

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

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

**BRENO LUIZ DE SOUZA**

**Redução eletrocatalítica de CO<sub>2</sub> e detecção  
colorimétrica de Zn<sup>2+</sup> promovidas por um novo  
complexo de Re(I) contendo a 4-etil-3-  
tiossemicarbazida**

**Uberlândia – MG**

**2018**

BRENO LUIZ DE SOUZA

**Redução eletrocatalítica de CO<sub>2</sub> e detecção  
colorimétrica de Zn<sup>2+</sup> promovidas por um novo  
complexo de Re(I) contendo a 4-etil-3-  
tiossemicarbazida**

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

**Orientador:** Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio

**Coorientador:** Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Uberlândia – MG

2018

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

---

S729o Souza, Breno Luiz de, 1992-  
2018 Redução eletrocatalítica de CO<sub>2</sub> e detecção colorimétrica de Zn<sup>2+</sup>  
promovidas por um novo complexo de Re(I) contendo a 4-etil-3-  
tiossemicarbazida / Breno Luiz de Souza. - 2018.  
106 f. : il.

Orientador: Antonio Otavio de Toledo Patrocinio.  
Coorientador: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Química.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1157>  
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Catálise - Teses. 3. Eletroquímica - Teses. 4.  
Ligantes (Bioquímica) - Teses. I. Patrocinio, Antonio Otavio de Toledo.  
II. Abarza Muñoz, Rodrigo Alejandro. III. Universidade Federal de  
Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

---

CDU: 54

Maria Salete de Freitas Pinheiro – CRB6/1262



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 287/PPQUI.

DATA: 25/07/2018

DISCENTE: Breno Luiz de Souza

MATRÍCULA: 11622QMI001

TÍTULO DO TRABALHO: Obtenção e caracterização de um novo complexo de Re(I) com um derivado da tiossemicarbazona para aplicações como quimiossensor e catalisador na redução de CO<sub>2</sub>.

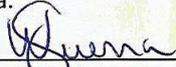
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Fotoquímica

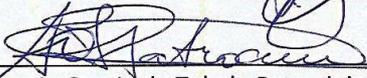
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Síntese e caracterização de novos complexos de Ru(II) e Re(I) para aplicações em conversão de energia

Às quatorze horas do dia vinte e cinco de julho 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. Wendell Guerra, Universidade Federal de Uberlândia, Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin, Universidade Estadual de Campinas 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 Resolução eletroanalítica de CO<sub>2</sub> e detecção colorimétrica de Zn<sup>2+</sup> promovidos por um novo complexo de Re(I) contendo a 4-etil-3-tiossemicarbazona

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 10 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 00 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

  
Prof. Dr. Wendell Guerra

  
Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin

  
Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio

Dedico este trabalho a todos que  
contribuíram para meu  
crescimento, em especial ao meus  
pais, irmãos amigos e  
companheiros.

**“Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui.  
Nunca desista de seus objetivos, mesmo que eles pareçam impossíveis.**

**A próxima tentativa pode ser a vitoriosa”**

**ALBERT EINSTEIN**

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho de mestrado não poderia chegar até aqui sem o precioso apoio e amparo de várias pessoas.

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, pelo dom da vida.

Quero agradecer imensamente ao meu orientador, Professor Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio, por toda a paciência, empenho e praticidade com que sempre me orientou neste trabalho. Muito obrigado por me ter corrigido quando necessário sem nunca me desmotivar.

Aos meus pais, Luiz e Vanilda, meus irmãos Bruniele e Bruno, pelo amparo emocional, financeiro, familiar, pelas vezes que pensei em desistir e sempre me motivaram a continuar.

Aos meus amigos, companheiros, colegas: William, Leandro, Raquel, Kindlly, Brenda, Lucas e Gabriel, que sempre estiveram ao meu lado para todos os momentos, possíveis e impossíveis.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, em especial ao Sinval que mesmo diante dos seus problemas, nos ensinava e apoiava com todo carinho e respeito.

Aos professores Antônio Eduardo da Hora Machado e Pedro Ivo Silva Maia pela imensa colaboração com o projeto.

Ao meu co-orientador Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, pelos ensinamentos e colaboração com o trabalho.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

E por fim, ao GMIT (Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo), CNPq, RQ-MG (Rede Mineira de Química).

## SUMÁRIO

RESUMO.....	IX
ABSTRACT.....	X
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	XI
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	16
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1. SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DOS MATERIAIS.....	17
3.1.1. phdo (1,10-fenantrolina-5,6-diona).....	17
3.1.2. <i>fac</i> -tricarbonilcloro(1,10-fenantrolina-5,6-diona)rênio(I)- <i>fac</i> - [ReCl(CO) <sub>3</sub> (phdo)].....	17
3.1.3. phet ((Z)-N-etil-2-(6-oxo-1,10-fenantrolin-5(6H)- ilideno)hidrazinacarbotiamida). ....	18
3.1.4. <i>fac</i> -[ReCl(CO) <sub>3</sub> (phet)].....	19
3.2. APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	19
3.2.1. Cromatografia de camada delgada – TLC.....	19
3.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN ...	20
3.2.12. Redução eletrocatalítica de CO <sub>2</sub> .....	22
3.3. TRATAMENTO DE DADOS.....	23
3.3.1. Determinação do coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ).....	23
3.3.2. Determinação do rendimento quântico de emissão ( $\phi_{em}$ ).....	24
3.3.3. Determinação da constante de dissociação do estado fundamental ( $p\beta$ ) e determinação da constante de dissociação do estado excitado ( $p\beta^*$ ).....	24
3.3.4. Determinação do Turn Over Frequency (TOF).....	25

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	27
<b>4.1. CARACTERIZAÇÃO</b> .....	27
<b>4.1.1. Propriedades espectrais</b> .....	27
<b>4.1.2. Propriedades eletroquímicas</b> .....	47
<b>4.1.3. Determinação da constante de dissociação do <i>fac</i>-     [ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)]: estado fundamental (<math>p\beta</math>) e estado excitado (<math>p\beta^*</math>)</b> .	53
<b>4.2. APLICAÇÕES</b> .....	61
<b>4.2.1. Teste de sensoriamento com ZnCl<sub>2</sub></b> .....	61
<b>4.2.2. Testes eletroquímicos de redução de CO<sub>2</sub></b> .....	63
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	72
<b>6. PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	73
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	75
<b>Apêndice</b> .....	92

## RESUMO

Este trabalho relata o desenvolvimento de um novo complexo tricarbonílico de Re(I) com um derivado da 4-etil-3-tiossemicarbazida. Para tal foi obtido o ligante inédito (Z)-N-etil-2-(6-oxo-1,10-fenantrolin-5(6H)-ilideno)hidrazinacarbotiamida (phet). O complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] e o ligante livre phet foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética de hidrogênio (<sup>1</sup>H- RMN) e os espectros de absorção na região do UV-Vis foram comparados com simulações teóricas obtidas a partir da teoria de densidade funcional dependente no tempo (TD-DFT), sendo possível atribuir a absorção na região visível do espectro a transições IL, MLCT e LLCT. Os dados de luminescência mostraram um decaimento radiativo associado a estados excitados centrados no ligante phet. O ligante e o complexo foram também caracterizados quanto às suas propriedades eletroquímicas. Foi observado um par redox referente a processos da carbonila ligada aos anéis fenantrolínicos, bem como processos redox referentes à tiossemicarbazona. Foram determinadas ainda as constantes de dissociação protônica do estado fundamental ( $p\beta$ ) e do estado excitado ( $p\beta^*$ ) do novo complexo. Os valores de  $p\beta = 9,9$  e  $p\beta^* = 11,5$  mostram uma maior facilidade de perda de prótons no estado fundamental e sugerem que a espécie é um ácido de Bronstead mais fraco no estado excitado. Devido aos vários sítios de coordenação livres da tiossemicarbazona, testes colorimétricos com ZnCl<sub>2</sub> foram realizados e acompanhados por mudanças nos espectros de absorção na região do UV-Vis, evidenciando uma interação com razão molar 1:1 (Zn<sup>2+</sup>:Complexo). A alta atividade redox possibilitou ainda testes de eletrocatalise para redução do CO<sub>2</sub>. Os testes heterogêneos com a eletropolimerização do composto na superfície de eletrodo de carbono vítreo apresentaram uma corrente catalítica de redução do gás 5,5 vezes maior que os testes homogêneos o que evidencia a potencialidade do novo complexo para atuar como catalisador para redução de CO<sub>2</sub>.

**Palavras-chaves:** complexos de Re(I), fotoquímica, fotofísica, eletroquímica, catalise, redução de CO<sub>2</sub>, quimossensor, tiossemicarbazona.

## ABSTRACT

This work reports the preparation of a novel Re (I) tricarbonyl complex with a 4-ethyl-3-thiosemicarbazide derivative. The novel (Z)-N-ethyl-2-(6-oxo-1,10-phenanthroline-5(6H)-ylidene) hydrazinecarbutyrate (phet) was obtained for this purpose. The complex *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] and the free ligand phet were characterized by hydrogen nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR) spectroscopy and by absorption spectra in the UV-vis region, which were compared with theoretical simulations obtained (TD-DFT). It was possible to attribute the transitions in the visible region of the spectrum to IL, MLCT and LLCT transitions. The luminescence data showed a radioactive decay associated with excited states centered on the phet ligand. Electrochemical characterization of the ligand and the complex reveals a redox pair associated to the carbonyl group bound to the phenanthroline rings, as well as redox processes related to the thiosemicarbazone substituent. The proton dissociation constants of the ground (pβ) and excited (pβ\*) states of the new complex were also determined. The values of pβ = 9.9 and pβ\* = 11.5 show the proton loss is facilitated in the ground state, i.e. the specie is a weaker Bronstead acid in the excited state. Due to the various free coordination sites of thiosemicarbazone, colorimetric tests with ZnCl<sub>2</sub> were performed and accompanied by changes in absorption spectra in the UV-vis region which showed a 1:1 (Zn<sup>2+</sup>:Complex) molar ratio interaction. The high redox activity of the complex also allowed its application as electrocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction. The heterogeneous tests with the electropolymerization of the compound on the vitreous carbon electrode surface showed catalytic reduction currents c.a. 5.5 times higher than those for the homogeneous tests. These results suggests the potential of the new complex to act as a catalyst in the CO<sub>2</sub> valorization.

**Keywords:** Re(I) complexes, photochemistry, photophysics, electrochemistry, catalysis, reduction of CO<sub>2</sub>, chemosensors, thiosemicarbazone.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

MLCT	“Metal-to-ligand charge-transfer” (Transferência de carga do metal para o ligante);
IL	Transferência de carga intraligante;
TLC	“Thin Layer Chromatography” (Cromatografia de Camada Delgada);
$\lambda$	Comprimento de onda (nm);
$\lambda_{exc}$	Comprimento de onda de excitação (nm);
$\Phi_{em}$	Rendimento quântico de emissão;
$\epsilon$	Coefficiente de absorvidade molar ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ );
$p\beta$	Constante de dissociação protônica do estado fundamental;
$p\beta^*$	Constante de dissociação protônica do estado excitado;
A	Absorbância;
$pH_{apa.}$	pH aparente;
FTO	Filme de $\text{SnO}_2$ dopado com $\text{F}^-$ .

## 1. INTRODUÇÃO

Os compostos de coordenação são formados por uma ligação covalente coordenada, que é considerada por ser formada pela doação de um par de elétrons provindos dos ligantes para os metais considerados como aceptores. Estes compostos são frequentemente chamados de complexos ou, se carregados, íons complexos. Esta definição inclui compostos com ligações metal-carbono, ou compostos organometálicos (Miessler, 2014). Dentre as características dos compostos de coordenação estão a variedade de cores, geometrias, estados de oxidação do metal, número de coordenação, magnetismo e reatividade, permitindo a aplicação dos mesmos em diferentes áreas.

Os orbitais d desempenham papéis importantes na química de coordenação de metais de transição. De acordo com a teoria do campo cristalino, quando os orbitais d de complexos metálicos são colocados em um campo octaédrico de pares de elétrons dos ligantes, todos os elétrons nesses orbitais são repelidos pelo campo. Conseqüentemente, os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ , que possuem simetria  $e_g$ , estão direcionados para os ligantes que o circundam e aumentam sua energia. Os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , com simetria  $t_{2g}$  estão entre os ligantes, e não são afetados pelo campo. A diferença de energia resultante entre o  $t_{2g}$  e o  $e_g$  é identificada como  $\Delta_o$  (Miessler, 2014).

Já na teoria do campo ligante, em complexos octaédricos os ligantes podem interagir com metais na forma  $\sigma$ , doando elétrons para os orbitais dos metais, ou na forma  $\pi$ , com interações ligante-metal de forma lateral. Os orbitais d do metal, correspondem as representações irreduzíveis  $E_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ ) e  $T_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ). Os orbitais  $E_g$  se encaixam nos orbitais  $E_g$  dos ligantes para formar um par de orbitais ligantes  $e_g$  e o par antiligantes  $e_g^*$ . Por outro lado, não existem orbitais de ligantes que encaixam na simetria  $T_{2g}$ , cujos lóbulos apontam entre os ligantes, há então a formação de orbitais não ligantes. (Miessler, 2014).

A grande versatilidade dessa classe de compostos levou a uma intensa investigação de suas propriedades. Dentre os quais, compostos que possuem metais com configuração  $d^6$ , por exemplo, os complexos de Ru(II), Ir(III) e Re(I) (Müller *et al.*, 2017; Dyer *et al.*, 2003; Chi-Chiu *et al.*, 2010; Patrocínio *et al.*, 2010;

Panigati *et al.*, 2012; Biswas *et al.*, 2013; Kulasekera *et al.*, 2013; Machura e Gryca, 2013; Yi *et al.*, 2013; Zhang e Champagne, 2013; Zhu *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2016; Faustino *et al.*, 2018). Estes compostos se destacam por apresentarem propriedades fotoquímicas, fotofísicas e eletroquímicas que se baseiam em:

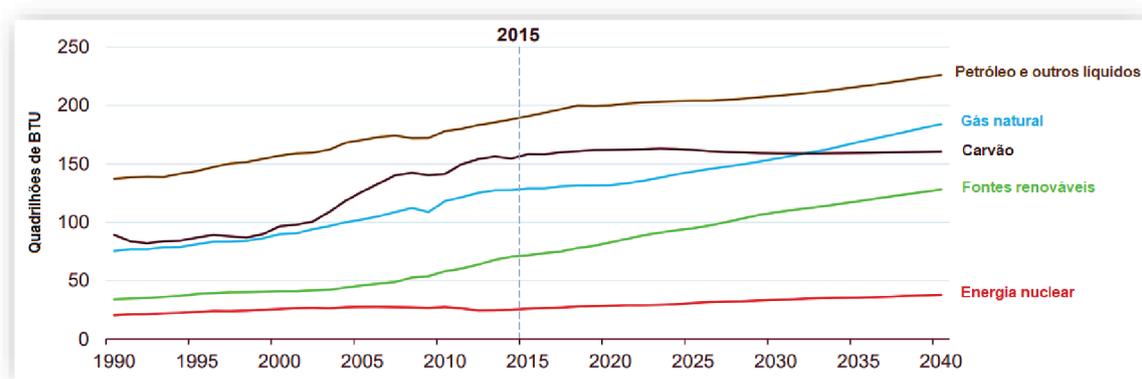
- Absorção de radiação de baixa energia;
- Diversos estados excitados que possuem energias próximas;
- A inserção de um metal da segunda ou terceira série de transição, contribui para o aumento do acoplamento spin-órbita, que fornece um mecanismo de relaxamento da segunda regra de seleção, e a consequência é que as transições podem ser observadas de um estado fundamental de multiplicidade de *spin* para um estado excitado de multiplicidade de *spin* diferente;
- Ocorrência de uma série de reações de transferência de elétrons e/ou energia, devido a presença de estados excitados com intensa atividade redox;
- Grande versatilidade sintética.

A possibilidade de modular os ligantes e o metal permite a diversificação das propriedades espectrais e eletroquímicas. O estudo da dinâmica dos processos após a excitação dos complexos metálicos e abre uma gama de aplicações. Esses compostos quando convenientemente projetados, podem ser aplicados em catálise (Kuninobu *et al.*, 2011), eletroluminescência (Mauro *et al.*, 2012; Yu *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2016), sensoriamento (Chang *et al.*, 2015), dentre outras. Merece destaque, a conversão da energia luminosa em outra forma de energia, como energia elétrica e energia química, além da possibilidade do reaproveitamento do dióxido de carbono.

As atividades realizadas na vida contemporânea são muito dependentes da eletricidade e como consequência há um aumento da demanda por energia. Estima-se que em 2040, a demanda de energia seja 30% maior que nos dias de hoje, o que equivale ao consumo atual da Índia e China somados (Dias, R., 2018). Este aumento se baseia principalmente no uso de fontes primárias de combustíveis fósseis, que compõe a base da matriz energética mundial

atualmente (Cardoso, 2007). A contribuição das diferentes fontes de energia a nível global ao longo dos anos está ilustrada na Figura 1:

**Figura 1:** Consumo energético mundial por fonte.



**Fonte:** (U.S. Energy Information Administration, 2017).

É notável que, nas projeções para os próximos anos, ainda se vê um aumento considerável do consumo de combustíveis fósseis: Petróleo, gás natural e carvão. Junto com esse aumento, há a consequente elevação dos níveis de poluição ambiental, que é uma grande desvantagem do uso deste tipo de combustível. Um exemplo é o dióxido de carbono, gás liberado durante a queima destes combustíveis, que é o principal responsável pelo aquecimento global.

Segundo o Laboratório de Pesquisa do Sistema Terrestre dos Estados Unidos (Trends in Atmospheric Carbon Dioxide - Recent Global CO<sub>2</sub>, 2018), em março de 2018 a quantidade de CO<sub>2</sub> atingiu a casa dos 407,5 ppm. Felizmente, pode-se observar na Figura 1, que as fontes renováveis também se destacam nas projeções para as próximas décadas.

As crescentes preocupações sobre a crise de energia devido ao esgotamento dos combustíveis fósseis, bem como o aquecimento global causado pelo crescente nível de CO<sub>2</sub> atmosférico, estimularam o desenvolvimento e a inserção de novas tecnologias que envolvam fontes renováveis para a diversificação da matriz energética, o que consiste em uma das tendências mundiais. Essas tecnologias permitirão um crescimento da

capacidade em relação à demanda energética, podendo solucionar um dos problemas crítico de energia. Uma das fontes alternativas é a luz solar. Anualmente, o fluxo de radiação que atinge a terra é de aproximadamente  $3,4 \times 10^{24}$  J, o que torna viável a utilização deste recurso como fonte renovável e abundante. O espaço para expansão do setor de placas solares é gigantesco, baseado na medição da irradiação solar do país, ou insolação, que só perde para a Austrália no mundo. Um dos obstáculos consiste na competição por áreas com o setor agrícola, e locais inviáveis a instalação, como oceanos, lagos e mares.

Nesse contexto, os complexos polipiridínicos são amplamente estudados por serem capazes de absorver uma grande parte da radiação visível do espectro solar e, em conjunto com outros materiais, podem realizar funções úteis, como a geração de eletricidade ou mesmo a geração de combustíveis, num processo que mimetiza a fotossíntese de plantas e algas verdes. (Wong *et al.*, 2007; Nagaiyan e Gehlot, 2010; Chawla e Tripathi, 2015; Raj e Prasanth, 2016; Gong *et al.*, 2017).

Segundo Youngblood e colaboradores (Youngblood *et al.*, 2009) a oxidação da água é sem dúvida o problema mais difícil na fotossíntese artificial. Por ser um processo que ocorre com a formação de oxigênio molecular, quatro elétrons e quatro prótons, a oxidação da água requer a aplicação de sobrepotenciais que variam de 0,1 a 0,3 V (vs. NHE em pH 7) e consiste em um processo lento, mesmo na presença de catalisadores, Equação 1. Além do mais, este processo deve ocorrer sem a formação de intermediários radicalares instáveis e se trata de uma reação de difícil controle.

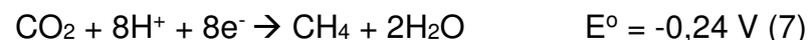
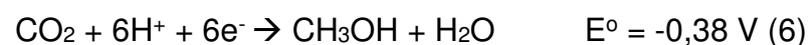
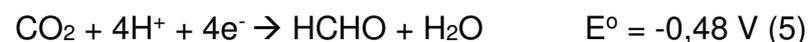
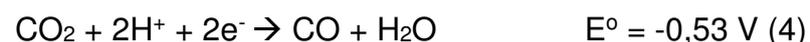
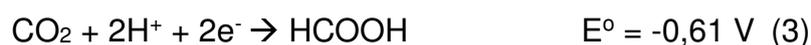


Deste modo, os elétrons provenientes da oxidação podem ser aproveitados para a redução do  $\text{CO}_2$  em metano ou outras espécies. Por muitos anos os complexos metálicos são investigados como bons catalisadores para a reação de foto-oxidação da água, já que apresentam diversos estados de oxidação estáveis (Kiwi *et al.*, 1979).

Na busca por dispositivos e catalisadores para a redução do  $\text{CO}_2$  e/ou oxidação da água, complexos de Re(I) têm sido investigados como catalisadores para a redução do  $\text{CO}_2$  (Kumar *et al.*, 2010; Portenkirchner, E. *et al.*, 2014;

Teesdale *et al.*, 2014; Shakeri *et al.*, 2015; Alenezi, 2016; Rezaei *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2016). Estes compostos de coordenação podem atuar como fotocatalisadores ou eletrocatalisadores na transformação do CO<sub>2</sub> em espécies reduzidas, como por exemplo, CO, metano, formaldeído (Agarwal *et al.*, 2011; Agarwal *et al.*, 2012; Shakeri *et al.*, 2014; Sousa e Patrocínio, 2014; Matlachowski, C. *et al.*, 2015; Faustino, *et al.*, 2018).

Devido à alta estabilidade da molécula de CO<sub>2</sub>, a redução de um elétron, necessita de potenciais bastante negativos (-1,9 V vs. NHE em pH 7). Por outro lado, a redução multi-eletrônica acoplada com prótons, requer potenciais mais brandos, como evidenciado nas equações 2-7, em que os potenciais estão expressos vs. NHE em pH 7 (Kuriki e Maeda, 2017):



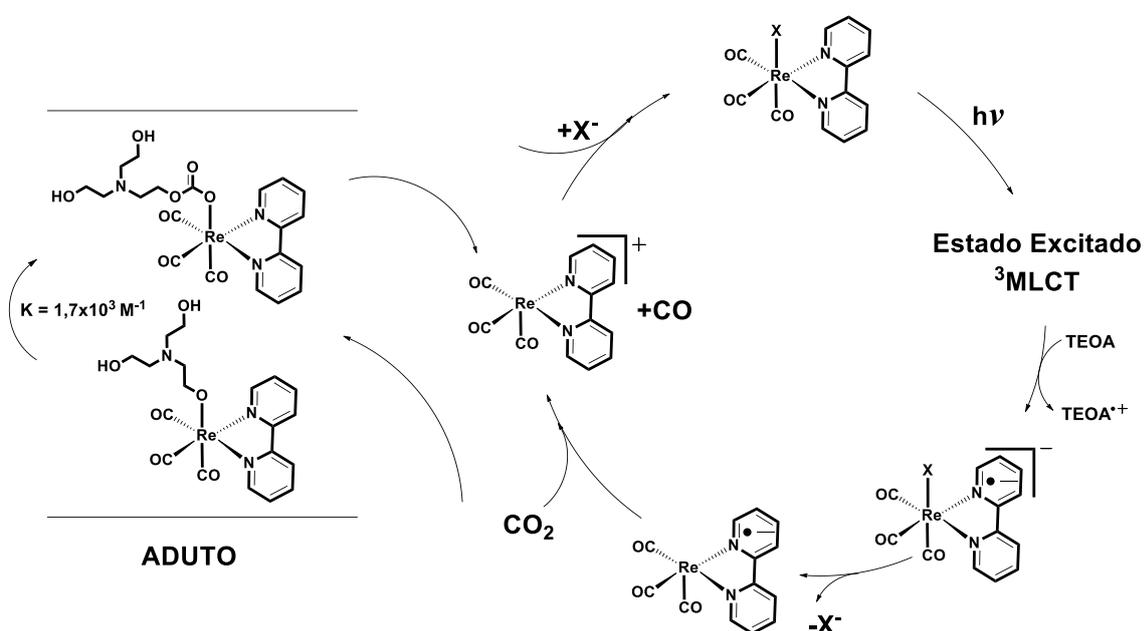
Dentro do processo de redução catalítica de CO<sub>2</sub> promovidos por complexos de Re(I), se destacam tanto os processos fotocatalíticos (Dubois *et al.*, 2012; Shakeri *et al.*, 2015; Cui *et al.*, 2016), como os processos eletrocatalíticos (Machan *et al.*, 2014; Rezaei *et al.*, 2016; Sinha *et al.*, 2017).

Nos processos fotocatalíticos, a elucidação do mecanismo de fotorredução de CO<sub>2</sub> catalisado por complexos polipiridínicos de Re(I) ainda requer estudos adicionais, porém envolve a formação de espécies reduzidas, a partir da supressão do estado <sup>3</sup>MLCT por compostos doadores de elétrons, como aminas terciárias (Kutal *et al.*, 1985; Kalyanasundaram *et al.*, 1986).

Neste contexto, Ishitani e colaboradores (Morimoto, T., *et al.*, 2013) mostraram que, em complexos tricarbônicos de Re(I) do tipo [Re<sup>I</sup>(N<sup>^</sup>N)(CO)<sub>3</sub>X]<sup>n+</sup> (N<sup>^</sup>N = ligante diimínico; X = ligante monodentado; n = 0, 1), a redução fotocatalítica do CO<sub>2</sub> a CO envolve a troca do ligante ancilar (X) pela TEOA, que incorpora em sua estrutura, a molécula de CO<sub>2</sub>, formando um aduto,

Figura 2. Segundo Mohamed e colaboradores (Abdellah *et al.*, 2017) o intermediário formado com  $\text{CO}_2$   $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]$  pode sofrer uma protonação proveniente de uma molécula de TEOA seguida pela perda de uma molécula de água para formar a espécie estável de 18 elétrons  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{CO})]^+$  que precisa ser reduzida antes da perda da molécula de CO. A Tabela 1, ilustra a fotorreatividade de uma série de compostos de Re(I) na presença de  $\text{CO}_2$ .

**Figura 2.** Ciclo catalítico para fotorredução do  $\text{CO}_2$  com complexos do tipo  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3\text{X}]^{\text{n}+}$  na presença de TEOA (trietanoamina).

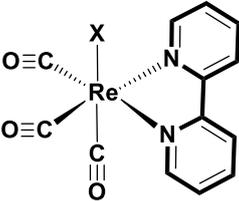
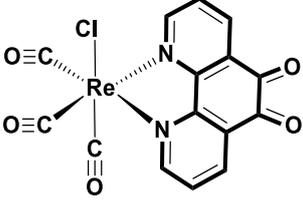
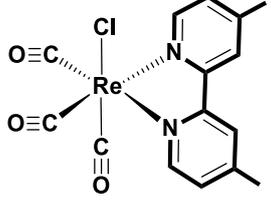
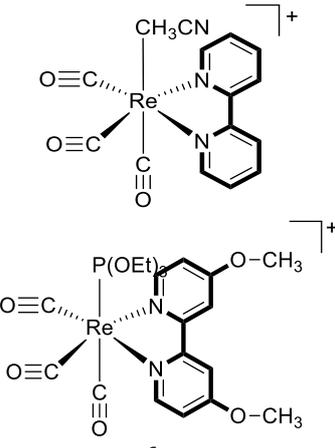


**Fonte:** Adaptado (Morimoto, T., *et al.*, 2013)

No ciclo catalítico, quatro propriedades são de extrema importância para redução eficiente da molécula de  $\text{CO}_2$ :

1. Supressão do estado excitado  $^3\text{MLCT}$  pela TEOA;
2. Dissociação do ligante ancilar (X) para a formação de adutos com o  $\text{CO}_2$ ;
3. Redução eficiente dos adutos;
4. Recuperação do catalisador ao final do processo.

Tabela 1. Exemplos de complexos de Re(I) avaliados na fotorredução do CO<sub>2</sub>.

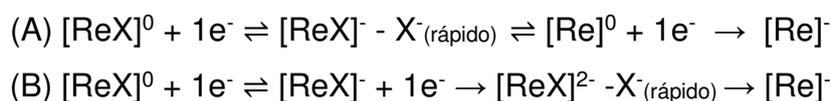
Catalisador	Agente de Sacrifício	$\Phi$ (CO <sub>2</sub> → CO)	TON/TOF (s <sup>-1</sup> )	Ref.
 <b>fac-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(bpy)]</b>	TEOA	0,14 (X = Cl)	23/11,5	(Lehn e Ziesel, 1990)
		0,15 (X = Br)	21/10,5	(Kutal <i>et al.</i> , 1985)
		0,05 (X = OCHO)	12/3,0	(Noboru e Shigeo, 1983)
		0,38 (X = P(OEt) <sub>3</sub> )	7,5/0,5	(Koike <i>et al.</i> , 1997)
 <b>fac-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)]</b>	TEA	---	12,8/-	(Shakeri <i>et al.</i> , 2015)
	TEOA	---	13,5/-	
 <b>fac-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(dmb)]</b>	TEOA/NEt <sub>4</sub> Cl	---	17/-	(Gholamkha ss <i>et al.</i> , 2005)
	BNAH	0,062	101/6,3	
 <b>fac-[Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup> /  <b>fac-[Re((MeO)<sub>2</sub>bpy)(CO)<sub>3</sub>(P(OEt)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup></b> </b>	TEOA	0,59	---	(Takeda <i>et al.</i> , 2008)

TEA: Trietilamina; TEOA: Trietanolamina; Net<sub>4</sub>Cl: Cloreto de tetraetilamônio; BNAH: 1-benzil-1,4-diidronicotinamida.

Para medir a eficiência de um sistema catalítico calcula-se o *Turnover Number* (TON), que expressa o número de mols de CO produzido por mol de catalisador e o *Turnover Frequency* (TOF), o qual representa o número de ciclos catalíticos por unidade de tempo.

Assim, a geração eficiente de CO a partir do CO<sub>2</sub> é comprovada pelos altos rendimentos quânticos observados para esta classe de fotocatalisadores. Pela tabela 1, Ishitani e colaboradores (Takeda *et al.*, 2008) observaram que a mistura dos complexos [Re(CO)<sub>3</sub>(bpy)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup> e [Re(CO)<sub>3</sub>((MeO)<sub>2</sub>bpy)(P(OEt)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, (MeO)<sub>2</sub>bpy = 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina e P(OEt)<sub>3</sub> = trietilfosfito, na proporção 1:25 (mol/mol), levou a fotoprodução de CO com rendimento quântico de 0,59. Já Bobak e colaboradores (Gholamkhash *et al.*, 2005), mostraram que o *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(dmb)], possui os maiores valores de TON<sub>co</sub> e um alto valor de TOF quando comparados aos demais compostos investigados pelos autores da Tabela 1, fato que pode estar correlacionado ao aumento da densidade eletrônica devido a inserção de grupos metil, que provocam efeitos indutivos nos anéis, proporcionando a rápida saída do grupo ancilar. Além do fato de ser utilizado o BNAH como agente de sacrifício, o qual reduz o composto em dois elétrons.

Já nos processos eletrocatalíticos de redução de CO<sub>2</sub>, a presença do agente de sacrifício é descartada, mas o mecanismo de redução parece ter etapas em comum com o processo fotoinduzido. A aplicação de um potencial eletroquímico sob as espécies *fac*-[Re(N^N)(CO)<sub>3</sub>X] (ReX) pode levar a ativação do processo catalítico de duas maneiras, (A) ou (B), em que em ambos os casos há a redução de dois elétrons, o que sugere que existam dois possíveis mecanismos de reação (Grills, D.C, *et al.*, 2014):



Segundo Grills e colaboradores (Grills, D.C, *et al.*, 2014), no caso (A) há uma transferência eletrônica reversível seguida pela rápida perda do ligante ancilar X, e então uma segunda transferência eletrônica quase-reversível formando a espécie [Re]<sup>-</sup>. No caso (B) ocorrem sucessivas transferências eletrônicas reversíveis e quase reversíveis, seguida por uma perda muito rápida

do ligante ancilar X. O caso (A), exige que a potencial da segunda redução seja quase igual ao primeiro potencial de redução e em ambos os casos a perda do ligante X deve ocorrer em uma escala de tempo  $\ll 1,5$  ms.

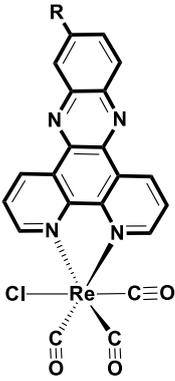
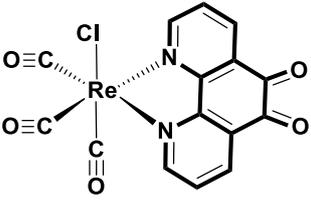
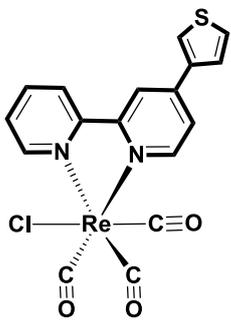
Após a formação da espécie  $[\text{Re}]^-$  que consiste na espécie  $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3]^-$  e na presença de  $\text{CO}_2$ , ocorre a incorporação da molécula de  $\text{CO}_2$  ao catalisador carregado negativamente, formando espécies intermediárias  $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]^-$  que podem se protonar e perder uma molécula de água para formar a espécie estável de 18 elétrons  $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{CO})]^+$ . Esta espécie precisa ser reduzida antes da perda da molécula de CO (Abdellah *et al.*, 2017; Faustino *et al.*, 2018).

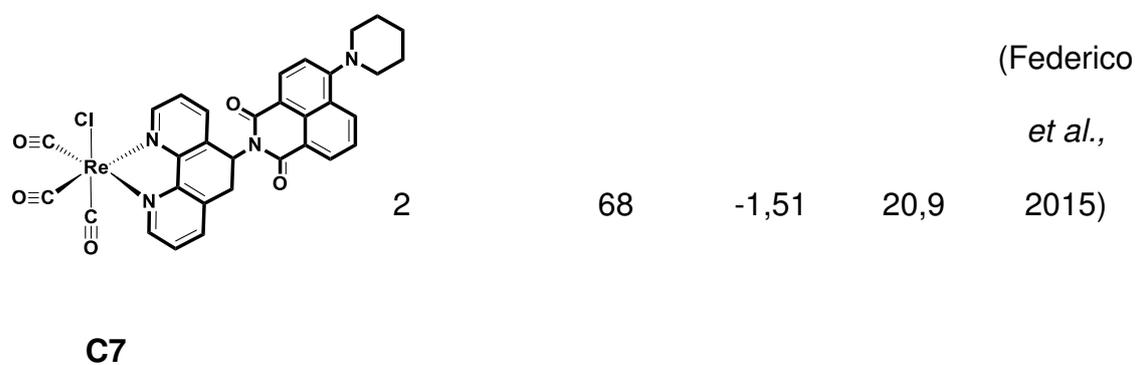
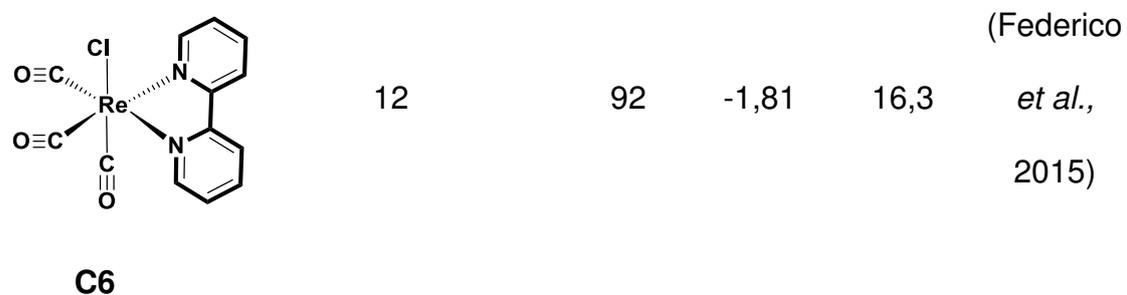
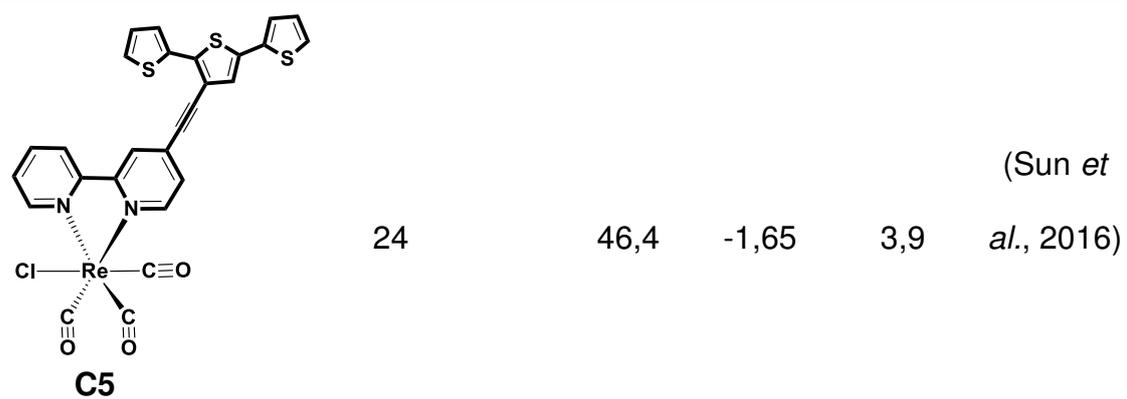
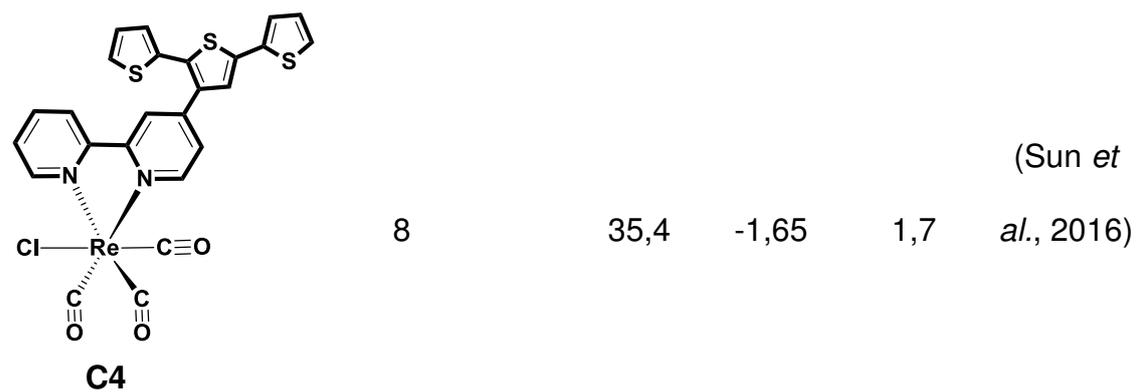
O acúmulo de elétrons no ligante polipiridínico, seja por redução eletroquímica ou por excitação do estado  $^3\text{MLCT}$  por radiação luminosa e a presença de um ligante ancilar (X) bastante lábil, para que o processo de redução seletiva do  $\text{CO}_2$  à CO possa ocorrer eficientemente, consistem em propriedades em comum à ambos os processos, eletrocatalíticos e fotocatalíticos.

Uma grande parte das publicações está concentrada na eletrocatalise homogênea, em que se utiliza o catalisador em solução. Por outro lado, a aplicação em larga escala de catalisadores heterogêneos está disseminada devido às suas vantagens em termos de operação, custo, durabilidade e reutilização. (Young *et al.*, 2012; Blakemore *et al.*, 2013; Shakeri *et al.*, 2015; Liang *et al.*, 2017)

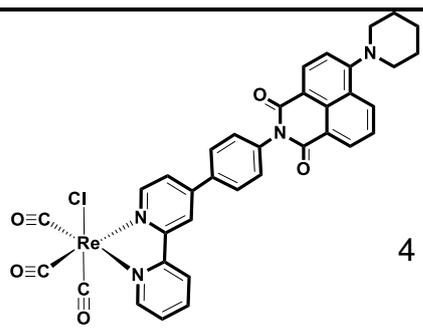
Há alguns relatos que lidaram com eletrodos modificados por complexos polipiridínicos de Re(I) (O'toole *et al.*, 1985; Cabrera e Abruña, 1986; Cosnier *et al.*, 1986; O'toole *et al.*, 1989; Yoshida *et al.*, 1993; Cecchet *et al.*, 2006; Cheung *et al.*, 2009; Portenkirchner, E. *et al.*, 2012; Blakemore *et al.*, 2013; Portenkirchner, E., *et al.*, 2013; Rezaei *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2016). Dentre os trabalhos, alguns descreveram a catálise heterogênea simplesmente pela deposição e secagem da solução do composto sobre a superfície do eletrodo, e alguns reportaram a eletrodeposição do composto na superfície do eletrodo. Na Tabela 2 alguns catalisadores utilizados nos processos eletroquímicos de redução do  $\text{CO}_2$  são listados.

**Tabela 2.** Dados de complexos de Re(I) empregados na redução eletroquímica do CO<sub>2</sub>.

Catalisador	TOF (s <sup>-1</sup> )		$\eta_{\text{CO}}$ (%)	E <sub>onset</sub> V vs. NHE	TON <sub>CO</sub>	Ref.	
	H <sup>+</sup>	S/H <sup>+</sup>					
<b>CATÁLISE HOMOGÊNEA EM SOLUÇÃO</b>							
	R= CF <sub>3</sub>	3,6	1,5	19	-1,45		
	R= NO <sub>2</sub>	4,4	0,3	53	-1,65	---	(Liang <i>et al.</i> , 2017)
	R= H	0,7	0,3	48	-1,55		
	R= <sup>t</sup> Bu	2,9	0,4	27	-1,55		
<b>C1</b>							
	---	---	---	-0,545	---	(Rezaei <i>et al.</i> , 2016)	
	<b>C2</b>						
	14		97,5	-1,65	---	(Sun <i>et al.</i> , 2016)	
	<b>C3</b>						

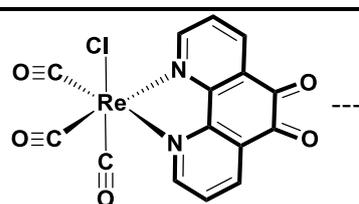


---

	4	75	-1,51	52,3	(Federico <i>et al.</i> , 2015)
<b>C8</b>					

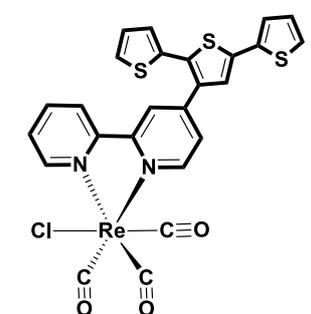
---

### CATÁLISE HETEROGÊNA POR DEPOSIÇÃO

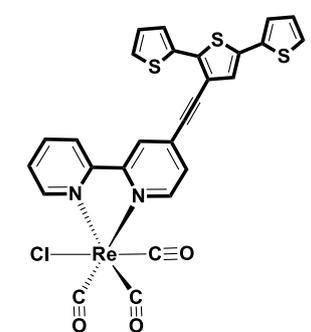
	---	---	-0,867	---	(Rezaei <i>et al.</i> , 2016)
<b>C2</b>					

---

### CATÁLISE HETEROGÊNA POR ELETRODEPOSIÇÃO

	---	84,7	-1,65	489	(Sun <i>et al.</i> , 2016)
<b>C4</b>					

---

	---	34,0	-1,65	519	(Sun <i>et al.</i> , 2016)
<b>C5</b>					

---

	---	94	-1,48	516-	(O'toole <i>et al.</i> , 1985; Cecchet <i>et al.</i> , 2006)
<b>C9</b>				600	
	---	98	-1,78	118	(Cosnier <i>et al.</i> , 1988)
<b>C10</b>					

Nos compostos em que Sun e colaboradores (Sun *et al.*, 2016) sintetizaram (identificados por C4 e C5), a comparação entre os desempenhos dos catalisadores em solução ou imobilizados revela que a vida útil e a atividade dos catalisadores eletrodepositados na superfície do eletrodo de carbono são maiores. Os valores de  $\text{TON}_{\text{CO}}$  saltaram de 1,7 para 489 (C4) e de 3,9 para 519 (C5) após a heterogeneização. Além do mais, pode-se observar que para o C4, o rendimento de conversão do gás saltou de 35,4% para 84,7% quando a espécie foi eletrodepositada na superfície do eletrodo.

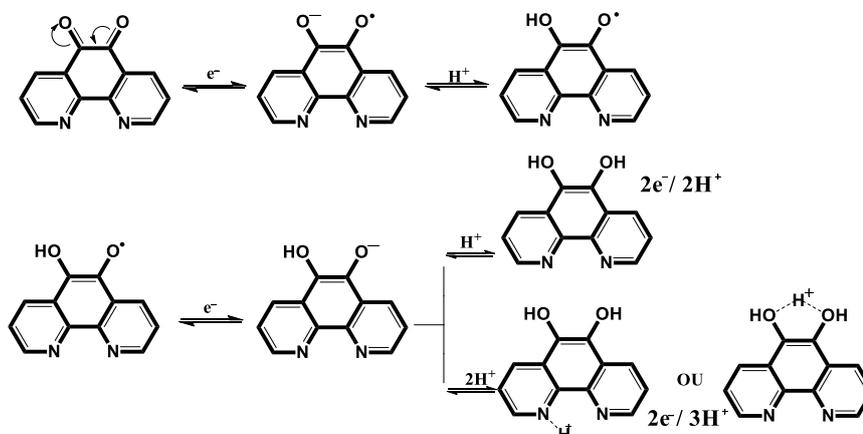
Rezaei e colaboradores (Rezaei *et al.*, 2016) realizaram a redução de  $\text{CO}_2$  com o *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)] identificado como C2 na Tabela2, utilizando métodos eletroquímicos tanto em solução (homogêneo) como também depositando o complexo na superfície de eletrodo de carbono vítreo (heterogênea). O autor relata que os ensaios catalíticos heterogêneos apresentaram melhores resultados do que em solução, com uma corrente 10,7 vezes maior na catálise heterogênea em comparação com a catálise em solução. Além do mais, a adição de prótons em ambos os testes aumentou a corrente

catódica de redução de  $\text{CO}_2$  e diminuiu o potencial mínimo para o início do ciclo catalítico, como esperado de acordo com as equações 3-7.

Como pode ser observado pelas pesquisas listadas anteriormente, há um grande número de complexos metálicos que utilizam ligantes polipiridínicos, dentre os quais a phen (1,10-fenantrolina). Uma vez que esses ligantes tendem a causar grande fracionamento da energia dos orbitais d (maior  $\Delta$ ) favorecendo os complexos de spin baixo, reduzindo a labilidade dos compostos formados. A oxidação deste composto leva a formação do phdo (1,10-fenantrolina-5,6-diona) (Dickeson e Summers, 1970), que consiste em uma dicetona. Esta oxidação do ligante, pode levar a uma estabilização do estado MLCT do complexo, visto que a banda de absorção de complexos com o phdo, são deslocadas para região de menor energia quando comparadas aos complexos com a phen (Souza., 2016).

O phdo apresenta forte atividade eletroquímica. É conhecido, que em meio ácido, cada um dos processos redox deste ligante, ocorre via  $2e^-/3H^+$  e/ou  $2e^-/2H^+$  em valores de pH's abaixo de 4 (Eckert *et al.*, 1982; Lei e Anson, 1995; Guang-Jun *et al.*, 2006; Souza., 2016), como observado na Figura 3. Os complexos contendo o ligante phdo possibilitam ainda diversas aplicações, como redução catalítica de  $\text{CO}_2$  (Shakeri *et al.*, 2015; Rezaei *et al.*, 2016), biossensores (Ciftci *et al.*, 2014; Tobalina *et al.*, 1999; Wu *et al.*, 1996), como antifúngicos e antimicrobianos (McCann, *et al.*, 2004; Sudeshna *et al.*, 2008) e anticancerígenos (Kaplanis *et al.*, 2014; Deegan *et al.*, 2006).

**Figura 3.** Esquema representativo da redução do ligante phdo em meio protônico.



**Fonte:** Souza, 2016.

A inserção de outros grupamentos químicos, como tiossemicarbazona ao phdo podem aumentar a gama de aplicações do ligante em si como também dos respectivos complexos de Re(I). Uma dessas aplicações envolve o sensoriamento químico de espécies de interesse. Um dos critérios para o desenvolvimento de um sensor químico envolve o design de pequenas moléculas que são capazes de reconhecer especificamente uma única molécula ou íon, como cátions de metais e ânions (He *et al.*, 2003).

A detecção catiônica utilizando tiossemicarbazonas é possível devido a presença de sítios de coordenação disponíveis que são capazes de complexar íons metálicos. A modificação eletródica com tiossemicarbazonas tem recebido grande atenção, pois podem aumentar a sensibilidade e a seletividade (Philips *et al.*, 2012) das técnicas eletroanalíticas e são relativamente fáceis de serem obtidas (Buica *et al.*, 2009). O filme polimérico formado na superfície do eletrodo, geralmente insolúvel, pode pré-concentrar uma grande quantidade de analito, aumentando a sensibilidade de detecção (Buica *et al.*, 2017).

Da mesma maneira, os ânions são essenciais para a vida, já que muitos processos biológicos dependem deles para realizar transformações químicas. São importantes também, para muitos processos industriais e infelizmente são frequentemente encontrados como poluentes. Consequentemente, a necessidade de desenvolver sensores aniônicos para meios complexos, como no sangue, soro, células, solo, água doce, etc. é de extrema importância (Gunnlaugsson *et al.*, 2006).

Devido a presença de prótons ácidos (N-H) na estrutura de tiossemicarbazonas, elas podem atuar como sensores colorimétricos no reconhecimento de diversos ânions. O fenômeno de reconhecimento envolve ligações de hidrogênio ou a completa desprotonação de prótons N-H (Sharma *et al.*, 2013).

Nesse contexto, alguns trabalhos são relatados na literatura (Linton *et al.*, 2001), utilizando como ligantes a uréia (Fan E., *et al.*, 1993; Antonisse e N. Reinhoudt, 1998 , tiouréia (Bühlmann *et al.*, 1997), tiossemicarbazonas. Em geral os autores monitoram este reconhecimento aniônico através das técnicas de <sup>1</sup>H-RMN, UV-Vis ou espectroscopia de emissão.

De tal modo, com a substituição de uma carbonila da dicetona (phdo) por uma tiossemicarbazona, espera-se que haja um aumento na atividade catalítica

de redução do CO<sub>2</sub>, já que as tiossemicarbazonas possuem uma grande capacidade de interação catiônica e aniônica. Tal fato, pode levar a uma maior tendência em se polimerizar à superfície do eletrodo, bem como viabilizar outras aplicações, como detecção de metais, já que ela é capaz de coordenar um segundo metal. Estudos que envolvem a atividade catalítica de redução do CO<sub>2</sub> com complexos de Re(I) derivados de tiossemicarbazonas, ainda não foram reportados na literatura.

## 2. OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho foram a investigação das propriedades espectroscópicas, fotofísicas, eletroquímicas do novo complexo polipiridínico derivado da tiossemicarbazona de Re(I), *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)], em que phet = (Z)-N-etil-2-(6-oxo-1,10-fenantrolin-5(6H)-ilideno)hidrazinacarbotiamida. Além disso, foram realizadas algumas aplicações, como sensoriamento aniônico, em que foi possível a determinação da constante de dissociação protônica no estado fundamental ( $p\beta$ ) e excitado ( $p\beta^*$ ), teste de sensoriamento catiônico com Zn(II), além de ensaios de redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>, por se tratar de uma estrutura adequada para o processo, já que possui um ligante ancilar (Cl) bastante lábil, por se tratar de um bom grupo abandonador, além da presença de um novo ligante polipiridínico que permite o acúmulo de elétrons.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DOS MATERIAIS

##### 3.1.1. phdo (1,10-fenantrolina-5,6-diona)

O composto 1,10-fentrolina-5,6-diona, foi preparado a partir de uma adaptação do procedimento descrito na literatura (Dickeson e Summers, 1970; Chen e Jiang, 2010; Zheng *et al.*, 2010). Em um balão de 500 mL foram adicionados 2,83 g (14,30 mmol) de 1,10-fenantrolina (Vetec), phen, e 1,60 g (21,40 mmol) de KBr (Synth). Com o balão em um banho de gelo, foram adicionados 28,40 mL de ácido sulfúrico concentrado (98%) (Isofar) e 14,20 mL de ácido nítrico concentrado (65%) (Biotec) lentamente. O sistema foi aquecido por 3 horas a 85-90 °C.

Após o resfriamento, foram adicionados 500 mL de água destilada. O pH da solução foi ajustado para 7 adicionando-se NaOH (10 mol L<sup>-1</sup>). A solução foi transferida para um funil de separação e o produto foi extraído com 500 mL de diclorometano (Vetec). Em seguida, o solvente foi rotoevaporado, obtendo-se sólido amarelo.

No processo de recristalização, foram dissolvidos 2,50 g do sólido em 200 mL de etanol quente e resfriado lentamente até a temperatura ambiente (Chen e Jiang, 2010; Zheng *et al.*, 2010). Os cristais amarelos obtidos foram secos no dessecador sob pressão reduzida. Foram obtidos, 1,98 g (9,41 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 66%.

Análises de <sup>1</sup>H-RMN e CHNS foram realizadas. <sup>1</sup>H-RMN em ((CD<sub>3</sub>CN) δ/ppm): 9,19 (d, 2H); 8,59 (d, 2H); 7,78 (t, 2H). Os resultados da análise elementar para C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram: calculado C, 68,57%; H, 2,88%; N, 13,33%; obtido C, 68,32%; H, 2,83%; N, 13,25%.

##### 3.1.2. *fac*-tricarbonilcloro(1,10-fenantrolina-5,6-diona)rênio(I)-*fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)]

O composto foi sintetizado por uma adaptação do procedimento descrito anteriormente (Striplin e Crosby, 2001; Polo, Itokazu, Frin, *et al.*, 2006; Polo, Itokazu e Murakami Iha, 2006; Nahhas *et al.*, 2010; El Nahhas *et al.*, 2011). Em

um balão, foram adicionados 0,78 g (2,16 mmol) do precursor [ReCl(CO)<sub>5</sub>] (Aldrich), 0,64 g (3,02 mmol) do ligante 1,10-fenantrolina-5,6-diona (phdo) e 40,00 mL de tolueno (Vetec). O sistema foi mantido sob refluxo a 110-115°C por 5 horas em atmosfera de argônio e monitorado por TLC. O precipitado vermelho formado foi coletado por filtração a vácuo e lavado com éter etílico (Vetec).

A recristalização foi realizada por meio da dissolução em diclorometano (Isofar) (1,00 g em 100 mL) e adição lenta de *n*-pentano (Dinâmica) até turvar. A mistura foi deixada em repouso na geladeira e o precipitado formado foi separado por filtração a vácuo, lavado com éter etílico (Vetec) e seco sob pressão reduzida. Foram obtidos 0,60 g (0,12 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 60%.

Análises de <sup>1</sup>H-RMN e CHNS foram realizadas. <sup>1</sup>H-RMN ((CD<sub>3</sub>CN) δ/ppm): 9,26 (d, 2H); 8,71 (d, 2H); 7,88 (t, 2H). Os resultados da análise elementar para C<sub>15</sub>H<sub>6</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Re foram: calculado C, 34,92%; N, 5,43%; H, 1,17%; obtido C, 34,75%; N, 5,44%; H, 1,24%.

### **3.1.3. phet ((Z)-N-etil-2-(6-oxo-1,10-fenantrolin-5(6H)-ilideno)hidrazinacarbotiamida).**

A síntese foi adaptada de compostos similares previamente descritos (Bakir e Brown, 2009; Bakir e Gyles, 2009; Bakir e Green, 2011; Bakir e Brown, 2013; Kang *et al.*, 2017). Em um balão, foram adicionados 0,40 g (1,90 mmol) de phdo, previamente sintetizado, e 0,27 g (2,28 mmol) de 4-etil-3-tiossemicarbazida, 25 mL de etanol (Aldrich) e 1 mL de HCl concentrado (37%) (Vetec). A reação foi mantida em refluxo a 80-85°C por 4 hrs e monitorada por TLC. O precipitado alaranjado foi coletado por filtração à vácuo.

O sólido formado foi dissolvido em etanol, garantindo a solubilização de impurezas, resfriado lentamente, obtendo-se o produto por precipitação. O produto foi filtrado a quente e obtido ao final um sólido alaranjado com massa de 0,41 g (1,32 mmol), com 70% de rendimento.

Análises de <sup>1</sup>H-RMN e CHNS foram realizadas. <sup>1</sup>H-RMN ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO δ/ppm): 14,39 (s, 1H), 9,96 (t, 1H), 9,32 (dd, 1H), 9,23 (dd, 1H), 8,90 (dd, 1H), 8,69 (dd, 1H), 7,86 (m, 1H), 7,84 (m, 1H), 3,72 (m, 2H), 1,24 (t, 3H). Os resultados da

análise elementar para  $C_{15}H_{13}N_5OS \cdot H_2O$  foram: Calculado C, 54,70%; H, 4,59%; N, 21,26%; S, 9,74%. Obtido C, 54,00%; H, 4,07%; N, 20,90%; S, 9,34%.

#### 3.1.4. *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)].

A síntese foi realizada de maneira similar ao ligante phet, adaptada de compostos similares previamente descritos (Bakir e Brown, 2009; Bakir e Gyles, 2009; Bakir e Green, 2011; Bakir e Brown, 2013; Kang *et al.*, 2017). No meio reacional, em 30 mL de etanol (Vetec) foram adicionados, 0,42 g (0,81 mmol) de *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)] previamente sintetizado, e 0,12 g (0,98 mmol) de 4-etil-3-tiossemicarbazida, juntamente com 1 mL de HCl concentrado (37%) (Vetec). Após a completa solubilização, a reação foi mantida em refluxo a 80-85°C por 7 hrs e acompanhada por TLC.

Um precipitado de coloração vermelha foi coletado, lavado com metanol (Vetec) a quente, redissolvido em etanol a quente para solubilizar as impurezas e resfriado lentamente, obtendo-se o produto por precipitação. Ao final, foram coletados 0,30 g (0,49 mmol) de composto, representando 59% de rendimento.

Análises de <sup>1</sup>H-RMN e CHNS foram realizadas. <sup>1</sup>H-RMN ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) δ/ppm): 14,36 (s, 1H), 10,01 (t, 1H), 9,39 (dd, 1H), 9,35 (dd, 1H), 9,13 (dd, 1H), 8,92 (dd, 1H), 8,00 (m, 1H), 7,95 (m, 1H), 3,74 (m, 2H), 1,26 (t, 3H). A análise elementar para  $C_{18}H_{13}ClN_5O_4ReS$  foram: calculado C, 35,04%; H, 2,12%; N, 11,35%; S, 5,20%; obtido C, 35,23%; H, 2,15%; N, 10,80%; S, 4,79%.

## 3.2. APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### 3.2.1. Cromatografia de camada delgada – TLC

A síntese do complexos de Re(I) e dos ligante foi acompanhada por meio de cromatografia de camada delgada, TLC. Foram aplicadas amostras sobre placas cromatográficas de sílica gel (Aldrich) que contêm um indicador luminescente frente à luz UV. Como fase móvel, foi utilizado etanol saturado com

NaCl. A visualização das manchas foi feita em uma câmara escura (Spectroline modelo CM-10A) com iluminação UV a 254 ou 365 nm.

### **3.2.2. Análise elementar – CHN/CHNS**

As análises elementares foram feitas no laboratório Multiusuário do Instituto de Química - UFU em um analisador elementar CHNS/O modelo 2400 (Perkin-Elmer).

### **3.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN**

Os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo Ascend 400 (400 MHz) do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU). As amostras foram dissolvidas em solventes deuterados (Aldrich) e os picos residuais do solvente foram utilizados como padrões internos.

### **3.2.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

As medidas de absorção na região do infravermelho foram feitas em um espectrômetro Perkin Elmer modelo FT-IR Frontier Single Range – MIR. As medidas foram realizadas no estado sólido, com o auxílio do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante.

### **3.2.5. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis**

Os espectros de absorção molecular na região do Ultravioleta-Visível, UV-Vis, foram realizados no espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2501 BC. Foram utilizadas nestes experimentos, cubetas de quartzo com caminho óptico igual a 0,1000 cm.

### 3.2.6. Espectroscopia de emissão estacionária

As medidas de espectroscopia de emissão estacionária foram realizadas em um espectrofluorímetro Horiba modelo Fluoromax-4 em temperatura ambiente e a 77 K com o auxílio de um frasco de Dewar com N<sub>2</sub> líquido. Para as medidas a baixa temperatura foi utilizada uma mistura 4:1 etanol/metanol (Vetec). Foram utilizadas fendas de 10 mm para o monocromador de excitação e 10 mm para o de emissão, nas medidas a temperatura ambiente e a 77K as fendas utilizadas foram de 2 e 5 mm, respectivamente.

### 3.2.7. Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT204 (Metrohm Autolab). Para isso, foi utilizado uma cela eletroquímica contendo três eletrodos: eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra eletrodo e como eletrodo de referência um fio de Ag/AgCl. O meio utilizado foi acetonitrila anidra (Sigma-Aldrich) ou propileno carbonato anidro (Sigma-Aldrich). O TBAPF<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich) na concentração de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> foi utilizado como eletrólito suporte. O sistema foi mantido em atmosfera de argônio.

### 3.2.8. 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). As linhas de força do oscilador foram simuladas 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-DKH. 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 *et al.*, 2005), com características inerentes à acetonitrila.

### 3.2.9. Determinação das constantes de dissociação protônica ( $p\beta$ e $p\beta^*$ )

Para a determinação das constantes de dissociação protônica do *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)], foram preparadas soluções do complexo 1,00 mmol.L<sup>-1</sup> em acetronitra (Aldrich) e de hidróxido de sódio NaOH 5,00 mmol.L<sup>-1</sup> em água deionizada. Em um volume fixo de 12,50 mL da solução do complexo, foram adicionadas alíquotas de NaOH e monitorada a variação do pH<sub>apa.</sub> (pH aparente) com o auxílio de um pHmetro MS Tecnocon, modelo mPA-210. A cada variação, foram anotados os valores do pH e realizado um espectro de absorção molecular na região do ultravioleta-visível, UV-Vis, e espectros de emissão estacionária.

### 3.2.10. Determinação dos prótons ácidos

Para a análise de verificação dos prótons liberados no complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)], foram preparadas soluções do complexo 14,00 mmol.L<sup>-1</sup> em (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO/D<sub>2</sub>O 9:1 e de hidróxido de sódio NaOH 3,00 mmol.L<sup>-1</sup> em D<sub>2</sub>O. Na solução foram adicionadas alíquotas de NaOH, e monitoradas as variações nos espectros de <sup>1</sup>H-RMN.

### 3.2.11. Sensoriamento catiônico com ZnCl<sub>2</sub>

Para o teste colorimétrico de sensoriamento com Zn<sup>2+</sup>, foram preparadas soluções em acetonitrila do complexo 0,10 mmol.L<sup>-1</sup> e de Cloreto de Zinco ZnCl<sub>2</sub> 0,10 mmol.L<sup>-1</sup>. Com o número de mols do complexo fixo, foi variado o número de mols de ZnCl<sub>2</sub> no sistema, variando-se a razão Zn/Complexo. A cada uma das variações, as soluções foram deixadas em repouso por 4 hrs, para garantir que todo o composto fosse formado e então foram realizados espectros de absorção molecular na região do ultravioleta-visível.

### 3.2.12. Redução eletrocatalítica de CO<sub>2</sub>

#### 3.2.12.1. Ensaio de catálise homogênea

A redução eletrocatalítica de CO<sub>2</sub> foi realizada com os aparatos citados no item 3.2.7. A solução do *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] 0,20 mmol.L<sup>-1</sup> foi preparada com acetonitrila anidra (Sigma-Aldrich) e TBAPF<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte. Inicialmente foram realizadas voltametrias cíclicas em atmosfera de argônio. Posteriormente, a solução foi saturada com CO<sub>2</sub> gasoso e foram realizadas novas varreduras.

### 3.2.12.2. Ensaios de catálise heterogênea

Para esses ensaios, foram realizadas eletrodeposição do complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] sobre a superfície do eletrodo de trabalho. A eletrodeposição se deu a partir de uma solução 0,20 mmol.L<sup>-1</sup> do complexo e foi aplicado um potencial de 0 a 1,5 V vs Ag/AgCl durante 70 ciclos à 200 mV.s<sup>-1</sup>. Em seguida, lavou-se o eletrodo com acetonitrila e então foram realizados ciclos voltamétricos em atmosfera inerte de argônio e de CO<sub>2</sub> em uma solução de acetonitrila anidra, com TBAPF<sub>6</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

### 3.2.12.3. Microscopia de Força Atômica (AFM) do filme eletrodepositado

As imagens de AFM do filme eletrodepositado foram obtidos no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física – UFU no equipamento SPM-9600 marca Shimadzu em modo contato a uma taxa de varredura de 1 Hz. O cantilever utilizado foi o de modelo Olympuz OMCL-TR800PSA-1. As imagens foram realizadas de forma que o cantilever estivesse posicionado na região limite entre o filme e o substrato de vidro FTO para obter os valores de espessura do filme.

## 3.3. TRATAMENTO DE DADOS

### 3.3.1. Determinação do coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ )

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

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

Em que,

A = absorvância,

$\epsilon$  = absorvidade molar ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),

c = concentração da solução ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),

b = caminho óptico (cm).

### 3.3.2. Determinação do rendimento quântico de emissão ( $\phi_{em}$ )

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

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

Em que,

$\phi_{em}$  = rendimento quântico do composto de interesse;

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

$C^P$  = concentração molar do composto padrão;

$\epsilon^P$  = absorvidade molar do composto padrão no comprimento de onda de excitação;

C = concentração molar da amostra;

$\epsilon$  = absorvidade molar da amostra no comprimento de onda de excitação;

$S_{em}$  = área da banda de emissão da amostra;

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

### 3.3.3. Determinação da constante de dissociação do estado fundamental ( $p\beta$ ) e determinação da constante de dissociação do estado excitado ( $p\beta^*$ )

As variações nos espectros de absorção e de emissão em função do  $\text{pH}_{\text{apa}}$  podem ser descritas pelas equações 3 e 4, respectivamente (De Silva *et*

*al.*, 1993; Previdello *et al.*, 2006; Farrugia *et al.*, 2015) em que  $p\beta$  e  $p\beta^*$  fornecem os valores das constantes de dissociação:

$$pH = p\beta + \log \frac{(A_i - A_{\text{mínima}})}{(A_{\text{máxima}} - A_i)} \quad (3)$$

$$pH = p\beta^* + \log \frac{(\Phi_i - \Phi_{\text{mínimo}})}{(\Phi_{\text{máximo}} - \Phi_i)} \quad (4)$$

Em que,

$p\beta$  = constante de dissociação protônica do estado fundamental;

$p\beta^*$  = constante de dissociação protônica do estado excitado;

$A_{\text{máxima}}$  = corresponde ao máximo de absorvância referente à forma desprotonada em um dado comprimento de onda;

$A_{\text{mínima}}$  = corresponde ao mínimo de absorvância referente à forma protonada em um dado comprimento de onda

$\Phi_{\text{máximo}}$  = rendimento quântico máximo de emissão referente à forma desprotonada no comprimento de onda excitado;

$\Phi_{\text{mínimo(ác)}}$  = rendimento quântico mínimo de emissão referente à forma protonada no comprimento de onda excitado;

$A_i$  = corresponde a absorvância das formas desprotonadas e protonadas em um dado comprimento de onda;

$\Phi_i$  = rendimento quântico de emissão das formas deprotonadas e protonadas no comprimento de onda excitado.

### 3.3.4. Determinação do Turn Over Frequency (TOF)

Um método eletroquímico para avaliar a constante de velocidade catalítica homogênea ( $k$ ) dos dados de CV de um processo de transferência eletrônica seguido por uma rápida reação catalítica, a corrente catalítica ( $I_c$ ) é dada pela equação 5 (Duboi *et al.*, 1991, Constantin *et al.*, 2012). A corrente de pico ( $I_p$ ) de um processo de transferência eletrônica reversível sem reações subsequentes pode ser expressa pela equação 6 de Randles-Sevcik. Assim, uma estimativa do valor de  $k$ , pode ser obtida pela razão de  $I_c/I_p$  equação 7:

$$I_c = n_c F A [cat] \sqrt{Dk[Q]^y} \quad (5)$$

$$I_p = 0,4463 n_p^{3/2} F A [cat] \sqrt{\frac{DFv}{RT}} \quad (6)$$

$$\frac{I_c}{I_p} = \frac{n_c}{0,4463} \sqrt{\frac{RT}{F}} \sqrt{\frac{k[Q]^y}{v}} \quad (7)$$

Em que,

$n_c$  = número de elétrons envolvido na redução catalítica;

$n_p$  = número de elétrons envolvido na redução não catalítica;

$F$  = contante de Faraday;

$A$  = área ativa do eletrodo;

$[cat]$  = concentração de catalisador;

$D$  = coeficiente de difusão da espécie;

$[Q]$  = concentração do substrato ( $CO_2$ );

$y$  = ordem da reação envolvendo o substrato;

$v$  = velocidade de varredura.

O valor de TOF pode ser determinado pela multiplicação do valor da constante  $k$  pela concentração de substrato  $[Q]$ .

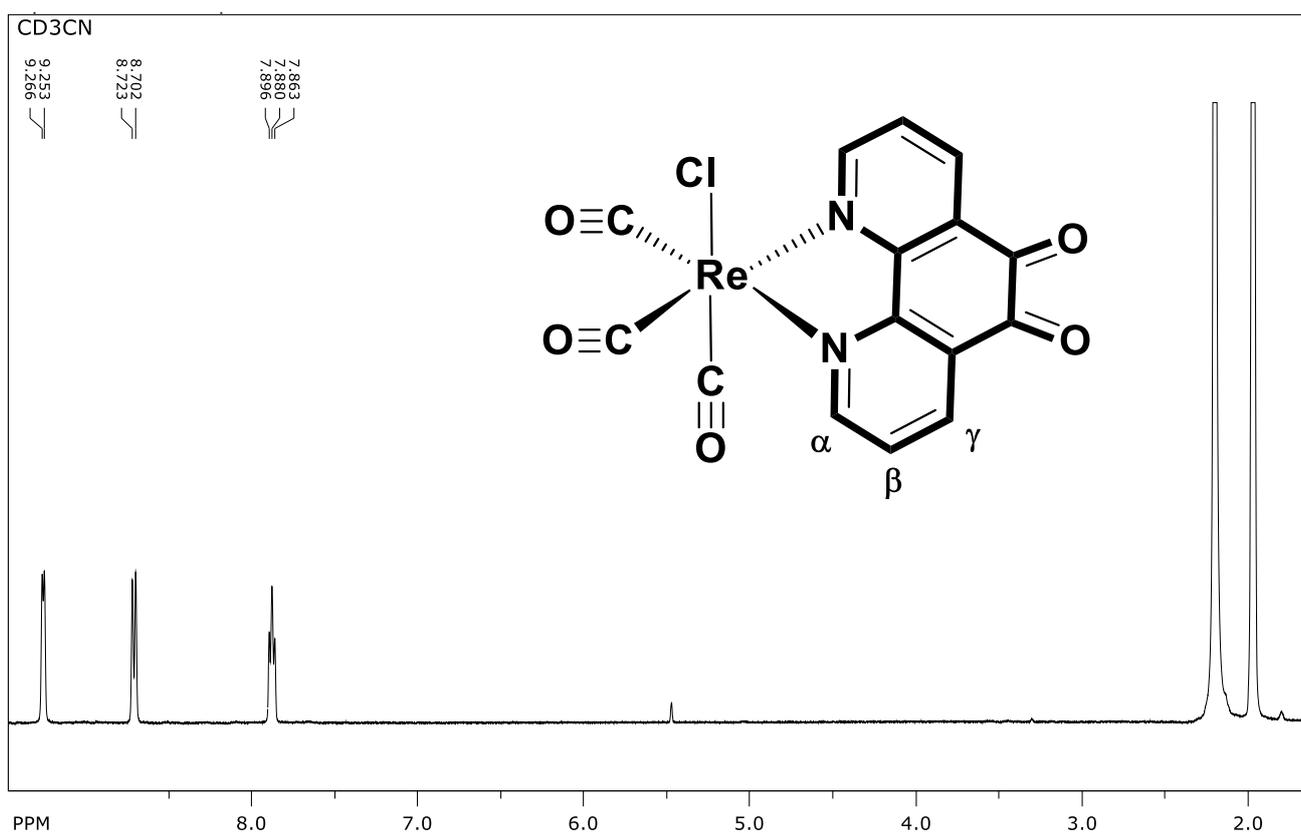
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO

#### 4.1.1. Propriedades espectrais

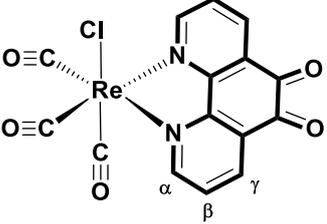
Inicialmente, o precursor *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)] foi caracterizado a fim de permitir uma comparação com o novo complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)]. Após a complexação do ligante phdo, de coloração amarela, com o [ReCl(CO)<sub>5</sub>] branco, foi obtido um sólido cristalino de coloração vermelha *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)]. A pureza do composto foi confirmada pelos espectros de <sup>1</sup>H-RMN que está apresentado na Figura 4 e os deslocamentos químicos observados, na Tabela 3 e também por análise elementar em que os valores teóricos são próximos aos calculados.

**Figura 4.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN em CD<sub>3</sub>CN do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(phdo)], 400 MHz.



Fonte: O autor.

**Tabela 3.** Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento do complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)] em CD<sub>3</sub>CN.

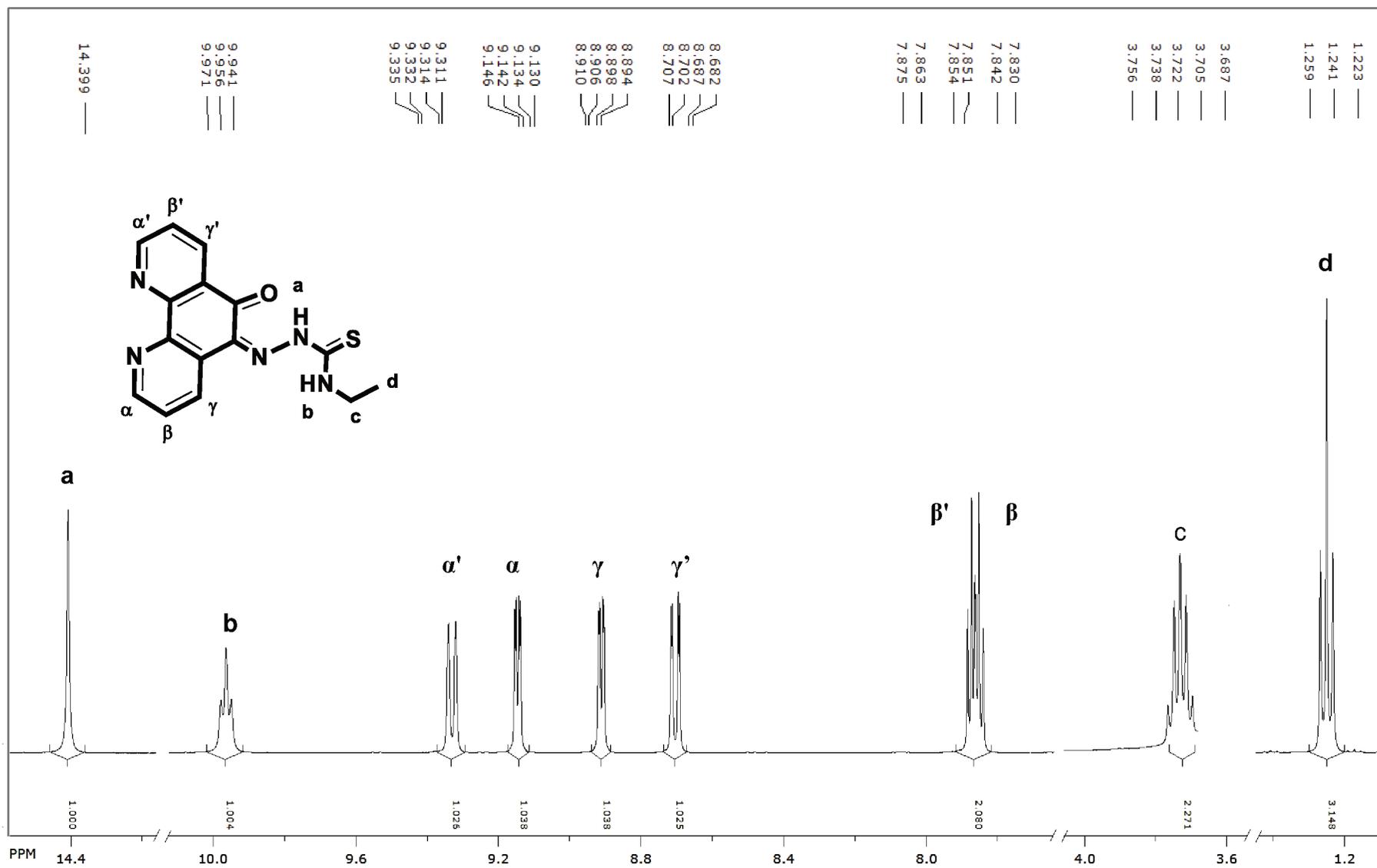
Composto	Próton	$\delta$ / ppm	J / Hz
	H <sub><math>\alpha</math></sub>	9,26 (d, 2H)	5,2
	H <sub><math>\beta</math></sub>	7,88 (t, 2H)	6,6; 6,6
	H <sub><math>\gamma</math></sub>	8,71 (d, 2H)	8,4

As integrais dos picos resultaram em um total de 2 prótons cada. A observação de apenas 3 sinais, dois dupletos e um triplete, indica que os átomos de hidrogênio são magneticamente equivalentes (Gonçalves e Frin, 2017). A desblindagem observada nos prótons H <sub>$\alpha$</sub>  é devido à proximidade aos átomos de nitrogênio mais eletronegativos. Além do mais, o fluxo de elétrons deslocalizados dentro do anel aromático, favorece essa desblindagem, o que resulta em sinais na região de campo baixo.

Um indício da confirmação da complexação do ligante livre, phdo (H <sub>$\alpha$</sub>  = 9,19; H <sub>$\beta$</sub>  = 7,78 e H <sub>$\gamma$</sub>  = 8,59) ao [ReCl(CO)<sub>5</sub>], formando o *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)], foi o deslocamento dos picos para campos baixos (H <sub>$\alpha$</sub>  = 9,26; H <sub>$\beta$</sub>  = 7,88 e H <sub>$\gamma$</sub>  = 8,71), fato observado em diversos compostos de Re(I). (Itokazu, M. K., *et al.*, 2001; Polo, Itokazu, Frin, *et al.*, 2006; Kaplanis, M. *et al.*, 2014; Gonçalves e Frin, 2017). Os valores do *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)], se encontram próximos aos valores reportados na literatura, confirmando a formação e a pureza do composto (Kaplanis, M. *et al.*, 2014).

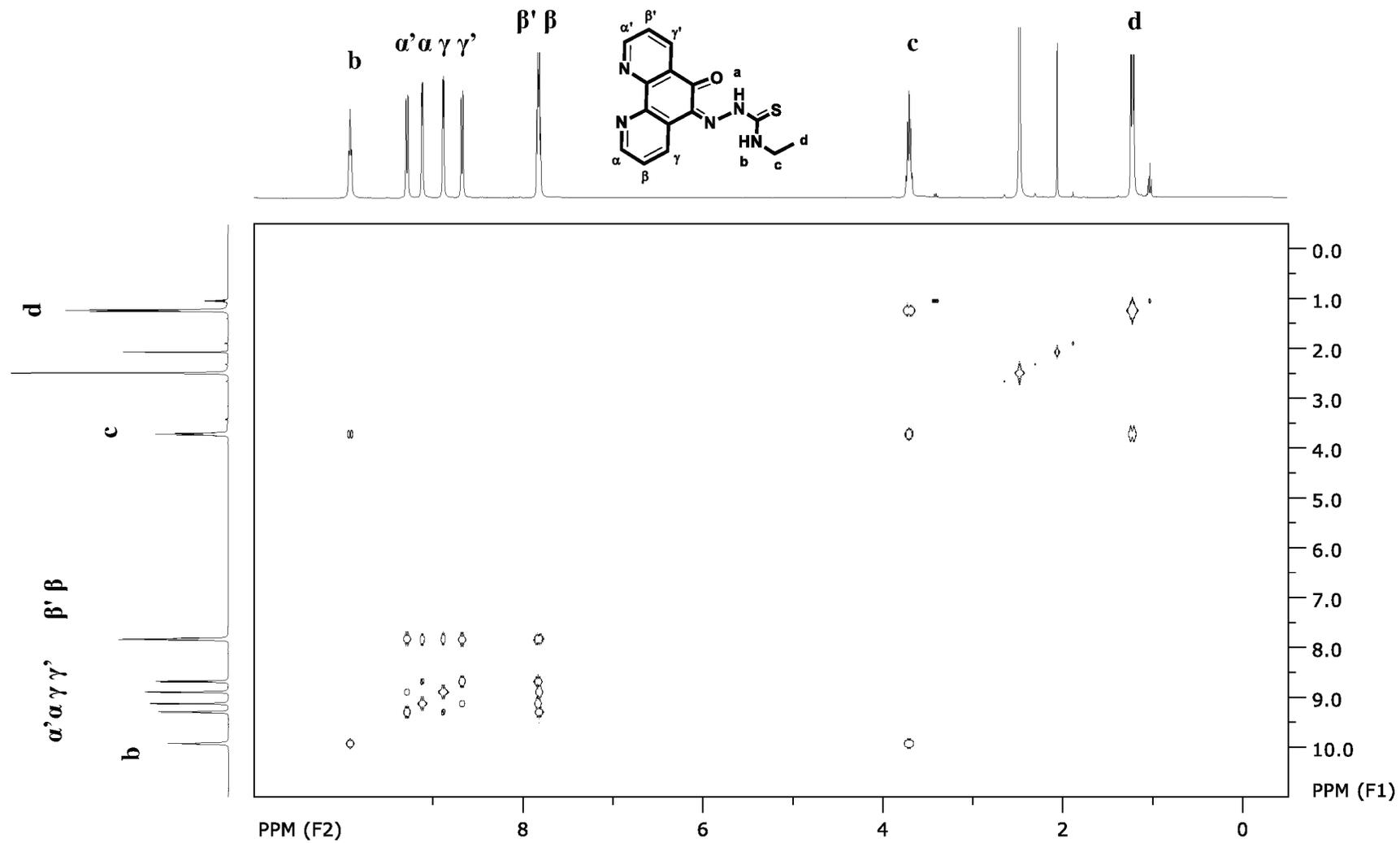
Da mesma maneira, o novo ligante phet e o *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)], foram caracterizados por <sup>1</sup>H-RMN, Figuras 5 e 7, em que os espectros foram formatados para facilitar a visualização dos picos. Os espectros não editados são apresentados no apêndice (Figuras I e II) em que se verifica a ausência de qualquer pico adicional. Além disso, o ligante e o novo complexo foram caracterizados por RMN do tipo COSY com acoplamento H-H, Figuras 6 e 8, respectivamente. Os dados de deslocamento químico estão dispostos na Tabela 4.

Figura 5. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN em  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  do ligante livre phet, inset: espectro sem cortes, 400 MHz



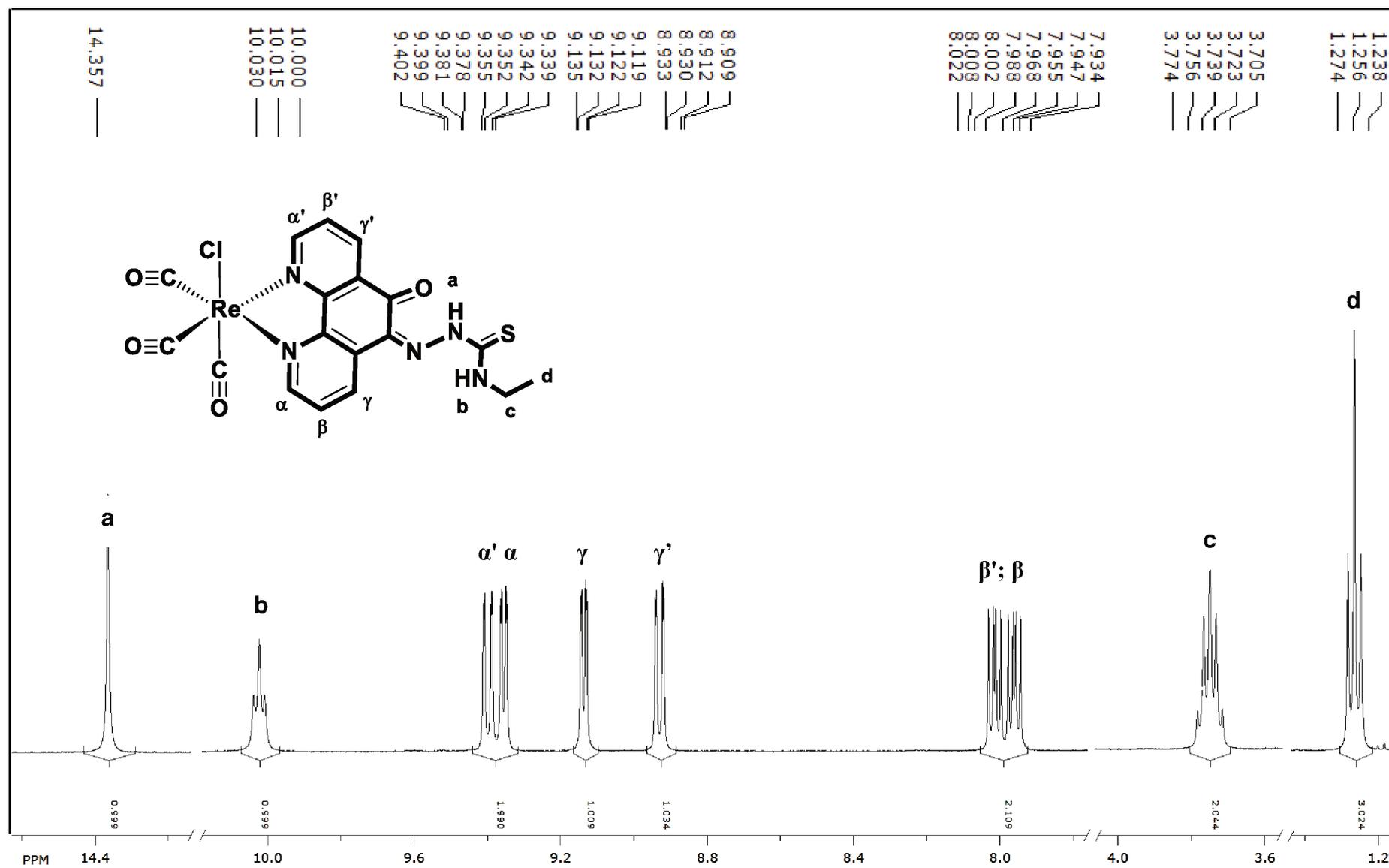
Fonte: O autor.

Figura 6. Espectro completo de COSY H-H em DMSO  $d_6$  do ligante phet, 400 MHz.



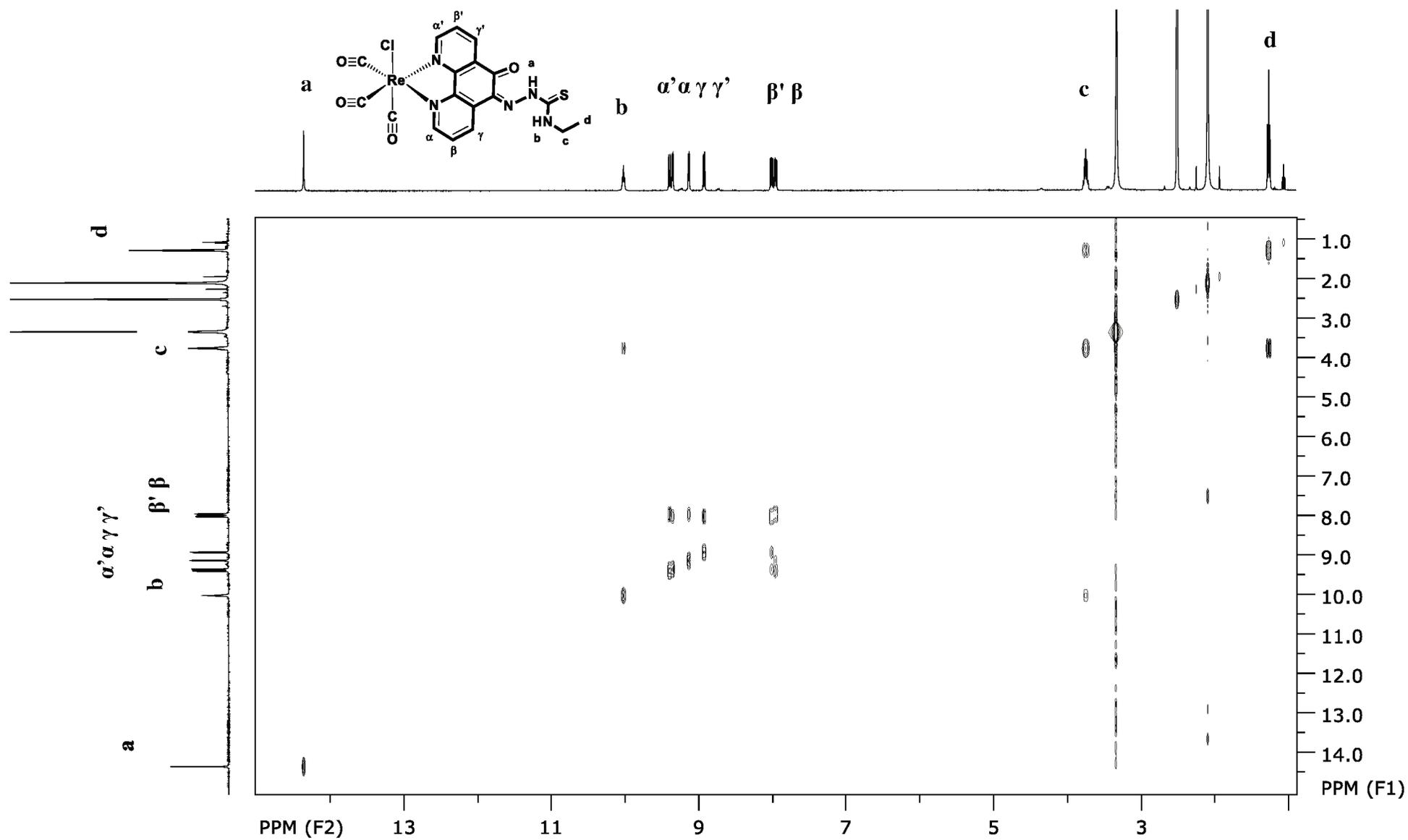
Fonte: O autor.

Figura 7. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN em  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  do complexo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phet})]$ , inset: espectro sem cortes, 400 MHz.



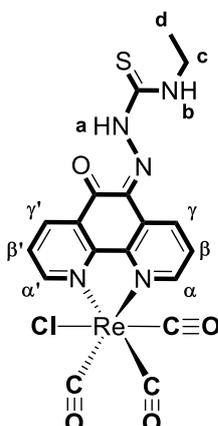
Fonte: O autor.

Figura 8. Espectro completo de COSY H-H em DMSO  $d_6$  do complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)], 400 MHz



Fonte: o autor.

**Tabela 4.** Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento ligante phet e do complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] em (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO.

Forma Geral	Próton	Ligante PHET		<i>fac</i> -[ReCl(CO) <sub>3</sub> (phet)]	
		$\delta$ / ppm	J / Hz	$\delta$ / ppm	J / Hz
	H <sub>α</sub>	9,14 (dd, 1H)	1,6; 4,8	9,35 (dd, 1H)	1,2; 5,2
	H <sub>β</sub>	7,84 (m, 1H)	3,6; 4,8	7,95 (m, 1H)	5,2; 8,4
	H <sub>γ</sub>	8,90 (dd, 1H)	1,6; 4,8	9,13 (dd, 1H)	1,2; 5,2
	H <sub>α'</sub>	9,32 (dd, 1H)	1,2; 8,4	9,39 (dd, 1H)	1,2; 8,4
	H <sub>β'</sub>	7,86 (m, 1H)	4,8; 3,6	8,00 (m, 1H)	5,6; 8,0
	H <sub>γ'</sub>	8,69 (dd, 1H)	2,0; 8,0	8,92 (dd, 1H)	1,2; 8,0
	H <sub>a</sub>	14,39 (s, 1H)	----	14,36 (s, 1H)	----
	H <sub>b</sub>	9,96 (t, 1H)	6,0; 6,0	10,01 (t, 1H)	6,0; 6,0
	H <sub>c</sub>	3,72 (q, 2H)	7,0	3,74 (q, 2H)	7,0
	H <sub>d</sub>	1,24 (t, 3H)	7,2; 7,2	1,26 (t, 3H)	7,2; 7,2

Após a formação do ligante phet, os prótons ligados aos anéis fenantrolínicos passam a ter ambientes químicos diferentes e por isso podem ser diferenciados no <sup>1</sup>H-RMN. A comparação entre os espectros do phet e do phdo livres e também entre os espectros do *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(phet)] e do *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(phdo)] revela que houve o surgimento de novos picos referentes ao acoplamentos dos prótons da 4-etil-3-tiossemicarbazida. Pode-se observar também, que os prótons dos anéis se deslocaram para campos mais baixos, devido à presença do grupo tiossemicarbazida.

A formação do *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(phet)] é evidenciada pelos deslocamentos dos picos para campos mais baixos, quando comparado ao ligante livre (phet), fato também observado em outros compostos de Re(I) (Itokazu, M. K., *et al.*, 2001; Polo, Itokazu, Frin, *et al.*, 2006; Kaplanis, M. *et al.*, 2014; Gonçalves e Frin, 2017). Tanto no phet quanto no novo complexo, os espectros de COSY H-H, evidenciam acoplamentos entre os prótons H<sub>α</sub> e H<sub>β</sub>, H<sub>α'</sub> e H<sub>β'</sub>, H<sub>β</sub> e H<sub>γ</sub> e entre H<sub>β'</sub> e H<sub>γ'</sub>.

Nos prótons da tiossemicarbazona (phet e *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(phet)]) é evidente que o H<sub>a</sub> possui o núcleo bastante desblindado,  $\delta > 14$  ppm, em relação aos demais, uma vez que, está ligado a um nitrogênio ligado a outro nitrogênio, além de estar suscetível a ligação de hidrogênio intramolecular com o oxigênio da

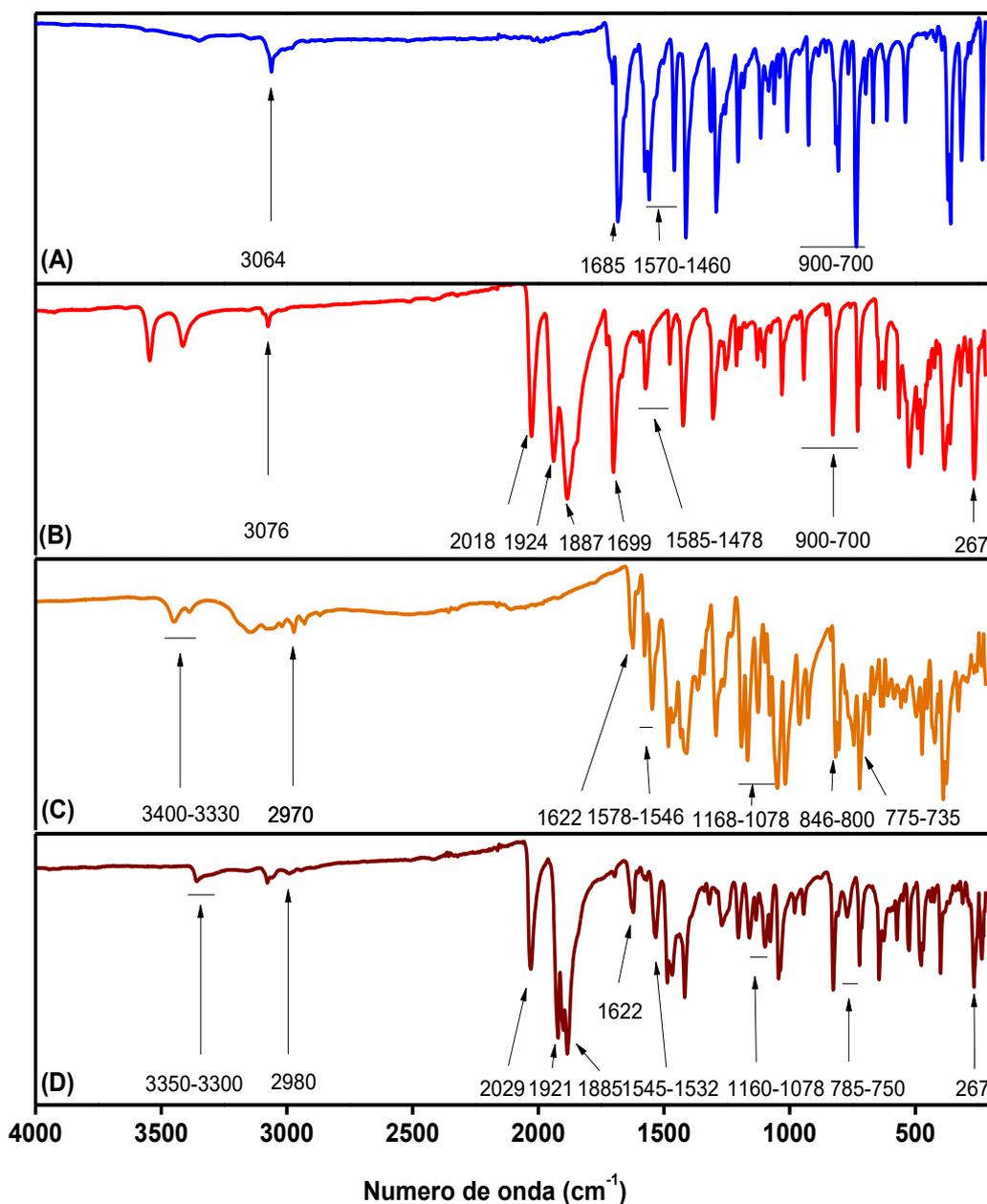
carbonila (Bakir e Green, 2011). Tanto no ligante quanto no complexo, o próton  $H_b$ , com integral 1, ligado a um nitrogênio eletronegativo, está propenso a interações com o enxofre, fatos que colaboram para a desblindagem do núcleo e, além disso, os espectros COSY revelam um forte acoplamento com os prótons  $H_c$ . Os prótons  $H_c$  possuem o núcleo bastante blindando, aparecendo em campos altos e é observado um acoplamento com os prótons  $H_d$ . Os prótons mais blindados,  $H_d$ , correspondem a 3 prótons, e por estarem no término da cadeia, não possuem fortes interações com os demais núcleos, ou seja, percebem um campo magnético efetivo menor, logo, entram em ressonância em frequências mais baixas.

A fim de caracterizar os grupos funcionais presentes, as amostras foram submetidas à espectroscopia na região do Infravermelho. Os espectros dos ligantes livres: phdo e phet e dos complexos: *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)] e *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)], estão dispostos na Figura 9 e na Tabela 5.

**Tabela 5.** Grupos funcionais e número de onda dos compostos estudados.

Grupo funcional	phdo	<i>fac</i> - [ReCl(CO) <sub>3</sub> (phdo)]	phet	<i>fac</i> - [ReCl(CO) <sub>3</sub> (phet)]
	Número de onda cm <sup>-1</sup>			
<b>N-H</b>	---	---	3400-3330	3350-3300
<b>C-H</b>	3065	3076	---	---
<b>C <i>sp</i><sup>3</sup></b>	---	---	2970	2980
<b>C≡O</b>	---	2018; 1924 e 1887	---	2029; 1921 e 1885
<b>C=O</b>	1685	1699	1622	1622
<b>C=c e C=N</b>	1570-1460	1585-1478	1578-1546	1545-1532
<b>C=S</b>	---	---	1168-1078 846-800 775-735	1160-1078 785-750
<b>N-N</b>	---	---	1045	1045
<b>C-H</b>	900-700	900-700	---	---
<b>Re-Cl</b>	---	267	---	267

**Figura 9.** Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) phdo; (B) *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)]; (C) phet e (D) *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)].



**Fonte:** O autor.

Com os dados da Tabela 5 e da Figura 9, foi possível determinar os grupos funcionais dos compostos. Na Figura 9 (A), está apresentado o espectro da região do Infravermelho do ligante phdo. Em 3064 cm<sup>-1</sup> é evidente o estiramento  $\nu(\text{C-H})$  de aromáticos. A absorção em 1685 cm<sup>-1</sup>, que corresponde as carbonilas  $\nu(\text{C=O})$ , é muito intensa. Além da posição característica da absorção, a forma e a intensidade desse pico são características da ligação

C=O. Os estiramentos entre 1570-1460  $\text{cm}^{-1}$  são característicos de deformações axiais do anel aromático  $\nu(\text{C}=\text{C})$  e  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . Em 1290  $\text{cm}^{-1}$  há os estiramentos de  $\nu(\text{C}=\text{N})$  em aromáticos. Em 736  $\text{cm}^{-1}$  há um estiramento característico de deformações angulares para fora do plano de  $\nu(\text{C}-\text{H})$  (Pavia *et al.*, 2010).

Na Figura 9 (B), *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)], em 3076  $\text{cm}^{-1}$  é observado o estiramento  $\nu(\text{C}-\text{H})$  de aromáticos. A absorção que corresponde as carbonilas  $\nu(\text{C}=\text{O})$  em 1699  $\text{cm}^{-1}$  sofre um deslocamento para maior número de onda comparado ao ligante livre (Kaplanis, M. *et al.*, 2014). Na região de 900-700  $\text{cm}^{-1}$  foram observados picos de ligações C-H  $\nu(\text{C}-\text{H})$  e entre 1585-1478  $\text{cm}^{-1}$  as deformações axiais dos anéis aromáticos  $\nu(\text{C}=\text{C})$  e  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . Foram observados também, as absorções referentes às carbonilas  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  coordenadas ao Rênio, com picos em 1887, 1924 e 2018  $\text{cm}^{-1}$  características das três unidades de CO coordenadas ao metal em um arranjo facial. Elas sofreram pequenos deslocamentos quando comparadas ao complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phen)] que possuem valores relatados em 1901, 1918 e 2023  $\text{cm}^{-1}$  (Gonçalves e Frin, 2017). Em 267  $\text{cm}^{-1}$ , é observado a absorção da ligação  $\nu(\text{Re}-\text{Cl})$ . (Morse e Wrighton, 1977; Giordano e Wrighton, 1979; Tang *et al.*, 1998; Waterland *et al.*, 1998; Howell e Gordon, 2006; Pavia *et al.*, 2010; Kaplanis, M. *et al.*, 2014).

Na Figura 9 (C), no espectro vibracional do ligante phet, é possível observar em 3400-3330 estiramentos assimétricos e simétricos da ligação  $\nu(\text{N}-\text{H})$  e devido aos altos valores da constante de força K, em 2970  $\text{cm}^{-1}$  são observados os estiramentos de C  $\text{sp}^3$ . As possíveis interações entre a carbonila residual e os prótons da tiossemicarbazona, desloca a absorção desta carbonila que antes era observada em 1685  $\text{cm}^{-1}$ , no phdo, para 1622  $\text{cm}^{-1}$ . As deformações axiais do anel aromático em 1578 e 1546  $\text{cm}^{-1}$  são característicos de ligações  $\nu(\text{C}=\text{C})$  e  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . Os estiramentos característicos de  $\nu(\text{C}=\text{S})$  de tiossemicarbazonas, são evidenciadas entre 1168-1078  $\text{cm}^{-1}$ ; 846-800  $\text{cm}^{-1}$  e 775-735  $\text{cm}^{-1}$ . Além do mais, são observados estiramentos em 1045  $\text{cm}^{-1}$  referente as vibrações de  $\nu(\text{N}-\text{N})$  (Bakir e Brown, 2009; Bakir e Gyles, 2009; Bakir e Green, 2011; Bakir e Brown, 2013; Kang *et al.*, 2017)

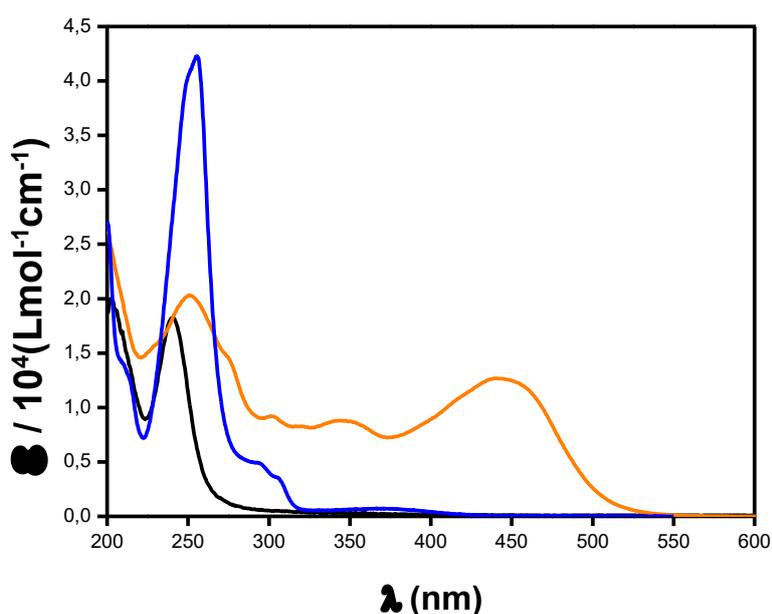
No *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)], Figura 9 (D), é possível observar em 3350-3300 estiramentos assimétricos e simétricos da ligação  $\nu(\text{N}-\text{H})$  e em 2980  $\text{cm}^{-1}$  devido aos altos valores da constante de força K, os estiramentos de C  $\text{sp}^3$ . São observados também as absorções referentes às carbonilas  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  coordenadas

ao Rênio, com picos em 1885, 1921 e 2029  $\text{cm}^{-1}$  características das três unidades de CO coordenadas ao metal em um arranjo facial, valores que não diferem significativamente do precursor. Na mesma região que o ligante, é observado absorção referente à carbonila do ligante  $\nu(\text{C}=\text{O})$  em 1622  $\text{cm}^{-1}$ .

Em 1532 e 1545  $\text{cm}^{-1}$ , são observadas deformações axiais do anel aromático  $\nu(\text{C}=\text{C})$  e  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . Em 1160-1078  $\text{cm}^{-1}$ ; 785-750  $\text{cm}^{-1}$  foram observados os estiramentos característicos de  $\nu(\text{C}=\text{S})$  de tiossemicarbazonas e os estiramentos  $\nu(\text{N}-\text{N})$  são observados em 1045  $\text{cm}^{-1}$ . Estes estiramentos, evidenciam que o Re(I) não está coordenado na tiossemicarbazona, já que os valores de estiramentos não se alteram em relação ao ligante livre. Caso houvesse a coordenação do metal pelos nitrogênios da tiossemicarbazona, tais valores de estiramentos estariam deslocados para uma região de maior energia. (Batista *et al.*, 2010; Da S. Maia *et al.*, 2012; Oliveira *et al.*, 2014). Em 267  $\text{cm}^{-1}$ , de forma similar ao precursor, é observado o estiramento vibracional da ligação  $\nu(\text{Re}-\text{Cl})$ . (Pavia *et al.*, 2010).

Os novos compostos foram avaliados também por espectrofotometria na região do ultravioleta – visível. Os espectros dos ligantes: phet, phdo e da 4-etil-3-tiossemicarbazida estão apresentados na Figura 10 e os principais parâmetros estão dispostos na Tabela 6.

**Figura 10.** Espectros eletrônicos da região do UV-Vis dos ligantes: phet (—), phdo (—) e da 4-etil-3-tiossemicarbazida (—) em acetonitrila.



Fonte: O autor.

**Tabela 6.** Parâmetros espectrais dos ligantes.

Composto	$\lambda_{\max}$ (nm) ( $\epsilon / 10^4$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ))
phdo	255 (4,20), 294 (0,50), 305 (0,35), 370 (0,07)
4-etil-3-tiossemicarbazida	240 (1,82)
phet	251 (2,03), 301 (0,92), 343 (0,88), 443 (1,27)

Pode-se observar pela Figura 10 e os dados da Tabela 6 que o ligante phdo possui transições na região de maior energia, com uma banda com máximo em 255 nm. Já o espectro da 4-etil-3-tiossemicarbazida tem apenas uma banda com máximo na região do UV em 240 nm.

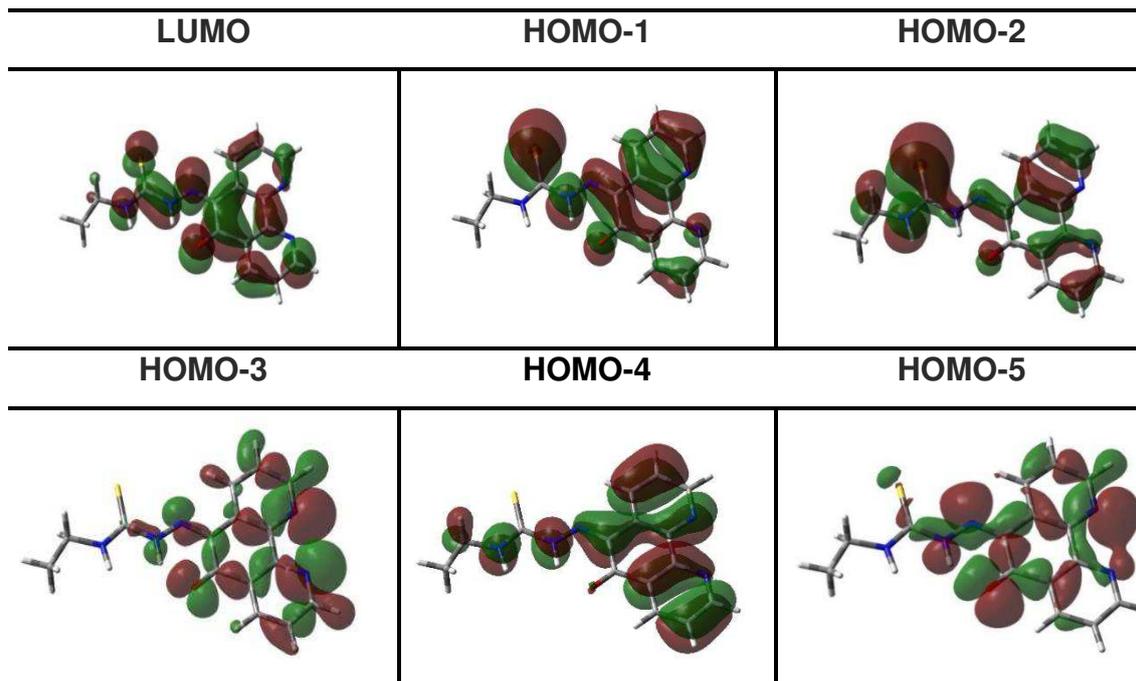
A substituição de uma das carbonilas do phdo pela 4-etil-3-tiossemicarbazida leva a formação do ligante phet que apresenta bandas de absorção entre 250 e 500 nm. As novas transições na região visível do espectro podem estar associadas a transições de carga entre grupo tiossemicarbazona e os anéis fenantrolínicos. Para confirmar a natureza dessas transições, cálculos teóricos foram realizados pela metodologia TD/DFT. Na Tabela 7, estão demonstradas as principais transições associadas as absorções de baixa energia, as forças de oscilador e a natureza das transições. Na Figura 11, estão mostrados os orbitais de fronteira, imagens representativas, responsáveis pelas principais transições.

**Tabela 7.** Transições eletrônicas de energia selecionadas para phet com suas respectivas forças do oscilador ( $f$ ), comprimento de onda associados ( $\lambda$ ) e a natureza das transições.

Estado	Principais configurações (contribuição/%) <sup>a</sup>	Força do oscilador	$\lambda$ /nm	Natureza da transição
S <sub>2</sub>	H-1 → L (46)	0,1637	421	L <sub>n</sub> →π*
	H-3 → L (33)			
S <sub>3</sub>	H-1 → L (51)	0,2005	420	L <sub>n</sub> →π*
	H-5 → L (33)			
S <sub>4</sub>	H-2 → L (68)	0,0665	376	L <sub>n</sub> →π*
	H-1 → L (13)			
	H-4 → L (12)			

<sup>a</sup>H: HOMO; L: LUMO.

**Figura 11.** Imagens representativas dos orbitais de transição para o phet.



**Fonte:** o autor.

Pode-se observar pela Tabela 7 e na Figura 11, que no ligante phet a densidade eletrônica nos orbitais moleculares mais altos ocupados está distribuída sobre todo o ligante. Porém, nos orbitais HOMO-1 e HOMO-2 observa-se uma grande participação dos orbitais n (não ligantes) do enxofre. A densidade eletrônica no orbital molecular mais baixo desocupado LUMO também está espalhado sobre o ligante phet com destaque para participação dos orbitais  $\pi^*$ .

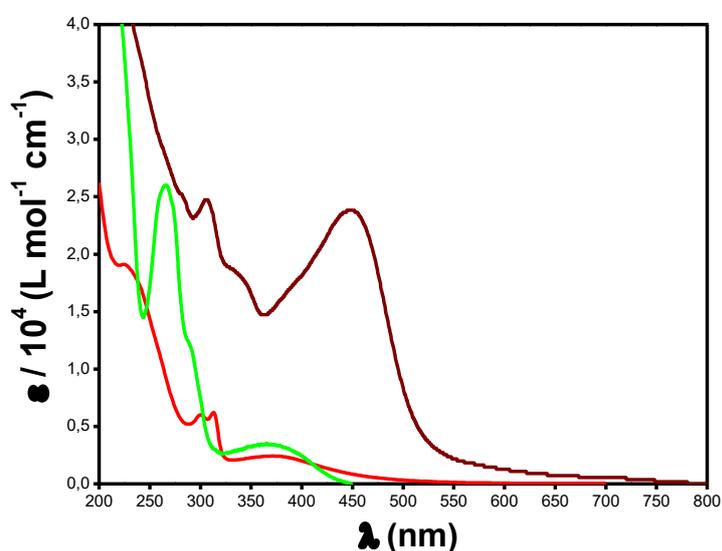
No estado  $S_2$ , em 421 nm, as transições envolvem os orbitais internos HOMO-1 e o HOMO-3 para o LUMO. A maior contribuição dos orbitais HOMO-1 (46%) evidencia uma transição eletrônica dos orbitais não ligantes do enxofre para orbitais  $\pi^*$ . No estado  $S_3$ , as transições envolvem o HOMO-1 e o orbital mais interno HOMO-5 para o LUMO, com uma maior contribuição dos orbitais HOMO-1 (51%). O estado excitado  $S_4$  consiste em uma mistura de várias transições dos HOMO-1, HOMO-2 e o HOMO-4 para o LUMO, com a maior probabilidade do HOMO-2 (68%) que também contém grande contribuição dos orbitais não ligantes do enxofre.

Todas as transições teóricas que possuem maiores probabilidades de ocorrer envolvem os orbitais HOMO-1 e HOMO-2 estão centrados nos orbitais

não ligantes do enxofre para os orbitais  $\pi^*$ . Assim, os cálculos teóricos confirmam que as novas bandas observadas no espectro experimental, Figura 10, envolve a transição de carga do grupo tiossemicarbazona para os anéis fenantrolínicos.

Da mesma maneira o novo complexo foi caracterizado por espectrofotometria na região do ultravioleta – visível. Os espectros dos complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phen)], *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)] e *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] são apresentados na Figura 12 e os parâmetros espectrais na Tabela 8.

**Figura 12.** Espectros eletrônicos da região do UV-Vis dos complexos: *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phen)] (—), *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)] (—) e do *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] (—) em acetonitrila.



Fonte: O autor.

**Tabela 8.** Parâmetros espectrais dos complexos estudados e seus respectivos ligantes.

Composto	$\lambda_{\max}$ (nm) ( $\epsilon / 10^4$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ))
phen	230 (3,9), 263 (2,3)
<i>fac</i> -[ReCl(CO) <sub>3</sub> (phen)]	216 (4,4), 265 (2,6), 365 (0,34)
phdo	255 (4,20), 294 (0,50), 305 (0,35), 370 (0,07)
<i>fac</i> -[ReCl(CO) <sub>3</sub> (phdo)]	225 (1,90), 301 (0,60), 313 (0,62), 372 (0,24)
phet	251 (2,03), 301 (0,92), 343 (0,88), 443 (1,27)
<i>fac</i> -[ReCl(CO) <sub>3</sub> (phet)]	306 (2,47), 339 (1,82), 446 (2,38), 546 (0,24)

Pode-se observar pela Figura 12 e os dados da Tabela 8 que o complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)] possui a banda referente a transição de carga do metal para o ligante em 372 nm e o *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phen)] em 365 nm. A substituição da 1,10-fenantrolina (phen) pela 1,10-fenantrolina-5,6-diona (phdo), levou a uma pequena estabilização do estado MLCT, uma vez que, no *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)] a banda está deslocada 7 nm para menor energia.

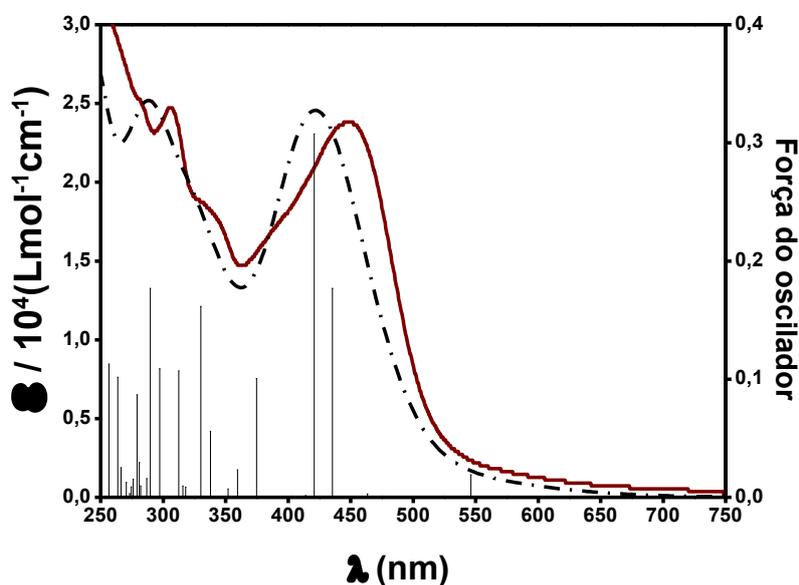
É evidente, Tabela 8, que o novo complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] apresenta na região de maior energia, 250-350 nm, bandas intensas correspondentes às transições de carga internas do ligante phet, uma vez que transições similares são observadas no espectro do ligante livre.

Tanto o phet quanto o complexo apresentam uma banda larga entre 350 e 500 nm. No caso do complexo a absorção se estende até 700 nm e possui um aumento na absorvidade molar em relação ao ligante phet e os complexos *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phen)] e *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)]. Essa extensão, compreende grande parte do espectro luminoso da região do visível, o que abre a possibilidade para diversas aplicações que utilizem a radiação visível da luz solar (Matlachowski, C. *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2015; Cui *et al.*, 2016; Maurin *et al.*, 2016).

Os complexos *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phen)] e *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)] possuem transições atribuídas a transições MLCT com valores de absorvidade molar da ordem de 10<sup>3</sup> as quais são permitidas por spin, mas proibidas por simetria (Harris e Bertolucci, 1978). O aumento da absorvidade molar no *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)], sugere que a transição de menor energia não consiste em uma MLTC pura, com a possível sobreposição de transições IL, uma vez que o ligante absorve na mesma região.

Para confirmar a natureza destas transições, foram realizados cálculos teóricos. Na Figura 13 estão representados os espectros experimental e teórico do *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] sendo as linhas verticais as forças de oscilador do novo complexo. Na Tabela 9 estão mostradas as principais transições associadas as absorções de baixa energia, as forças de oscilador e a natureza das transições. Já na Figura 14, são mostrados os orbitais de fronteira associados as principais transições.

**Figura 13.** Espectros eletrônicos de absorção da região do UV-Vis *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)]: experimental (—); teórico (---) em acetonitrila. As linhas verticais correspondem às transições eletrônicas calculadas por TD-DFT do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(phet)].

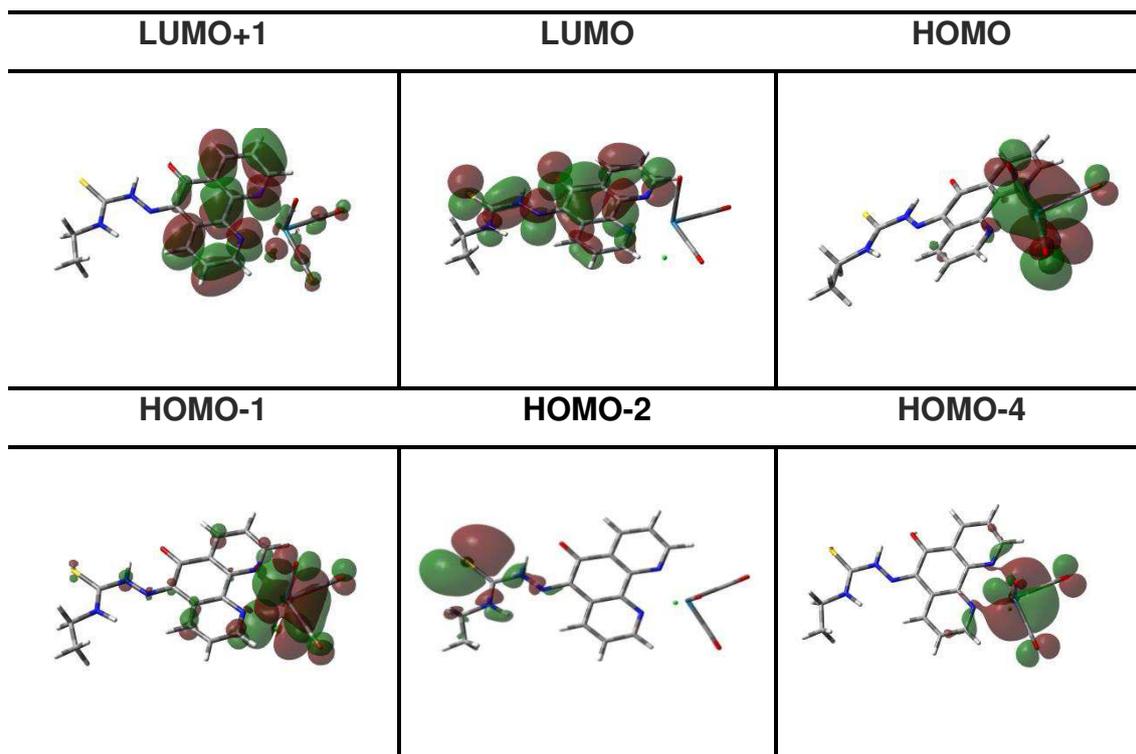


Fonte: O autor.

**Tabela 9.** Transições eletrônicas de energia selecionadas para *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] com suas respectivas forças do oscilador (*f*), comprimento de onda associados ( $\lambda$ ) e a natureza das transições.

Estado	Principais configurações (contribuição/%) <sup>a</sup>	Força do oscilador	$\lambda$ /nm	Natureza da transição
S <sub>2</sub>	H-1 $\rightarrow$ L (70)	0,0192	546	MLCT <sub>d(Re)<math>\rightarrow</math><math>\pi^*</math>phet LLCT<sub>n(Cl)<math>\rightarrow</math><math>\pi^*</math>phet</sub></sub>
S <sub>5</sub>	H $\rightarrow$ L+1 (70)	0,0030	463	MLCT <sub>d(Re)<math>\rightarrow</math><math>\pi^*</math>phet LLCT<sub>n(Cl)<math>\rightarrow</math><math>\pi^*</math>phet</sub></sub>
S <sub>6</sub>	H-1 $\rightarrow$ L+1(68)	0,1769	435	MLCT <sub>d(Re)<math>\rightarrow</math><math>\pi^*</math>phet LLCT<sub>n(Cl)<math>\rightarrow</math><math>\pi^*</math>phet</sub></sub>
S <sub>7</sub>	H-4 $\rightarrow$ L (68) H-1 $\rightarrow$ L+1 (15)	0,3076	420	MLCT <sub>d(Re)<math>\rightarrow</math><math>\pi^*</math>phet MLCT<sub>d(Re)<math>\rightarrow</math><math>\pi^*</math>phet LLCT<sub>n(Cl)<math>\rightarrow</math><math>\pi^*</math>phet</sub></sub></sub>
S <sub>9</sub>	H-2 $\rightarrow$ L+1 (69)	0,0012	403	ILCT <sub>n(s)<math>\rightarrow</math><math>\pi</math>(phet)*</sub>

<sup>a</sup>H: HOMO; L: LUMO.

**Figura 14.** Imagens representativas dos orbitais de transição para o *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)]

Fonte: O autor.

Os cálculos teóricos evidenciaram comportamentos concordantes com os experimentais, uma vez que, as forças de oscilador e o espectro teórico do *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)], Figura 13, possuem energias próximas. Isto mostra que as bases utilizadas nos cálculos são capazes de descrever satisfatoriamente a estrutura eletrônica do composto.

Pela Tabela 9 e a Figura 14, pode-se observar que no complexo, a densidade eletrônica no HOMO, HOMO-1 e HOMO-4 está centrada principalmente sobre o metal Re(I). Os orbitais HOMO e HOMO-1 apresentam também contribuições dos orbitais não ligantes do ligante clorido. O HOMO-2 envolve os orbitais não ligantes do enxofre. A densidade eletrônica do LUMO está espalhada sobre o ligante phet, e o LUMO+1 está centrado principalmente sobre os anéis fenantrolínicos.

No estado S<sub>2</sub>, em 546 nm, a transição envolve o orbital interno HOMO-1 para o LUMO, caracterizando uma MLCT<sub>d(Re)→π\*phet</sub> com contribuição LLCT<sub>n(Cl)→π\*phet</sub>. Os estados S<sub>5</sub> e S<sub>6</sub> as transições envolvem o HOMO e o orbital interno HOMO-1 para o LUMO+1, que ocorre em ambos, uma transição MLCT<sub>d(Re)→π\*phet</sub> com contribuição LLCT<sub>n(Cl)→π\*phet</sub>. S<sub>7</sub> consiste em uma mistura

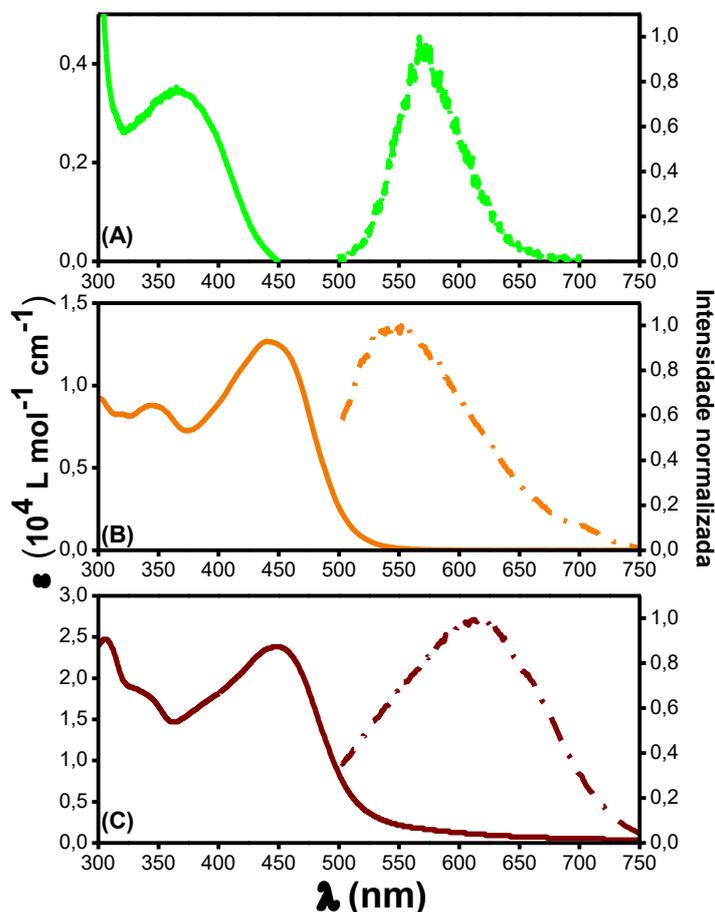
complexa de várias transições que envolvem os orbitais mais internos HOMO-4 e o HOMO-1 para os orbitais LUMO e LUMO+1, respectivamente. O estado  $S_9$ , é caracterizado por uma  $ILCT_{n(s) \rightarrow \pi^* \text{phet}}$  envolvendo os orbitais HOMO-2 com transição para o LUMO+1.

Para os estados  $S_2$  e  $S_7$ , a contribuição do orbital LUMO evidencia a participação dos orbitais centrados no novo ligante phet, enquanto que em  $S_5$  e  $S_6$  a participação do LUMO+1 indica a participação dos orbitais centrados nos anéis fenantrolínicos.  $S_9$  mostra a contribuição dos orbitais não ligantes do enxofre.

Assim, pode-se concluir que no novo complexo, as bandas de baixa energia consistem na combinação de transferências de cargas centrado no metal para o ligante phet,  $MLCT_{d(\text{Re}) \rightarrow \pi^* \text{phet}}$ , com contribuição de transições  $LLCT_{n(\text{Cl}) \rightarrow \pi^* \text{phet}}$  e  $ILCT_{n(s) \rightarrow \pi^* \text{phet}}$ , caracterizando uma  $MLCT/LLCT/ILCT$ . Os cálculos teóricos confirmam que o aumento da absorvidade molar do complexo nesta região, observados nos espectros experimentais, não consiste em uma  $MLCT$  pura.

Foram avaliadas as propriedades luminescentes em solução para o complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phen)], o ligante phet, e o *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)]. Na Figura 15 estão apresentados os espectros de absorção, juntamente com os de emissão.

**Figura 15.** Espectros de absorção (linha contínua) e emissão (linha tracejada), respectivamente do: (A) *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phen)] (—); (---) em acetonitrila à 298 K,  $\lambda_{exc} = 365$  nm. (B) phet (—); (---) e (C) *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] (—); (---) em acetonitrila à 298 K,  $\lambda_{exc} = 400$  nm.



Fonte: O autor.

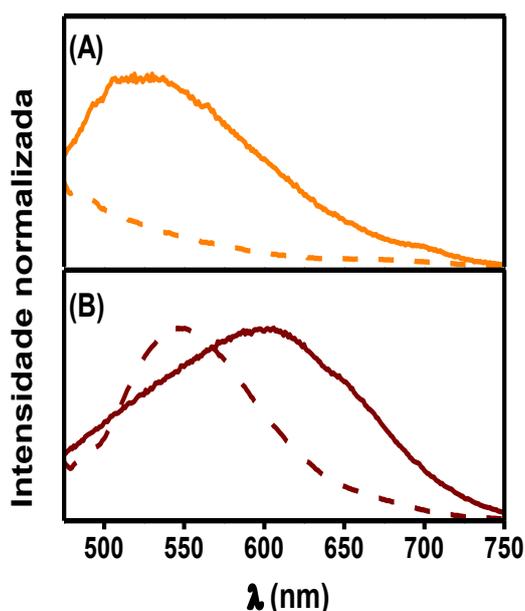
Na Figura 15, pode-se observar que todos os compostos possuem bandas de emissão largas e não estruturadas em acetonitrila à 298 K. O máximo de emissão para o *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phen)] ocorre em 572 nm, enquanto que para o ligante phet e para o complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] em 525 e 600 nm, respectivamente.

O *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phen)] possui rendimento quântico de emissão  $\phi_{em}$ : 0,018. O ligante phet e o novo complexo possuem rendimentos de  $\phi_{em}$ :  $2 \times 10^{-4}$  e  $\phi_{em}$ :  $8 \times 10^{-5}$ , respectivamente. Os baixos rendimentos quânticos de emissão dos novos compostos podem ser relacionados à mistura de orbitais na região de menor energia que favorece o decaimento não radiativo.

Para o *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phen)] é observado pela um grande deslocamento de Stokes (207 nm), Figura 15 (A), em que a banda de emissão está deslocada para a região do vermelho em relação ao espectro de absorção. Este comportamento é atribuído ao decaimento radiativo do estado excitado <sup>3</sup>MLCT<sub>dRe→π\*phen</sub>. Já para os novos compostos são observados na Figura 15 (B) e (C) deslocamentos de Stokes menores.

Para obter mais informações sobre a natureza dos estados excitados emissores dos compostos, foram realizados ensaios de emissão em meio vítreo a 77 K do ligante phet livre e *fac*-[Re(Cl)(CO)<sub>3</sub>(phet)]. Os espectros de emissão são apresentados na Figura 16.

**Figura 16.** Espectros de emissão normalizados do (A) phet: 298 K (—) e 77 K (---) e (B) *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)]: 298 K (—) e 77 K (---); em etanol:metanol 4:1 a 77 K,  $\lambda_{exc} = 400$  nm.



**Fonte:** O autor.

Pode-se observar na Figura 16 (A), que o ligante livre phet não emite na região estudada. Na Figura 16 (B) observa-se um deslocamento hipsocrômico da banda de emissão do complexo *fac*-[Re(Cl)(CO)<sub>3</sub>(phet)] em que o máximo de emissão é deslocado para 545 nm à 77 K. A sensibilidade da banda de emissão à rigidez do meio indica a contribuição de um estado excitado de transferência de carga. A 77 K e em meio vítreo, há um aumento da energia do estado emissivo

neste meio o qual está relacionado com o aumento da energia de reorganização da esfera de solvatação em torno da espécie excitada. Em meios fluidos à 298 K, essa reorganização pode ocorrer de forma facilitada, mas em meio rígido à 77 K esse processo possui um impedimento causado pela matriz, levando ao efeito rigidocrômico (Polo, 2007).

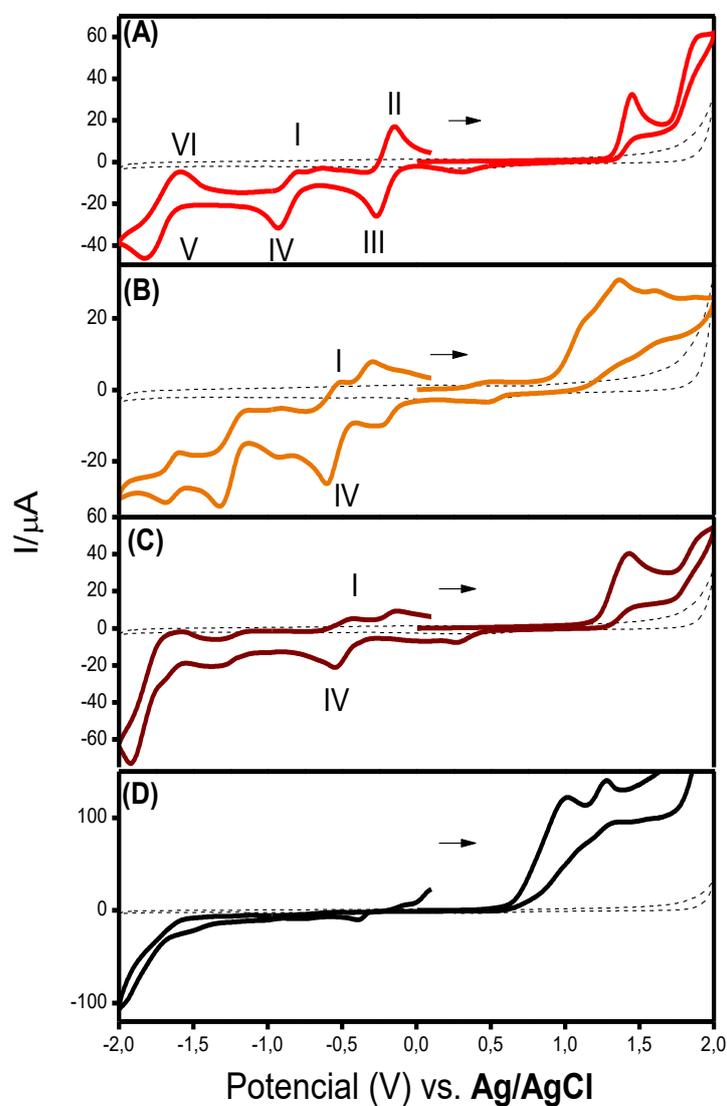
Devido ao complexo *fac*-[Re(Cl)(CO)<sub>3</sub>(phet)] possuir baixo rendimento quântico de emissão e pequeno deslocamento de Stokes o estado emissor não deve ser puramente MLCT como em outros complexos de Re(I). Provavelmente, há uma grande participação do estado ILCT do ligante phet, contudo maiores estudos são necessários para revelar a natureza da luminescência observada no *fac*-[Re(Cl)(CO)<sub>3</sub>(phet)].

#### 4.1.2. Propriedades eletroquímicas

A voltametria cíclica é largamente utilizada como uma ferramenta investigativa na química inorgânica. Esta técnica permite a caracterização de espécies eletroativas e em conjunto com técnicas espectroscópicas permite a elucidação da estrutura eletrônica dos compostos de interesse. O novo complexo e o ligante phet, foram avaliados quanto as suas propriedades eletroquímicas, Figura 17.

Para o experimento, foram utilizados, uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos imersos em uma solução contendo os analitos e um excesso de eletrólito suporte, 0,1 mol.L<sup>-1</sup> TBAPF<sub>6</sub>. Um dos três eletrodos é o eletrodo de trabalho de carbono vítreo, cujo potencial em relação a um eletrodo de referência varia linearmente com o tempo. As dimensões do eletrodo de carbono vítreo foram mantidas pequenas a fim de aumentar sua polarização. O eletrodo de referência de Ag/AgCl possui um potencial que permanece constante durante o experimento. E por último, foi utilizado um contraeletrodo constituído por um fio de platina.

**Figura 17.** Voltametria direta dos compostos analisados: (A) *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)] (—); (B) phet (—); (C) *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] (—), e com concentrações molares de  $4 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> em solução eletrolítica, (---) branco, 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de TBAPF<sub>6</sub> em propileno carbonato, saturada de Argônio com velocidade de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup>. (D) 4-etil-3-tiossemicarbazida (—) em acetonitrila.



**Fonte:** O autor.

Na Figura 17 estão os voltamogramas cíclicos diretos. As voltametrias reversas não sofrem modificação, e estão apresentadas no apêndice, Figura III. Na Figura 17 (A), está apresentado o voltamograma cíclico (VC) do precursor, *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)]. No intervalo de potencial estudado, o voltamograma apresenta três pares redox. Os picos anódicos I e II, correspondem a processos de oxidação das carbonilas, já os picos catódicos III e IV são referentes a processos de redução. Já o par redox V/VI são referentes aos processos redox

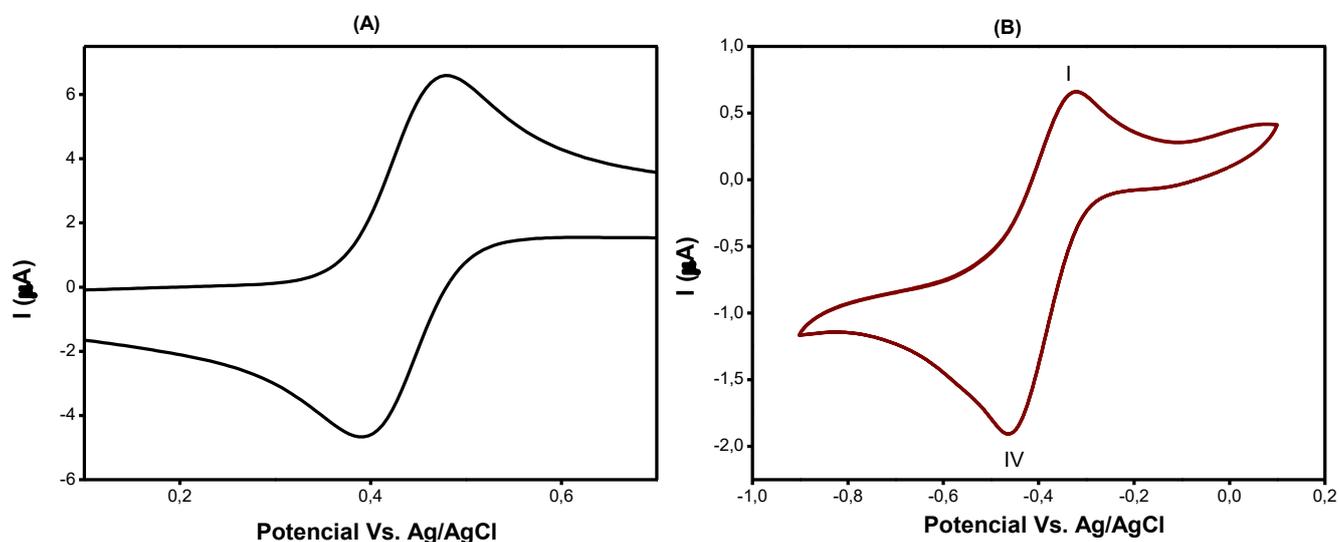
de anéis fenantrolínicos. O composto é descrito na literatura (Souza, 2016; Kurz *et al.*, 2006), onde os pares redox I/IV e II/III são caracterizados como totalmente reversíveis, envolvendo a redução/oxidação dos grupos carbonílicos ligados ao anel polipiridínico. Pode-se observar também, que a oxidação do metal Re(I), ocorre em 1,5 V vs. Ag/AgCl (1,7 V vs. NHE), similar a outros compostos descritos na literatura (Bakir, 2002; Bakir e Brown, 2003; Goncalves e Frin, 2015).

Tanto para o ligante phet quanto para o complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] são observados novos picos devido à adição da tiossemicarbazona. Os picos de redução, Figura 17 (B) e (C), iniciados em -1,20 V vs. Ag/AgCl (-1,00 vs. NHE) consistem na redução da porção da tiossemicarbazona, além dos processos redox referentes aos anéis fenantrolínicos, que é semelhante a outros derivados de tiossemicarbazona acoplada com anéis aromáticos. Como observado na Figura 17 (D), a 4-etil-3-tiossemicarbazida também possui processos redox abaixo de -1,20 V. É conhecido que em compostos similares ao phet, o processo ocorre com a redução de 4 elétrons em pH neutro e consiste no processo de redução irreversível do grupo azo (C=N e N-N), (Buica *et al.*, 2017)

Os picos de oxidação vistos para o ligante phet, Figura 17 (B), entre 1,20 a 1,80 V vs. Ag/AgCl, são observados também na carbazida livre, Figura 17 (D), porém, não estão tão evidentes no voltamograma do complexo, Figura 17 (C), uma vez que, o Re(I) oxida em potenciais próximos e pode levar a uma sobreposição de picos, como observado pelo alargamento do pico quanto realizado a voltametria de pulso diferencial, Figura IV do apêndice. Tais picos de oxidação, são reportados na literatura (Buica *et al.*, 2017) em que a perda de um elétron pode levar a diferentes intermediários. A formação de um intermediário cátion radical resultante da oxidação, pode combinar com outros radicais e levar à formação de filmes poliméricos.

A fim de verificar o tipo de mecanismo eletroquímico envolvido nos picos (I/IV) do novo complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)], foram realizados vários voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura, além de utilizar como padrão conhecido o ferroceno, que possui o mecanismo bem descrito na literatura (Tsierkezos, 2007), Figura 18.

**Figura 18.** Voltamogramas cíclicos (A) Ferroceno (—) a  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , (B) *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] (—)  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no intervalo estudado em solução eletrolítica  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de TBAPF<sub>6</sub> em acetonitrila anidra saturada de argônio.



Fonte: O autor.

As variáveis importantes em um voltamograma cíclico são o potencial de pico catódico,  $E_{pc}$ , o potencial de pico anódico,  $E_{pa}$ , a corrente de pico catódica,  $I_{pc}$  e a corrente de pico anódica,  $I_{pa}$ , bem como o potencial de meia onda,  $E_{p1/2}$ . Assim, a partir dos voltamogramas foi possível extrair os valores das variáveis para o par (I/IV), Tabela 10, para confirmar o tipo de mecanismo envolvido.

**Tabela 10.** Parâmetros eletroquímicos e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo, calculados para o par de picos (I) e (IV) presentes nos voltamogramas cíclicos.

Composto	$v/\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$E_{pa} \text{ (I)} / \text{V}$	$E_{pc} \text{ (IV)} / \text{V}$	$I_{pa} \text{ (I)} / \mu\text{A}$	$I_{pc} \text{ (IV)} / \mu\text{A}$	$E_{p1/2} / \text{V}$	$\Delta E_p / \text{V}$	$I_{pa} / I_{pc}$	$E_{pa(I)} - E_{p1/2} / \text{V}$
Ferroceno	100	0,47	0,39	5,60	-5,40	0,43	0,08	1,04	0,04
<i>fac</i> - [ReCl(CO) <sub>3</sub> (phet)],	25	-0,36	-0,45	--	-0,71	-0,41	0,09	--	0,05
	50	-0,36	-0,44	1,16	-1,45	-0,40	0,08	0,80	0,04
	75	-0,36	-0,44	2,00	-2,18	-0,40	0,08	0,92	0,04
	100	-0,36	-0,44	2,56	-2,57	-0,40	0,08	0,99	0,04
	125	-0,36	-0,44	2,66	-2,68	-0,40	0,08	0,99	0,04
	150	-0,36	-0,44	3,13	-3,19	-0,40	0,08	0,98	0,04

Para que um sistema seja considerado reversível, a velocidade de transferência eletrônica deve ser maior que a taxa de transferência de massa. Assim, um equilíbrio dinâmico é estabelecido na interface eletrodo/solução, já que, a velocidade dos processos redox é suficientemente rápida para manter as concentrações de equilíbrio dos reagentes bem como produto, nessa interface.

Para diagnosticar se um processo é totalmente reversível alguns critérios devem ser analisados e atingidos (Nelson, 1996; Bard e Faulkner, 2000; Crouch e Holler, 2006; Wang, 2006):

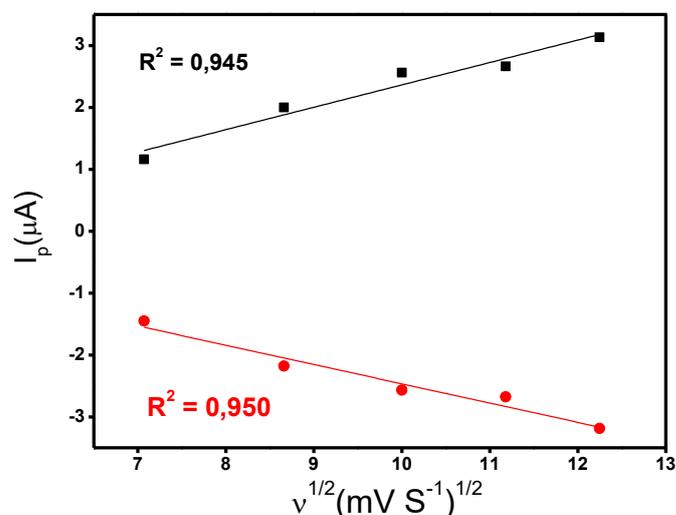
1. A razão  $I_{pa}/I_{pc}$  deve ser aproximadamente igual a uma unidade;
2. A corrente de pico anódica  $I_{pa}$  e a corrente de pico catódica  $I_{pc}$  devem ser proporcionais a raiz quadrada da velocidade de varredura;
3. Os potenciais anódicos e catódico ( $E_{pa}$  e  $E_{pc}$ ) devem ser independentes em relação à velocidade de varredura;
4. A diferença entre os valores de potenciais anódicos e o valor de potencial de meia onda ( $E_{pa}-E_{p1/2}$ ) e a diferença entre os valores  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  ( $\Delta E_p$ ), devem ser aproximadamente igual a  $59/n$  mV.

A partir dos critérios descritos, realizou-se um diagnóstico a fim de se caracterizar o processo redox identificado por (I) e (IV) na Figura 18 (B)

Para que uma reação eletrodica seja reversível, os picos de corrente catódico ( $I_{pc}$ ) e anódico ( $I_{pa}$ ) são aproximadamente iguais em valores absolutos. Analisando a razão do valor de pico anódico em relação ao pico catódico para o par I/IV; a razão  $I_{pa}/I_{pc}$  é aproximadamente igual uma unidade e independe da velocidade de varredura  $v$ . Portanto, com base na razão  $I_{pa}/I_{pc}$ , o critério 1, foi atingido.

A fim de verificar o critério 2, que consiste na proporcionalidade das correntes de pico em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura, construíram-se duas curvas, relacionando os valores de  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$  com a raiz quadrada da velocidade de varredura, Figura 19.

**Figura 19.** Curvas da corrente anódica  $I_{pa}$  (I) (■) e catódica  $I_{pc}$  (IV) (●) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.



**Fonte:** O autor.

Observa-se na Figura 19 que a relação entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura é linear, fato comum em sistemas reversíveis, uma vez que os coeficientes de correlação estão próximos da unidade. Além do mais, pode-se observar que o processo eletroquímico é governado pela difusão das espécies ao eletrodo (transporte de massa) (Nelson, 1996). Uma vez que, a cinética da reação de transferência de elétrons é bastante rápida, apenas a etapa de transferência de massa irá ditar as regras do processo.

Outro ponto importante para verificar a reversibilidade do par redox, consiste na avaliação da independência dos potenciais em relação à variação das velocidades de varredura. Ao analisar a Tabela 10, pode ser observado que os potenciais,  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$ , não se alteram significativamente com a variação da velocidade de varredura. Assim, outro critério de reversibilidade foi atingido.

A diferença entre o potencial anódico e o potencial de meia onda ( $E_{pa} - E_{p1/2}$ ) bem como, a separação dos picos anódico e catódico ( $\Delta E_p$ ) estão relacionados diretamente com o número de elétrons transferidos na reação reversível. Ambas as diferenças devem assumir o valor de  $59/n$  mV, e pode ser usada para identificar o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica de interesse. O padrão utilizado, o ferroceno, que possui suas propriedades

redox bem descritas na literatura, apresenta um processo reversível de um elétron com  $\Delta E_p \approx 60$  mV (Tsierkezos, 2007). Porém, o valor obtido no experimentalmente foi de 80 mV. Esta variação de valor pode estar relacionada à geometria da cela eletroquímica, distância entre os eletrodos, entre outras variáveis. Da mesma maneira, o valor de  $E_{pa} - E_{p1/2} = 40$  mV.

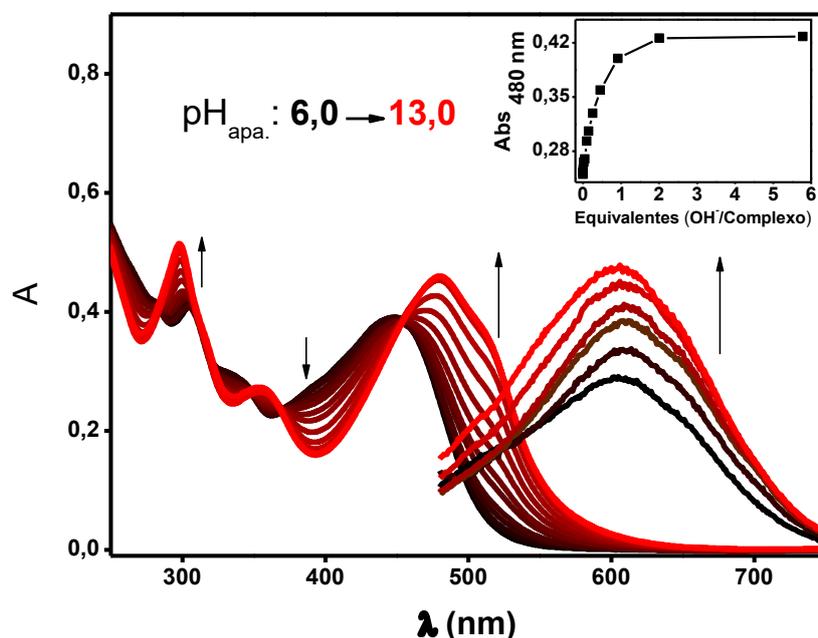
Ao comparar os valores obtidos para os picos (I/IV) do *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)], com os valores obtidos para o padrão ferroceno, observa-se que ambos são similares. Assim, pode-se inferir que este critério de reversibilidade também foi alcançado, bem como concluir que o processo envolvido na transferência eletrônica do novo composto consiste em um processo totalmente reversível, um processo que envolve a transferência eletrônica de apenas 1 elétron na carbonila.

#### **4.1.3. Determinação da constante de dissociação do *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)]: estado fundamental ( $p\beta$ ) e estado excitado ( $p\beta^*$ )**

As tiossemicarbazonas em geral, por possuírem a capacidade de doar prótons, têm sido empregadas no reconhecimento colorimétrico de bases de Bronstead (Gunnlaugsson *et al.*, 2006; Wenzel *et al.*, 2012; Pandurangan *et al.*, 2013). Devido a essa característica foi possível determinar a constante de dissociação do complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] no estado fundamental,  $p\beta$ , e no estado excitado,  $p\beta^*$ .

Para isso, as técnicas de UV-Vis, fotoluminescência e espectros de <sup>1</sup>H-RMN, foram utilizadas. Uma titulação foi realizada adicionando-se alíquotas de NaOH a um volume da solução do complexo acompanhando os valores de pH's *apa.* aparentes, já que o meio consistia de um solvente orgânico. Subsequente foram realizados espectros de UV-Vis e, então, foi feito o mesmo experimento realizando espectros emissão e analisando as variações dos espectros de <sup>1</sup>H-RMN. A titulação levou a mudanças significativas na coloração da solução, que estão representadas na Figura 20, pelos espectros de UV-Vis.

**Figura 20.** Espectros de absorção e emissão ( $\lambda_{exc.}$ : 400 nm) do *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] em acetonitrila. Sobre os espectros está indicado a faixa de pH<sub>apa.</sub>. Inset, mudanças da intensidade de absorção em 480 nm, com os equivalentes de OH<sup>-</sup>.



**Fonte:** O autor.

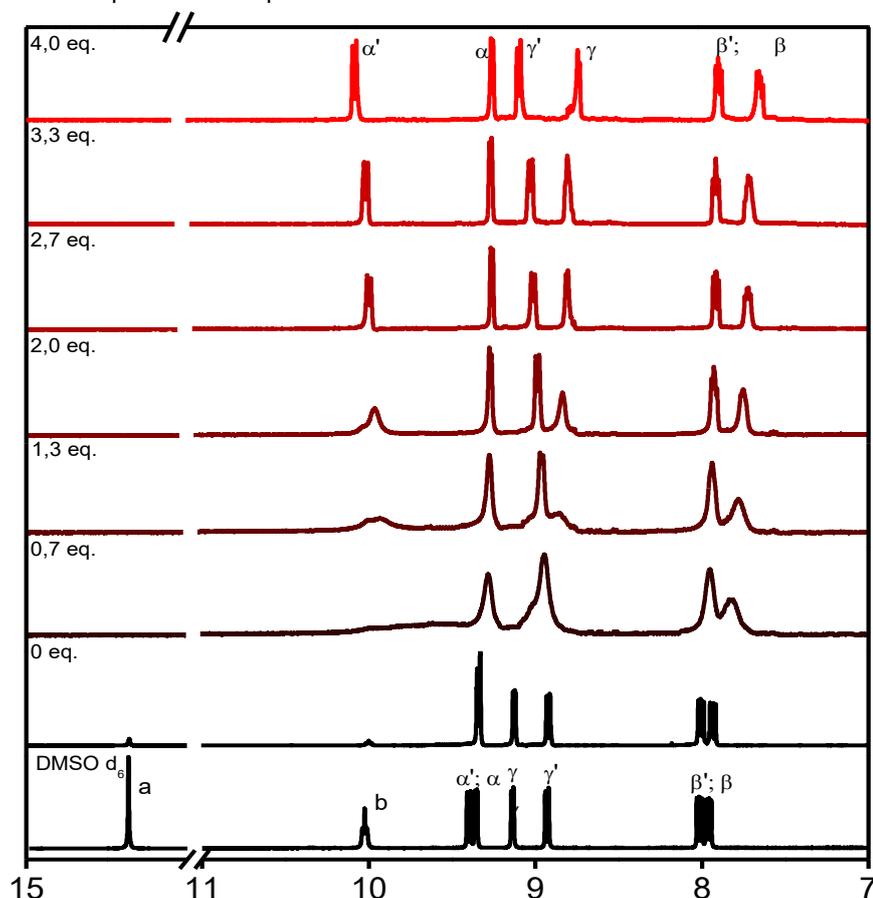
O complexo com concentração 1 mmol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila tem o pH<sub>apa.</sub> = 6 e exibe uma banda de absorção com  $\lambda_{m\acute{a}x}$  = 446 nm. A adição de cido (HCl) não provoca mudanças espectrais, Figura V do apêndice, o que indica que o complexo está neutro. Já a adição de alíquotas de base (NaOH), levou a mudanças significativas no espectro com a banda sendo deslocada para a região de menor energia apresentando um  $\lambda_{m\acute{a}x}$  = 480 nm quando o pH<sub>apa.</sub> = 13. Estas mudanças espectrais foram acompanhadas por pontos pseudo-isobsticos em 284, 348, 370 e 455 nm e visualmente observa-se a mudança de colorao de laranja para vermelho escuro. Estas mudanças no comprimento de onda de absoro estão relacionadas  desprotonao da tiossemicarbazona (Pandurangan *et al.*, 2013).

 possível observar pelo inset da Figura 20, que são necessários 2 equivalentes de OH<sup>-</sup> em relao ao complexo para atingir absoroes constantes em 480 nm. Sugere-se assim a existência de 2 prótons ácidos no complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)].

Além do mais, pode-se observar um aumento na emissão à medida que o complexo é desprotonado, Figura 20. Fato que pode estar relacionado ao aumento da estabilidade do novo composto formado, como observado pelos espectros de absorção. Além da possibilidade da diminuição dos caminhos não radiativos, decaimentos vibracionais, devido aumento da densidade eletrônica após a retirada dos prótons, o que leva a um aumento da rigidez do composto e possibilita novas transições eletrônicas radiativas.

A fim de verificar quais prótons ácidos eram liberados durante as titulações, o mesmo experimento foi realizado e monitorado por  $^1\text{H}$ -RMN. Os espectros estão dispostos na Figura 21 com as respectivas quantidades de equivalentes. Na Figura VI do apêndice estão os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN completos dos composto inicial, e do composto final.

**Figura 21.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN's da solução de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  *fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{phet})]$ , com adições sucessivas de NaOH, em  $\text{DMSO-d}_6 / 5\% \text{ D}_2\text{O}$ , à 298 K. O primeiro espectro inferior, consiste no RMN do complexo em apenas  $\text{DMSO-d}_6$ . Os números superiores a esquerda, representam a quantidade equivalente de  $\text{OH}^-$ .



Fonte: O autor.

É observado, que a adição de 5% de D<sub>2</sub>O ao meio, 0 eq., os prótons H<sub>a</sub> e H<sub>b</sub>, já sofrem uma redução considerável no pico, o que evidencia o caráter ácido dos prótons H<sub>a</sub> e H<sub>b</sub>. À medida que se adiciona alíquotas de OH<sup>-</sup>, há uma desestruturação dos picos nos espectros. Ao atingir 2,0 eq., mudanças significativas são observadas no espectro de <sup>1</sup>H-RMN, e os sinais dos prótons H<sub>a</sub> = 14,36 ppm e H<sub>b</sub> = 10,01 ppm, não são mais observados. Os deslocamentos químicos dos prótons após a adição de OH<sup>-</sup> estão dispostos na Tabela 11.

**Tabela 11.** Deslocamentos químicos (ppm) do *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] antes e depois da adição de OH<sup>-</sup>.

Próton	(Antes da adição)		(Depois da adição)	
	$\delta/ppm$	$J / Hz$	$\delta/ppm$	$J / Hz$
H <sub><math>\alpha</math></sub>	9,35	1,2; 5,2	9,20	1,2; 5,2
H <sub><math>\beta</math></sub>	7,95	5,2; 8,4	7,63	5,2; 8,8
H <sub><math>\gamma</math></sub>	9,13	1,2; 5,2	8,70	5,2
H <sub><math>\alpha'</math></sub>	9,39	1,2; 8,4	10,01	8,1
H <sub><math>\beta'</math></sub>	8,00	5,6; 8,0	7,88	5,2; 8
H <sub><math>\gamma'</math></sub>	8,92	1,2; 8,0	9,05	1,2; 8,0
H <sub>a</sub>	14,36	---	---	---
H <sub>b</sub>	10,01	6,0; 6,0	---	---
H <sub>c</sub>	3,74	7,0	3,52	7,0
H <sub>d</sub>	1,26	7,2; 7,2	1,20	7,2; 7,2

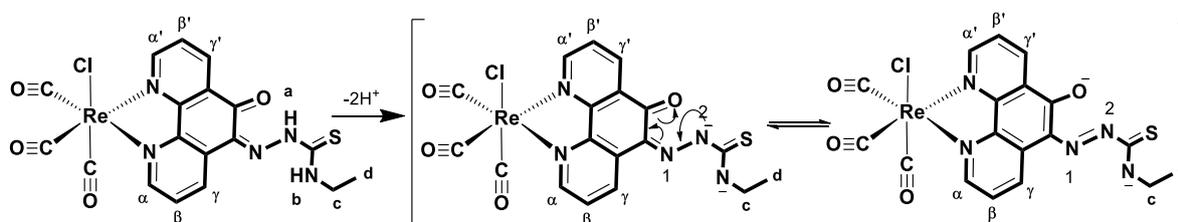
Pode-se observar pela Tabela 11 os deslocamentos de todos os prótons observados na Figura VI do apêndice. Isto sugere a formação de um intermediário com híbridos de ressonância (Farrugia *et al.*, 2015). O aumento da densidade eletrônica no N inicialmente ligado ao H<sub>b</sub> resulta em uma maior blindagem nos prótons H<sub>c</sub> e H<sub>d</sub>, que se deslocam para frequências baixas. Já par de elétrons resultante da desprotonação do H<sub>a</sub>, entra em ressonância com o anel, e os dados experimentais evidenciam um deslocamento dos prótons H <sub>$\alpha'$</sub>  e H <sub>$\gamma'$</sub>  para frequências mais altas. Já os H <sub>$\alpha$</sub> , H <sub>$\beta$</sub> , H <sub>$\beta'$</sub>  e H <sub>$\gamma$</sub>  se deslocam para frequências menores.

Assim, esse teste comprova a ionização de 2 prótons, como foi observado também, nos testes com UV-Vis em que há uma constância na absorção em 480

nm, a partir da adição de 2 equivalentes de base (Evans *et al.*, 2006; Gunnlaugsson *et al.*, 2006; Duke *et al.*, 2010; Pandurangan *et al.*, 2013).

Os possíveis híbridos de ressonância estão evidenciados na Figura 22. O primeiro híbrido possui as cargas formais  $C_{O} e N_1 = 0$  e  $C_{N_2} = -1$ , já o segundo  $C_{O} = -1$ ,  $C_{N_1} e N_2 = 0$ . O deslocamento da banda de absorção para o vermelho após a desprotonação, Figura 20, pode ser explicada pela possível formação de um azo composto, que se trata do híbrido mais estável de acordo com a carga formal. Em que, a carga negativa está distribuída sobre o oxigênio que comporta melhor a densidade eletrônica devido ao maior tamanho e eletronegatividade relativa aos nitrogênios.

**Figura 22.** Possíveis híbridos de ressonância formados após a desprotonação.



**Fonte:** O autor.

Os cálculos teóricos para as desprotonações à temperatura de 298,15 K foram realizados. É observado que a desprotonação dos prótons  $H_a$  e  $H_b$  não são entropicamente favoráveis, já que apresentam valores de  $T\Delta S_R < 0$ . Porém, a desprotonação consiste em um processo exotérmico, com grande liberação de calor,  $\Delta H_R < 0$ . Assim, esta condição leva a valores da energia livre de Gibbs  $\Delta G_R < 0$ , já que  $\Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R$ , indicando que a desprotonação do complexo caminha em direção da diminuição da energia livre e consiste em processo espontâneo. Os valores estão evidenciados na Tabela 12.

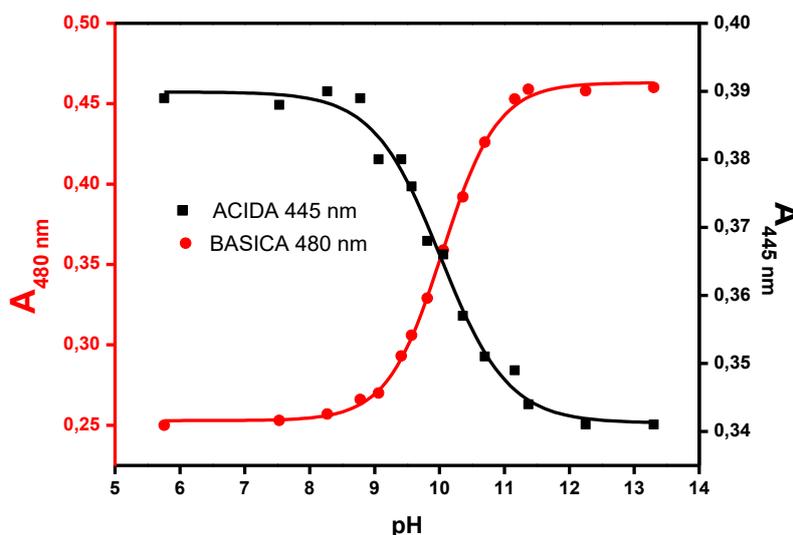
**Tabela 12.** Parâmetros termodinâmicos para a desprotonação do *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)], T = 298,15 K.

	$\Delta G_R / \text{KJ mol}^{-1}$	$\Delta H_R$	$T\Delta S_R$
<b>Desprotonação do <math>H_a</math></b>	-13,89	-23,14	-9,25
<b>Desprotonação do <math>H_b</math></b>	-5,03	-7,51	-2,48

Os espectros de absorção, Figura 20, em  $\text{pH}_{\text{apa.}} = 6$  e  $\text{pH}_{\text{apa.}} = 13$ , estão associadas as formas: protonada ( $\text{RePHET}$ ) e desprotonada ( $\text{RePHE}^-$ ), respectivamente. Uma maneira de determinar a constante de dissociação protônica, consiste em monitorar os  $\text{pH}'_{\text{sapa}}$  nos comprimentos de onda, em que, há uma máxima absorção da forma básica e a mínima da forma ácida, e vice-versa. O ponto de encontro das curvas, fornecem o valor da constante  $\text{p}\beta$ .

Para isso, foram utilizados os comprimentos de 445 nm, onde a forma ácida possui maior absorção enquanto a básica a mínima; e 480 nm, onde a básica possui a maior absorção e ácida a mínima. Assim, pode-se construir as curvas da Figura 23.

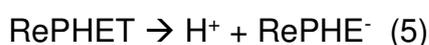
**Figura 23.** Gráficos de absorção em função da variação do pH: (—)  $\lambda_{\text{ácido}} = 445$  nm. (—)  $\lambda_{\text{básico}} = 480$  nm.



Fonte: O autor.

É evidente na Figura 23 a existência de apenas um ponto de inflexão. Mas, como visto, dois prótons são envolvidos na dissociação, logo os valores de  $\text{p}\beta_1$  e  $\text{p}\beta_2$  devem estar bastante próximos. Assim, pelo encontro das curvas descritas na Figura 23, o valor da constante encontrado foi de  $\text{p}\beta = 10$ .

Pode-se observar que o complexo *fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{phet})]$ , varia de maneira similar à um indicador ácido/base, em que sua forma dissociada difere da cor quando protonado de acordo com a equação (5):



As seguintes relações matemáticas podem ser realizadas:

$$\beta = \frac{[H^+][RePHE^-]}{[RePHET]}$$

$$\beta \frac{[RePHET]}{[RePHE^-]} = [H^+]$$

$$pH = p\beta + \log \frac{[RePHE^-]}{[RePHET]} \quad (6)$$

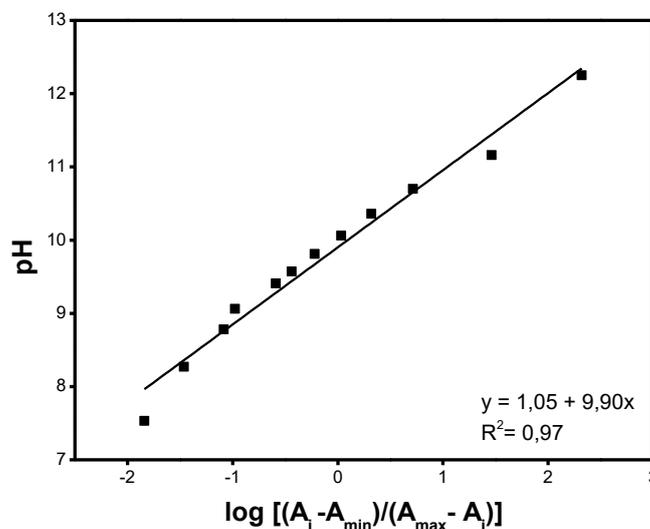
A equação 6, consiste na equação de Henderson Hasselbalch, e pode-se associá-la à equação (1) de Lambert-Beer, obtendo-se a Equação (3):

$$pH = p\beta + \log \frac{(A_i - A_{\text{mínima}})}{(A_{\text{máxima}} - A_i)} \quad (3)$$

Onde  $A_{\text{máxima}}$  corresponde ao máximo de absorvância referente à forma desprotonada em um dado comprimento de onda,  $A_{\text{mínima}}$  corresponde ao mínimo de absorvância referente à forma protonada em um dado comprimento de onda,  $A_i$  corresponde a absorvância das formas desprotonadas e protonadas em um dado comprimento de onda e  $p\beta$  corresponde à constante de dissociação protônica do estado fundamental (Previdello *et al.*, 2006; Farrugia *et al.*, 2015).

Assim, outra maneira de determinar a constante de dissociação protônica do estado fundamental  $p\beta$ , consiste em monitorar a absorvância da solução do complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] em um comprimento de onda específico, 480 nm, em função do pH<sub>apa</sub>. E então, realizar uma regressão linear com os dados obtidos experimentalmente utilizando-se a equação 3. A Figura 24 evidencia a regressão linear com os valores dispostos nos espectros de absorção da Figura 20.

**Figura 24.** Regressão linear utilizando a equação (3) e os parâmetros de absorção.



**Fonte:** O autor.

Pode-se inferir, que a equação de reta referente aos espectros de absorção possui como coeficiente linear 9,9. Quando comparado com a equação 3, fornece o valor da constante de dissociação protônica do estado fundamental  $p\beta = 9,9$ . Este valor não difere significativamente do valor encontrado pelo método de encontro das curvas, Figura 23, em que o  $p\beta = 10,0$ .

Da mesma maneira, foi possível a dedução de uma equação que compreende os rendimentos quânticos de emissão, para poder correlacioná-la com os espectros de emissão, Equação 4:

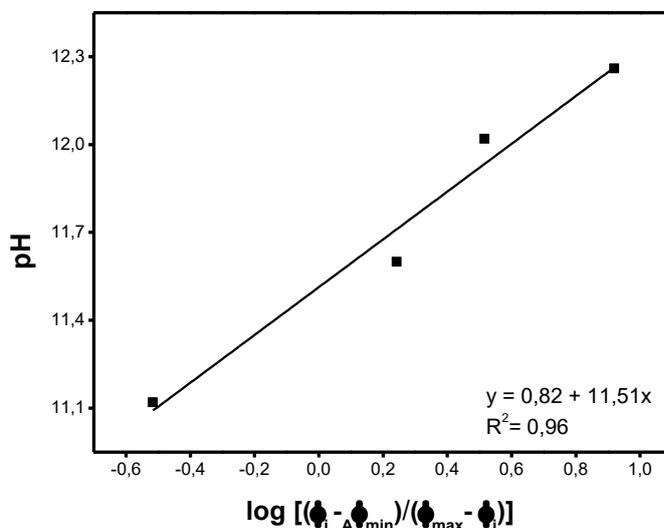
$$pH = p\beta^* + \log \frac{(\Phi_i - \Phi_{\text{mínimo}})}{(\Phi_{\text{máximo}} - \Phi_i)} \quad (4)$$

Onde,  $p\beta^*$  é a constante de dissociação protônica do estado excitado,  $\Phi_{\text{máximo}}$  corresponde ao rendimento quântico máximo de emissão referente à forma desprotonada no comprimento de onda excitado,  $\Phi_{\text{mínimo}}$  ao rendimento quântico mínimo de emissão referente à forma protonada no comprimento de onda excitado e  $\Phi_i$  ao rendimento quântico de emissão das formas desprotonadas e protonadas no comprimento de onda excitado (De Silva *et al.*, 1993; Previdello *et al.*, 2006; Farrugia *et al.*, 2015).

Com os dados obtidos experimentalmente foi possível realizar a regressão linear, Figura 25, obtida com os valores dispostos nos espectros de emissão da Figura 20. Pode-se inferir, que a equação da reta referente aos espectros de emissão possui como coeficiente linear igual a 11,5. Quando comparado com a equação 4, fornece o valor da constante de dissociação protônica no estado excitado:  $p\beta^* = 11,5$ .

A comparação dos valores da constante de dissociação do estado fundamental ( $p\beta = 9,9$ ) com o estado excitado ( $p\beta^* = 11,5$ ) mostra que o *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] é um ácido mais fraco no estado excitado. Devido a esse comportamento, o *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] pode ser considerado uma fotobase. Em geral, compostos semelhantes apresentam o mesmo comportamento (Watkins, 1972; Kovi e Schulman, 1973; Marzzacco *et al.*, 1982; Formosinho e Arnaut, 1993; O'donnell *et al.*, 2016).

**Figura 25.** Regressão linear utilizando a equação (4) e os parâmetros de emissão.



Fonte: O autor.

## 4.2. APLICAÇÕES

### 4.2.1. Teste de sensoriamento com ZnCl<sub>2</sub>.

O Zn(II) desempenha um papel crucial em muitos fatores extra e intracelulares das funções fisiológicas que só podem ser monitoradas ou

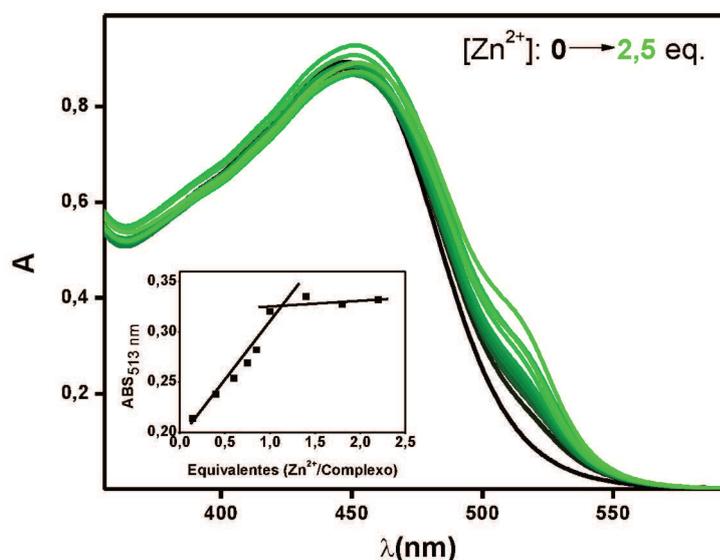
observadas *in vitro* usando sensores seletivos. (Burdette *et al.*, 2001). Desta forma, devido aos sítios adicionais de coordenação, testes colorimétricos com  $Zn^{2+}$  foram realizados. Para isto, foram preparadas soluções  $0,10 \text{ mmol.L}^{-1}$  do  $fac-[ReCl(CO)_3(phet)]$  e de  $ZnCl_2$  de igual concentração. A solução do  $fac-[ReCl(CO)_3(phet)]$  foi titulada pela adição de alíquotas de  $ZnCl_2$  em que foram observadas mudanças na coloração, Figura 26 e o procedimento acompanhado por espectrofotometria UV-Vis, Figura 27.

**Figura 26.** Imagem da mudança de coloração visualizada durante o experimento de adição de alíquotas de  $Zn^{2+}$



Fonte: O autor.

**Figura 27.** Espectros de absorção do  $fac-[ReCl(CO)_3(phet)]$  em acetonitrila. Sobre os espectros está indicado quantidade de equivalentes de  $Zn^{2+}$  adicionados. Inset: mudanças da intensidade de absorção em  $513 \text{ nm}$ , com os equivalentes de  $Zn^{2+}$ .



Fonte: O Autor.

É perceptível que, com a adição de alíquotas de  $\text{ZnCl}_2$ , o espectro do complexo passou a exibir um novo “ombro” em 513 nm, que pode ser atribuído a coordenação ao  $\text{Zn}^{2+}$ . Além disto, pelo inset da Figura 27, pode-se observar que a razão molar  $\text{Zn}^{2+}$ /complexo, indica a quantidade do metal necessária para atingir absorções constantes em 513 nm.

Como a constante de formação do novo composto formado entre o complexo e o  $\text{Zn}^{2+}$  foi favorável, foram obtidas duas linhas retas com inclinações diferentes que se interceptaram em uma razão molar 1,12 correspondente à razão de combinação do complexo com o  $\text{Zn}^{2+}$  (Crouch e Holler, 2006). Assim, pode-se concluir que a razão de complexação de  $\text{Zn}^{2+}$  pelo *fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{phet})]$  é de 1:1.

Espera-se que o  $\text{Zn}^{2+}$ , possa ter-se ligado ao complexo pelos sítios de coordenação disponíveis na tiossemicarbazona. Este fato demonstra, que o novo complexo possui potencial de utilização para técnicas de quantificação de metais, como o Zinco(II), por exemplo.

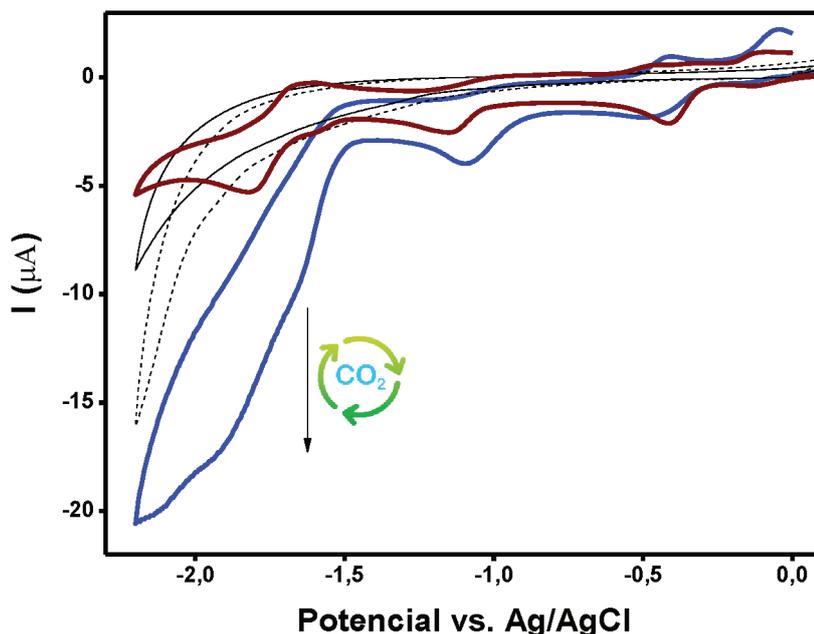
#### **4.2.2. Testes eletroquímicos de redução de $\text{CO}_2$ .**

##### **4.2.2.1. Catálise homogênea**

Devido à alta atividade redox do novo complexo, testes eletroquímicos foram realizados para avaliar a sua capacidade de reduzir o  $\text{CO}_2$ . Os componentes da célula, foram os mesmos utilizados na caracterização dos compostos, tópico 4.1.2.

O primeiro teste consistiu na redução homogênea do gás carbônico, ou seja, foi realizado com uma solução  $0,21 \text{ mmol.L}^{-1}$  do *fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{phet})]$  em acetonitrila anidra, e  $\text{TBAPF}_6$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , como eletrólito suporte. E então, foram realizados ciclos voltamétricos apenas da solução eletrolítica (branco) e posteriormente com a solução contendo o catalizador. Ambos os testes foram avaliados em atmosfera inerte de argônio e em meio saturado de  $\text{CO}_2$ . Os voltamogramas cíclicos correspondentes, estão mostradas na Figura 28.

**Figura 28.** Voltamogramas cíclicos: Branco em argônio (---); Branco em CO<sub>2</sub> (—); *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] em argônio (—) e em CO<sub>2</sub> (—),  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



Fonte: O autor.

Pelos voltamogramas cíclicos, Figura 28, é observado que no voltamograma do complexo em atmosfera de CO<sub>2</sub>, houve um aumento na corrente de redução após -1,5 V vs. Ag/AgCl (-1,3 V vs. NHE). Este aumento de corrente é atribuído à redução do dióxido de carbono a outros gases, como por exemplo, o monóxido de carbono (Portenkirchner, E., *et al.*, 2012; Portenkirchner, E., *et al.*, 2013; Portenkirchner, E. *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2016).

Normalmente, após ocorrer os processos de redução, pode haver a perda do Cl<sup>-</sup> (Sullivan *et al.*, 1985; Johnson *et al.*, 1996; Sun *et al.*, 2016). Fato que pode ter contribuído para que o processo catalítico acontecesse. Alguns autores propuseram que o ciclo catalítico de redução do CO<sub>2</sub> por complexos de Re(I) pode ocorrer via perda do ligante clorido e a coordenação do CO<sub>2</sub>, seguida pelo processo de redução e liberação de CO. (Sullivan *et al.*, 1985; Johnson *et al.*, 1996; Rezaei *et al.*, 2016).

A redução de CO<sub>2</sub> catalisada pelo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)], possui  $E_{\text{onset}}$ , que corresponde ao potencial inicial da redução, em -1,3 V vs. NHE, comparável ou até mesmo inferior a alguns complexos de Re(I) descritos na literatura, como por exemplo o *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phen)] que possui  $E_{\text{onset}} = -1,81 \text{ V vs. NHE}$

(Portenkirchner *et al.*, 2012); Grills *et al.*, 2014; Federico *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2016; Liang *et al.*, 2017).

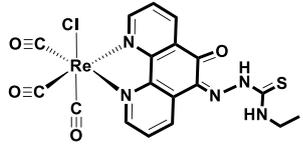
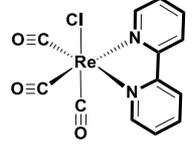
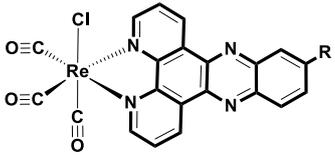
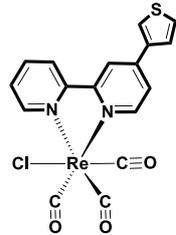
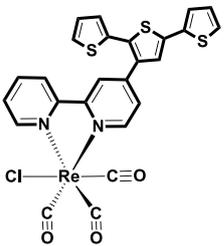
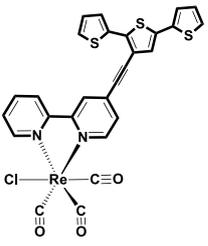
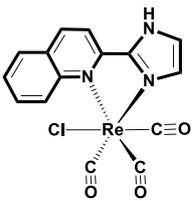
Com os valores de  $I_p$  e  $I_c$  da Figura 28, foi possível correlacionar com a equação 7, e determinar o valor da constante de velocidade catalítica homogênea ( $k$ ) a temperatura de 298K.

$$\frac{I_c}{I_p} = \frac{n_c}{0,4463} \sqrt{\frac{RT}{F}} \sqrt{\frac{k[Q]^y}{v}} \quad (7)$$

A concentração de substrato  $[Q]$  consiste na máxima concentração de  $\text{CO}_2$  solubilizado em acetonitrila,  $[Q] = 0,28 \text{ mol.L}^{-1}$  (Genarro *et al.*, 1990). Assumindo que a cinética da reação é de pseudo-primeira ordem em que há uma grande concentração do substrato em comparação com a do catalisador,  $y = 1$  (O'Tolle *et al.*, 1989). O número de elétrons envolvido na redução eletrocatalítica  $n_c = 2$ , ou seja há a formação de CO como descrito para a maioria dos complexos de  $\text{Re(I)}$  em ambiente apróticos (Grills *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2016). Os valores de  $k$  e TOF estão dispostos na Tabela 13, bem como os dados de alguns compostos para comparação.

Pode-se observar pela Tabela 13, que o valor de TOF encontrado para o *fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{phet})]$ , se encontra mediano em relação às comparações, ou seja, possui desempenho intermediário em relação a outros catalisadores baseados em complexos de  $\text{Re(I)}$ .

Tabela 13. Medidas de corrente catalítica vs Ag/AgCl, valores de k e TOF.

Catalisador	I <sub>c</sub> /I <sub>p</sub>	k (mol <sup>-1</sup> L s <sup>-1</sup> )	TOF (s <sup>-1</sup> )
	3,81	10	2,81
(Ref.[a, b e c]) 	--	100 <sup>a</sup> , 60 <sup>c</sup>	12 <sup>b</sup> , 26 <sup>a</sup>
(Ref.[d]) 			
		R = CF <sub>3</sub>	1,5
		R = NO <sub>2</sub>	--
		R = H	0,3
		R = <sup>t</sup> Bu	0,4
(Ref.[e]) 	6,0	50	14
(Ref.[e]) 	4,5	28	8
(Ref.[e]) 	7,8	84	24
(Ref.[f]) 	--	5	1,4 <sup>g</sup>

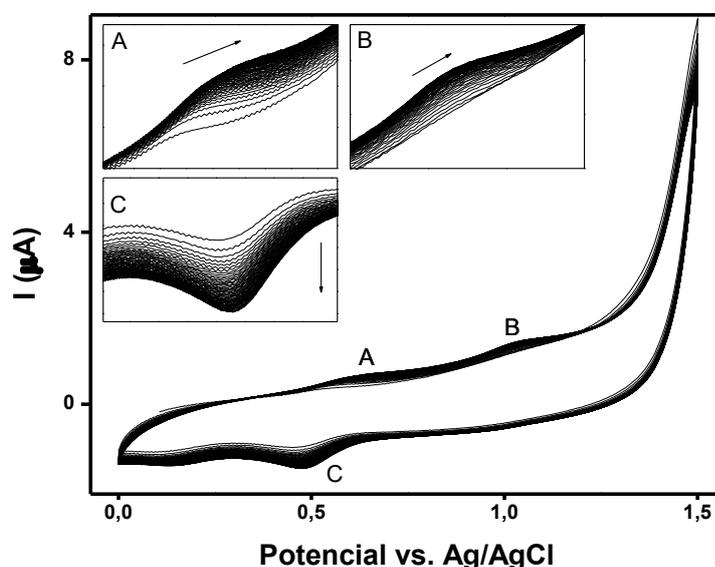
<sup>a</sup> (Grills *et al.*, 2014); <sup>b</sup> (Federico *et al.*, 2015); <sup>c</sup> (Portenkirchner *et al.*, 2012); <sup>d</sup> (Liang *et al.*, 2017); <sup>e</sup> (Sun *et al.*, 2016); <sup>f</sup> (Sinha *et al.*, 2017); <sup>g</sup> Considerando [CO<sub>2</sub>] = 0,28 M;

#### 4.2.2.2. Catálise heterogênea

Em busca do aumento da atividade catalítica, a eletropolimerização do complexo na superfície de eletrodo de carbono vítreo foi realizada, uma vez que a imobilização pode levar a um aumento na transferência de carga entre o eletrodo e a espécie eletroativa, além de evitar a ocorrência de reações secundárias. Buica e colaboradores (Buica *et al.*, 2017), mostraram que a oxidação de tiossemicarbazonas, pode levar à formação de filmes poliméricos devido a formação de radicais.

Diante disto, a catálise heterogênea foi realizada pela deposição do *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo, na concentração de 0,21 mmol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila anidra com TBAPF<sub>6</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte. Para isto, foram realizados 70 ciclos voltamétricos de 0 a 1,5 V, já que após a oxidação de compostos que possuem enxofre, como tiossemicarbazonas, tiofenos, espera-se a formação de um filme polimérico na superfície do eletrodo (Bidan *et al.*, 1984; Cheung *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2016; Buica *et al.*, 2017). Na Figura 29 são mostrados os perfis voltamétricos ao longo dos ciclos de oxidação.

**Figura 29.** Voltametrias cíclicas para a eletropolimerização do *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] na superfície do eletrodo de carbono vítreo. Concentração do complexo: 0,21 mmol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila com TBAPF<sub>6</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>,  $\nu = 200 \text{ mV.s}^{-1}$ . Inset: (A) Zoom da região 0,40 a 0,83 V; (B) Zoom da região 0,90 a 1,18 V e (C) Zoom da região de 0,63 a 0,28 V.

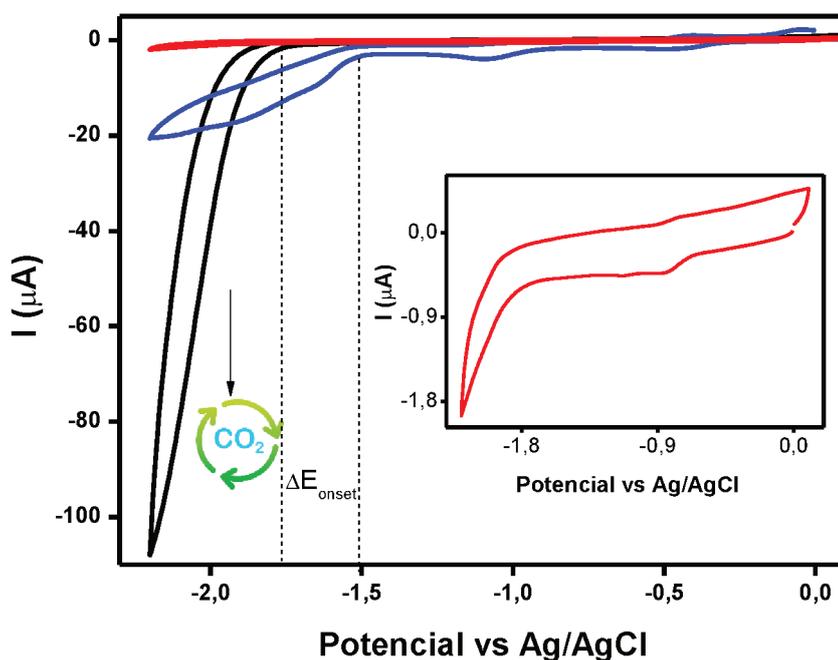


Fonte: O autor.

Na varredura no sentido de oxidação, Figura 29, são observados ligeiros aumentos e deslocamentos dos picos de oxidação A e B, bem como aumento no processo de redução em C, os quais, após uma certa quantidade de ciclos, se tornam constantes. Esses fatos indicam que a superfície do eletrodo foi recoberta gradualmente com um filme (Cheung *et al.*, 2009; Buica *et al.*, 2017). Ao final do processo, pôde ser observado uma camada brilhante sobre superfície do eletrodo.

O eletrodo de carbono vítreo foi retirado da solução, lavado em acetonitrila (Sun *et al.*, 2016), e reemerso em solução do eletrólito suporte. Foram realizados os voltamogramas do eletrodo modificado em atmosfera de argônio e de CO<sub>2</sub>, Figura 30.

**Figura 30.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado, argônio (—); CO<sub>2</sub> (—); em acetonitrila e TBAPF<sub>6</sub>,  $\nu=100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . O voltamograma em azul (—) representa a catálise homogênea em solução. Inset: zoom da voltametria em argônio, do eletrodo modificado.



Fonte: O autor.

Na Figura 30, no voltamograma cíclico do eletrodo modificado, com o meio saturado de CO<sub>2</sub>, é observado um intenso aumento da corrente após -1,7 V vs. Ag/AgCl (-1,5 V vs. NHE), em relação àquela observado em atmosfera de

argônio. Pode-se concluir que esta mudança consiste na redução catalítica do gás carbônico (Rezaei *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2016; Nakada e Ishitani, 2018). Além do mais, a comparação entre os processos homogêneo e heterogêneo revela que a catálise heterogênea promoveu um aumento de 5,5 vezes na corrente catalítica durante o primeiro ciclo de redução do CO<sub>2</sub>.

Em contrapartida o  $E_{\text{onset}} = -1,5$  V vs. NHE é maior que o observado na catálise homogênea, fato que pode estar associado a uma perda de condutividade da superfície do eletrodo devido à formação do filme. Mas, em comparação com os complexos de Re(I) sintetizados por Sun e colaboradores (Sun *et al.*, 2016), os quais possuem  $E_{\text{onset}} = -1,65$  V vs. NHE, o complexo inédito *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] possui a eletrocatalise facilitada.

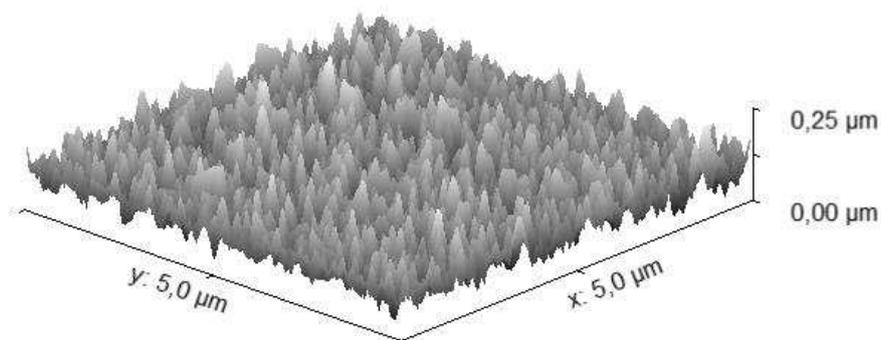
Isto sugere que o filme formado na superfície do eletrodo mostra algumas vantagens. Uma delas consiste em uma maior eficiência na transferência eletrônica do eletrodo para o complexo, devido à proximidade das moléculas com a superfície. Outra característica é que a catálise no filme, pode minimizar as possíveis reações secundárias, o que implica no aumento da corrente catalítica. (Sun *et al.*, 2016).

Não está clara qual é a estrutura molecular do eletrofilme formado durante a polimerização do *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)]. Numa tentativa de coletar mais informações sobre o sistema, algumas técnicas de caracterização de superfícies foram empregadas a partir da deposição do eletrofilme sobre a superfície de FTOs.

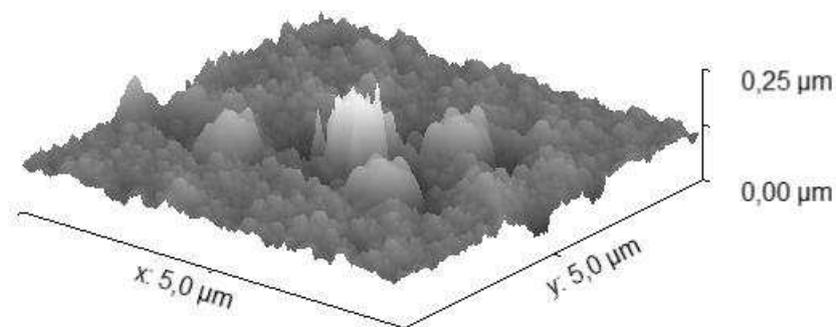
Os filmes foram depositados nas mesmas condições utilizadas no tópico 4.2.2.2. Em seguida o FTO limpo e o FTO modificado foram submetidos a análises de AFM. As imagens de AFM estão apresentadas na Figura 31.

**Figura 31.** Imagens AFM (A) FTO limpo (B) FTO com o *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] eletrodepositado.

(A)



(B)

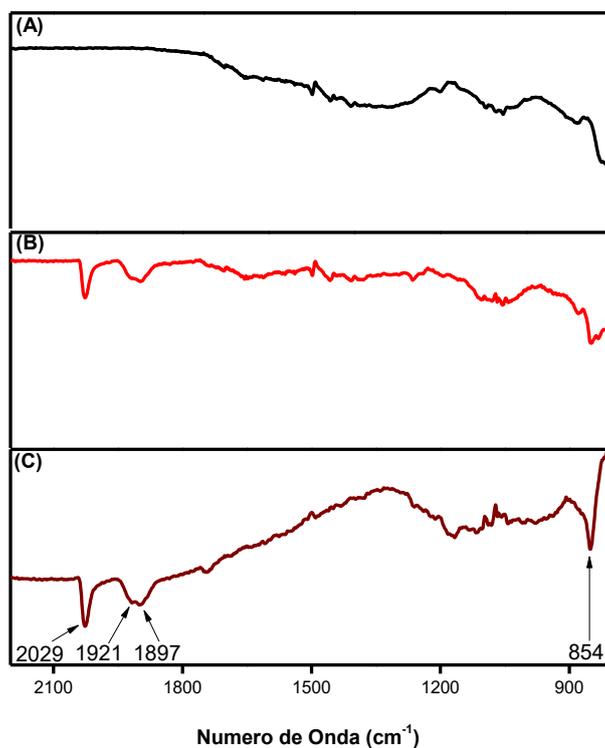


**Fonte:** o autor.

É possível observar pela Figura 31 (B), que a superfície do filme é irregular e a espessura varia de acordo com a região, com aglomeração de material nas áreas mais claras. Este fato deve estar relacionado aos efeitos de concentração, a qual é limitada pela solubilidade do complexo em acetonitrila. A clara variação de rugosidade da superfície, no entanto, confirma a presença do eletrofilme.

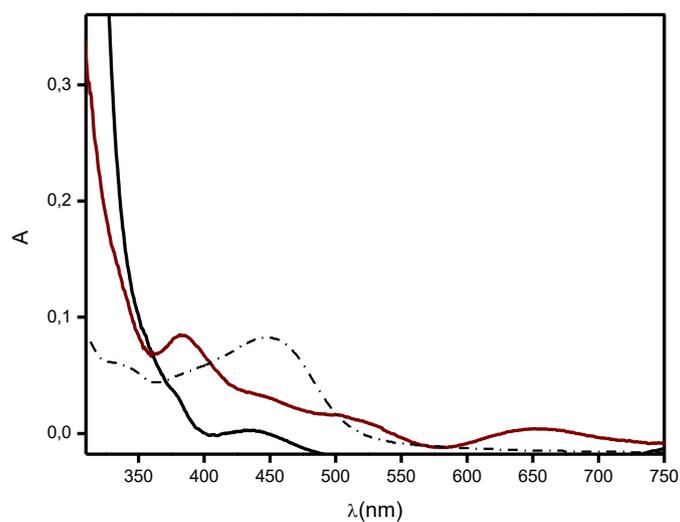
O filme de *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] depositado na superfície do FTO foi analisado ainda por espectroscopia de absorção da região do Infravermelho e UV-Vis, Figuras 31 e 32, respectivamente.

**Figura 32.** Espectros vibracionais na região do Infravermelho: (A) FTO; (B) *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] eletrodepositado; (C) subtração dos espectros B e A.



Fonte: o autor.

**Figura 33.** Espectros eletrônicos da região do UV-Vis do FTO (—); *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] eletrodepositado na superfície do FTO (—) e *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] (-.-) em solução de acetonitrila.



Fonte: o autor.

O espectro da região do infravermelho, Figura 32 (C), no filme eletrodepositado na superfície do FTO, são observadas estiramentos das carbonilas  $\nu(\text{C}=\text{O})$  coordenadas ao Rênio, com picos em 1897, 1921 e 2029  $\text{cm}^{-1}$  características das três unidades de CO coordenadas ao metal em um arranjo facial, valores que não diferem significativamente do complexo livre, Figura 9. A banda em 854  $\text{cm}^{-1}$  é característica de estiramento C=S.

Os espectros de absorção da região do UV-Vis, Figura 33, mostra que após a eletrodeposição do *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] houve um aumento na absorção na região de 350-550 nm. Esta região coincide com aquela em que o complexo apresenta absorção em solução de acetonitrila.

As análises confirmam então a eletrodeposição do complexo na superfície do FTO, fato que ocorre de forma similar na superfície do eletrodo de carbono vítreo.

## 5. CONCLUSÕES

O novo complexo polipiridínico de Re(I), *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)], foi sintetizado e caracterizado quanto suas propriedades espectroscópicas e eletroquímicas. Os espectros vibracionais na região do infravermelho confirmam a geometria facial dos ligantes carbonil coordenados ao íon Re(I).

Na região de menor energia dos espectros de absorção na região do UV-Vis observa-se uma absorção por parte do ligante bem como do complexo, porém, com um aumento da absorvidade molar. O aumento da probabilidade de transição nessa região após a coordenação, evidencia a participação de orbitais centrados no metal e transições intra-ligantes. Nos cálculos teóricos, as forças do oscilador calculadas para cada transição possuem energias próximas às aquelas observadas para as bandas de absorção obtidas experimentalmente. Os orbitais moleculares calculados confirmam que as transições de menor energia têm caráter MLCT/LLCT/ILCT.

O novo complexo e o ligante livre exibem também bandas de emissão não estruturadas com máximos em 525 e 600 nm, respectivamente. A troca do meio fluido para o meio rígido 77 K apresentou um deslocamento hipocrômico para o *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)], que revela que o estado emissor está relacionado a um estado excitado de transferência de carga, provavelmente ILCT.

As voltametrias cíclicas dos compostos revelam que, com a substituição da carbonila pela tiossemicarbazida, o par redox de uma das carbonilas não é mais aparente, mas novos pares redox surgem indicando a efetividade da substituição e a alta atividade redox devido à inserção do grupamento tiossemicarbazona.

Titulações espectroscópicas permitiram avaliar a reatividade do novo complexo na presença de íons  $\text{OH}^-$ . Os resultados mostraram que o complexo contém dois prótons ácidos, os quais foram identificados por análises de  $^1\text{H}$ -RMN. Calculou-se também a constante de dissociação protônica em acetonitrila a 298 K para o estado fundamental e para o estado excitado, o que revelou que o composto pode ser definido como uma fotobase ( $p\beta^* > p\beta$ ).

Avaliou-se também a possibilidade de interação com cátions da do novo complexo a partir de ensaios com  $\text{ZnCl}_2$ . À medida que a concentração de íons  $\text{Zn}^{2+}$  aumenta, mudanças espectrais na região do UV-Vis são observadas. A análise dos dados revela que a razão molar para complexação de  $\text{Zn}^{2+}$  pelo *fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{phet})]$  é de 1:1.

Os testes de catálise homogênea de redução de  $\text{CO}_2$  evidenciaram que a redução do gás na presença do complexo se inicia em -1,3 V vs. NHE com um TOF:  $2,81 \text{ s}^{-1}$ . O complexo pôde ser ainda imobilizado na superfície do eletrodo a partir de uma eletropolimerização oxidativa. O eletrodo modificado é capaz de reduzir  $\text{CO}_2$  com corrente cerca de 5,5 vezes maior do que aquela observada na catálise homogênea. A caracterização do filme na superfície do FTO, evidenciou a presença espécies de  $\text{Re}(\text{I})$  na superfície do substrato, porém maiores estudos são necessários para elucidar a estrutura molecular do eletrofilme formado.

## 6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados apresentados nesse trabalho abrem a perspectiva para o desenvolvimento de novos complexos de  $\text{Re}(\text{I})$  com derivados de tiossemicarbazona que podem apresentar aplicações em áreas como sensoriamento e catálise.

Ainda não foi possível isolar o composto bimetálico formado, mas novas tentativas serão realizadas para uma melhor caracterização. Bem como análises mais aprofundadas do filme eletropolimerizado a fim de verificar a disposição do

complexo na superfície do eletrodo. Além de testes que viabilizem a quantificação do gás formado durante as catálises a fim da determinação dos rendimentos de conversão bem como os valores de TON.

## 7. REFERÊNCIAS

ABDELLAH, M. *et al.* Time-Resolved IR Spectroscopy Reveals a Mechanism with TiO<sub>2</sub> as a Reversible Electron Acceptor in a TiO<sub>2</sub>-Re Catalyst System for CO<sub>2</sub> Photoreduction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 3, p. 1226-1232, 2017. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11308>

AGARWAL, J. *et al.* Mechanisms for CO production from CO<sub>2</sub> using reduced rhenium tricarbonyl catalysts. **Journal American Chemical Society**, v. 134, n. 11, p. 5180-6, 2012. <https://doi.org/10.1021/ja2105834>

AGARWAL, J.; JOHNSON, R. P.; LI, G. Reduction of CO<sub>2</sub> on a tricarbonyl rhenium(I) complex: modeling a catalytic cycle. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 13, p. 2877-81, 2011. <https://doi.org/10.1021/jp111342r>

ALENEZI, K. Electrocatalytic study of carbon dioxide reduction by Co(TPP)Cl Complex. **Journal of Chemistry**, p. 7, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/1501728>

BAKIR, M. Optical, electrochemical and structural studies on the first rhenium compound of di-2-pyridylketonephenylhydrazone (dpkphh), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>(dpkphh)Cl. **Inorganica Chimica Acta**, v. 332, n. 1, p. 1-6, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)00708-9](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)00708-9)

BAKIR, M.; BROWN, O. Optical, electrochemical and structural studies of the first rhenium compound of di-2-pyridylketone benzoylhydrazone (dpkbz) *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>(dpkbh)Cl. **Inorganica Chimica Acta**, v. 353, p. 89-98, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(03\)00324-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(03)00324-4)

BAKIR, M.; BROWN, O. Synthesis, characterization and molecular sensing capability of *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(κ<sup>2</sup>-N,N-dpktsc)Cl] where dpktsc = di-2-pyridylketone thiosemicarbazone. **Journal of Molecular Structure**, v. 930, n. 1, p. 65-71, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.04.039>

BAKIR, M.; BROWN, O. Synthesis, and molecular sensing behavior of *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(κ<sup>2</sup>-N,N-dpksc)Cl], dpksc = di-2-pyridyl ketone semicarbazone. **Journal of Molecular Structure**, v. 1032, n. 30, p. 118-125, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.07.047>

BAKIR, M.; GREEN, O. Rhenium tricarbonyl chloro of di-2-pyridylketone 4-aminobenzoyl hydrazone (dpk4abh), *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(κ<sup>2</sup>-N,N-dpk4abh)Cl]: Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties. **Journal of Molecular Structure**, v. 996, n. 1, p. 24-30, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.03.009>

BAKIR, M.; GYLES, C. Synthesis, characterization and structure of the first rhenium compound of di-2-pyridyl ketone thiophene-2-carboxylic acid hydrazone (dpktah), *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(N,N-κ<sup>2</sup>-dpktah)Cl]. **Journal of Molecular Structure**, v. 918, n. 1, p. 138-145, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.07.026>

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition**. John Wiley & Sons, 2000. ISBN 9781118312803.

BATISTA, D. D. G. J. *et al.* Manganese(II) complexes with N<sup>4</sup>-methyl-4-nitrobenzaldehyde, N<sup>4</sup>-methyl-4-nitroacetofenone, and N<sup>4</sup>-methyl-4-nitrobenzophenone thiosemicarbazone: Investigation of *in vitro* activity against *Trypanosoma cruzi*. **Polyhedron**, v. 29, n. 10, p. 2232-2238, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.04.023>

BIDAN, G.; DERONZIER, A.; MOUTET, J.-C. Electrochemical coating of an electrode by a poly(pyrrole) film containing the viologen (4,4[prime or minute]-bipyridinium) system. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 17, p. 1185-1186, 1984. <https://doi.org/10.1039/C39840001185>

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>

BLAKEMORE, J. D. *et al.* Noncovalent Immobilization of Electrocatalysts on Carbon Electrodes for Fuel Production. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 49, p. 18288-18291, 2013. <https://doi.org/10.1021/ja4099609>

BÜHLMANN, P. *et al.* Strong hydrogen bond-mediated complexation of H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> by neutral bis-thiourea hosts. **Tetrahedron**, v. 53, n. 5, p. 1647-1654, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(96\)01094-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(96)01094-0)

BUICA, G. O. *et al.* Modified Electrodes Based on Poly[(2E)-2-(Azulen-1-ylmethylidene)hydrazinecarbothioamide] for Heavy Metal Ions Complexation. **Electroanalysis**, v. 29, n. 1, p. 93-102, 2017. <https://doi.org/10.1002/elan.201600503>

Buica, G. O. *et al.* Voltammetric Sensing of Mercury and Copper Cations at Poly(EDTA-like) Film Modified Electrode. **Electroanalysis**, v. 21, n. 1, p. 77-86, 2009. <https://doi.org/10.1002/elan.200804386>

BURDETTE, S. C. *et al.* Fluorescent Sensors for Zn<sup>2+</sup> Based on a Fluorescein Platform: Synthesis, Properties and Intracellular Distribution. **Journal of the**

**American Chemical Society**, v. 123, n. 32, p. 7831-7841, 2001.  
<https://doi.org/10.1021/ja010059l>

CABRERA, C. R.; ABRUÑA, H. D. Electrocatalysis of CO<sub>2</sub> reduction at surface modified metallic and semiconducting electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 209, n. 1, p. 101-107, 1986.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(86\)80189-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(86)80189-9)

CARDOSO, R. Perspectivas da Matriz Energética Mundial e do Brasil. **O setor elétrico**, v. 32, p. 33-43, 2007.

CECCHET, F. *et al.* Efficiency enhancement of the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>: *fac*-[Re(v-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] electropolymerized onto mesoporous TiO<sub>2</sub> electrodes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, n. 12, p. 3871-3874, 2006.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.04.037>

CHANG, K.-C. *et al.* Anion recognition and sensing by transition-metal complexes with polarized NH recognition motifs. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 284, p. 111-123, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.09.009>

CHAWLA, P.; TRIPATHI, M. Novel improvements in the sensitizers of dye-sensitized solar cells for enhancement in efficiency—a review. **International Journal of Energy Research**, v. 39, n. 12, p. 1579-1596, 2015.  
<https://doi.org/10.1002/er.3366>

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>

CHEUNG, K.-C. *et al.* Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by a polymeric film of rhenium tricarbonyl dipyridylamine. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 694, n. 17, p. 2842-2845, 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.04.034>

CHI-CHIU, K. *et al.* Photochemical Synthesis of Intensely Luminescent Isocyano Rhenium(I) Complexes with Readily Tunable Structural Features. **Chemistry – A European Journal**, v. 16, n. 46, p. 13773-13782, 2010.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201000793>

CIFTCI, H. *et al.* Electrochemical biosensor based on glucose oxidase encapsulated within enzymatically synthesized poly(1,10-phenanthroline-5,6-dione). **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 123, p. 685-691, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.10.032>

COSNIER, S.; DERONZIER, A.; MOUTET, J.-C. Electrochemical coating of a platinum electrode by a poly(pyrrole) film containing the *fac*-Re(2,2'-bipyridine)(CO)<sub>3</sub>Cl system application to electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 207, n. 1, p. 315-321, 1986. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(86\)87080-2](https://doi.org/10.1016/0022-0728(86)87080-2)

COSNIER, S.; DERONZIER, A.; MOUTET, J.-C. Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on electrodes modified by *fac*-Re(2,2'-bipyridine)(CO)<sub>3</sub>Cl complexes bonded to polypyrrole films. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 45, n. 3, p. 381-391, 1988. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(88\)80070-1](https://doi.org/10.1016/0304-5102(88)80070-1)

COSTENTIN, C. *et al.* Turnover Numbers, Turnover Frequencies, and Overpotential in Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Cyclic Voltammetry and Preparative-Scale Electrolysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 27, p. 11235-11242, 2012. <https://doi.org/10.1021/ja303560c>

CROUCH, S. R.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de química analítica**. Pioneira Thomson Learning, 2006. ISBN 9788522104369.

CUI, S. C.; SUN, X. Z.; LIU, J. G. Photo-reduction of CO<sub>2</sub> Using a Rhenium Complex Covalently Supported on a Graphene/TiO<sub>2</sub> composite. **ChemSusChem**, v. 9, n. 13, p. 1698-703, 2016. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600360>

DA S. MAIA, P. I. *et al.* Neutral Gold Complexes with Tridentate SNS Thiosemicarbazide Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 3, p. 1604-1613, 2012. <https://doi.org/10.1021/ic201905tt>

DEEGAN, C. *et al.* In vitro anti-tumour effect of 1,10-phenanthroline-5,6-dione (phendione), [Cu(phendione)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O and [Ag(phendione)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> using human epithelial cell lines. **Chemico-Biological Interactions**, v. 164, n. 1, p. 115-125, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2006.08.025>

DE SILVA, A. P. *et al.* Luminescence and charge transfer. Part 3. The use of chromophores with ICT (internal charge transfer) excited states in the construction of fluorescent PET (photoinduced electron transfer) pH sensors and related absorption pH sensors with aminoalkyl side chains. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 9, p. 1611-1616, 1993. <https://doi.org/10.1039/p29930001611>

DIAS, R. **Conjuntura energética global – Insights em demanda de energia (2/3)**. Disponível em: <<https://www.cubienergia.com/insights-demandadeenergia/>>. Acesso em 30 de abril de 2018.

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>

DUBOIS, D. L.; MIEDANER, A.; HALTIWANGER, R. C. Electrochemical reduction of carbon dioxide catalyzed by [Pd(triphosphine)(solvent)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> complexes: synthetic and mechanistic studies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 23, p. 8753-8764, 1991. <https://doi.org/10.1021/ja00023a023>

DUBOIS, K. D. *et al.* Covalent attachment of a molecular CO<sub>2</sub>-reduction photocatalyst to mesoporous silica. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 363-364, p. 208-213, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.06.011>

DUKE, R. M. *et al.* Colorimetric and fluorescent anion sensors: an overview of recent developments in the use of 1,8-naphthalimide-based chemosensors. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 10, p. 3936-3953, 2010. <https://doi.org/10.1039/b910560n>

DYER, J. *et al.* The photophysics of *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(py)]<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN: 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>

ECKERT, T. S. *et al.* Some electrochemical and chemical properties of methoxatin and analogous quinoquinones. **Proc Natl Acad Sci U S A**, v. 79, n. 8, p. 2533-6, 1982. <https://doi.org/10.1073/pnas.79.8.2533>

EL NAHHAS, A. *et al.* Ultrafast excited-state dynamics of rhenium(I) photosensitizers [Re(Cl)(CO)<sub>3</sub>(NN)] and [Re(imidazole)(CO)<sub>3</sub>(NN)]<sup>+</sup>: diimine effects. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 7, p. 2932-43, 2011. <https://doi.org/10.1021/ic102324p>

EVANS, L. S. *et al.* Anion binding vs. deprotonation in colorimetric pyrrolylamidothiourea based anion sensors. **Chemical Communications**, n. 9, p. 965-967, 2006. <https://doi.org/10.1039/b517308f>

FAN, E. *et al.* Molecular recognition: hydrogen-bonding receptors that function in highly competitive solvents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 1, p. 369-370, 1993. <https://doi.org/10.1021/ja00054a066>

FARRUGIA, K. N. *et al.* UV-visible and  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopic studies of colorimetric thiosemicarbazide anion sensors. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 13, n. 6, p. 1662-1672, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4OB02091J>

FAUSTINO, L. A.; HORA MACHADO, A. E.; PATROCINIO, A. O. T. Photochemistry of *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$ : New Insights on the Isomerization Mechanism of Coordinated Stilbene-like Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 5, p. 2933-2941, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00093>

FAUSTINO, L. A. *et al.* Photocatalytic  $\text{CO}_2$  Reduction by Re(I) Polypyridyl Complexes Immobilized on Niobates Nanoscrolls. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6073-6083, 2018. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04713>

FEDERICO, F. *et al.* Photo- and Electrocatalytic Reduction of  $\text{CO}_2$  by  $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\alpha,\alpha'\text{-Diimine-(4-piperidiny1,8-naphthalimide)}\}\text{Cl}]$  Complexes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, n. 2, p. 296-304, 2015. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402912>

FORMOSINHO, S. J.; ARNAUT, L. G. Excited-state proton transfer reactions II. Intramolecular reactions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 75, n. 1, p. 21-48, 1993. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)80158-6](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)80158-6)

GARCIA, C. G.; DE LIMA, J. F.; MURAKAMI IHA, N. Y. Energy conversion: from the ligand field photochemistry to solar cells. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 219-247, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00212-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00212-4)

GENNARO, A.; ISSE, A. A.; VIANELLO, E. Solubility and electrochemical determination of  $\text{CO}_2$  in some dipolar aprotic solvents. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 289, n. 1, p. 203-215, 1990. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)87217-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)87217-8)

GHOLAMKHASS, B. *et al.* Architecture of supramolecular metal complexes for photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction: Ruthenium-rhenium bi- and tetranuclear complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 7, p. 2326-2336, 2005. <https://doi.org/10.1021/ic048779r>

GIORDANO, P. J.; WRIGHTON, M. S. Nature of the Lowest Excited-State in *fac*-tricarboxylhalobis(4-Phenylpyridine)Rhenium(I) and *fac*-tricarboxylhalobis(4,4'-Bipyridine)Rhenium(I) - Emissive Organometallic Complexes in Fluid Solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, n. 11, p. 2888-2897, 1979. <https://doi.org/10.1021/ja00505a016>

GONCALVES, M. R.; FRIN, K. P. M. Synthesis, characterization, photophysical and electrochemical properties of *fac*-tricarbonyl(4,7-dichloro-1,10-phenanthroline)rhenium(I) complexes. **Polyhedron**, v. 97, p. 112-117, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.05.007>

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

GONG, J. *et al.* Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 234-246, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>

GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338-44, 2001. <https://doi.org/10.1038/35104607>

GRÄTZEL, M. Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 8, n. 1, p. 171-185, 2000. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(200001/02\)8:1<171::AID-PIP300>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-159X(200001/02)8:1<171::AID-PIP300>3.0.CO;2-U)

GRILLS, D. C. *et al.* Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction with a Homogeneous Catalyst in Ionic Liquid: High Catalytic Activity at Low Overpotential. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 11, p. 2033-2038, 2014. <https://doi.org/10.1021/jz500759x>

GUANG-JUN, X. *et al.* Cu(II) and Ni(II)-1,10-phenanthroline- 5,6-dione-amino acid ternary complexes exhibiting pH-sensitive redox properties. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 351-356, 2006. <https://doi.org/10.1002/aoc.1064>

GUNNLAUGSSON, T. *et al.* Anion recognition and sensing in organic and aqueous media using luminescent and colorimetric sensors. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 23, p. 3094-3117, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.08.017>

HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy**. Dover Publications, 1978. ISBN 9780486661445. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=I3W6oSaRIMsC>.

HE, H. *et al.* A Fluorescent Chemosensor for Sodium Based on Photoinduced Electron Transfer. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 3, p. 549-555, 2003. <https://doi.org/10.1021/ac0205107>

HOWELL, S. L.; GORDON, K. C. Vibrational spectroscopy of reduced Re(I) complexes of 1,10-phenanthroline and substituted analogues. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 14, p. 4880-4887, 2006. <https://doi.org/10.1021/jp056614d>

**International Energy Outlook 2017.** Disponível em: <[https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2017\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2017).pdf)>. Acesso em: 30 de abril de 2018.

ITOKAZU, M. K. *et al.* Syntheses and spectroscopic characterization of *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)(L)]PF<sub>6</sub>, 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)

JOHNSON, F. P. A. *et al.* Electrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> Using the Complexes [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>L]<sup>n</sup> (n = +1, L = P(OEt)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN; n = 0, L = Cl<sup>-</sup>, Otf<sup>-</sup>; bpy = 2,2'-Bipyridine; Otf<sup>-</sup> = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) as Catalyst Precursors: Infrared Spectroelectrochemical Investigation. **Organometallics**, v. 15, n. 15, p. 3374-3387, 1996. <https://doi.org/10.1021/om960044>

KALYANASUNDARAM, K. Luminescence and redox reactions of the metal-to-ligand charge-transfer excited state of tricarbonylchloro-(polypyridyl)rhenium(I) complexes. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics**, v. 82, n. 12, p. 2401-2415, 1986. <https://doi.org/10.1039/f29868202401>

KANAN, M. W.; NOCERA, D. G. In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co<sup>2+</sup>. **Science**, v. 321, n. 5892, p. 1072-5, 2008. <https://doi.org/10.1126/science.1162018>

KANG, S. *et al.* Synthesis and structure-activity relationships of novel fused ring analogues of Q203 as antitubercular agents. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 136, p. 420-427, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.05.021>

KAPLANIS, M. *et al.* Re(I) tricarbonyl complex of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: DNA binding, cytotoxicity, anti-inflammatory, and anti-coagulant effects towards platelet activating factor. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 135, p. 1-9, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.02.003>

KIWI, J.; GRÄTZEL, M. Hydrogen evolution from water induced by visible light mediated by redox catalysis. **Nature**, v. 281, p. 657, 1979. <https://doi.org/10.1038/281657a0>

KOIKE, K. *et al.* Key Process of the Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> Using [Re(4,4'-X<sub>2</sub>-bipyridine)(CO)<sub>3</sub>PR<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (X = CH<sub>3</sub>, H, CF<sub>3</sub>; PR<sub>3</sub> = Phosphorus Ligands): Dark Reaction of the One-Electron-Reduced Complexes with CO<sub>2</sub>. **Organometallics**, v. 16, n. 26, p. 5724-5729, 1997. <https://doi.org/10.1021/om970608p>

KOVI, P. J.; SCHULMAN, S. G. Ionization sequences in the ground and lowest electronically excited singlet states of 3-hydroxy-2-naphthoic acid. **Analytical Chemistry**, v. 45, n. 6, p. 989-991, 1973. <https://doi.org/10.1021/ac60328a043>

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>

KUMAR, B.; SMIEJA, J. M.; KUBIAK, C. P. Photoreduction of CO<sub>2</sub> on p-type Silicon Using Re(bipy-Bu<sup>t</sup>)(CO)<sub>3</sub>Cl: Photovoltages Exceeding 600 mV for the Selective Reduction of CO<sub>2</sub> to CO. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 33, p. 14220-14223, 2010. <https://doi.org/10.1021/jp105171b>

KUNINOBU, Y.; TAKAI, K. Organic Reactions Catalyzed by Rhenium Carbonyl Complexes. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 3, p. 1938-1953, 2011. <https://doi.org/10.1021/cr100241u>

KURIKI, R.; MAEDA, K. Development of hybrid photocatalysts constructed with a metal complex and graphitic carbon nitride for visible-light-driven CO<sub>2</sub> reduction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 7, p. 4938-4950, 2017. <https://doi.org/10.1039/C6CP07973C>

KURZ, P. *et al.* Ligand Variations in [ReX(diimine)(CO)<sub>3</sub>] Complexes: Effects on Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2006, n. 15, p. 2966-2974, 2006. <https://doi.org/10.1002/ejic.200600166>

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>

LEI, Y.; ANSON, F. C. Hydration of the Carbonyl Groups in 1,10-Phenanthroline-5,6-dione Induced by Binding Protons or Metal Cations to the Pyridine Nitrogen

Sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 39, p. 9849-9854, 1995. <https://doi.org/10.1021/ja00144a010>

LEHN, J.-M.; ZIESSEL, R. Photochemical reduction of carbon dioxide to formate catalyzed by 2,2'-bipyridine- or 1,10-phenanthroline-ruthenium(II) complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 382, n. 1, p. 157-173, 1990. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(90\)85224-M](https://doi.org/10.1016/0022-328X(90)85224-M)

LIANG, Y. *et al.* Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using rhenium complexes with dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine ligands. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 84, p. 113-117, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.08.002>

LINTON, B. R. *et al.* Thermodynamic Aspects of Dicarboxylate Recognition by Simple Artificial Receptors. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 66, n. 22, p. 7313-7319, 2001. <https://doi.org/10.1021/jo010413y>

M. G. ANTONISSE, M.; N. REINHOUDT, D. Neutral anion receptors: design and application. **Chemical Communications**, n. 4, p. 443-448, 1998. <https://doi.org/10.1039/a707529d>

MACHAN, C. W. *et al.* Supramolecular assembly promotes the electrocatalytic reduction of carbon dioxide by Re(I) bipyridine catalysts at a lower overpotential. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 41, p. 14598-607, 2014. <https://doi.org/10.1021/ja5085282>

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>

MARZZACCO, C. J.; DECKEY, G.; HALPERN, A. M. Dynamics of reversible excited-state protonation of 2-naphthoic acid in ethanol-water solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 25, p. 4937-4941, 1982. <https://doi.org/10.1021/j100222a021>

MATLACHOWSKI, C. *et al.* Photochemical CO<sub>2</sub> Reduction Catalyzed by Phenanthroline Extended Tetramesityl Porphyrin Complexes Linked with a Rhenium(I) Tricarbonyl Unit. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 21, p. 10351-10360, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01717>

MAURIN, A. *et al.* Photochemical and electrochemical catalytic reduction of CO<sub>2</sub> with NHC-containing dicarbonyl rhenium(I) bipyridine complexes. **Dalton Transitions**, v. 45, n. 37, p. 14524-9, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6DT01686C>

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>

MCCANN, M. *et al.* Synthesis and X-ray crystal structure of [Ag(phendio)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (phendio = 1,10-phenanthroline-5,6-dione) and its effects on fungal and mammalian cells. **Biometals**, v. 17, n. 6, p. 635-45, 2004. <https://doi.org/10.1007/s10534-004-1229-5>

MIESSLER, G. L.; FISHER, P. J.; TARR, D. A.; **Química inorgânica I**. Pearson Education do Brasil, 2014. ISBN: 978-85-430-0029-9.

MORIMOTO, T. *et al.* CO<sub>2</sub> Capture by a Rhenium(I) Complex with the Aid of Triethanolamine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 45, p. 16825-16828, 2013. <https://doi.org/10.1021/ja409271s>

MORSE, D. L.; WRIGHTON, M. S. Reaction of Pentacarbonyl-Manganese(-I) and Rhenium(-I) with Metal-Carbonyl Halide Derivatives. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 125, n. 1, p. 71-77, 1977. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)93703-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)93703-3)

MÜLLER, A. V. *et al.* A importância do estado excitado <sup>3</sup>MLCT de compostos de Ru(II), Re(I) e Ir(III) no desenvolvimento de fotossensores, o'leds e fotorredução de CO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 40, p. 200-213, 2017. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160170>

NAGAIYAN, S.; GEHLOT, V. Metal complex dyes for dye-sensitized solar cells: Recent developments. **Resonance**, v.15, p. 819-831, 2010. <https://doi.org/10.1007/s12045-010-0091-8>

NAHHAS, A. E. *et al.* Ultrafast Excited-State Dynamics of [Re(L)(CO)<sub>3</sub>(bpy)]<sup>n</sup> Complexes: Involvement of the Solvent. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 22, p. 6361-6369, 2010. <https://doi.org/10.1021/jp101999m>

NAKADA, A.; ISHITANI, O. Selective Electrocatalysis of a Water-Soluble Rhenium(I) Complex for CO<sub>2</sub> Reduction Using Water as an Electron Donor. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 1, p. 354-363, 2018. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03275>

NELSON, J. H. A Review of: "ELECTROCHEMISTRY FOR CHEMISTS". **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, v. 26, n. 10, p. 1765-1766, 1996. <https://doi.org/10.1080/00945719608004406>

NOBORU, K.; SHIGEO, T. Photoreduction of carbon dioxide to formic acid mediated by a methylviologen electron relay. **Chemistry Letters**, v. 12, n. 7, p. 1109-1112, 1983. <https://doi.org/10.1246/cl.1983.1109>

O'TOOLE, T. R. *et al.* Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> at a chemically modified electrode. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 20, p. 1416-1417, 1985. <https://doi.org/10.1039/c39850001416>

O'TOOLE, T. R. *et al.* Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> by a complex of rhenium in thin polymeric films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 259, n. 1, p. 217-239, 1989. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)80049-X](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)80049-X)

O'DONNELL, R. M. *et al.* Photoacidic and Photobasic Behavior of Transition Metal Compounds with Carboxylic Acid Group(s). **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 11, p. 3891-3903, 2016. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b00454>

OLIVEIRA, C. G. *et al.* Cobalt(III) complexes with thiosemicarbazones as potential anti-Mycobacterium tuberculosis agents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 1848-1856, 2014. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140149>

PANDURANGAN, K.; KITCHEN, J. A.; GUNNLAUGSSON, T. Colorimetric 'naked eye' sensing of anions using a thiosemicarbazide receptor: a case study of recognition through hydrogen bonding versus deprotonation. **Tetrahedron Letters**, v. 54, n. 22, p. 2770-2775, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.02.107>

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)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(L)]<sup>+</sup>. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 46, p. 12129-12137, 2010. <https://doi.org/10.1021/jp104692w>

PAVIA, D. L. L., G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. Cengage Learning, 2010. ISBN 13: 978-0-495-11478-9.

PHILIPS, M. F.; GOPALAN, A. I.; LEE, K.-P. Development of a novel cyano group containing electrochemically deposited polymer film for ultrasensitive simultaneous detection of trace level cadmium and lead. **Journal of Hazardous**

**Materials**, v. 237-238, p. 46-54, 2012.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.069>

POLO, A. S.; Sistemas químicos integrados via complexos de rênio(I) e rutênio(II) na conversão de energia. **Tese de doutorado**. Insitituto de Química - Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 113, 2007.

POLO, A. S. *et al.* Light driven trans-to-cis isomerization of stilbene-like ligands in *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(NN)(trans-L)]<sup>+</sup> and luminescence of their photoproducts. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 13, p. 1669-1680, 2006.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.12.015>

POLO, A. S.; ITOKAZU, M. K.; MURAKAMI IHA, N. Y. Photoinduced luminescence of *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)(stpy)]<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN 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>

PORTENKIRCHNER, E. *et al.* Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide by a Polymerized Film of an Alkynyl-Substituted Rhenium(I) Complex. **ChemCatChem**, v. 5, n. 7, p. 1790-1796, 2013.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.201200904>

PORTENKIRCHNER, E. *et al.* Two-Electron Carbon Dioxide Reduction Catalyzed by Rhenium(I) Bis(imino)acenaphthene Carbonyl Complexes. **ChemSusChem**, v. 7, n. 5, p. 1347-1351, 2014.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.201301116>

PORTENKIRCHNER, E. *et al.* Electro- and photo-chemistry of rhenium and rhodium complexes for carbon dioxide and proton reduction: a mini review. **Nanomaterials and Energy**, v. 2, n. 3, p. 134-147, 2013.  
<https://doi.org/10.1680/nme.13.00004>

PORTENKIRCHNER, E. *et al.* Electrocatalytic and photocatalytic reduction of carbon dioxide to carbon monoxide using the alkynyl-substituted rhenium(I) complex (5,5'-bisphenylethynyl-2,2'-bipyridyl)Re(CO)<sub>3</sub>Cl. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 716, p. 19-25, 2012.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.05.021>

PREVIDELLO, B. A. F. *et al.* O pKa de indicadores ácido-base e os efeitos coloidais. **Química Nova**, v. 29, p. 600-606, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000300032>

RAJ, C. C.; PRASANTH, R. A critical review of recent developments in nanomaterials for photoelectrodes in dye sensitized solar cells. **Journal of**

**Power Sources**, v. 317, p. 120-132, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.016>

REFAEY, S. A. M.; HASSAN, A. A.; SHEHATA, H. S. Electrochemical Behavior of Some Substituted Thiosemicarbazones and their Reaction Products with Tetracyanoethylene. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 3, p. 325-337, 2008. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol3/3030325.pdf>

REZAEI, B. *et al.* [ReCl(CO)<sub>3</sub>(phen-dione)] as a homogeneous and heterogeneous electrocatalyst for the reduction of carbon dioxide. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 16, p. 354-360, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.09.004>

SHAKERI, J. *et al.* Photoreduction of CO<sub>2</sub> to CO by a mononuclear Re(I) complex and DFT evaluation of the photocatalytic mechanism. **RSC Advances**, v. 5, n. 51, p. 41125-41134, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA02002F>

SHAKERI, J.; HADADZADEH, H.; TAVAKOL, H. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO by a dinuclear carbonyl polypyridyl rhenium(I) complex. **Polyhedron**, v. 78, p. 112-122, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.04.037>

SHARMA, S.; HUNDAL, M. S.; HUNDAL, G. Selective recognition of fluoride ions through fluorimetric and colorimetric response of a first mesitylene based dipodal sensor 15employing thiosemicarbazones. **Tetrahedron Letters**, v. 54, n. 19, p. 2423-2427, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.03.003>

SINHA, S.; BERDICHEVSKY, E. K.; WARREN, J. J. Electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using rhenium(I) complexes with modified 2-(2'-pyridyl)imidazole ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 460, p. 63-68, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.09.019>

SOUSA, S. F.; PATROCINIO, A. O. T. Coordination Chemistry and Solar Fuel Production. **Quimica Nova**, v. 37, n. 5, p. 886-895, 2014.  
<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140140>

SOUZA, B. L. Estudos das propriedades fotofísicas e eletroquímicas do complexo *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)]. 2016. 48 f. **Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química)**. Instituto de Química - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

STRIPLIN, D. R.; CROSBY, G. A. Photophysical investigations of rhenium(I)Cl(CO)<sub>3</sub>(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)

SUDESHNA, R. *et al.* Phenanthroline Derivatives with Improved Selectivity as DNA-Targeting Anticancer or Antimicrobial Drugs. **ChemMedChem**, v. 3, n. 9, p. 1427-1434, 2008. <https://doi.org/10.1002/cmdc.200800097>

SULLIVAN, B. P. *et al.* One- and two-electron pathways in the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> by *fac*-Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl (bpy = 2,2[prime or minute]-bipyridine). **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 20, p. 1414-1416, 1985. <https://doi.org/10.1039/C39850001414>

SUN, C. *et al.* Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> by thiophene-substituted rhenium(I) complexes and by their polymerized films. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 37, p. 14678-14688, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5DT04491J>

SUZUKI, K. *et al.* Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a back-thinned CCD detector. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 42, p. 9850-9860, 2009. <https://doi.org/10.1039/b912178a>

TAKEDA, H. *et al.* Development of an Efficient Photocatalytic System for CO<sub>2</sub> 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>

TANG, Y. *et al.* Synthesis and characterization of mixed-ligand 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate and 1,10-phenanthroline complexes of lanthanide chloride and their iodinated materials. **Polyhedron**, v. 17, n. 4, p. 429-432, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(97\)00381-1](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(97)00381-1)

TEESDALE, J. J. *et al.* Reduction of CO<sub>2</sub> using a rhenium bipyridine complex containing ancillary BODIPY moieties. **Catalysis Today**, v. 225, p. 149-157, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.091>

TOBALINA, F. *et al.* Integrated ethanol biosensors based on carbon paste electrodes modified with [Re(phen-dione)(CO)<sub>3</sub>Cl] and [Fe(phen-dione)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. **Analytica Chimica Acta**, v. 395, n. 1, p. 17-26, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00332-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00332-3)

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>

Trends in Atmospheric Carbon Dioxide - Recent Global CO<sub>2</sub>. **Earth System Research Laboratory - Global Monitoring Division**. Disponível em:

<<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>>. Acesso em: 30 de abril de 2018

TSIERKEZOS, N. G. Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15 K. **Journal of Solution Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 289-302, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10953-006-9119-9>

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. Wiley, 2006. ISBN 9780471790297. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=ZgUa4WbLMKkC>>.

WANG, W.-H. *et al.* CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Formate and Methanol as an Alternative to Photo- and Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 23, p. 12936-12973, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00197>

WATERLAND, M. R. *et al.* Spectroelectrochemical studies and excited-state resonance-Raman spectroscopy of some mononuclear rhenium(I) polypyridyl bridging ligand complexes. Crystal structure determination of tricarbonylchloro[2,3-di(2-pyridyl)quinoxaline]rhenium(I). **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, n. 1, p. 185-192, 1998. <https://doi.org/10.1039/A705194H>

WATKINS, A. R. Protonation of aromatic carboxylic acids in the first excited singlet state. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 68, n. 0, p. 28-36, 1972. <https://doi.org/10.1039/f19726800028>

WENZEL, M.; HISCOCK, J. R.; GALE, P. A. Anion receptor chemistry: highlights from 2010. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 1, p. 480-520, 2012. <https://doi.org/10.1039/C1CS15257B>

WONG, H. L. *et al.* Efficient photovoltaic cells with wide photosensitization range fabricated from rhenium benzothiazole complexes. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 8, p. 081107, 2007. <https://doi.org/10.1063/1.2696843>

WU, Q. *et al.* Electrocatalytic Oxidation of NADH at Glassy Carbon Electrodes Modified with Transition Metal Complexes Containing 1,10-Phenanthroline-5,6-dione Ligands. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 20, p. 3688-3696, 1996. <https://doi.org/10.1021/ac960395y>

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>

YOSHIDA, T. *et al.* Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> in water by [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br] and [Re(terpy)(CO)<sub>3</sub>Br] complexes incorporated into coated nafion membrane (bpy = 2,2[prime or minute]-bipyridine; terpy = 2,2[prime or minute]; 6[prime or minute], 2[double prime]-terpyridine). **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 7, p. 631-633, 1993. <https://doi.org/10.1039/C39930000631>

YOUNG, K. J. *et al.* Light-driven water oxidation for solar fuels. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 21, p. 2503-2520, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.03.031>

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>

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>

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>

ZHAO, G. W. *et al.* Recent advances of neutral rhenium(I) tricarbonyl complexes for application in organic light-emitting diodes. **Synthetic Metals**, v. 212, p. 131-141, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.12.014>

ZHENG, R. H. *et al.* A new and convenient synthesis of phendiones oxidated by KBrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at room temperature. **Chinese Chemical Letters**, v. 21, n. 11, p. 1270-1272, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.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>

## Apêndice

### A. Espectros completos dos compostos utilizados

Figura I. Espectro completo de  $^1\text{H}$ -RMN em  $\text{DMSO } d_6$  do ligante phet, 400 MHz.

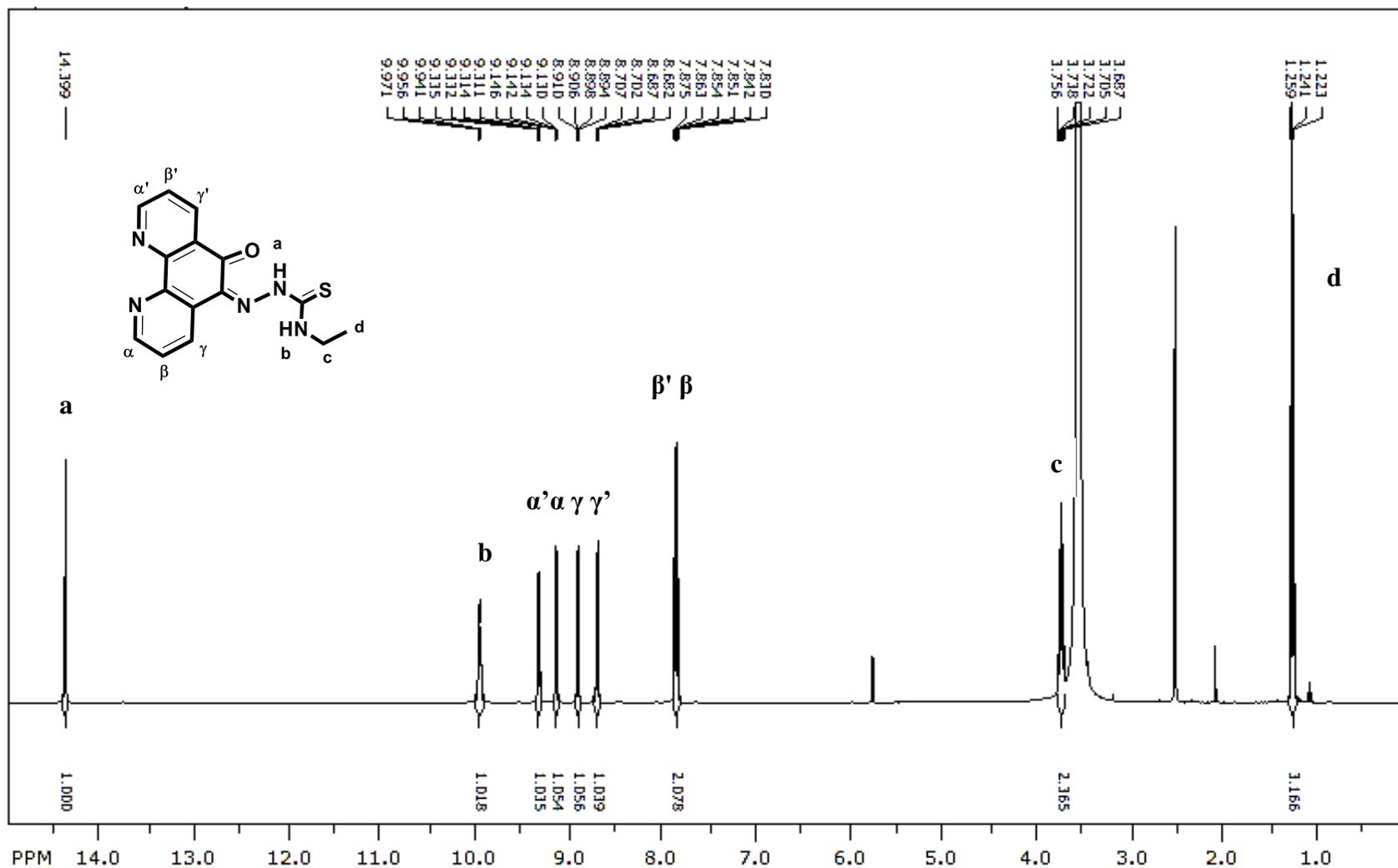
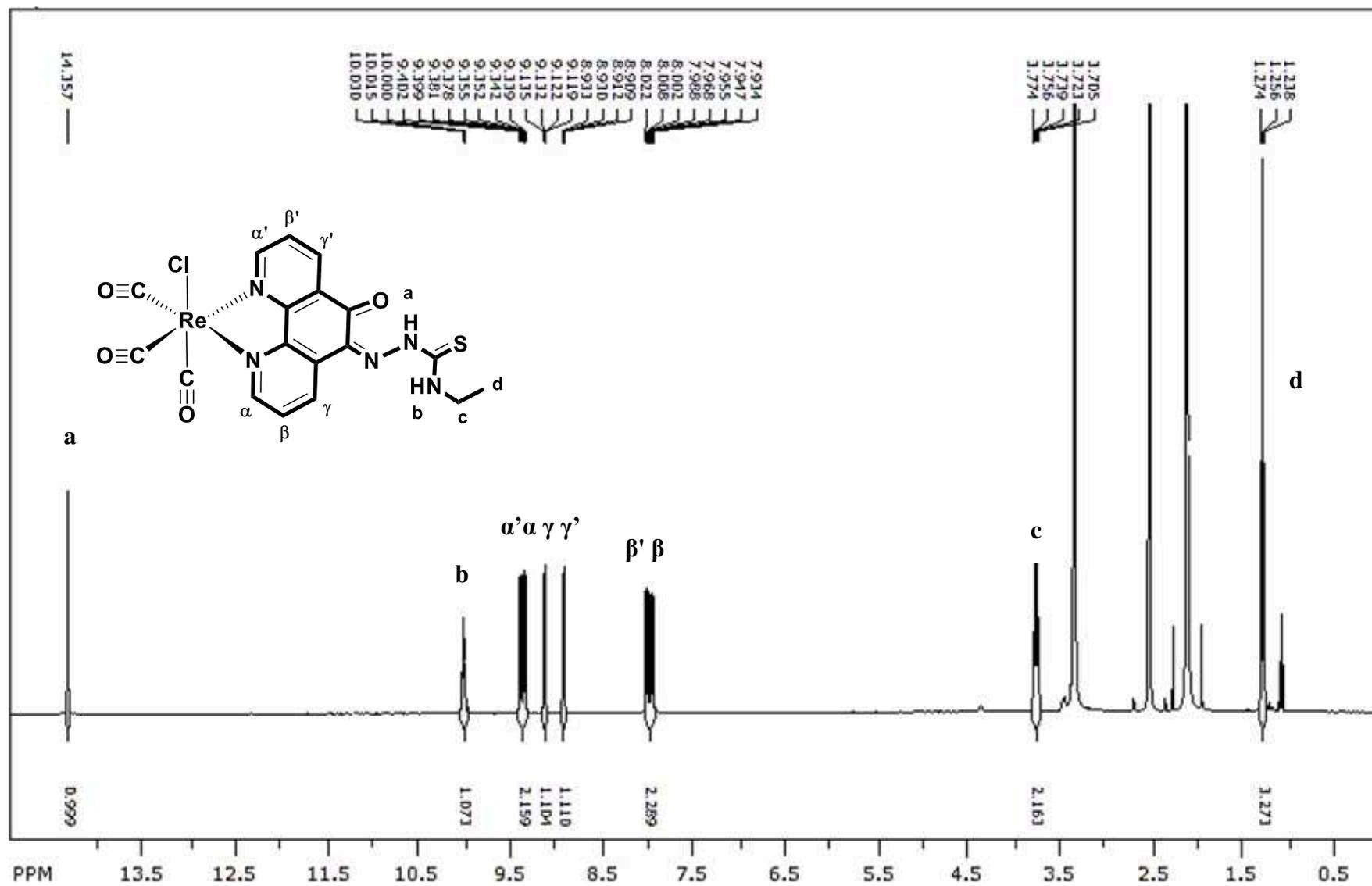
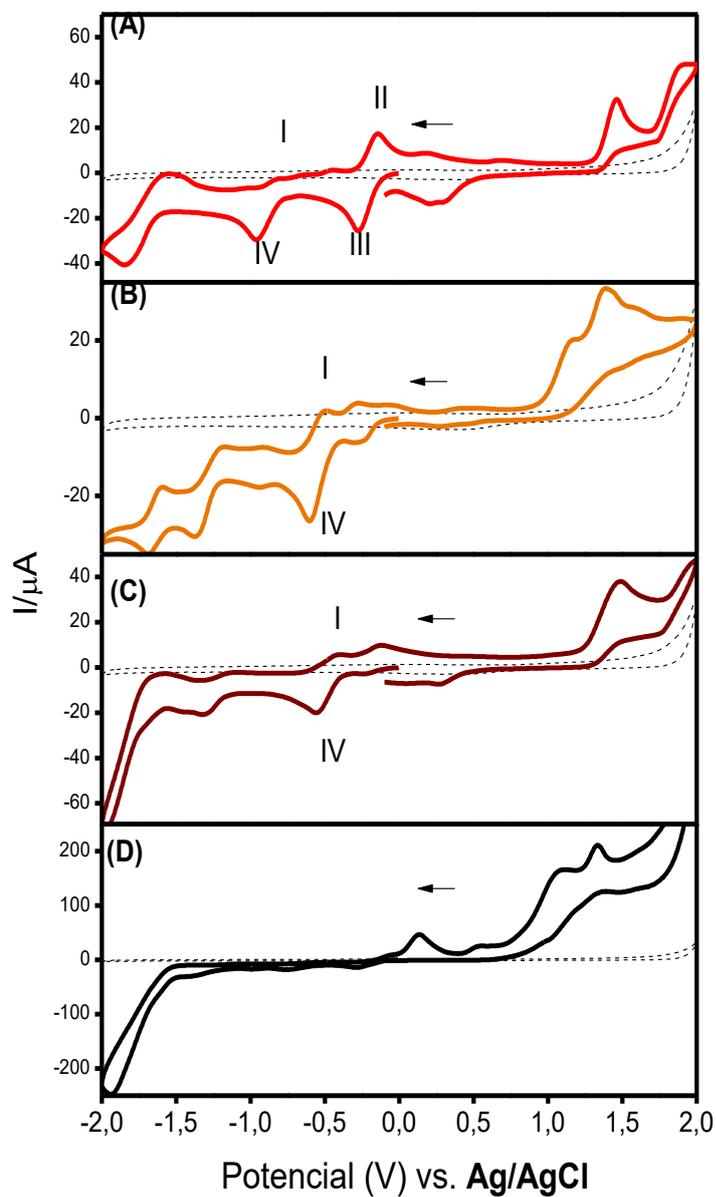


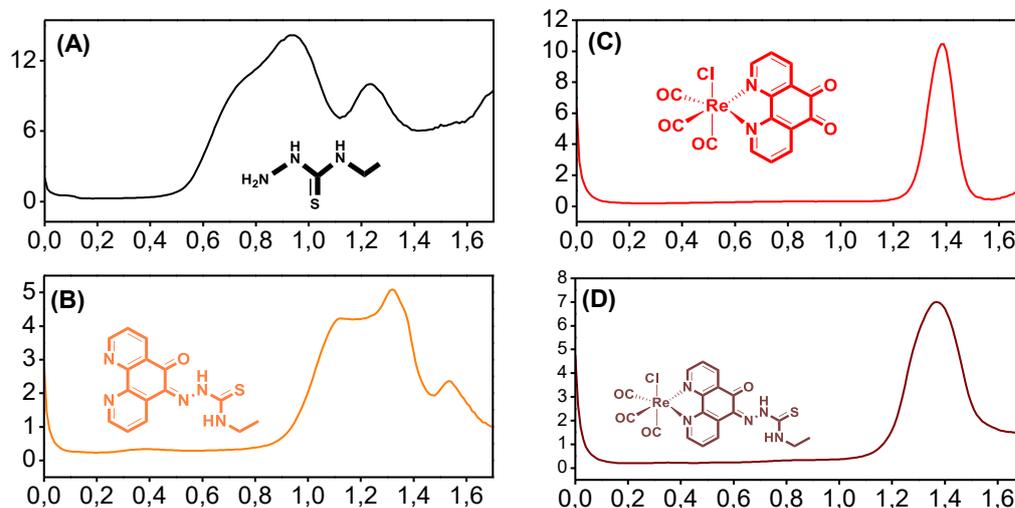
Figura II. Espectro completo de  $^1\text{H}$ -RMN em DMSO  $d_6$  do complexo *fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{phet})]$ , 400 MHz



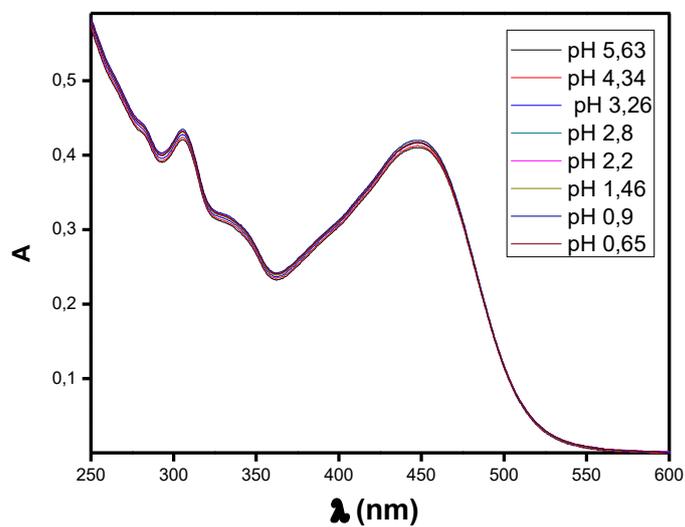
**Figura III.** Voltametria reversa dos compostos analisados: (A) *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)] (—); (B) phet (—); (C) *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] (—), e com concentrações molares de  $4 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> em solução eletrolítica, (---) branco, 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de TBAPF<sub>6</sub> em propileno carbonato, saturada de Argônio com velocidade de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup>. (D) 4-etil-3-tiossemicarbazida (—) em acetona.



**Figura IV.** Voltametria de pulso diferencial dos compostos analisados: (A) 4-etil-3-tiossemicarbazida (—) em acetonitro; (B) phet (—); (C) *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phdo)] (—); (D) *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] (—) em solução eletrolítica 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de TBAPF<sub>6</sub> em propileno carbonato, saturada de Argônio.



**Figura V.** Espectros de absorção do *fac*-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(phet)] em acetonitrila com adição de alíquotas de HCl.



**Figura VI.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN's da solução de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  *fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{phet})]$ , com adição de NaOH, em  $\text{DMSO-d}_6 / 5\% \text{ D}_2\text{O}$ , à 298 K. O primeiro espectro inferior, consiste no RMN do complexo em apenas  $\text{DMSO-d}_6$  e o superior após a adição de 4eq de  $\text{OH}^-$ .

