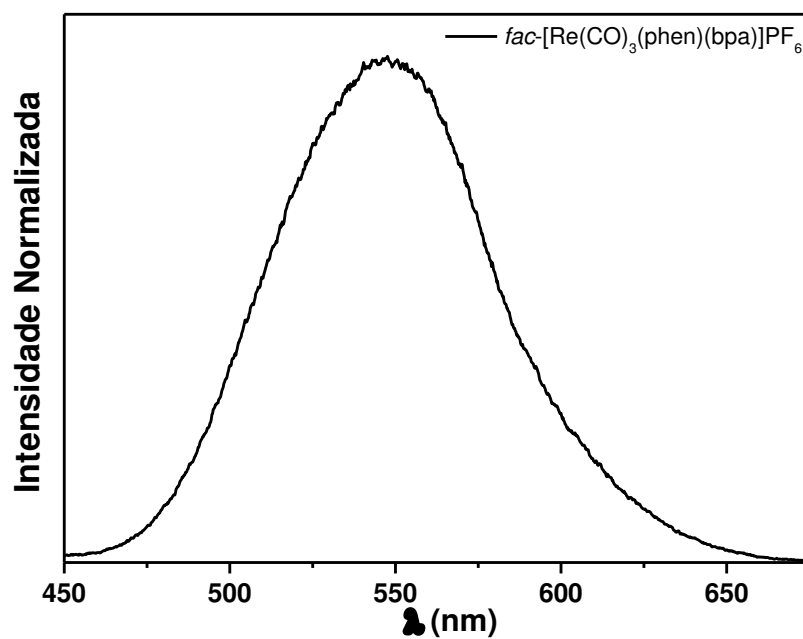
Figura H2. Variação intensidade de luminescência (a) e do tempo de vida de emissão (b) dos complexos 2 pelo 4-cianofenol em acetonitrila à 298 K.



Fonte: O Autor.

APÊNDICE I – ESPECTROS DE EMISSÃO DA LUMINESCÊNCIA

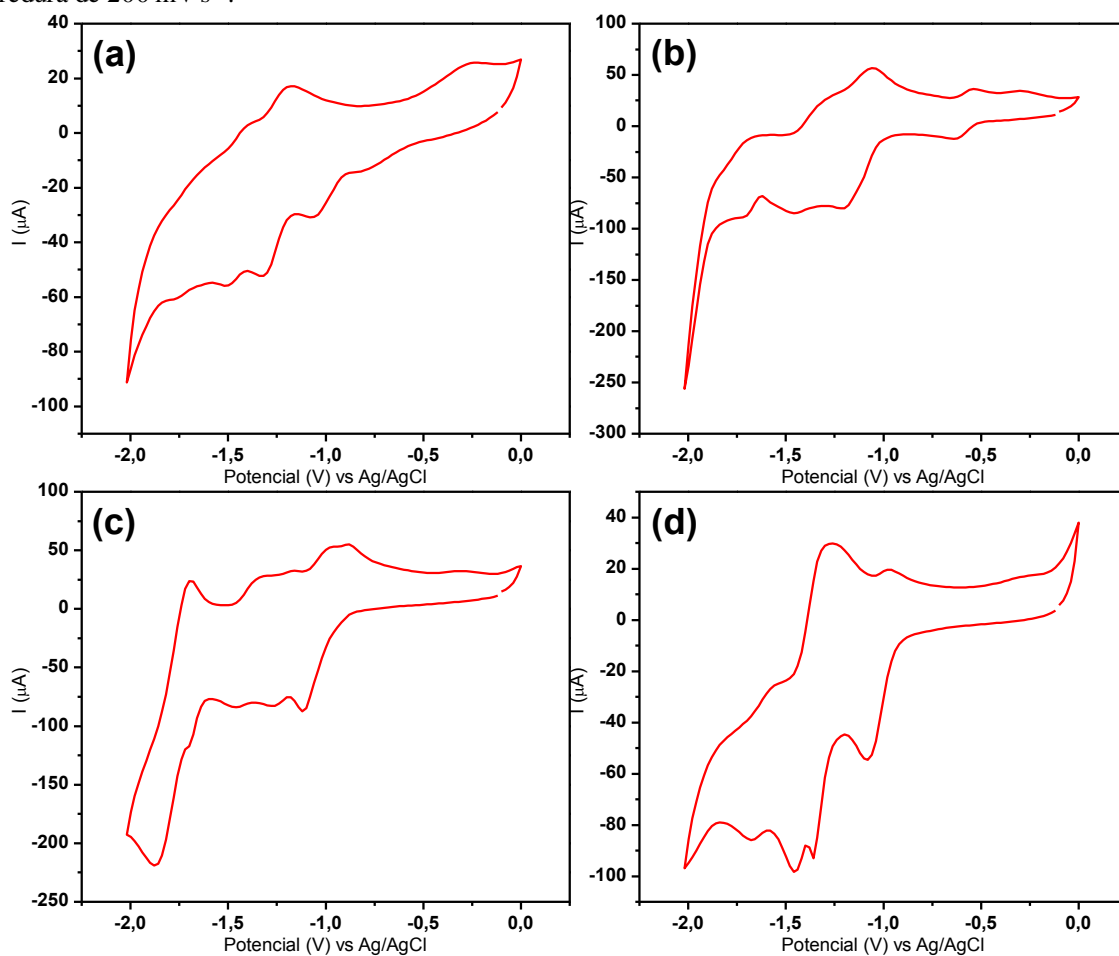
Figura II - Espectros de emissão (—) do *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpa)] em acetonitrila à 298 K; $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm.



Fonte: O Autor.

APÊNDICE J – ESPECTROS DE EMISSÃO DA LUMINESCÊNCIA

Figura J1 – Voltametria cíclica dos complexos **1** (a), **2** (b), **3** (c) e **4** (d) com concentrações de $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução eletrolítica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAPF₆ em acetonitrila anidra, saturada de Argônio com velocidade de varredura de 200 mV s^{-1} .



Fonte: O Autor.

ARTIGO



Influence of the Protonatable Site in the Photo-Induced Proton-Coupled Electron Transfer between Rhenium(I) Polypyridyl Complexes and Hydroquinone

Fernando S. Prado, Sinval F. Sousa, Antonio Eduardo H. Machado and
Antonio Otavio T. Patrocínio*

Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM), Instituto de Química,
Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902 Uberlândia-MG, Brazil

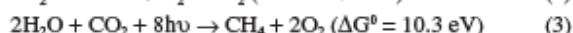
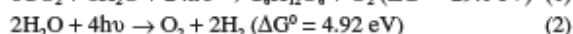
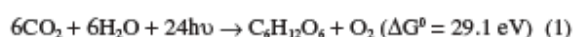
In the present work the influence of the distance of the protonatable site of different ancillary ligands to the metal center on the luminescence quenching of Re^I polypyridyl complexes by hydroquinone are evaluated by means of experimental and theoretical studies. In these systems, it is expected the occurrence of proton-coupled electron transfer (PCET) reactions upon excitation, which is a key process in solar-to-fuels energy conversion. The series $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(2,2\text{-bpy})(\text{L})]\text{PF}_6$, L = pyridine, 1,4-pyrazine, 4,4'-bipyridyl, 1,2-bis-(4-pyridyl)ethane were synthesized and the luminescence quenching rate constant (k_q) by hydroquinone in CH_3CN and 1:1 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ were determined by steady-state and lifetime measurements. In bare acetonitrile, the 1,4-pyrazine exhibits the higher k_q (3.49 ± 0.02) $\times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ among the species investigated, followed by 4,4'-bipyridyl ($k_q = 2.50 \pm 0.02$) $\times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. In 1:1 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$, the k_q values for all complexes are very similar evidencing the role of water molecules as proton acceptor following the reductive quenching of the complexes by hydroquinone. In CH_3CN , the proton release for the solvent is not spontaneous and the higher basicity of the coordinated 1,4-pyrazine and 4,4'-bipyridyl in relation to 1,2-bis-(4-pyridyl)ethane after metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excitation contributes to the proton transfer step. These results are corroborated by time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations. Moreover, the low H/D kinetic isotope effect (KIE) in 3:1 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{X}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{H}$ or D) confirms that the major PCET pathway is the electron transfer followed by proton transfer, but for 1,4-pyrazine and 4,4'-bipyridyl the concerted proton-electron transfer seems to play a role at high hydroquinone concentrations.

Keywords: proton coupled electron transfer, Re^I complexes, luminescence quenching

Introduction

Proton-coupled electron transfer (PCET) plays a key role in several chemical and biological systems and there is a growing interest in understanding its mechanisms.¹⁻⁴ For example, one can cite the importance of PCET in key reactions in photosynthesis (equation 1),⁵ in which the transfer of 12e^- and 12H^+ are driven by at least 24 photons⁶ or photo-driven solar fuels production through water splitting (equation 2),⁷ or solar driven water reduction of CO_2 to hydrocarbons (equation 3).² Natural photosynthesis leads to an impressive energy storage, with ca. 10^{11} tons of carbon stored annually and ca. 10^{18} kJ of energy. All these processes involve the accumulation of multiple redox equivalents through PCET in a catalytic center in such a way that no high reactive radical intermediates are

formed. Thus, mechanistic studies on photo-driven PCET reactions are especially valuable for the development of artificial systems able to mimic the natural photosynthesis and convert solar energy into fuels. Different theoretical aspects of PCET have been studied in different systems as summarized by Huynh⁸ and, more specifically for d^6 metal complexes by Wenger^{9,10} and Meyer and co-workers.¹¹



Among the different chemical species that can undergo photon-driven PCET, d^6 metal complexes call special attention due to their high visible light absorption, synthetic flexibility and chemical stability.³ Despite their well-known photoredox chemistry, acid/basic character can be added by the corrected choice of the ligands aiming the occurrence

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

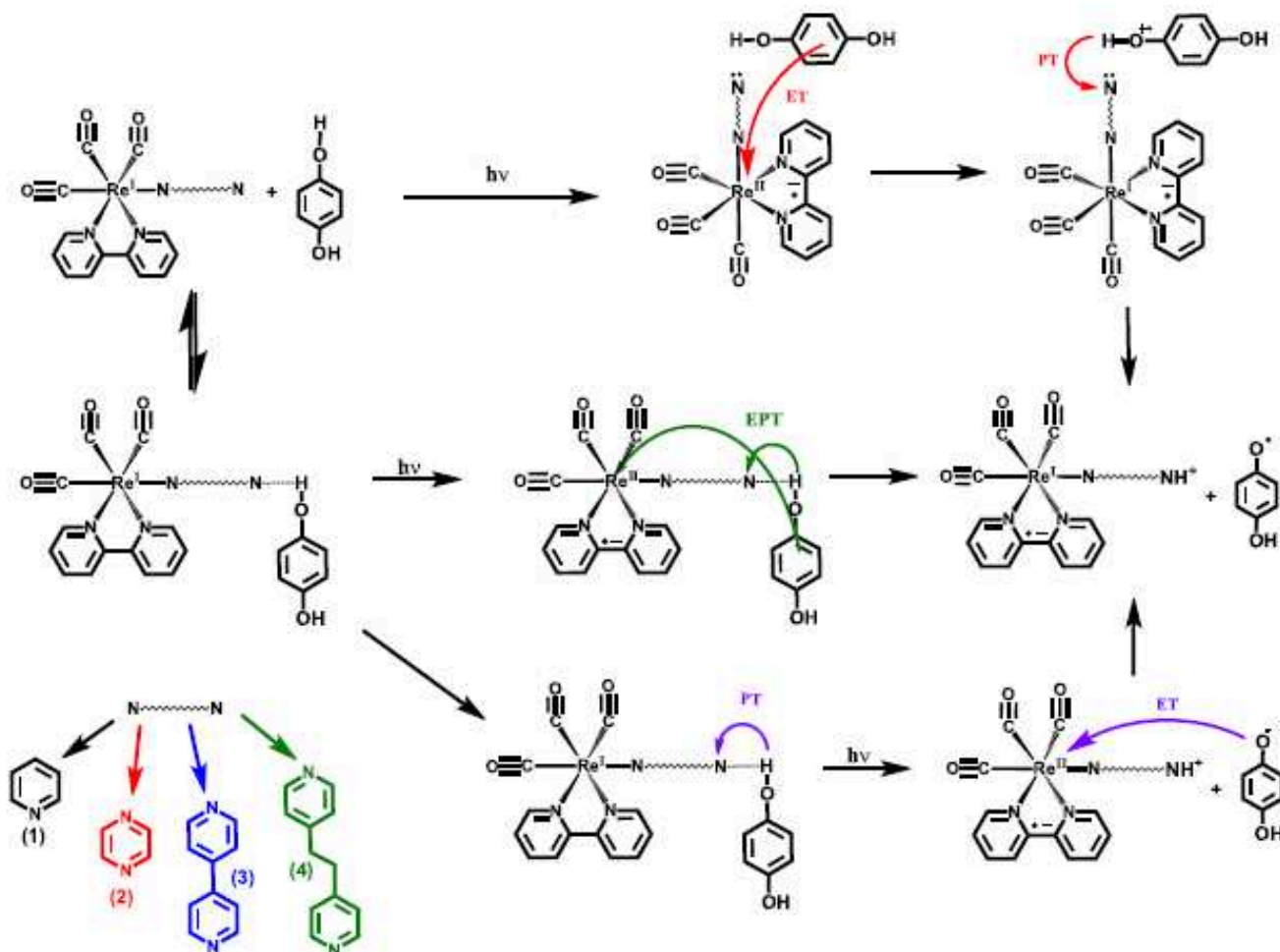
of combined proton/electron transfers. These species generally exhibit long-lived luminescent metal-to-ligand ($^3\text{MLCT}$) excited states in fluid solution, enabling the investigation of PCET by emission quenching studies, while possible intermediates are probed by transient absorption spectroscopy. Different reports can be found in the literature involving Ru^{II} polypyridyl complexes¹²⁻¹⁶ and, more recently, Re^{I} tricarbonyl diimines¹⁷⁻²³ and Ir^{III} complexes.^{22,23} Phenols have been typically used as quenchers in these studies, partly by their relevant function in biological systems, but also by its simplicity which make mechanistic investigations easier.

In this work, we focus our attention in the PCET reactions of Re^{I} tricarbonyl polypyridyl complexes with hydroquinone (H_2Q) (Scheme 1). MLCT excitation of Re^{I} complexes leads to reductive quenching of the luminescence by hydroquinone and a proton release to yield the semiquinone radical (HQ^\bullet). The reaction can occur basically by three different pathways that include electron transfer (ET) followed by proton transfer (PT), ET-PT, proton transfer followed by electron transfer (PT-ET) and the concerted electron-proton transfer (EPT), in which

electrons and protons are transferred simultaneously. The EPT pathway avoids the formation of reaction intermediates and frequently represents a relatively low energy barrier pathway. Identification of the PCET mechanism for a given system requires a thermodynamic analyses (redox potentials, acidity constants), along with transient studies and observation of kinetic isotope effects (KIE).

In a first study on these systems, Stewart *et al.*²⁴ have identified two competing PCET pathways of $\text{fac} - [\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2\text{-bpy}^*)(4,4\text{-bpy})]^+$, 2,2-bpy = 2,2'-bipyridyl and 4,4-bpy = 4,4'-bipyridyl with hydroquinone. In one pathway, the MLCT excited state is quenched by electron transfer from H_2Q followed by proton transfer to yield $\text{fac} - [\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2\text{-bpy})(4,4\text{-bpyH}^+)]^+$. The protonation of 4,4-bpy triggers an intramolecular electron transfer between the bipyridyl ligands. At high H_2Q concentrations, a preassociation step occurs between the complex in the ground state and the quencher, leading to an EPT reaction upon excitation.

Bronner and Wenger²⁰ have then investigated the influence of protonatable sites on PCET reaction by studying



Scheme 1. Possible reaction pathways for the photoinduced PCET between $\text{Re}(\text{I})$ complexes and hydroquinone.

the photoreaction dynamics of $fac-[Re(CO)_3(2,2-bpy)(pz)]^+$ and $fac-[Re(CO)_3(bpz)(py)]^+$, pz = pyrazine, bpz = 2,2'-bipyrazine and py = pyridine, with 4-cyanophenol. Both complexes exhibited PCET chemistry with similar rate constants, despite the differences on the 3MLCT energies and excited state acidity. The authors have found that for $fac-[Re(CO)_3(2,2-bpy)(pz)]^+$, EPT mechanism is the most viable mechanism thermodynamically ($KIE = 1.8 \pm 0.2$), while for $fac-[Re(CO)_3(bpz)(py)]^+$, the PT-ET pathway cannot be ruled out.

Further, we have investigated the influence of the $MLCT$ energies and lifetimes on the photoreductive quenching by hydroquinone in a $fac-[Re(CO)_3(NN)(bpa)]^+$, bpa = 1,2-bis-(4-pyridyl)ethane, NN = 1,10-phenanthroline ($phen$), pyrazino[2,3- f][1,10]-phenanthroline (dpq), and dipyrro[3,2- a :2'-3'- c]phenazine ($dppz$).²⁵ In these series the protonatable site was the remote N-atom in the bpa ligand and the complexes with $phen$ and dpq as ligand exhibited PCET chemistry in 1:1 CH_3CN/H_2O . In this manuscript, we have synthesized a series of Re^I complexes (1-4 in Scheme 1) with very similar 3MLCT energies to evaluate how the distance between the metal center and the protonatable site can affect the mechanism of luminescence quenching by hydroquinone and the PCET chemistry.

Experimental

Materials

All solvents employed in the spectroscopic studies were high-performance liquid chromatography (HPLC) grade. Anhydrous acetonitrile (Aldrich) was used as solvent in all electrochemical measurements. $[ClRe(CO)_3]$, 2,2'-bipyridyl (2,2- bpy), pyridine (py), pyrazine (pz), 4,4'-bipyridyl (4,4- bpy), 1,2-bis-(4-pyridyl)ethane (bpa), ammonium hexafluorophosphate, trifluoromethanesulfonic acid, tetrabutylammonium hexafluorophosphate, deuterium oxide and hydroquinone were purchased from Aldrich and used as received. Ultrapure water (conductivity of 0.055 S cm^{-1} at $25\text{ }^\circ\text{C}$) was employed in all experiments.

Methods

1H nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded in CD_3CN (Aldrich) in a Bruker AVANCE III 500, 11.75 Tesla, spectrometer operating at 500.13 MHz for 1H of the laboratory of nuclear magnetic resonance (LabRMN) of the Federal University of Goiás. Absorbance spectra were acquired in an UV-2501 BC (Shimadzu) spectrophotometer using 1.000 cm quartz cuvette. Electrochemical measurements were carried out in an

Autolab PGSTAT 204 potentiostat/galvanostat under argon atmosphere. All measurements were performed in anhydrous acetonitrile, using tetrabutylammonium hexafluorophosphate ($10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$) as support electrolyte. Glassy carbon was employed as working electrode along with a Pt wire as counter electrode and the reference electrode was $Ag/AgCl$ in 3 mol L^{-1} KCl. Ferrocene (Fc , 0.63 V vs. NHE)²⁶ was employed as internal reference.

Steady state emission experiments were carried out in a Hitachi F4500 or a Horiba FluoroMax-4 spectrofluorometer in argon-degassed acetonitrile or 1:1 CH_3CN/H_2O solutions at 298 K placed at Starna GL14 1.000 cm quartz cuvettes fitted with a rubber septum as described elsewhere.²⁵ Typical concentrations employed in the experiments were between 1×10^{-5} and $5 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$, in such a way that the absorbance at the excitation wavelength was between 0.1 and 0.3. Emission quantum yields were determined as described elsewhere,²⁷ using $fac-[ClRe(CO)_3(phen)]$, $phen$ = 1,10-phenanthroline, as standard ($\phi_{em} = 0.018$ in CH_3CN , 298 K). Quenching experiments were carried out in acetonitrile or 1:1 CH_3CN/H_2O mixture in the presence of hydroquinone with concentrations ranging from 10^{-4} to $10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$. Quenching rate constants reported are average results of three independent experiments at least.

Emission lifetimes and time-resolved emission quenching experiments were obtained in a homemade system previously described.^{25,28} Samples were pumped with the third harmonic (355 nm) of an Nd:YAG pulsed laser (Quantel Brio, 5ns FWHM; 20 Hz repetition rate). The measurements were performed in argon degassed acetonitrile or 1:1 CH_3CN/H_2O solutions placed in a 1.000 cm quartz cuvette and with similar concentrations employed in the steady-state experiments. The reported lifetimes are the average results of 50 decay traces probed at the respective emission maxima.

Computational details

The calculations were done using the functional density theory (DFT) and its time-dependent (TD-DFT) approach, applying the m06 functional.²⁹ The structure of the ground state was optimized using the segmented all-electron relativistically contracted atomic basis, combined to the Douglas-Kroll-Hess (SARC-DKH) for rhenium(I)^{30,31} and Def2-TZVPP (orbitals with effective core potential) for the other elements.³² The structures, after optimization, did not show imaginary vibrational frequencies. The vertical absorption spectrum (60 singlet excited states) and the energy of some of the lowest triplet non-relaxed states were also computed. All calculations were performed using the solvation model IEFPCM (5) to describe the solvation of

the complex in acetonitrile. All calculations were done using Gaussian09 revision E.01.³³

Synthesis

The syntheses of *fac*-[Re(CO)₃(2,2-bpy)(L)]PF₆ (Scheme 1) were performed following the procedures described in the literature³⁴ with some modifications. Briefly, [ClRe(CO)₃] was mixed with an excess of 2,2-bpy in toluene and refluxed for five hours to yield the chlorido complex, *fac*-[ClRe(CO)₃(2,2-bpy)]. The solid was filtered and recrystallized from dichloromethane by addition of *n*-pentane. Then, *fac*-[ClRe(CO)₃(2,2-bpy)] was suspended in argon-saturated CH₂Cl₂ and trifluoromethanesulfonic acid was added to yield the intermediate *fac*-[Re(CO)₃(2,2-bpy)(CF₃SO₃)], which was precipitated by slow addition of ethyl ether. The *fac*-[Re(CO)₃(2,2-bpy)(L)]PF₆ complexes were obtained by reacting one equivalent of *fac*-[Re(CO)₃(2,2-bpy)(CF₃SO₃)] with 2 equivalents of the desired ancillary ligand in methanol. After six hours refluxing, the products were precipitated by slow addition of ammonium hexafluorophosphate, being the solids separated by filtration, washed with water to remove the NH₄PF₆ excess, and then, with ethyl ether.

fac-[Re(CO)₃(2,2-bpy)(py)]PF₆ (1)

Yield: 72%. Anal. calcd. for C₁₉H₁₇N₃O₃RePF₆: C, 33.22; H, 2.00; N, 6.45%. Found: C, 33.02; H, 2.14; N, 6.34%. ¹H NMR (500.1 MHz, CD₃CN) δ 9.20 (d, 2H, *J* 5.5 Hz), 8.35 (d, 2H, *J* 8.5 Hz), 8.25 (d, 2H, *J* 8.0 Hz), 8.22 (d, 2H, *J* 5.5 Hz), 7.83 (t, 1H, *J* 8.0, 7.8 Hz), 7.77 (t, 2H, *J* 6.0, 6.5 Hz), 7.28 (t, 2H, *J* 7.0, 7.0 Hz).

fac-[Re(CO)₃(2,2-bpy)(pz)]PF₆ (2)

Yield: 75%. Anal. calcd. for C₁₈H₁₆N₄O₃RePF₆·H₂O: C, 31.54; H, 2.65; N, 8.17%. Found: C, 31.20; H, 2.31; N, 8.56%. ¹H NMR (500.1 MHz, CD₃CN) δ 9.17 (d, 2H, *J* 5.0 Hz), 8.53 (d, 2H, *J* 2.0 Hz), 8.39 (d, 2H, *J* 8.0 Hz), 8.26 (t, 2H, *J* 8.0, 7.8 Hz), 8.20 (d, 2H, *J* 2.0 Hz), 7.78 (t, 2H, *J* 6.5, 6.5 Hz).

fac-[Re(CO)₃(2,2-bpy)(4,4-bpy)]PF₆ (3)

Yield: 69%. Anal. calcd. for C₂₄H₂₀N₄O₃RePF₆·H₂O: C, 37.85; H, 2.91; N, 7.36%. Found: C, 37.07; H, 2.47; N, 7.86%. ¹H NMR (500.1 MHz, CD₃CN) δ 9.22 (d, 2H, *J* 5.5 Hz), 8.64 (d, 2H, *J* 3.0 Hz), 8.36 (d, 2H, *J* 8.5 Hz), 8.30 (d, 2H, *J* 4.0 Hz), 8.29 (t, 2H, *J* 8.0, 8.0 Hz), 7.78 (t, 2H, *J* 6.5, 6.5 Hz), 7.56 (d, 2H, *J* 4.0 Hz), 7.51 (d, 2H, *J* 3.5 Hz).

fac-[Re(CO)₃(2,2-bpy)(bpa)]PF₆ (4)

Yield: 50%. Anal. calcd. for C₂₆H₂₄N₄O₃RePF₆·H₂O:

C, 39.54; H, 3.32; N, 7.09%. Found: C, 39.27; H, 2.64; N, 7.25%. ¹H NMR (500.1 MHz, CD₃CN) δ 9.17 (d, 2H, *J* 5.0 Hz), 8.35 (d, 4H, *J* 9.0 Hz), 8.24 (t, 2H, *J* 8.0, 7.8 Hz), 8.04 (d, 2H, *J* 5.0 Hz), 7.76 (t, 2H, *J* 6.0, 6.3 Hz), 7.07 (s, 4H), 2.84 (dd, 4H, *J* 7.0, 20.0 Hz).

Results and Discussion

Spectroscopic and photophysical characterization

The electronic spectra of the four complexes investigated in this work are presented in Figure 1. One can observe that the electronic spectra of these Re^I complexes are very similar. At higher energy, light absorption is dominated by internal transitions of the pyridyl ligands, while the lowest absorption bands are broad with molar absorptivity in the order of 10³ L mol⁻¹ cm⁻¹, which is typical of metal-to-ligand charge transfer transitions (MLCT).^{34,35}

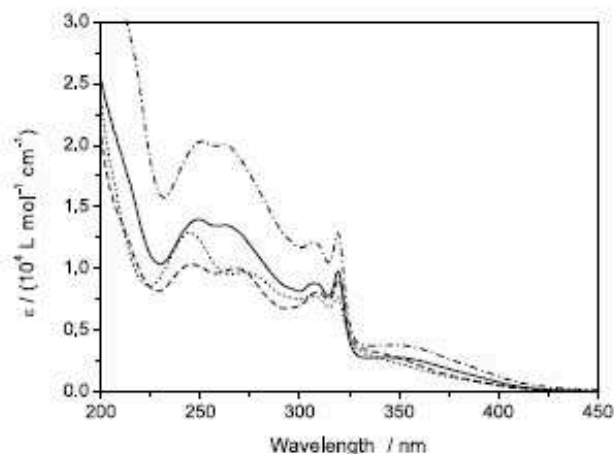


Figure 1. Electronic absorption spectra of complexes 1 (—), 2 (---), 3 (...) and 4 (-.-) in CH₃CN.

The lowest energy absorption maxima for all four complexes do not vary significantly, which is expected since the MLCT transition should occur from the Re^I metal center to the π* orbitals in the 2,2'-bipyridine. The complexes 1 and 4 exhibit MLCT bands broader and slightly red-shifted in relation to those for the complexes 2 and 3. This observation can be explained by the stronger π back donation in the complexes 2 and 3, in which the pyrazine ring in the former and the resonant 4,4'-bipyridyl ligand in the latter act as better electron acceptors than the single pyridyl ring in complexes 1 and 4.

Data from TD-DFT calculations corroborate with these conclusions. The most important configurations of the states associated to the low energy absorption bands are listed in the Table 1. The isosurface plots of the frontier orbitals involved in these transitions are shown in Figure 2.

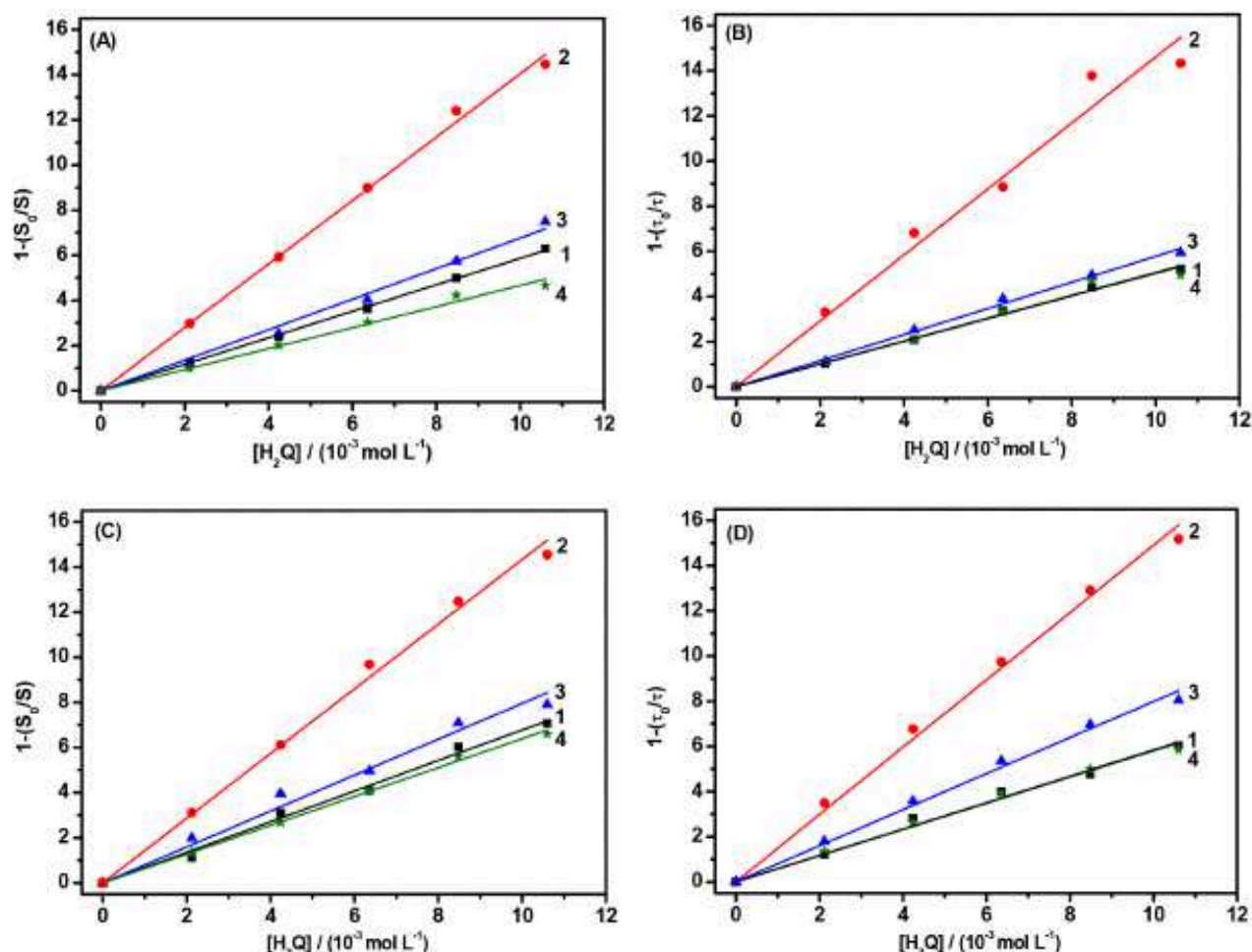


Figure 4. Stern-Volmer plots in CH₃CN (A, B) and in 1:1 CH₃CN/H₂O (C, D) at 298 K for 1 (black squares), 2 (red circles), 3 (blue triangles) and 4 (green star), obtained from steady-state measurements (A, C) or by lifetime measurements (B, D).

The quenching rate constants (k_q) obtained from the linear fittings from both, emission intensities and lifetimes, are summarized in the Table 3. The complex 2 exhibits the higher k_q in acetonitrile, followed by complex 3. For comparison, the values obtained for 3 in CH₃CN are slightly above to $(1.8 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ reported by Stewart *et al.*²⁴ Considering the values obtained by lifetime measurements, the species 1 and 4 show experimentally similar quenching rate constants, being the lowest ones among the investigated series. As the medium is changed from acetonitrile to 1:1 CH₃CN/H₂O mixture, one can observe an increase in all rate constants. This behavior can be explained by the role of water as proton acceptor following the electron transfer from hydroquinone to the electronic excited Reⁱ complexes. As one electron is transferred from H₂Q to the complexes, the protonated semiquinone radical (H₂Q^{•+}, pK_a = -1)⁶ can release a proton to the water molecules. When only acetonitrile (pK_a = -4.5) is used as solvent, the proton release to the medium is thermodynamically non-spontaneous. It is also

interesting to observe how closer are the values of k_q for the different complexes in 1:1 CH₃CN/H₂O in comparison to those obtained in acetonitrile, indicating that as a proton acceptor is added to the medium the observed rate constant should be close to the diffusion limit.

It is noteworthy to observe that the enhancement of the magnitude for the quenching rate constant due to addition of H₂O is different for the complexes investigated and highlights the influence of the ancillary ligand on the PCET process. While for the complex 2, k_q is increased only 12% as water is introduced in the reaction medium, this enhancement is of 32% for 3, 50% for 1 and 57% for 2 (percentage increments calculated as average of the variations observed for the intensity and lifetime measurements). In complex 1, there is no protonatable site, thus the proton transfer step in acetonitrile strongly decreases the observed rate constant. As a base (water) is introduced to the medium, the energy barrier for the proton transfer is diminished and a significant increase in the observed rate constant is observed. Surprisingly, for

Table 3. Stern-Volmer constants ($K_{SV} = k_q \tau_0$) and the respective quenching rate constant (k_q) for complexes **1–4** in the presence of hydroquinone and in different media at 298 K

| L. | CH ₃ CN | | | | | 1:1 CH ₃ CN/H ₂ O | | | | |
|-----------------------|--------------------|-------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|---|-------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|
| | τ_0 / ns | Intensity | | Lifetime | | τ_0 / ns | Intensity | | Lifetime | |
| | | K_{SV} / M^{-1} | $k_q / (10^9 M^{-1} s^{-1})$ | K_{SV} / M^{-1} | $k_q / (10^9 M^{-1} s^{-1})$ | | K_{SV} / M^{-1} | $k_q / (10^9 M^{-1} s^{-1})$ | K_{SV} / M^{-1} | $k_q / (10^9 M^{-1} s^{-1})$ |
| py (1) | 249 | 586 ± 6 | 2.36 ± 0.03 | 506 ± 5 | 2.03 ± 0.02 | 190 | 670 ± 6 | 3.53 ± 0.03 | 583 ± 5 | 3.07 ± 0.02 |
| pz (2) | 418 | 1404 ± 8 | 3.36 ± 0.03 | 1461 ± 8 | 3.49 ± 0.02 | 380 | 1433 ± 9 | 3.77 ± 0.03 | 1490 ± 6 | 3.92 ± 0.02 |
| 4,4'-bpy (3) | 250 | 676 ± 7 | 2.70 ± 0.03 | 625 ± 6 | 2.50 ± 0.02 | 232 | 795 ± 7 | 3.43 ± 0.03 | 798 ± 6 | 3.44 ± 0.02 |
| bpa (4) | 250 | 505 ± 5 | 2.02 ± 0.02 | 504 ± 5 | 2.01 ± 0.02 | 192 | 638 ± 6 | 3.32 ± 0.03 | 580 ± 6 | 3.02 ± 0.03 |

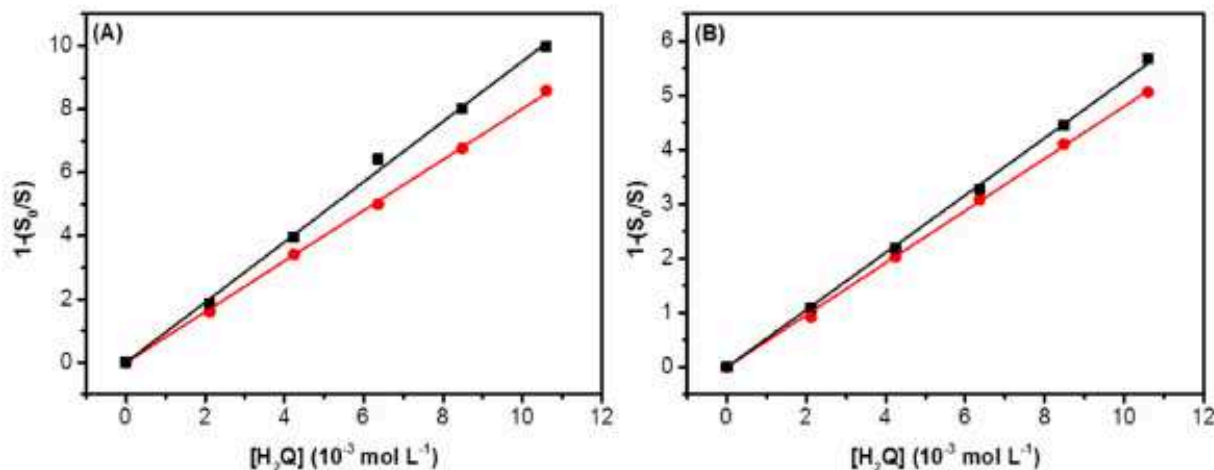
the complex **4**, a very similar behavior occurs. It means the proton transfer for the non-coordinated nitrogen atom of the bpa ligand should not play an effective role on photo-induced PCET process. Different from the observed for 4,4'-bpy and for pyrazine, the non-coordinated pyridyl ring in bpa has negligible electronic interaction with the metal center in **4**, thus MLCT excitation should not produce any substantial changes in its basicity.

For complexes **2** and **3**, much smaller enhancements in k_q are observed as the reaction medium is changed from CH₃CN to 1:1 CH₃CN/H₂O, which indicates that the proton transfer for these Re^I complexes has smaller energy barriers in bare acetonitrile than that for **4**. In complexes **2** and **3**, TD-DFT calculations have shown that MLCT excitation leads to population of LUMO and LUMO+1. In **3**, the LUMO is centered in the 4,4'-bpy ligand, which is the final electron acceptor as shown before.²⁴ Thus, MLCT excitation of **3** improves the basicity of 4,4'-bpy and further protonation by H₂Q⁺ leads to stabilization of the reaction products. In **2**, the LUMO is centered in the 2,2'-bipyridyl ligand, but the LUMO+1 is centered in the pyrazine ligand. The energy difference for these states is estimated to be 0.28 eV (for **3**, the energy gap between LUMO and LUMO+1 is 0.41 eV).

Thus, it can be expected that MLCT excitation on **2** also increases the basicity of the coordinated pyrazine ligand, leading to an increase in the driving force for the proton transfer, following the electron transfer.

It is also interesting to note that the quenching rate constant for **2** in CH₃CN is higher than that for **3**. To further investigate the origin of this difference, it was determined the quenching rate constants for these complexes by hydroquinone in 3:1 CH₃CN/H₂O and in CH₃CN/D₂O (Figure 5) in such a way that the KIE can be obtained. For **2**, a KIE of 1.2 ± 0.1 was determined, while for **3**, it was found a KIE of 1.1 ± 0.1, in accordance to the values reported by Steward *et al.*²⁴ (KIE = 1.1 in 1:1 CH₃CN/X₂O, X = H or D). For reference, the KIE found for **1** determined under similar experimental conditions was 1.0 ± 0.1.

The experimental variations make difficult to take decisive conclusions on the isotope effect. As the ET-PT is likely the major pathway in the quenching reaction, it is not expected significant isotope effects, as previous discussed by Mayer and co-workers.⁴⁴ Nevertheless, the slightly superior KIE value found for **2** may indicate a higher contribution of concerted electron-proton transfer (EPT) pathway for this complex in relation to **3** and **4**, since

**Figure 5.** Stern-Volmer plots for the luminescence quenching of **2** (A) and **3** (B) by hydroquinone in 3:1 CH₃CN/H₂O (black squares) and in 3:1 CH₃CN/D₂O (red circles).

the PT-ET pathway is thermodynamically improbable. It is also important to highlight that the absence of significant KIEs is not an argument against EPT, since this pathway can involve vibrationally excited species.^{10,44}

An additional reaction pathway that could be considered is the initial proton transfer after MLCT excitation of **2** (*PT-ET), followed by reduction of the protonated complex, but in this case, a much higher KIE is expected. Moreover, the determined KIE values do not justify by themselves the differences of the k_q values between **2** and **3** in bare acetonitrile. Thus, it can be speculated that different solvation effects related to the change ancillary ligand in Re^I complexes can lead to different reorganization energies for the electron transfer step, as predicted for out sphere electron transfer reactions.⁴⁵⁻⁴⁷

The results evidence that the luminescence quenching of Re^I polypyridyl complexes by hydroquinone occurs mainly by reductive electron transfer, followed by proton transfer to complex or to the medium when an appropriate base is present. In the investigated series, higher quenching rate constants were found for complexes **2** and **3** in acetonitrile, which can be explained by a lower energy barrier for the electron transfer in these complexes and also by the increased basicity of coordinated pyrazine and 4,4'-bipyridyl after MLCT excitation. The small isotope effects indicate that the electron transfer is the rate-limiting step, thus the changes in the nature of MLCT excited state in **2** and **3** should also affect positively the electron transfer step. Nevertheless, the concerted electron-proton transfer pathway seems to play a role at high hydroquinone concentrations.

Conclusion

In the present work the influence of the ancillary ligand on the luminescence quenching of $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{L})]^+$ by hydroquinone was investigated ($\text{L} = \text{py}$, pz , 4,4'-bpy and bpa). In this series the redox potentials and the MLCT energies do not vary significantly and, then, it was expected to identify the influence of the protonatable site on the photo-induced PCET chemistry. The results found showed that the major quenching reaction pathway is the reduction of the Re^I complexes by hydroquinone by single electron transfer, followed by proton transfer to the protonatable site in the ancillary ligand or to a base present in the medium. In 1:1 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$, the observed quenching rate constants are very similar as the water molecules work as proton acceptors and the increased polarity favors the electron transfer step. In bare acetonitrile, complex **2** exhibits the higher k_q followed by complex **3**. TD-DFT calculations suggest that for these complexes MLCT excitation should

lead to an increase in the basicity of the non-coordinate nitrogen atom in the ancillary ligand via intramolecular electron transfer. As a result the driving force for the proton transfer increases. The low H/D kinetic isotope effect observed for the complexes reveals that the rate limiting step involves the electron transfer from H_2Q to the Re^I complexes, but the concerted proton-electron transfer (EPT) pathway seems to play a role at high hydroquinone concentrations, especially for complexes **2** and **3**.

Supplementary Information

Supplementary information (emission spectra of the complexes, quenching studies data, comparisons between the experimental and the theoretical absorption spectra) is available free of charge at <http://jbc.sbbq.org.br> as a PDF file.

Acknowledgments

This work was supported by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). The authors are thankful to the Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT), a research group supported by FAPEMIG (APQ-00330-14). The authors are also thankful to the Laboratory of NMR (Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás (IQ-UFG), MCT/FINEP/CT-INFRA - PROINFRA - 01/2004) for the NMR analyses.

References

1. Nunes, G. S.; Alexiou, A. D. P.; Araki, K.; Formiga, A. L. B.; Rocha, R. C.; Toma, H. E.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 7, 1487.
2. Gagliardi, C. J.; Vannucci, A. K.; Concepcion, J. J.; Chen, Z.; Meyer, T. J.; *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7704.
3. Buldt, L. A.; Prescimone, A.; Neuburger, M.; Wenger, O. S.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 28, 4666.
4. Manbeck, G. F.; Fujita, E.; Concepcion, J. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 11536.
5. Meyer, T. J.; Huynh, M. H. V.; Thorp, H. H.; *Angew. Chem.* **2007**, 46, 5284.
6. Weinberg, D. R.; Gagliardi, C. J.; Hull, J. F.; Murphy, C. F.; Kent, C. A.; Westlake, B. C.; Paul, A.; Ess, D. H.; McCafferty, D. G.; Meyer, T. J.; *Chem. Rev.* **2012**, 112, 7, 4016.
7. Song, W. J.; Chen, Z. F.; Brennaman, M. K.; Concepcion, J. J.; Patrocinio, A. O. T.; Murakami Iha, N. Y.; Meyer, T. J.; *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 749.
8. Huynh, M. H. V.; Meyer, T. J.; *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5004.

9. Wenger, O. S.; *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1517.
10. Wenger, O. S.; *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282*, 150.
11. Gagliardi, C. J.; Westlake, B. C.; Kent, C. A.; Paul, J. J.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J.; *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2459.
12. Rocha, R. C.; Rein, F. N.; Toma, H. E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 234.
13. Liu, F.; Cardolaccia, T.; Hornstein, B. J.; Schoonover, J. R.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2446.
14. Liu, F.; Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Cardolaccia, T.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1727.
15. Chen, Z. F.; Concepcion, J. J.; Meyer, T. J.; *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3789.
16. Markle, T. F.; Zhang, M. T.; Santoni, M. P.; Johannissen, L. O.; Hammarstrom, L.; *J. Phys. Chem. B* **2016**, *35*, 9308.
17. Reece, S. Y.; Nocera, D. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9448.
18. Ishikita, H.; Soudackov, A. V.; Hammes-Schiffer, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11146.
19. Kuss-Petermann, M.; Wolf, H.; Stalke, D.; Wenger, O. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12844.
20. Bronner, C.; Wenger, O. S.; *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8275.
21. Bonn, A. G.; Neuburger, M.; Wenger, O. S.; *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11075.
22. Liao, R. Z.; Siegbahn, P. E. M.; *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3937.
23. Petronilho, A.; Llobet, A.; Abrecht, M.; *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12896.
24. Stewart, D. J.; Brennaman, M. K.; Bettis, S. E.; Wang, L.; Binstead, R. A.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1844.
25. Sousa, S. F.; Sampaio, R. N.; Barbosa Neto, N. M.; Machado, A. E. H.; Patrocínio, A. O. T.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*, 1213.
26. Pavlishchuk, V. V.; Addison, A. W.; *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97.
27. Worl, L. A.; Duesing, R.; Chen, P. Y.; Dellaciana, L.; Meyer, T. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 849.
28. Ramos, L. D.; Sampaio, R. N.; de Assis, F. F.; de Oliveira, K. T.; Homem-de-Mello, P.; Patrocínio, A. O. T.; Frin, K. P. M.; *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11688.
29. Zhao, Y.; Truhlar, D. G.; *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *502*, 1.
30. Schuchardt, K. L.; Didier, B. T.; Elsethagen, T.; Sun, L.; Gurumoorhi, V.; Chase, J.; Li, J.; Windus, T. L.; *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045.
31. Pantazis, D. A.; Chen, X.-Y.; Landis, C. R.; Neese, F.; *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 908.
32. Weigend, F.; Ahlrichs, R.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
33. Li, T.; Gao, S.; Li, F.; Cao, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *338*, 500.
34. Sacksteder, L.; Zipp, A. P.; Brown, E. A.; Streich, J.; Demas, J. N.; Degraff, B. A.; *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4335.
35. Frin, K. M.; Murakami Iha, N. Y.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1664.
36. Duesing, R.; Tapolsky, G.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5378.
37. Tapolsky, G.; Duesing, R.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2285.
38. Lin, R.; Fu, Y.; Brock, C. P.; Guarr, T. F.; *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4346.
39. Caspar, J. V.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2444.
40. Roundhill, D. M.; *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*, 1st ed.; Plenum Press: New York, 1994.
41. Brown, H. C.; *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, 1st ed.; Academic Press: New York, 1955.
42. Dawson, R. M. C.; Elliott, D. C.; Elliott, W. H.; Jones, K. M.; *Data for Biomechanical Research*, 1st ed.; Clarendon Press: Oxford, 1969.
43. Pearce, P. J.; Simkins, R. J. J.; *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 241.
44. Markle, T. F.; Rhile, I. J.; Mayer, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17341.
45. Sutin, N.; Creutz, C.; *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 809.
46. Marcus, R. A.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 4494.
47. Binstead, R. A.; McGuire, M. E.; Dovletoglou, A.; Seok, W. K.; Roecker, L. E.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 173.

Submitted: November 25, 2016
Published online: February 9, 2017

CURRÍCULO

Fernando Siqueira Prado

Curriculum Vitae

Dados pessoais

Nome Fernando Siqueira Prado
Filiação Délio Siqueira Prado e Neide Maria Siqueira Prado
Nascimento 07/05/1991 - Uberlândia/MG - Brasil
Carteira de Identidade 16600045 ssp - MG - 04/10/2006
CPF 103.638.946-40

Endereço residencial Governador Rondon Pacheco 4215 apto:403
Cazeca - Uberlândia
38400-050, MG - Brasil

Endereço eletrônico

E-mail para contato : fernando.s.prado@hotmail.com

Formação acadêmica/titulação

- 2016** Mestrado em Química.
Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, Brasil
Orientador: Antonio Otavio de Toledo Patrocínio
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
Áreas do conhecimento : Foto-Química Inorgânica
- 2009 - 2015** Graduação em Química Industrial.
Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, Brasil
Título: Propriedades fotofísicas e dinâmica do estado excitado do complexo fac-[Re(CO)₃(bpy)(py)]PF₆
Orientador: Antonio Otavio de Toledo Patrocínio
-

Formação complementar

- 2013 - 2013** Curso de curta duração em Workshop - Materiais para Conversão de Energia.
(Carga horária: 4h).
Universidade Federal de São João Del-Rei, UFSJ, São João Del Rei, Brasil
- 2012 - 2012** Extensão universitária em Química Industrial. (Carga horária: 450h).
Universidad Nacional de Asunción, UNA, Asunción, Paraguai
Bolsista do(a): Mercado Comum do Sul
Palavras-chave: Intercambio, Mobilidade Acadêmica
- 2011 - 2011** Curso de curta duração em Propelentes sólidos e líquidos empregados em fogos.
(Carga horária: 5h).
Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, Brasil
- 2010 - 2010** Curso de curta duração em Dispositivos de Armazenamento de Energia.. (Carga horária: 20h).
Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, Brasil
- 2009 - 2009** Curso de curta duração em Curso de Inverno de Introdução às Tecnologias Espa.

(Carga horária: 80h).

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, Sao Jose Dos Campos, Brasil

Palavras-chave: INPE

2009 - 2009

Curso de curta duração em Química do cimento. (Carga horária: 4h).

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, Brasil

Atuação profissional

1. Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Vínculo institucional

| | |
|--------------|--|
| 2016 - Atual | Vínculo: Bolsista , Enquadramento funcional: Mestrando, Regime: Parcial |
| 2010 - 2012 | Vínculo: Iniciação Científica s/ Bolsa , Enquadramento funcional: Graduando , Carga horária: 20, Regime: Parcial |
| 2010 - 2011 | Vínculo: Iniciação Científica c/ bolsa , Enquadramento funcional: Graduando , Carga horária: 20, Regime: Parcial |

Atividades

| | |
|-----------------|--|
| 03/2016 - Atual | Pesquisa e Desenvolvimento, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Instituto de Química <i>Linhas de pesquisa:</i> <i>Compostos de Coordenação de Re(I) visando o desenvolvimento de dispositivos moleculares fotoinduzidos</i> |
|-----------------|--|

2. Industrias Suavetex Ltda. - IS

Vínculo institucional

| | |
|-------------|--|
| 2014 - 2014 | Vínculo: Bolsista , Enquadramento funcional: Estagiário Laboratorista , Carga horária: 30, Regime: Parcial |
|-------------|--|

3. COLFASC OLIMPO - CO

Vínculo institucional

| | |
|-------------|--|
| 2014 - 2014 | Vínculo: Professor Visitante , Enquadramento funcional: Professor de Química , Carga horária: 6, Regime: Parcial |
|-------------|--|

Linhas de pesquisa

1. Compostos de Coordenação de Re(I) visando o desenvolvimento de dispositivos

moleculares fotoinduzidos

Objetivos: O presente plano de pesquisa envolve a síntese de complexos polipiridínicos de Re(I), os quais serão caracterizados quanto às suas propriedades espectroscópicas e fotofísicas. O entendimento das propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos compostos em função da estrutura molecular deve permitir a aplicação dos mesmos como sensibilizadores e/ou catalisadores em dispositivos para conversão de energia.

Palavras-chave: Complexos de Re(I), Fotoquímica, Dispositivos fotoeletrônicos

Áreas do conhecimento : Foto-Química Inorgânica, Química de Coordenação, Engenharia Molecular

Áreas de atuação

1. Química Inorgânica
2. Foto-Química Inorgânica

Idiomas

| | |
|------------------|--|
| Inglês | Compreende Razoavelmente , Fala Razoavelmente , Escreve Razoavelmente , Lê Razoavelmente |
| Espanhol | Compreende Bem , Fala Bem , Escreve Bem , Lê Bem |
| Coreano | Compreende Pouco , Fala Pouco , Escreve Pouco , Lê Pouco |
| Português | Compreende Bem , Fala Bem , Escreve Bem , Lê Bem |

Produção

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. **PRADO, FERNANDO**; SOUSA, SINVAL; MACHADO, ANTONIO EDUARDO; PATROCINIO, ANTONIO OTAVIO

Influence of the Protonatable Site in the Photo-Induced Proton-Coupled Electron Transfer between Rhenium(I) Polypyridyl Complexes and Hydroquinone. JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY. , v.28, p.1741 - 1751, 2016.

Referências adicionais : Português. Meio de divulgação: Meio digital. Home page: [http://jbcs.sbq.org.br/imagebank/pdf/2016-0752AR_YBrazRes.pdf][doi:10.21577/0103-5053.20170022]

Apresentação de trabalho e palestra

1. PRADO, F. S.; SOUSA, S. F.; FAUSTINO, L. A.; PATROCINIO, O. T.

“Estudo da supressão da luminescência do complexo fac-[Re(CO)3(bpy)py]+ utilizando hidroquinona e 4-cianofenol, 2016. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: Complexos de Re(I), Luminescência, Supressão

Áreas do conhecimento : Foto-Química Inorgânica

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital; Local: Universidade Federal de Uberlândia; Cidade:

Uberlândia; Evento: XXX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química (ERSBQ-MG); Inst.promotora/financiadora: Universidade Federal de Uberlândia

2. PRADO, F. S.; NASCIMENTO, N. D.; Cruz, W. O.; MARLETTA, A.; ANDRADE, A. A. C.; PILLA, V.; TECLADO, N. J. A. E. U. I. U. A. S.

Otimização da síntese de filmes de Nd-PSS e estudos térmicos e ópticos dos mesmos, visando a preparação de dispositivos ópticos., 2013. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: Otimização, Íons de neodímio, Propriedades ópticas, Lente térmica

Áreas do conhecimento : Química de Materiais

Referências adicionais : Brasil/Português. . Home page: <http://sec.sbq.org.br/eventos/36ra/resumos/T1821-1.pdf>; Local: Centro de Convenções do Hotel Monte Real Resort; Cidade: Águas de Lindóia - SP; Evento: 36RASBQ; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química

3. PRADO, F. S.; Cruz, W. O.

Elaboração do Catálogo de Estágio Supervisionado dos Cursos de Bacharelado em Química e Química Industrial do Instituto de Química, 2011. (Outra, Apresentação de Trabalho)

Áreas do conhecimento : Ensino

Setores de atividade : Informação e comunicação

Referências adicionais : Brasil/Português; Local: Universidade Federal de Uberlândia; Cidade: Uberlândia; Evento: Comemorações do Ano Internacional da Química; Inst.promotora/financiadora: Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia

4. PRADO, F. S.; NASCIMENTO, N. D.; Cruz, W. O.

Elaboração do Catálogo de Estágio Supervisionado dos Cursos de Bacharelado em Química e Química Industrial do Instituto de Química da UFU., 2011. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: CATÁLOGO, ESTÁGIO, CURRÍCULO, QUÍMICA

Áreas do conhecimento : Química

Setores de atividade : Outras atividades profissionais, científicas e técnicas

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

O Projeto Pedagógico do Curso de Química Industrial contempla as Diretrizes dos cursos de química e definiu o Estágio Supervisionado como componente curricular obrigatório, sendo, portanto requisito para a obtenção de diploma (1). Ficou estabelecido, também, que o mesmo deverá ser realizado exclusivamente na Indústria, compreendendo a fabricação de produtos e subprodutos industriais, em seus diversos graus de pureza; análise química; direção e responsabilidade de laboratórios ou departamentos químicos de indústrias e empresas comerciais (2). Baseado nestes preceitos entende-se que o estágio tem uma extrema importância para o Curso de Química Industrial como também para o antigo Bacharelado (3). Este trabalho se baseia na criação de um catálogo de Estágios Supervisionados que conterá o nome do discente/orientado e do docente/orientador, título do trabalho, palavras-chave, ano da defesa e o resumo. Terá como um dos seus impactos a recuperação do histórico do Estágio Supervisionado nos Cursos do Instituto de Química e contribuirá não somente para o conhecimento, mas também para nortear outros tipos de estágios, pesquisa e extensão na nossa unidade acadêmica (4). Os discentes terão em mãos uma ferramenta importantíssima para balizar o seu trabalho e sua pesquisa. Este catálogo será uma fonte de informação das atividades desenvolvidas por nossos discentes em sua trajetória pelo curso.; Cidade: São Luiz do Maranhão; Evento: Congresso Brasileiro de Química; Inst.promotora/financiadora: Associação Brasileira de Química

Eventos

Eventos

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **XXX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química**, 2016. (Congresso)

“Estudo da supressão da luminescência do complexo fac-[Re(CO)₃(bpy)py]⁺ utilizando hidroquinona e 4-cianofenol.

2. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **36ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química**, 2013. (Congresso)

Otimização da síntese de filmes de Nd-PSS e estudos térmicos e ópticos dos mesmos, visando a preparação de dispositivos ópticos..

3. **Apoio ao Programa de Mobilidade MERCOSUL em Educação Superior**, 2013. (Oficina)
Oficina de Avaliação de Projeto.

4. **I Workshop - Materiais para Conversão de Energia**, 2013. (Outra)

5. **4ª Semana da Física**, 2011. (Outra)

.

6. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **Comemorações do Ano Internacional da Química**, 2011. (Outra)

Elaboração do Catálogo de Estágio Supervisionado dos Cursos de Bacharelado em Química e Química Industrial do Instituto de Química.

7. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **Congresso Brasileiro de Química**, 2011. (Congresso)

Elaboração do Catálogo de Estágio Supervisionado dos Cursos de Bacharelado em Química e Química Industrial do Instituto de Química da UFU.

8. **Comemorações do Dia Nacional do Químico**, 2010. (Outra)

.

9. **Comemorações do Dia Nacional do Químico**, 2009. (Outra)

.

Organização de evento

1. **PRADO, F. S.**

XXX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2016. (Congresso, Organização de evento)

Referências adicionais : Brasil/Bretão. Meio de divulgação: Meio digital