B I B L I O T E C A
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
20.994
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**REAÇÕES FOTOINDUZIDAS EM ALGUNS
COMPLEXOS DE RÊNIO E DESENVOLVIMENTO DE
DISPOSITIVOS MOLECULARES**

Melina Kayoko Itokazu

Tese de Doutorado

Profa. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha

Orientadora

**São Paulo
2005**

**"Reações Fotoinduzidas em alguns
complexos de rênio e desenvolvimento de
dispositivos moleculares"**

MELINA KAYOKO ITOKAZU

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química - Área: Química Inorgânica.

Aprovado(a) por:

Profa. Dra. NEYDE YUKIE MURAKAMI IHA
IQ – USP
(Orientadora e Presidente)

Profa. Dra. DALVA LÚCIA ARAÚJO DE FARIA
IQ – USP

Profa. Dra. VERA REGINA LEOPOLDO CONSTANTINO
IQ – USP

Prof. Dr. ÉLIA TFOUNI
FFCLRP - USP

Prof. Dr. ALZIR AZEVEDO BAPTISTA
UFSCar

SÃO PAULO
16 DE DEZEMBRO 2004

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

REAÇÕES FOTOINDUZIDAS EM ALGUNS
COMPLEXOS DE RÊNIO E DESENVOLVIMENTO DE
DISPOSITIVOS MOLECULARES

Melina Kayoko Itokazu

Tese de Doutorado

Profa. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha

Orientadora

São Paulo
2005

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

I89r Itokazu, Melina Kayoko
Reações fotoinduzidas em alguns complexos de rênio e
desenvolvimento de dispositivos moleculares / Melina Kayoko
Itokazu. -- São Paulo, 2005.
152p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Iha, Neyde Yukie Murukami

1. Fotoquímica 2. Complexos de rênio : Química inorgânica
3. Fotoisomerização : Físico-química I. T. II. Iha, Neyde
Yukie Murukami, orientador.

541.35 CDD

Ao meu "filhotinho" Lucas Djo, motivo de tantas alegrias e ao meu querido marido Massao pelo grande amor, carinho e apoio.

Ao meu querido pai Jorge pelos anos de dedicação. À minha querida mãe Taye (*in memoriam*) por estar sempre presente.

À Profa. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha pela orientação
segura e principalmente pela compreensão e amizade demonstradas
em todos esses anos de convivência.

AGRADECIMENTOS

À minha querida família, Vânia, Shigueo, Ed e Harumi pelo carinho, apoio e incentivo.

Às minhas afilhadas Miwa e Juliana por tantos momentos de alegria.

Aos queridos amigos do grupo, André, Christian, Karina e Fátima pelo companheirismo, pelas valiosas discussões "científicas e não-científicas", pelos momentos de descontração e por estarem sempre presentes nas "horas mais difíceis". Valeu!

Aos meus queridos amigos Luciano, Christian e Adriana pela valiosa amizade e por terem compartilhado comigo momentos tão especiais.

Ao Prof. Dr. Thomas J. Meyer pelas valiosas discussões.

À Dra. Dana Dattelbaum pelos espectros de infravermelho resolvidos no tempo e pelas discussões.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Bignozzi pelas enriquecedoras discussões.

Ao Prof. Dr. Prof. Marcelo Gehlen pelo espectro de emissão resolvido no tempo.

Ao Prof. Dr. Alzir A. Batista pela orientação na iniciação científica.

Aos técnicos, estagiários e ex-estagiários do grupo, Cida, Fernando, Rodrigo, Christian Telhada, Edu, Vivian e Cláudia pelo convívio agradável.

Aos queridos amigos da salinha, Giselle, Wendel, Maria Lúcia e Mariana pelo companheirismo e pela valiosa amizade.

À Solange pela colaboração na síntese do ligante *trans*-4-estirilpiridina.

Aos colegas do B2 térreo, especialmente a Cida, Ivone e Alzilene.

À Mirian e ao Fernando da Central Analítica do Instituto de Química da USP pelos espectros de RMN.

À minha madrinha Yemi pelo incentivo, apoio e amizade.

Aos amigos Joanita, Adelino, Dani, Helena, Simone, Márcia, Adriana e Hiromi por estarem sempre presentes.

Ao Fundo Bunka de Pesquisa Banco Sumitomo-Mitsui pelo prêmio concedido.

À FAPESP pela bolsa concedida.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
LISTA DE ABREVIATURAS	v
 1. INTRODUÇÃO	 01
1.1. Fotoisomerização em compostos olefinicos	05
1.2. Fotoisomerização em complexos organometálicos	07
1.3. Dispositivos moleculares	09
 2. PARTE EXPERIMENTAL	 15
2.1. Preparação e purificação dos compostos	15
2.2. Aparelhagens e técnicas experimentais	23
2.3. Tratamento de dados	31
 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	 33
3.1. Caracterização e propriedades espectrais	33
3.1.1. Espectros eletrônicos	
3.1.2. Espectros de RMN de ^1H	40
3.2. Reações fotoinduzidas no sistema <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(bpe)] ⁺	56
3.2.1. Comportamento fotofísico e fotoquímico do <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺ em acetonitrila	56
3.2.2. Acompanhamento da reação de fotoisomerização via RMN de ^1H	64
3.2.3. Infravermelho resolvido no tempo (TRIR) e mecanismo proposto	69

3.2.4. Absorção e emissão resolvidas no tempo	77
3.3. Reações fotoinduzidas em complexos de rênio(I) com o ligante ponte bpe	84
3.3.1. Fotosupressão nos sistemas $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{bpe})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}$ e $[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Re}(\text{bpe})\text{Os}(\text{terpy})(\text{bpy})]^{3+}$	84
3.3.2. Sistema $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$	86
3.3.3. Sistema <i>fac</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{bpe})]^+$	91
3.3.4. Sistema <i>fac</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{stpy})]^+$	97
3.4. Reações fotoinduzidas em matriz de PMMA	108
3.5. Propriedades rigidocrômicas em complexos de rênio(I)	116
3.6. Comentários finais e perspectivas futuras	124
3.7. Apêndice	127
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo do comportamento fotoquímico e fotofísico de complexos mononucleares de rênio do tipo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N} \cdots \text{N})(\text{L})]^+$ ($\text{N} \cdots \text{N} = 1,10\text{-fenantrolina, phen.}$ dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina, **dppz**, $\text{L} = \text{trans-1,2bis(4-piridil)etileno, trans-bpe, trans-4-estirilpiridina, trans-stpy}$) e dos complexos binucleares $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$, $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}$ e $[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Os}(\text{terpy})(\text{bpy})]^{3+}$.

O enfoque principal deste trabalho é a investigação das propriedades fotoquímicas dos complexos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$, $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-stpy})]^+$, $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{trans-bpe})]^+$ e $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$. Observou-se que os compostos em solução de acetonitrila, sob irradiação a 313, 334 ou 365 nm, apresentam variação espectral com definição de pontos isobésticos, resultante do processo de fotoisomerização $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ do ligante coordenado trans -piridil etileno.

Os rendimentos quânticos, Φ , da reação de fotoisomerização foram calculados com base no decaimento espectral das bandas de absorção das transições eletrônicas. Os valores médios determinados para a fotoisomerização dos complexos em solução de CH_3CN variam de 0,15 - 0,39 sob excitação a 313 nm e de 0,12 - 0,33 sob excitação a 365 nm.

As reações de fotoisomerização foram monitoradas também por medidas de emissão e por RMN de ^1H . Observou-se um aumento da intensidade de luminescência com o tempo de irradiação dos complexos, consistente com o estado emissivo $^3\text{MLCT } d\pi(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\alpha\text{-diimina})$.

Após irradiação, as reações de fotoisomerização dos complexos foram monitoradas por RMN de ^1H . Os sinais de prótons do isômero trans tiveram um decréscimo gradual, enquanto que a intensidade dos sinais referentes aos prótons da espécie cis aumentaram. Os rendimentos quânticos para o processo de fotoisomerização dos complexos foram calculados através da integração das áreas dos sinais de prótons. Os valores obtidos foram maiores, pelo menos o dobro, que aqueles valores obtidos via espectroscopia UV-Vis.

O comportamento fotoquímico dos complexos incorporados em polimetacrilato de metila, PMMA, foi também investigado. A fotólise dos complexos em filmes de PMMA conduz à variação espectral, de absorção e emissão, similar àquela observada em solução de acetonitrila, atribuída ao processo de fotoisomerização *trans* → *cis* do ligante coordenado. Este estudo mostra que a fotoisomerização do ligante coordenado *trans*-piridil etileno pode ser promovida também em meio rígido. Essa característica, típica de um dispositivo molecular, pode ser convenientemente explorada no desenvolvimento de fotossensores.

As medidas de TRIR mostram que o estado excitado de menor energia para o *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ é o ³ππ*. Para o *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*cis*-bpe)]⁺ a ordem dos estados excitados aparecem invertidas com o ³MLCT < ³ππ*, evidenciado pela emissão do complexo *cis* à temperatura ambiente.

Nas espécies binucleares, [(phen)Re(CO)₃(*trans*-bpe)Os(terpy)(bpy)]³⁺ e [(CO)₃(phen)Re(*trans*-bpe)Fe(CN)₅]²⁺, a fotoisomerização *trans* → *cis* do ligante coordenado *trans*-bpe, característica da subunidade *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺, é inibida pela competição de transferência de energia intramolecular.

Em meio rígido, em PMMA ou em EPA a 77 K, os máximos de emissão dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*cis*-bpe)]⁺, *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*cis*-stpy)]⁺ e [(CO)₃(phen)Re(*cis*-bpe)Re(phen)(CO)₃]²⁺ sofrem um deslocamento hipsocrômico com o aumento da rigidez do meio. As mudanças nas propriedades emissivas, em termos de energia e tempo de vida do estado excitado, são discutidas baseadas no efeito rigidocrômico luminescente.

O trabalho mostra uma forma interessante de fotossensibilizar um substrato orgânico usando o fato de que a coordenação estende a absorção do ligante a uma região de comprimento de onda maior e promove a fotoisomerização assistida por complexos metálicos em energias menores.

ABSTRACT

In this work the photochemical and photophysical behavior of rhenium complexes $fac-[Re(CO)_3(\overset{\curvearrowright}{N} \overset{\curvearrowright}{N})(L^-)]^+ \overset{\curvearrowright}{N} \overset{\curvearrowright}{N}^-$ = 1,10 phenanthroline, **phen**: dipirido[3,2-a:2',3'-c]phenazine, **dppz**: $L^- = trans$ -1,2bis(4-pyridyl)ethylene, **trans-bpe**: $trans$ -4-styrylpyridine, **trans-stpy**) and binuclear complexes $[(CO)_3(phen)Re(trans-bpe)Re(phen)(CO)_3]^{2+}$, $[(CO)_3(phen)Re(trans-bpe)Fe(CN)_5]^{2-}$ and $[(phen)(CO)_3Re(trans-bpe)Os(terpy)(bpy)]^{3+}$ were investigated.

The main focus of the work is the investigation of photochemical behavior of $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$ and $[(CO)_3(phen)Re(trans-bpe)Re(phen)(CO)_3]^{2+}$ in acetonitrile solution. Photolyses of rhenium complexes at 313, 334 or 365 nm led to spectral changes with clear and well defined isosbestic points. These spectral changes are due to the $trans \rightarrow cis$ isomerization process of the coordinated pyridyl-ethenyl ligand.

Quantum yields, Φ , for isomerization processes were calculated based on the absorption spectral changes. The average values for the isomerization reactions of the complexes in CH_3CN solution are 0.15 – 0.39 at 313 nm excitation and 0.12 – 0.33 at 365 nm excitation.

The photoisomerization reactions were also followed by emission and ^1H NMR measurements. An increasing luminescence was observed after complexes irradiation which is consistent with an emitting ^3MLCT state, $d\pi(Re) \rightarrow \pi^*(\alpha\text{-diimine})$.

Upon irradiation, the photoisomerization reactions for complexes were monitored by ^1H NMR spectroscopy. The proton signals of the $trans$ isomer were found to decrease gradually while the cis isomer signals gradually built up in intensity. Quantum yields for the isomerization process were calculated by integration of the proton signals. The values obtained in this way were higher, twice at least, than those obtained by UV-Vis electronic spectroscopy.

The photochemical behavior of the complexes incorporated in poly(methyl methacrilate), PMMA, was also investigated. Photolyses of the complexes in PMMA films lead to UV-Visible

and emission changes similar to those observed in solution, due to the *trans* → *cis* isomerization of the coordinated ligand. Therefore the photoisomerization is occurring even in rigid media. This feature, typical for molecular devices, can be conveniently exploited, such as for photosensors.

TRIR measurements showed that the lowest lying excited state is a bpe-based $^3\pi\pi^*$ for the *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ complex. For *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*cis*-bpe)]⁺ the ordering of low-lying states appears to be reversed with $^3\text{MLCT} < ^3\pi\pi^*$, evidenced by emission of the *cis* complex at room temperature.

In the binuclear species, [(phen)Re(CO)₃(*trans*-bpe)Os(terpy)(bpy)]³⁺ and [(CO)₃(phen)Re(*trans*-bpe)Fe(CN)₅]²⁺, the *trans* → *cis* photoisomerization of the coordinated *trans*-bpe ligand, characteristic of the Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)⁺ subunit, is inhibited by competitive intramolecular energy transfer.

In a rigid medium, such as PMMA or EPA at 77 K, the emission maxima of *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*cis*-bpe)]⁺, *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*cis*-stpy)]⁺ and [(CO)₃(phen)Re(*cis*-bpe)Re(phen)(CO)₃]²⁺ complexes exhibit hypsochromic shifts as the medium rigidity increases. Changes in emission properties (energy and lifetime of excited states) are discussed based on the luminescent rigidochromic effect.

This work presents an interesting approach to photosensitization of an organic substrate by using the red-shifted absorption of the complex to achieve the photoassisted isomerization by irradiation in the low energy region.

LISTA DE ABREVIATURAS

Φ = rendimento quântico

Φ_m = rendimento quântico médio

I_0 = intensidade da luz incidente

em = emissão

exc = excitação

λ_{exc} = comprimento de onda de excitação

λ_{em} = comprimento de onda de emissão

λ_{max} = comprimento de onda de absorção máximo

λ_{acomp} = comprimento de onda de acompanhamento

MLCT = transferência de carga do metal para o ligante

IL = transferência de carga interna do ligante

τ = tempo de vida

ε = absortividade molar

TRIR = infravermelho resolvido no tempo

TA = transiente de absorção

EPA = mistura de éter etílico-isopentano-etanol 5:5:2

Δt_{irr} = tempo de irradiação

ℓ = caminho óptico

T = temperatura

v = velocidade de varredura

nome	abbreviatura	struttura
<i>trans</i> -1,2bis(4-piridil)etileno	<i>trans</i> -bpe	
<i>trans</i> -1,2bis(2-piridil)etileno	2,2'-bpe	
<i>trans</i> -1,2bis(3-piridil)etileno	3,3'-bpe	
<i>trans</i> -1,2bis(4-piridil)etileno	3,4'-bpe	
<i>trans</i> -4-(4-nitroestiril)piridina	NSP	
[2-(4-piridil)etil]benzeno	PEB	
<i>trans</i> -2-estirilpiridina	<i>trans</i> -2-stpy	
<i>trans</i> -4-estirilpiridina	<i>trans</i> -stpy	
1,10-fenantrolina	phen	

5-metil-1,10-fenantrolina	5-Me-phen	
5-bromo-1,10-fenantrolina	5-Br-phen	
5-cloro-1,10-fenantrolina	5-Cl-phen	
4,7-difenil-1,10-fenantrolina	4,7-ph ₂ phen	
dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina	dppz	
piridina	py	
4-fenilpiridina	ppy	
2,2' bipiridina	bpy	

4-metilpiridina	4-mepy	
4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina	me ₂ bpy	
quinolina	quin	
isoquinolina	isq	
2,2'-biquinolina	bq	
2,2':6',2''-terpiridina	terpy	
1,3,5-tris(etilpiridil)benzeno	TEEPB	

trifenilfosfina	PPh_3	
trifluorometilsulfonato	TFMS^-	CF_3SO_3^-
polimetacrilato de metila	PMMA	
oxalato	ox^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

1. INTRODUÇÃO

A espectroscopia, fotoquímica e fotofísica de complexos carbonílicos de rênio (I) com ligantes diimínicos, $fac-[Re(CO)_3(L)(\widehat{N-N})]$, vêm atraindo muita atenção desde meados da década de 70 [1-16]. Esses complexos são geralmente luminescentes, dependendo da natureza de seus ligantes L ou $\widehat{N-N}$, tanto à temperatura ambiente como a baixas temperaturas. Além disso, a alta sensibilidade das propriedades emissiva desses complexos pode ser empregada no monitoramento de reações de polimerização [17,18], fotoclivagem do DNA ou de bases nucleotídeas [19-20], além de possíveis aplicações como sensores luminescentes [21-26], materiais ópticos moleculares não lineares [27-29] e fotointerruptores [23,30,31].

As propriedades do estado excitado de complexos de rênio $fac-[Re(CO)_3(L)(\widehat{N-N})]$ podem ser moduladas variando-se tanto o ligante $\widehat{N-N}$, como substituindo o ligante L por uma grande variedade de ligantes. Além disso, a versatilidade sintética faz desses complexos materiais fotoativos promissores que podem ser envolvidos em processos fotoinduzidos, tanto em estudos de caráter acadêmico, como para fins visando aplicação.

A maioria dos complexos catiônicos do tipo $fac-[Re(CO)_3(\widehat{N-N})(L)]^+$ e das espécies neutras $fac-[XRe(CO)_3(\widehat{N-N})]$ ($X = Cl^-$, Br^- etc.) apresenta propriedades fotofísicas e fotoquímicas atribuídas ao estado excitado de transferência de carga do metal para o ligante, $MLCT Re \rightarrow \widehat{N-N}$. Os ligantes L são geralmente derivados de piridina e os ligantes $\widehat{N-N}$ mais comumente usados são os derivados da 1,10-fenantrolina, **phen**, 2,2'-bipiridina, **bpy** e outros ligantes polipiridínicos (**Figura 1**). Em geral, esses complexos apresentam intensas bandas de absorção ($\epsilon = 2000 - 6000 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) na região do visível. As bandas de emissão desses

complexos geralmente são largos, não estruturados e sensíveis à rigidez do meio [12,32-36]. As propriedades espectroscópicas de alguns desses compostos encontram-se na **Tabela 1**.

Figura 1. Exemplos de alguns ligantes α -diimínicos.

Tabela 1. Propriedades espectrais de uma série de complexos de rênio(I).

Complexo	solvente	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$ (298 K)	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$ (77 K)	Ref.
<i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (bq)]	CH ₂ Cl ₂	446 (0,347)	(não detectável)	635	[36]
<i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (bpy)]	CH ₃ CN	305	606	524 ^a	[12]
	EtOH	315			
	CH ₂ Cl ₂	317	588		
	THF	317			
<i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (ppy) ₂]	CH ₃ CN	298	541	469 ^a	[12]
	EtOH	300	532		
	CH ₂ Cl ₂	303			
	THF	305			
<i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (quin) ₂] ⁺	CH ₂ Cl ₂	315 (1,2)	550		[34]
<i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (isq) ₂] ⁺	CH ₃ CN	268 (2,2). 308 (1,5)	490, 540		[34]

<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (bpy)(<i>trans</i> -stpy)] ⁺	CH ₂ Cl ₂	288 (0,6), 324 (0,955), 340 (0,933)	530		[33]
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (bpy)(NSP)] ⁺	CH ₂ Cl ₂	242 (2,57), 282 (2,67), 312 (3,24), 320 (3,82), 346 (3,68)	540		[33]
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(NSP)] ⁺	CH ₂ Cl ₂	258 (2,15), 278 (2,61), 294 (2,05), 348 (3,40)	550		[33]
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (bpy)(PEB)] ⁺	CH ₃ CN	249 (1,92), 263 (1,89), 305 (1,12), 319 (1,20), 348 (0,353)	540		[33]
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (bpy)(4-mepy)] ⁺	CH ₂ Cl ₂	364 (0,40)	564		[35]
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (bpy)(py)] ⁺	CH ₂ Cl ₂	366 (0,24)	558		[35]
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (bpy)(quin)] ⁺	CH ₂ Cl ₂	362 (0,34)	564		[35]
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (bpy)(4-mepy)] ⁺	CH ₂ Cl ₂	330 (0,40)	564		[35]
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Me ₂ bpy)(py)] ⁺	CH ₂ Cl ₂	356 (0,33)	552		[35]
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen) (4-mepy)] ⁺	CH ₂ Cl ₂	330 (0,40)	552		[35]

^a EPA

1.1. Fotoisomerização em compostos olefínicos

A investigação da reação de fotoisomerização *trans* $\rightarrow$ *cis* em compostos olefínicos tem atraído muita atenção devido às alterações induzidas pela luz em sua estrutura e polaridade, resultando em aplicações, como por exemplo, o desenvolvimento de fotointerruptores [37,38].

Os cromóforos olefínicos azo aromáticos são amplamente utilizados em sistemas supramoleculares, uma vez que suas reações de fotoisomerização *trans* $\leftrightarrow$ *cis* provocam grandes mudanças conformacionais que ocorrem com alta eficiência e reversibilidade [1,2,4-6,39-42]. A isomerização fotoinduzida *trans* $\leftrightarrow$ *cis* causa uma grande variação no momento dipolar e um decréscimo da distância entre os carbonos na posição *para* que diminui de 9,0 Å (forma *trans*) para 5,5 Å (forma *cis*). Enquanto o isômero *trans* é planar e não tem momento dipolar, o isômero *cis* é não-planar e exibe um momento dipolar de 3,0 D, **Equação 1** [43].

Filmes de polímeros de azobenzeno são utilizados no armazenamento de imagens [38,44], em que as mudanças induzidas pela luz na conformação estrutural desses compostos resultam no rompimento da ordem do cristal líquido, baseado no rearranjo molecular, permitindo que esses compostos tenham aplicação em dispositivos fotointerruptores.

Nos compostos olefínicos, o isômero *trans* é em geral termodinamicamente mais estável que o isômero *cis* e a isomerização *cis* $\rightarrow$ *trans* pode ser lenta ou rápida, dependendo do composto e/ou das condições experimentais. Tanto a isomerização *trans* $\rightarrow$ *cis* como a *cis* $\rightarrow$ *trans* podem ser obtidas pela irradiação em comprimentos de onda apropriados.

O processo da fotoisomerização *trans* $\leftrightarrow$ *cis* foi estudado numa variedade de sistemas e o seu mecanismo tem sido tópico de muita controvérsia. Além disso, vários estudos com os estilbenos têm levado à proposição de mecanismos distintos [42, 45-57]. Algumas dessas proposições encontram-se a seguir.

O mecanismo da reação proposto por alguns autores sugere que o rearranjo molecular se dá através da rotação em torno da dupla ligação pela absorção direta de luz ou pela transferência de energia a partir de uma molécula sensibilizadora [42].

Olson foi o primeiro a postular que a excitação eletrônica de compostos olefínicos leva a uma livre rotação interna da molécula no estado excitado [50]. Alguns anos mais tarde, Hammond e colaboradores [51] reportaram que a população do estado tripleto de etilenos e estilbenos, utilizando sensibilizadores, levaram de fato à isomerização *trans* $\leftrightarrow$ *cis*. Nesse estudo, os autores propuseram que tanto a isomerização *trans* $\rightarrow$ *cis* como a *cis* $\rightarrow$ *trans* ocorrem com igual eficiência. Um estado tripleto comum (π , π^*) foi assumido como sendo intermediário em cada caso e denominado como estado tripleto perpendicular (^3p).

Na fotoisomerização de olefinas, por exemplo nos estilbenos, há evidências experimentais da ocorrência de transferência de energia não vertical e de um estado tripleto perpendicular, ^3p , além do estado tripleto $^3\pi\pi^*$ [48,52-54].

Um dos mecanismos propostos por Saltiel e colaboradores [55] para a isomerização de estilbenos é o mecanismo singleto, o qual envolve a torção em torno da dupla ligação nesse estado excitado singleto para uma geometria torcida (presumivelmente 90°). Vários trabalhos envolvendo estudos de supressão do estado singleto e tripleto mostraram que esse foi o mecanismo operante [53,56,57].

1.2. Fotoisomerização em complexos organometálicos

Na década de 70, alguns trabalhos publicados por Wrighton e colaboradores envolvendo complexos tricarbonílicos de rênio(I) com ligantes fotoisomerizáveis revelaram propriedades bastante interessantes, como por exemplo, a de fotoisomerização do ligante coordenado. O processo promove fotoquimicamente uma reação endergônica por meio de uma isomerização do ligante sensibilizado por um complexo metálico [12,14,15]. Desde então, trabalhos envolvendo processos de transferência de energia intramolecular do estado $^3\text{MLCT}$ para ligantes do tipo olefínico coordenados ao Re(I) , $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{IL}$, têm sido reportados na literatura [1-8,10,30,31,33,58-62].

As reações fotoinduzidas envolvendo a isomerização do ligante coordenado vêm sendo utilizadas ainda no desenvolvimento de dispositivos moleculares utilizando principalmente complexos binucleares contendo ligantes ponte fotoisomerizáveis que atuam como fotointerruptores. Com a fotoisomerização do ligante, torna-se possível modular o processo de transferência eletrônica intramolecular entre as duas partes da estrutura, **Figura 2** [31,42,63].

Figura 2. I) Complexo binuclear com ligante ponte fotoisomerizável “A” .
 II) Esquema de um dispositivo molecular fotointerruptor visualizando a função de “A” [42].

O “design” de materiais ópticos não lineares [27-29,64-66] e o estudo das propriedades de cristal líquido [67-69], que utilizam compostos fotoflexíveis ou

que sofrem fotoisomerização, representam outra área de estudo em crescimento com importantes aplicações no campo de opto-eletrônicos e materiais fotônicos. Os materiais organometálicos com propriedades ópticas não lineares, principalmente os compostos fotoflexíveis, têm atraído muita atenção devido às vantagens que esses compostos têm em relação aos compostos orgânicos, como por exemplo, a modulação da polarizabilidade através da variação dos estados de oxidação do metal e da variação dos ligantes. Entre esses materiais, compostos organometálicos dipolares com ligantes nitrogenados, como por exemplo, piridinas [27,70], diiminas [71], bases de Schiff [72], ftalocianinas [73] e porfirinas [74] têm mostrado propriedades ópticas não lineares bastante promissoras.

1.3. Dispositivos moleculares

A incorporação de componentes fotoisomerizáveis, como por exemplo compostos olefínicos, na estrutura supramolecular pode levar a espécies fotossensíveis que atuam como dispositivos moleculares fotoquímicos.

Esses dispositivos são formados por um conjunto de componentes que tem a capacidade de realizar funções específicas induzidas pela luz, tais como, transferência de elétrons e/ou energia, mudanças conformacionais induzidas, conversão de luz em energia, além do controle e modulação das propriedades fotofísicas e fotoquímicas [75,76].

A importância desse tópico tem levado a um crescente interesse no “design” e desenvolvimento de fotointerruptores e/ou fotosensores [42,77,78], que utilizam compostos orgânicos [37,44,79-81] ou complexos de metais de transição [2,7,21,30,31,42,64,33,82-89].

Na **Figura 3** é apresentado um dispositivo molecular fotointerruptor, no qual o antraceno coordenado ao complexo de rênio sofre um processo de

ciclização intramolecular após irradiação. Após a fotoexcitação a 365 nm uma forte emissão é observada. O processo inverso ocorre após irradiação a 256 nm no qual a emissão é suprimida [83].

Figura 3. Exemplo de um dispositivo molecular fotointerruptor [83].

As reações fotoinduzidas geralmente oferecem a base do mecanismo pelo qual o efeito fotointerruptor ou sensor ocorre. Dentro desse contexto, as reações de oxidação e de redução ou de isomerização fotoinduzidas de complexos metálicos de Re(I) [1-8,10,15,30,33,58-62], Ru(II) [90-92], Mn(I) [93], Pt(II) [94], Rh(II) [95] e Fe(II) [82,96] têm sido utilizadas para promover a modulação das propriedades fotoquímicas e/ou fotofísicas, viabilizando a utilização desses complexos como dispositivos moleculares luminescentes, fotossensores e/ou fotointerruptores.

A estrutura supramolecular possibilita a incorporação de componentes fotoisomerizáveis no “design” molecular de espécies fotossensíveis, chamadas máquinas moleculares, que desempenham movimentos mecânicos em resposta a um estímulo externo apropriado (luz) [38,41,86,97].

O interesse por máquinas moleculares tem crescido exponencialmente e vários artigos cobrindo aspectos específicos do campo estão disponíveis

[41,86,98-102]. O conceito de máquina em nível molecular é tópico considerado prioritário para a pesquisa básica associado ao desenvolvimento da nanotecnologia **[86]**.

O conceito de uma máquina macroscópica pode ser estendido ao nível molecular e é definido como um conjunto de componentes moleculares distintos organizados para desempenhar movimentos mecânicos em resposta a um estímulo externo apropriado. Uma máquina molecular opera via rearranjo estrutural e, do mesmo modo que as máquinas macroscópicas, são caracterizadas por: 1) a natureza dos movimentos de seus componentes 2) o tipo de energia fornecida que permite a realização de trabalho, por exemplo, energia química, elétrica ou luz 3) o modo pelo qual sua operação pode ser controlada e monitorada 4) a habilidade de repetir a operação de modo cíclico 5) a escala temporal necessária para completar o ciclo total de movimento e, finalmente 6) o propósito de sua operação **[86,98]**.

O conceito de máquina molecular não é recente. O corpo humano pode ser visto como uma complexa reunião de máquinas moleculares que potencializam os movimentos físicos, reparando tecidos danificados num amplo espectro de situações e circunstâncias. Já a idéia da construção de máquinas moleculares artificiais é um tanto recente e a primeira vez que o tópico foi abordado foi em 1960 por Richard Feynman **[103]**.

Os primeiros exemplos de máquinas moleculares sintéticas baseadas na fotoisomerização do azobenzene foram reportados em meados da década de 80 **[97]**. No exemplo a seguir, **Figura 4**, a isomerização fotoinduzida *trans* → *cis* do azobenzene é acompanhada do movimento cíclico e pode ser explorada para diminuir ou aumentar a cavidade de ciclofanos, reduzir e alongar a distância entre o sítio de reconhecimento de receptores ditópicos e induzir a complexação

intramolecular em moléculas auto-complementares. A forte afinidade do éter coroa macrocíclico por cátions metálicos é quase que completamente suprimida pelo processo de auto-complementação fotoinduzida *trans* $\leftrightarrow$ *cis* [86].

Figura 4. Fotoisomerização *trans* $\leftrightarrow$ *cis* do azobenzeno no éter coroa macrocíclico acompanhada do movimento cíclico [86].

A geometria das moléculas ou das unidades de azobenzeno pode ser alterada reversivelmente pelo controle da isomerização das partes fotoativas, que por sua vez podem ser exploradas para modular as propriedades físico-químicas de algumas moléculas. Essa estratégia foi empregada no presente trabalho, através dos complexos com ligantes e estruturas especialmente projetados para desempenhar funções úteis, atuando como dispositivos moleculares, em particular, fotossensores e/ou fotointerruptores [1,2,4-6].

No trabalho desenvolvido no mestrado [40] verificou-se que a irradiação em solução metanólica do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺, *trans*-bpe = *trans*-1,2bis(4-piridil)etileno, promove o processo de fotoisomerização *trans* $\rightarrow$ *cis* do ligante *trans*-bpe coordenado, **Equação 2**. O acompanhamento do processo

via RMN de ^1H confirmou a presença do produto fotoquímico $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{cis-bpe})]^+$ formado.

A dissertação de mestrado incluiu ainda o estudo da fotoisomerização do ligante livre *trans*-bpe protonado e não protonado em metanol. Os valores médios de $\Phi_{\text{trans-cis}}$ determinados para o ligante *trans*-bpe coordenado ($\Phi_{313 \text{ nm}} = 0,32 \pm 0,02$, $\Phi_{334 \text{ nm}} = 0,35 \pm 0,03$ e $\Phi_{365 \text{ nm}} = 0,25 \pm 0,02$) são maiores do que aqueles obtidos para o ligante livre ($\Phi_{313 \text{ nm}} = 0,17 \pm 0,03$). O trabalho mostrou uma alternativa interessante de fotossensibilizar um substrato orgânico através da coordenação, promovendo a fotoisomerização do ligante assistida por complexos metálicos em energias menores de irradiação.

Após a fotólise do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ em solução de acetonitrila observou-se uma emissão, larga e não estruturada, centrada em 550 nm. Essa luminescência foi atribuída ao produto fotoquímico *cis*. Este efeito incentivou o prosseguimento desse trabalho, uma vez que a luminescência resultante da fotólise do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ pode ser aplicada no

desenvolvimento de dispositivos moleculares, como por exemplo, fotossensores e/ou fotointerruptores. No doutoramento deu-se continuidade ao estudo do comportamento fotofísico e fotoquímico da espécie $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ em acetonitrila, bem como o de novos complexos de rênio(I) com ligantes fotoisomerizáveis. Esses estudos foram ainda estendidos para os complexos em matriz rígida de polimetacrilato de metila, PMMA, visando o desenvolvimento de dispositivos moleculares fotoquímicos [1,2,4-6,39,40].

A tese encontra-se dividida da seguinte forma:

No **capítulo 2** descreve-se a parte experimental com a descrição da preparação dos compostos, das aparelhagens e técnicas experimentais utilizadas. A apresentação e a discussão dos resultados são abordadas no **capítulo 3**. No **item 3.1** é apresentada a caracterização dos complexos e ligantes estudados através da espectroscopia eletrônica e RMN de ^1H incluindo a discussão desses dados. Nos **itens 3.2.** e **3.3** procede-se a discussão da fotorreatividade dos complexos mono e binucleares de rênio(I), $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$, $[(CO)_3(phen)Re(trans-bpe)Re(phen)(CO)_3]^{2+}$, $[(CO)_3(phen)Re(trans-bpe)Fe(CN)_5]^{2-}$ e $[(phen)(CO)_3Re(trans-bpe)Os(terpy)(bpy)]^{3+}$. Os resultados obtidos com as técnicas de infravermelho resolvido no tempo (TRIR) e de absorção e emissão resolvidas no tempo são abordados nos **itens 3.2.2** e **3.2.3** para o sistema $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpe)]^+$ a fim de elucidar os estados excitados responsáveis pela reação de fotoisomerização do ligante coordenado bpe e analisar o mecanismo envolvido nesse processo. No **item 3.4** as reações de fotoisomerização dos complexos de Re(I) são estudadas em matriz rígida de PMMA e no **item 3.5** são abordadas as propriedades rigidocrômicas em complexos de rênio(I).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação e purificação dos compostos

2.1.1. Síntese do tris(oxalato)ferrato(III) de potássio - $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

A síntese do $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ utilizado como actinômetro químico foi feita segundo a adaptação [104] do procedimento descrito por Hatchard e Parker [105]. Foram dissolvidos 32 g (0,20 mol) de oxalato de potássio (CRQ) em 50 mL de água. A solução foi deixada sob agitação e aquecida até 40° C. A seguir, na ausência de luz, foram adicionados 15 g (0,06 mmol) de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Reagen) à solução, mantendo-se agitação durante 30 min. Após atingir a temperatura ambiente a mistura foi deixada sob refrigeração e os cristais verdes foram separados por filtração, lavados com água gelada e mantidos no dessecador sob vácuo com sílica. A purificação foi feita por recristalizações sucessivas dissolvendo o sólido em água a 65 °C (1,0 g do composto em 1,5 mL de água). Rendimento 68 %.

2.1.2. Síntese do ligante *trans*-4-estirilpiridina

A síntese foi feita segundo uma adaptação do procedimento descrito na literatura [106]. Em um balão de 100 mL, foram dissolvidos 5,0 g (0,47 mmol) de benzaldeído (Aldrich) em 5,2 mL (0,53 mmol) de 4-picolina (Aldrich), previamente destilada, e 5,0 mL de anidrido acético (Mallinckrodt). A mistura reacional foi deixada em refluxo por 12 horas. O produto foi isolado por destilação e extraído com éter de petróleo. Foram obtidos 5,8 g (0,32 mmol) do produto, correspondentes a um rendimento de 59%.

RMN de ^1H (CD_3CN , δ (ppm)): 8,53, d (2H), 7,47, d (2H), 7,17, d (1H), 7,41, d (1H), 7,62 d (2H), 7,41, t (2H), 7,34, t (1H).

2.1.3. Síntese fotoquímica do ligante *cis*-1,2bis(4-piridil)etileno

O ligante *cis*-1,2bis(4-piridil)etileno, *cis*-bpe, foi obtido a partir da irradiação do ligante *trans*-bpe, em um sistema fotoquímico da Aldrich (**item 2.3.6**). Foram dissolvidos 0,50 g (2,7 mmol) do ligante *trans*-bpe (Aldrich) em 11 mL de metanol (Synth). A solução foi agitada por um fluxo de nitrogênio e irradiada predominantemente a 254 nm com lâmpada de Hg de baixa pressão por 8 horas. A conversão de 80 % foi confirmada por RMN de ^1H . (CD_3CN , $\delta(\text{ppm})$): 8,45, d (4H), 7,12, d (4H), 6,78, s (2H).

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

A síntese foi feita segundo uma adaptação do procedimento descrito na literatura [16,34]. Em um balão 0,60 g (1,7 mmol) do complexo [ClRe(CO)₅] (Aldrich) e 0,60 g (3,3 mmol) do ligante 1,10-fenantrolina (QM), phen, foram suspensos em 30 mL de xileno (Merck). A mistura foi mantida sob refluxo por 9 horas, monitorando-se a síntese tanto por cromatografia em camada delgada (TLC) como por espectrofotometria. Após o resfriamento observou-se a formação de um precipitado amarelo que foi coletado por filtração e lavado com xileno previamente resfriado.

A recristalização foi feita dissolvendo o sólido em diclorometano (Synth), adicionando-se gota a gota *n*-pentano (Nuclear) até a precipitação do sólido, que foi separado por filtração, lavado com *n*-pentano e seco sob vácuo num dessecador com sílica. Após sucessivas recristalizações, foram obtidos 0,62 g (1,3 mmol) do produto, correspondente a um rendimento de 77%.

Os resultados de análise elementar foram os seguintes:

<i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (phen)]	%C	%N	%H
calculado	37,09	5,77	1,66
obtido	37,12	5,70	1,77

2.1.5. Síntese do tricarbonil(trifluorometilssulfonato)(1,10-fenantrolina)rênio(I) *fac*-[(TFMS)Re(CO)₃(phen)]

O composto foi preparado conforme uma adaptação do procedimento descrito na literatura [107]. Foram adicionados 2,0 mL (23 mmol) de ácido trifílico (Aldrich) em um balão contendo 1,1 g (2,2 mmol) do *fac*-[ClRe(CO)₃(phen)] dissolvido em 35 mL de diclorometano (Synth). O sistema foi mantido sob agitação em atmosfera de argônio durante 1 hora. O acompanhamento da reação foi feito tanto espectrofotometricamente como por TLC. Foram adicionados 100 mL de éter etílico (QM) à solução reacional e observou-se a precipitação de um sólido amarelo, que foi separado por filtração e mantido num dessecador com sílica. Foi obtido 1,0 g (1,7 mmol) do produto correspondendo a um rendimento de 79%.

Os resultados de análise elementar foram os seguintes:

<i>fac</i> -[(TFMS)Re(CO) ₃ (phen)]	%C	%N	%H
calculado	32,06	4,67	1,35
obtido	32,28	4,80	1,46

2.1.6. Síntese do hexafluorofosfato de tricarbonil(1,10-fenantrolina)-(trans-1,2bis(4-piridil)etileno)rênio(I) *fac*-[Re(CO)₃(phen)](*trans*-bpe)]PF₆

Em um balão foram dissolvidos 0,20 g (0,34 mmol) de *fac*-[(TFMS)Re(CO)₃(phen)] e 0,46 g (2,5 mmol) do ligante *trans*-1,2bis(4-

piridil)etileno, *trans*-bpe (Aldrich), em 45 mL de metanol (Aldrich). A solução foi mantida sob refluxo por 5 horas. O acompanhamento da reação foi feito tanto espectrofotometricamente como por TLC.

Uma solução aquosa saturada de NH_4PF_6 (Aldrich) foi adicionada lentamente à solução reacional até a formação de um precipitado amarelo. O sólido foi coletado por filtração, lavado com água e depois seco com éter etílico (QM). Os cristais foram deixados num dessecador com sílica sob vácuo. Foram obtidos 0,15 g (0,19 mmol) do produto, correspondente a um rendimento de 56%.

Os resultados da análise elementar foram os seguintes:

<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>trans</i> -bpe)]PF ₆ .H ₂ O	%C	%N	%H
calculado	40,72	7,04	2,51
obtido	40,61	6,99	2,39

RMN de ¹H (CD₃CN, δ (ppm)): 9,62, dd (2H); 8,84, dd (2H); 8,12, dd (2H); 8,17, s (2H); 8,54, dd (2H); 7,39, dd (2H); 7,30, dd (2H); 8,22 dd (2H), 7,30, dd (2H), 7,18, d (1H). O espectro de RMN de ¹H do *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ encontra-se no apêndice, **item 3.7.3**, página 133.

2.1.7. Síntese do hexafluorofosfato de tricarbonil(1,10-fenantrolina)(*cis*-1,2bis(4-piridil)etileno)rênio(I) *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*cis*-bpe)]PF₆

Em um balão de 100 mL foram adicionados 10 mL da solução metanólica do ligante *cis*-bpe (2,7 mmol) (**item 2.1.3**) e 0,15 g (0,24 mmol) do complexo *fac*-[(TFMS)Re(CO)₃(phen)] (**item 2.1.5**) em 30 mL de metanol (Synth). A solução foi aquecida e mantida sob refluxo por aproximadamente 5 horas, monitorando-se a síntese tanto por TLC como por espectrofotometria. Uma solução aquosa saturada de NH_4PF_6 (Aldrich) foi adicionada lentamente à solução reacional até a formação de um precipitado marrom claro. O sólido foi coletado por filtração,

lavado com água e depois seco com éter etílico (Synth). A cromatografia por camada delgada mostrou a presença de mais de uma espécie. O sólido, dissolvido em metanol, foi transferido para uma coluna cromatográfica de sílica gel. As primeiras frações recolhidas foram eluídas com metanol e as últimas com solução metanólica saturada de NH_4PF_6 . Essas frações foram examinadas através de TLC, usando folhas de sílica gel em poliéster com indicador fluorescente a 254 nm (Aldrich). Os resultados mostraram que as frações ainda continuavam com uma mistura de compostos, apresentando mais de uma mancha após a revelação da placa cromatográfica. O sólido analisado por RMN de ^1H mostrou que a amostra corresponde a 50% da espécie *cis*.

RMN de ^1H (CD_3CN , δ (ppm)): 9,56, dd (2H); 8,83, dd (2H); 8,34, dd (2H); 8,18, s (2H); 8,09, q (2H); 8,06, dd (2H); 6,89, dd (2H); 6,80, d (1H); 6,53 d (1H).

2.1.8. Síntese do $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3](\text{PF}_6)_2$

Em um balão 0,33 g (0,55 mmol) de *fac*-(TFMS) $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})$] foram dissolvidos em 50 mL de tetrahidrofurano, THF (Aldrich). A mistura foi aquecida até o refluxo e logo após foram adicionados 0,025 g (0,14 mmol) do ligante *trans-bpe* (Aldrich), dissolvido previamente em 5,0 mL de THF. A solução foi aquecida e mantida sob refluxo por aproximadamente 1 hora, monitorando-se a síntese tanto por TLC como por espectrofotometria. A mistura foi então mantida sob refluxo por mais 4 horas. Após o seu resfriamento uma solução aquosa saturada de NH_4PF_6 (Aldrich) foi adicionada lentamente à solução reacional até a formação de um precipitado amarelo. O sólido foi coletado por filtração e lavado com etanol e éter. Foram obtidos 0,15 g (0,11 mmol) do produto, correspondente a um rendimento de 69 %.

Os resultados da análise elementar foram os seguintes:

$[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3](\text{PF}_6)_2$	%C	%N	%H
calculado	37,24	5,92	2,27
obtido	37,14	5,76	1,98

RMN de ^1H (CD_3CN , δ (ppm)): 9,64, dd (4H); 8,87, dd (4H); 8,15, dd (4H); 8,20, s (4H); 8,25, dd (4H); 7,25, dd (4H); 7,30, s (2H).

2.1.9. Síntese do hexafluorofosfato de (2,2' bipyridina)(2,2':6',2''-terpiridina)(*trans*-1,2bis(4-piridil)etileno)ósmio(II)

$[\text{Os}(\text{terpy})(\text{bpy})(\text{trans-bpe})](\text{PF}_6)_2$

A síntese do complexo foi feita segundo o procedimento descrito na literatura [4] a partir de 0,10 g (0,21 mmol) de $[\text{Os}(\text{terpy})(\text{bpy})(\text{Cl})]\text{PF}_6$, 0,03 g (0,14 mmol) de AgTFMS e 0,50 g (2,8 mmol) do *trans*-bpe.

2.1.10. Síntese do hexafluorofosfato de tricarbonil (1,10-fenantrolina) (*trans*-4-estirilpiridina)rênio(I) -

fac- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-stpy})]\text{PF}_6$

Foram dissolvidos 0,20 g (0,33 mmol) do complexo *fac*- $[(\text{TFMS})\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})]$ (item 2.1.5) e 0,42 g (2,3 mmol) do ligante *trans*-4-estirilpiridina, *trans*-stpy (item 2.1.2) em 90 mL de metanol (Merck) em um balão de 250 mL. A mistura reacional foi deixada sob refluxo por aproximadamente 5 horas, acompanhando-se espectrofotometricamente e por TLC. Após o resfriamento da mistura reacional foi adicionada, lentamente e sob agitação, uma solução aquosa saturada de NH_4PF_6 (Aldrich) até a sua turvação e deixada em repouso por 12 horas na geladeira. Foi observada a formação de um precipitado marrom claro que foi coletado por filtração e lavado com éter etílico (Synth). Foram obtidos 0,18 g (0,23 mmol) do produto, correspondente a um rendimento de 70%.

Os resultados de análise elementar foram os seguintes:

<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>trans</i> -stpy)]PF ₆	%C	%N	%H
calculado	43,28	5,41	2,46
obtido	43,55	5,41	2,77

RMN de ¹H (CD₃CN, δ (ppm)): 9,62, dd (2H); 8,84, dd (2H); 8,17, dd (2H); 8,12, s (2H); 8,16, d (2H); 7,26, d (2H); 7,52, d (2H); 7,35 (m, 2H), 7,35 (m, 1H), 7,37, d (1H); 6,97 d (1H).

2.1.11. Síntese do tricarbonilcloro(dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina)rênio(I) -

fac-[ClRe(CO)₃(dppz)]

A síntese foi feita segundo adaptações dos procedimentos descritos na literatura [16,34]. Em um balão, 0,18 g (0,50 mmol) do complexo [ClRe(CO)₅] (Strem) e 0,17 g (0,60 mmol) do ligante dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina, dppz (Aldrich), foram suspensos em 30 mL de xileno (Synth). A mistura foi mantida sob refluxo por 5 horas, monitorando-se a reação tanto por TLC como por espectrofotometria. Observou-se a formação de um precipitado amarelo que foi coletado por filtração e lavado com éter (Synth) previamente resfriado. A recristalização foi feita dissolvendo o sólido (0,1 g/40,0 mL) em diclorometano (Merck), adicionando-se lentamente e sob agitação 20 mL de *n*-pentano (Nuclear). O produto amarelo foi separado por filtração, lavado com *n*-pentano gelado e seco sob vácuo num dessecador com sílica. Foram obtidos 0,25 g (0,42 mmol) do produto, correspondente a um rendimento de 85 %.

RMN de ¹H (CD₃CN, δ(ppm)): 9,87, dd (2H); 9,47, dd (2H); 8,46, q (2H); 8,07, q (2H); 8,02, q (2H).

2.1.12. Síntese do tricarbonil(trifluorometilssulfonato) (dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina)rênio(I) - *fac*-[(TFMS)Re(CO)₃(dppz)]

O composto foi preparado conforme adaptações do procedimento descrito na literatura [107]. Foram adicionados 0,60 mL (0,69 mmol) de ácido trifílico (Aldrich) em um balão contendo 0,21 g (0,36 mmol) do *fac*-[ClRe(CO)₃(dppz)] em 40 mL de diclorometano (Synth). O sistema foi mantido sob agitação em atmosfera de argônio durante 1 hora. Após a adição de 100 mL de éter etílico (QM) à solução reacional observou-se a precipitação de um sólido amarelo, que foi separado por filtração e mantido num dessecador com sílica. Foram obtidos 0,19 g (0,27 mmol) do produto, correspondente a um rendimento de 76%.

RMN de ¹H (CD₃CN, δ(ppm)): 9,96, dd (2H); 9,50, dd (2H); 8,48, q (2H); 8,07, q (2H); 8,02, q (2H).

2.1.13. Síntese do hexafluorofosfato de tricarbonil (dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina)(*trans*-1,2bis(4-piridil)etileno)rênio(I) - *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*trans*-bpe)]PF₆

Em um balão foram dissolvidos 0,19 g (0,27 mmol) de *fac*-[(TFMS)Re(CO)₃(dppz)] e 0,10 g (0,55 mmol) do ligante *trans*-1,2bis(4-piridil)etileno, *trans*-bpe (Aldrich), em 45 mL de metanol (Aldrich). A mistura foi mantida sob refluxo por 4 horas. O acompanhamento da reação foi feito tanto espectrofotometricamente como por TLC. Após o resfriamento da mistura reacional foi adicionada, lentamente e sob agitação, uma solução aquosa saturada de NH₄PF₆ (Aldrich) até a turvação da mesma que foi deixada em repouso por 5 horas na geladeira. O precipitado amarelo formado foi coletado por filtração, lavado com água e seco com éter etílico (QM). Foram obtidos 0,11 g (0,25 mmol) do produto, correspondente a um rendimento de 46%.

Os resultados de análise elementar foram os seguintes:

<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (dppz)(<i>trans</i> -bpe)]PF ₆ ·4H ₂ O	%C	%N	%H
calculado	42,72	8,79	2,11
obtido	42,42	8,93	2,57

RMN de ¹H: (CD₃CN, δ (ppm)): 9,91, dd (2H); 9,67, dd (2H); 8,46, dd (2H); 8,28, s (2H); 8,13, dd (2H); 8,52, d (2H); 8,29, d (2H); 7,37 d (2H); 7,34, d (2H); 7,30, d (1H); 7,18 (d, 1H).

2.2. Preparação dos filmes poliméricos

Filmes poliméricos incorporados com o ligante livre *trans*-bpe e com os complexos *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺, *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpy)]⁺, *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*trans*-bpe)]⁺ e [(CO)₃(phen)Re(*trans*-bpe)Re(phen)(CO)₃]²⁺ foram preparados dissolvendo-se uma massa do ligante ou dos complexos em acetonitrila HPLC (Aldrich) e adicionando-se a uma solução contendo polimetacrilato de metila, PMMA, (Aldrich - M_w = 25,000) previamente dissolvido em acetonitrila HPLC. Deixou-se a solução evaporando por 24 horas, obtendo-se um filme transparente e homogêneo [108].

2.3. Aparelhagens e técnicas experimentais

2.3.1. Análise elementar

As análises elementares foram realizadas pela Central Analítica do IQ-USP em um ELEMENTAL ANALYZER CHN modelo 2400 da Perkin-Elmer, que permite a determinação de porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio com precisão de 0,01%.

2.3.2. Medidas de pH

As medidas de pH foram efetuadas num potenciômetro da Digimed modelo DMPH-2, usando um eletrodo de vidro combinado da Ingold.

2.3.3. Espectros de absorção na região do visível e do ultravioleta

As medidas de absorção na região do visível e do ultravioleta foram efetuadas num espectrofotômetro HP 8453 UV-Visível. Foram empregadas celas retangulares de quartzo de caminho óptico igual a 1,000, 0,200 ou 0,100 cm.

2.3.4 Medidas fotoquímicas

Nos experimentos fotoquímicos utilizou-se uma lâmpada de Hg(Xe) da Oriel 200 W modelo 6291, alimentada por uma fonte modelo 8700. Filtros de interferência para lâmpadas de mercúrio foram utilizados para a seleção dos comprimentos de onda de 313, 334 ou 365 nm. O feixe proveniente da lâmpada foi colimado com lentes de quartzo fundido e a sua interrupção foi feita por um obturador acoplado a um Shutter Control da Oriel modelo 6349.

As fotólises foram realizadas numa cela retangular de quartzo de caminho óptico igual a 1,000 cm com acompanhamento direto do processo fotoquímico feito numa cubeta de quartzo de caminho óptico igual a 0,200 ou 0,100 cm montada especialmente para a finalidade. Durante os experimentos, as soluções foram homogeneizadas tanto por agitação com barra magnética como por fluxo de argônio.

Tanto as medidas fotoquímicas como as de emissão para os complexos em PMMA foram precedidas por um branco, utilizando um filme polimérico de PMMA sem a incorporação dos compostos. Esse mesmo filme foi anteriormente submetido a uma fotólise e não apresentou nenhuma variação espectral no UV-Vis ou de emissão.

No estudo comparativo do comportamento fotoquímico dos compostos em solução e em meio rígido (PMMA), procurou-se padronizar as condições experimentais ajustando-se a absorvância_{filme} = absorvância_{solução} no λ de irradiação.

No acompanhamento das reações de fotoisomerização via RMN de ^1H as amostras foram preparadas em acetonitrila deuterada. Para a leitura das absorvâncias foram feitas diluições das amostras ou utilizou-se o método de acompanhamento direto, realizando-se as fotólises na célula retangular de quartzo acoplada, montada especialmente para esta finalidade. As concentrações do actinômetro foram ajustadas para esses experimentos.

2.3.5. Actinometria com o tris(oxalato)ferrato(III) de potássio

Soluções do actinômetro foram preparadas dissolvendo-se os cristais previamente triturados de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em H_2SO_4 0,05 mol.L⁻¹, conforme procedimento descrito na literatura [105] As soluções foram irradiadas durante um intervalo de tempo estabelecido conforme o comprimento de onda escolhido e transferidas para um balão volumétrico contendo fenantrolina 0,1 % e solução-tampão.

2.3.6. Síntese fotoquímica

O sistema de síntese fotoquímica é constituído por uma fonte, modelo 6048 da Oriel, que alimenta uma lâmpada de Hg(Ar) de baixa pressão, modelo 6035, com irradiação predominante a 254 nm. A lâmpada é inserida no sistema reacional da Aldrich, conforme **Figura 5**. A agitação é obtida por um fluxo de nitrogênio ou argônio. Um fluxo de água ou de uma mistura água/etanol à temperatura controlada foi necessário para que não houvesse aquecimento e uma conseqüente decomposição da amostra.

Figura 5. Sistema fotoquímico para síntese [109].

2.3.7. Ressonância magnética nuclear

Os espectros foram obtidos num espectrômetro Varian 300 MHz - Unity INOVA - Multiusuário ou pela Central Analítica do IQ-USP num espectrômetro Bruker DPX-300, 300 MHz ou DRX-500 Bruker Avance, 500 MHz, AC-200, Bruker, 200 MHz. As amostras foram dissolvidas em CD_3CN (Aldrich) ou CD_3Cl (Aldrich) e o tetrametilsilano (TMS) (Aldrich) ou o pico do próprio solvente foi usado como padrão.

Para análises do processo fotoquímico aproximadamente 20 mg das amostras foram solubilizadas em 3,0 mL de CD_3CN e irradiadas a 313, 334 ou 365 nm numa cela retangular de quartzo de caminho óptico igual a 1,000 cm, sob agitação constante.

2.3.8. Medidas de emissão

As medidas de emissão foram obtidas num espectrofluorômetro da ISS modelo PC1 (Photon-Counting), que pode varrer de 200-850 nm. Foram empregadas cubetas retangulares com quatro faces de quartzo lapidado, de

caminho óptico igual a 1,000 cm para medidas de emissão e com sistema de desaeramento.

O aparelho foi calibrado utilizando-se o espectro Raman da água e as linhas de emissão de uma lâmpada de Hg de baixa pressão (procedimento repetido a cada 6 meses). Utilizaram-se fendas de 0,25, 0,5, 1,0 ou 2,0 mm no monocromador de excitação e/ou emissão, equivalentes à resolução (largura de banda) de 2, 4, 8 e 16 nm. Os sinais provenientes do efeito de 2ª ordem foram removidos por filtros adequados (KV-370 ou WG-320 nm/SCHOTT Glass). Para os compostos fotoisomerizáveis minimizou-se a intensidade da luz diminuindo a corrente da lâmpada ~10 A, além da utilização das fendas de 0,25 mm no monocromador de excitação.

As concentrações dos compostos estudados foram ajustadas para que apresentassem uma absorbância de 0,1 a 0,2 nos comprimentos de onda de excitação. Os experimentos foram precedidos por medidas de um branco utilizando a mesma cubeta e solvente para assegurar a ausência de interferências. Todas as soluções foram previamente desaeradas com borbulhamento de argônio e monitoradas por espectro eletrônico antes e depois de cada série de experimento.

As medidas de emissão à temperatura de N₂ líquido (~77 K) foram feitas em misturas como EPA (éter etílico-isopentano-etanol (HPLC), 5:5:2) ou em etanol-metanol (HPLC), 4:1, em um tubo de quartzo imerso em um Dewar com N₂ líquido.

2.3.9. Infravermelho resolvido no tempo (TRIR)

As amostras para as medidas de infravermelho resolvido no tempo foram preparadas em CH_3CN ou CD_3CN com concentrações ajustadas para que as bandas de absorção de interesse apresentassem de 0.7 - 1.0 unidade de densidade óptica.

As medidas de infravermelho resolvido no tempo foram obtidas num espectrômetro Bruker IFS 66v step-scan FTIR com excitação do feixe do laser (354,7 nm) proveniente de um Laser Continuum Surelite II Nd:YAG operando a 10 Hz e com a análise do feixe infravermelho proveniente do interferômetro [1,110]. A detecção foi feita utilizando-se um detector externo fotovoltaico Kolmar MCT ajustado com um pré-amplificador. Os intervalos de tempo do pulso do laser e do espelho do interferômetro foram controlados por um gerador de pulso da Stanford Research Systems, modelo DG535. A **Figura 6** mostra um arranjo experimental simplificado do equipamento.

Figura 6. Arranjo simplificado do espectrômetro TRIR [1,110].

2.3.10. Absorção e emissão resolvidas no tempo

As medidas de cinética de absorção e emissão à temperatura ambiente foram feitas em etanol-metanol (HPLC), 4:1 ou EPA (éter dietílico-isopentano-etanol (HPLC), 5:5:2) em cubetas retangulares com quatro faces de quartzo lapidado, de caminho óptico igual a 1,000 cm. As medidas à temperatura do N₂ líquido (~77 K) foram feitas em misturas como EPA (éter dietílico-isopentano-etanol (HPLC), 5:5:2) ou em etanol-metanol (HPLC), 4:1, em um tubo de quartzo inserido em um Dewar. As concentrações dos compostos estudados foram ajustadas para que apresentassem uma absorbância de 0,1 a 0,2. Todas as soluções foram previamente desaeradas com borbulhamento de argônio e monitoradas por espectro eletrônico antes e depois de cada série de experimento.

As cinéticas de emissão e absorção foram medidas utilizando um espectrômetro de resolução temporal modelo LP900S1 da Edinburgh Analytical Instruments equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu (faixa espectral de 190 a 900 nm) modelo R955, acoplada a um osciloscópio digital Tektronix modelo TDS 520B. Os pulsos de excitação em 355 nm, com resolução de 5 ns, foram gerados a partir de um laser de Nd-YAG Surelite II-10. Os decaimentos de emissão/absorção foram analisados pela convolução da função de resposta do instrumento com a equação exponencial presente no software da Edinburgh Instruments.

A **Figura 7** mostra um arranjo experimental simplificado do equipamento. Os seus componentes são: fonte de excitação (laser), computador interfaceado com sistema controlador (CPU), osciloscópio com armazenamento digital de dados (DSO), analisador com lâmpada xenônio, monocromador e fotomultiplicadora (PMT) [111].

Figura 7. Arranjo simplificado do sistema de “Flash-fotólise” [111].

As medidas de emissão realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Marcelo Gehlen, da Universidade de São Paulo – Campus São Carlos, foram obtidas num espectrômetro CD-900 Edinburgh, com resolução de picosegundos, equipado com polarizadores e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R955. A excitação em 400 nm foi obtida pela incidência do pulso de laser sobre um gerador de segundo harmônico (construído com um cristal de BBO 1 mm UTO 8204 Casix) [112].

2.4. Tratamento de dados

2.4.1. Medidas de intensidade da luz incidente

O sistema lâmpada-filtro foi calibrado no início e no fim de cada experiência pelo actinômetro químico tris(oxalato)ferrato(III) de potássio, mediante o uso da expressão (1):

$$I_{0i} = \frac{n_a}{\Phi_a t (1 - 10^{-\epsilon_0 [A] \ell})} \quad (1)$$

em que:

I_{0i} = intensidade da luz incidente

n_a = número de íons Fe^{2+} formados no processo durante o tempo t de irradiação

Φ_a = rendimento quântico do actinômetro no comprimento de onda irradiado

t = tempo de irradiação

$(1 - 10^{-\epsilon_0 [A] \ell})$ = fração da luz absorvida pelo actinômetro

ϵ_0 = absortividade molar do actinômetro no comprimento de onda irradiado

$[A]$ = concentração molar da amostra

ℓ = caminho óptico percorrido

Nas condições em que a luz incidente absorvida pelo actinômetro é praticamente igual a uma unidade, a equação fica:

$$I_{0i} = \frac{n_a}{\Phi_a t}$$

O número de íons (n_a) formados na solução do actinômetro é determinado pela expressão (2):

$$n_a = \frac{6,023 \times 10^{20} V_1 V_3 \log(I_0/I)}{\varepsilon V_2 \ell} \quad (2)$$

em que:

- V_1 = volume da solução do actinômetro irradiado (mL)
 V_2 = volume da alíquota tomada para análise (mL)
 V_3 = volume final para o qual a alíquota V_2 é diluída (mL)
 $\log(I_0/I)$ = medida da absorbância da solução em 510 nm
 ℓ = caminho óptico percorrido
 ε = absorvidade molar da espécie analisada

2.4.2. Cálculo do rendimento quântico

Sabendo-se o número de íons (n_x) da espécie que sofreu reação fotoquímica, pode-se determinar o rendimento quântico da reação (Φ_x) através da expressão simplificada (3) para o caso em que a fração da luz incidente absorvida pela amostra pode ser considerada igual à unidade:

$$\Phi_x = \frac{n_x t_a \Phi_a}{n_a t_x} \quad (3)$$

em que:

- Φ_a = rendimento quântico do actinômetro a um determinado comprimento de onda e uma determinada temperatura
 t_x = tempo de irradiação da amostra
 t_a = tempo de irradiação do actinômetro

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização e propriedades espectrais

3.1.1. Espectros Eletrônicos

3.1.1.1. Sistema *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺

Os complexos polipiridínicos de rênio do tipo *fac*-[LRe(CO)₃($\widehat{\text{N}}\text{N}$)]^{0/+} apresentam geralmente intensas transições MLCT entre 350 a 500 nm, dependendo do ligante α -diimina, ($\widehat{\text{N}}\text{N}$), do coligante L e do solvente usado.

Com intuito de facilitar a discussão, os espectros eletrônicos dos ligantes *trans*-bpe, *trans*-bpe protonado e dos complexos *fac*-[ClRe(CO)₃(phen)], *fac*-[(TFMS)Re(CO)₃(phen)] e *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺, obtidos anteriormente [6,40], estão apresentados na **Figura 8** e os parâmetros espectrais e as respectivas atribuições encontram-se na **Tabela 2**.

Tabela 2. Parâmetros espectrais dos complexos de rênio(I) e seus ligantes livres em soluções metanólicas na região do UV-Visível [6,40].

Compostos	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	
	$d\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
<i>trans</i> -bpe		203 (1,3), 223 (1,0), 288 (2,6) 298 (2,6), 311 (1,6)
<i>trans</i> -bpe protonado		203 (1,3), 223 (0,7), 302 (2,5), 312 (2,7), 326 (1,9)
phen		232 (4,0), 265 (2,9), 278 (1,5)
<i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (phen)]	365 (0,42)	212 (4,1), 256 (2,6), 288 (1,3)
<i>fac</i> -[(TFMS)Re(CO) ₃ (phen)]	332 (0,44), 365 (0,37)	222 (3,1), 256 (1,8), 275 (2,3)
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺	330 (2,5) ^a	224 (4,1), 255 (2,4), 277 (3,7), 301 (3,2)

^a MLCT + IL *trans*-bpe

Figura 8. Espectros eletrônicos das soluções em metanol: **(a)** do ligante livre *trans*-bpe não protonado (pH 7,0), **(b)** protonado (pH 1,7), **(c)** do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁻ e **(d)** do *fac*-[(TFMS)Re(CO)₃(phen)].

As bandas de absorção mais intensas para esta série de compostos são atribuídas basicamente a dois tipos de transições. As absorções na região do ultravioleta de alta energia estão relacionadas com as transições internas dos ligantes, IL (π - π^*) e as bandas que aparecem na região do UV-próximo/visível são relacionadas às transições de transferência de carga do metal para o ligante, MLCT ($d\pi$ - π^*), típicas de complexos de rênio com ligantes α -diimínicos [12,13,16,36,78,113-115].

O complexo *fac*-[(TFMS)Re(CO)₃(phen)] apresenta bandas na região de 300 a 450 nm com absortividades molares da ordem de $10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ enquanto que para o complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ esse valor é da ordem de $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, **Tabela 2**. Na **Figura 8** observa-se ainda que tanto o ligante livre *trans*-bpe como a espécie protonada absorvem na mesma região com

absortividades da ordem de $10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Assim, pode-se inferir que a banda em 330 nm ($2,5 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ tem uma grande contribuição das transições provenientes da transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) $d\pi_{\text{Re}} \rightarrow \pi^*$ e das transições internas do ligante (IL) $\pi \rightarrow \pi^*_{\text{trans-bpe}}$.

Nesta etapa de trabalho o espectro eletrônico do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ foi obtido em acetonitrila. Observaram-se bandas na região do ultravioleta em 224, 255, 277 e 301 nm com valores de absortividades molares na ordem de $\sim 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ e uma banda na região do UV-próximo/visível em 330 nm ($2,4 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) que tem uma grande contribuição das transições provenientes da transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) $d\pi_{\text{Re}} \rightarrow \pi^*$ e das transições internas do ligante (IL) $\pi \rightarrow \pi^*_{\text{trans-bpe}}$.

O espectro eletrônico do complexo binuclear $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$ em acetonitrila encontra-se na **Figura 9**, juntamente com o espectro do correspondente complexo mononuclear, $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$. O espectro eletrônico do complexo binuclear é caracterizado por intensas bandas de absorção na região do ultravioleta. As bandas que aparecem na região do ultravioleta em 225, 256, 276 e 295 nm ($\sim 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) estão relacionadas com as transições internas dos ligantes α -diimínicos, IL ($\pi\text{-}\pi^*$) e a banda em 340 nm ($3,3 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) está relacionada à transição de transferência de carga do metal para o ligante, MLCT $d\pi_{\text{Re}} \rightarrow \pi^*$.

Figura 9. Espectro eletrônico das soluções em acetonitrila do complexo binuclear $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$ (—) e do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ (-----).

Baseando-se nos dados apresentados nas **Tabela 2** e na **Figura 9** pode-se notar que o espectro eletrônico do complexo binuclear $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-pe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$ lembra o espectro da respectiva espécie mononuclear $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$, com ambas espécies absorvendo numa mesma região espectral. Porém, a absortividade molar (ϵ) da espécie $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$ é significativamente maior e com uma banda bem definida em 340 nm.

3.1.1.2. Sistema $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-stpy})]^+$

Os espectros eletrônicos dos ligantes livres *trans-stpy*, *trans-stpy* protonado e do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-stpy})]^+$ em acetonitrila encontram-se

reunidos na **Figura 10**. Seus parâmetros espectrais e as respectivas atribuições estão apresentados na **Tabela 3**.

Figura 10. Espectro eletrônico das soluções em acetonitrila do ligante livre *trans*-stpy (pH 7,0) (-----), *trans*-stpy protonado (pH 1,9) (—) e do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpy)]⁺ (.....).

Baseando-se nos espectros eletrônicos e nos dados espectrais apresentados, respectivamente na **Figura 10** e na **Tabela 3**, pode-se inferir que no complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpy)]⁺ a banda em 332 nm ($3,9 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) tem uma grande contribuição das transições internas do ligante (IL) $\pi \rightarrow \pi^*$ (*trans*-stpy), além daquelas provenientes da transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) $d\pi_{\text{Re}} \rightarrow \pi^*_{\text{phen}}$ e $d\pi_{\text{Re}} \rightarrow \pi^*_{\text{stpy}}$. Essas atribuições foram feitas em analogia ao complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ estudado anteriormente [40] e discutidas no item 3.1.1.

Tabela 3. Parâmetros espectrais do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$ e seu ligante livre na região do UV-Visível

Compostos	λ_{max}/nm ($\epsilon/10^4$ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	
	$d\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
<i>trans-stpy</i>	199 (3,9), 224 (1,7), 227 (1,6), 300 (2,5), 318 (1,7)	
<i>trans-stpy</i> protonado	200 (4,3), 236 (1,2), 274 (0,6), 341 (2,7)	
$fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$	332 (3,9) ^a	200 (7,8) 225 (4,1), 275 (2,9)

^aMLCT+ IL_{*trans-stpy*}

O efeito da coordenação nas bandas do ligante *trans-stpy* pode ser avaliado através do espectro do mesmo protonado (pH 1,9), **Figura 10**. A protonação leva a um deslocamento das bandas de absorção do ligante *trans-stpy* em direção à região de energia mais baixa.

3.1.1.3. Sistema $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$

Os espectros eletrônicos dos complexos $fac-[(TFMS)Re(CO)_3(dppz)]$, $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$ e dos ligantes livres dppz e *trans-bpe* encontram-se na **Figura 11**. Seus parâmetros espectrais e as atribuições encontram-se reunidos na **Tabela 4** juntamente com os dos compostos anteriormente estudados [6,40], *trans-bpe* e $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$, para melhor compreensão.

Figura 11. Espectro eletrônico das soluções em acetonitrila dos complexos: **(a)** *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*trans*-bpe)]⁻, **(b)** *fac*-[(TFMS)Re(CO)₃(dppz)] e **(c)** *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ e dos ligantes livres **(d)** *trans*-bpe e **(e)** dppz.

Os espectros eletrônicos dos complexos *fac*-[(TFMS)Re(CO)₃(dppz)] e *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*trans*-bpe)]⁺ em acetonitrila são caracterizados por intensas transições de transferência de carga internas dos ligantes, IL (π - π^*), observadas na região do ultravioleta, e transições de transferência de carga do metal para o ligante, MLCT ($d\pi$ - π^*), observadas na região do UV-próximo/visível, típicas de complexos de rênio com ligantes α -diimínicos [78,113-115].

O complexo *fac*-[(TFMS)Re(CO)₃(phen)] e o ligante livre phen absorvem na região ~370 nm com absorvidades da ordem de 10^3 L.mol⁻¹.cm⁻¹ e as atribuições já constam na **Tabela 2**. Já o ligante livre dppz e o complexo *fac*-[(TFMS)Re(CO)₃(dppz)] apresentam absorções na região de 350 a 380 nm com absorvidades molares da ordem de 10^4 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Assim, pode-se inferir que

os máximos de absorção observados na região de 350 a 380 nm no complexo $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$ têm uma grande contribuição tanto das transições internas do ligante dppz, (IL) $\pi \rightarrow \pi^*$, como também das transições MLCT.

Tabela 4. Parâmetros espectrais dos complexos de rênio(I) e seus ligantes livres em acetonitrila na região UV-Visível.

Compostos	λ_{max}/nm ($\epsilon/10^4$ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	
	$d\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$	$d\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ literatura ^a
<i>trans</i> -bpe	203 (1,4), 223 (1,1), 285 (2,7) 296 (2,7), 311 (1,5)	
dppz	240 (2,4), 270 (3,9), 293 (1,5) 359 (0,9), 367 (0,8), 379 (1,0)	270 (4,4), 367 (1,1), 379 (1,3)
<i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (dppz)]	280 (6,7), 322 (1,5), 360 (1,3)	280 (5,0), 360 (1,4)
<i>fac</i> -[(TFMS)Re(CO) ₃ (dppz)]	195 (6,6), 273 (5,9), 363 (1,3), 380 (1,4)	
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (dppz)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺	280 (7,6), 322 (3,9) 380 (1,4) ^b	

^a referência [113], solvente CH₂Cl₂ ^bMLCT+ IL

Embora os valores de absortividades molares determinados para o ligante dppz e para o complexo *fac*-[ClRe(CO)₃(dppz)] tenham sido obtidas em solventes diferentes os máximos de absorção característicos dos ligantes e complexos são similares

3.1.2. Espectros de RMN de ¹H

3.1.2.1. Sistema [(CO)₃(phen)Re(*trans*-bpe)Re(phen)(CO)₃]²⁺

Com intuito de facilitar a discussão o espectro de RMN de ¹H do complexo mononuclear *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ encontra-se no apêndice, **item**

3.7.3. O espectro de RMN de ^1H do complexo binuclear $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$ é apresentado na **Figura 12**. As atribuições dos deslocamentos químicos para o complexo **[2]** encontram-se reunidas na **Tabela 5**, juntamente com os dados dos compostos anteriormente estudados **[6,40]**, *trans-bpe*, phen e *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$, para melhor compreensão.

O espectro do complexo binuclear apresenta apenas um singlete em 7,14 ppm atribuído ao sinal dos prótons olefínicos equivalentes H_c do ligante ponte *trans-bpe*, uma vez que o mesmo encontra-se coordenando simetricamente os dois centros metálicos, enquanto que no complexo mononuclear *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ observam-se dois singletos atribuídos aos prótons olefínicos não equivalentes H_c e H_c' do *trans-bpe* **[6,40]**.

No complexo binuclear os sinais dos prótons do ligante fenantrolina sofrem um deslocamento para campo mais baixo após a coordenação conforme é observado na **Tabela 5**. Estudos realizados com outros complexos polipiridínicos de Re(I) **[116]**, assim como de Pd(II) e Pt(II) **[113]**, mostram que os prótons dos ligantes polipiridínicos geralmente apresentam deslocamentos para campo mais baixo após a coordenação. Esse comportamento é atribuído à influência do centro metálico que desblinda os prótons, provocando o deslocando dos sinais para campo mais baixo.

Observa-se ainda que os prótons do ligante ponte *trans-bpe* deslocam-se para um campo mais alto após a coordenação, **Tabela 5**. Esse resultado, devido ao efeito anisotrópico da corrente do anel fenantrolina, foi também observado para a espécie mononuclear *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ **[6,40]** e para outros complexos com ligantes polipiridínicos **[117-119]**.

Figura 12. Espetro de RMN de ^1H do $[(CO)_3(phen)Re(trans-bpe)Re(phen)(CO)_3]^{2+}$ em CD_3CN a 300 MHz, $T = 30,0^\circ C$.

Tabela 5. RMN de ^1H dos complexos de rênio(I) e dos ligantes phen e *trans*-bpe.

composto	próton	σ (ppm)	J (Hz)	próton	σ (ppm)	J (Hz)
<i>trans</i> -bpe ^a	H _a	8,58	4,49			
	H _b	7,50	4,51			
	H _c	7,39				
phen ^a				H α	9,12	4,28; 1,72
				H β	7,70	4,29; 8,07
				H γ'	8,38	8,10; 1,72
				H δ	7,91	
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺ ^a	H _a	8,54	4,60			
	H _b	7,39	4,66			
	H _c	7,30	16,40			
	H _{a'}	8,22	5,38	H α	9,62	5,17; 1,29
	H _{b'}	7,30	4,01	H β	8,12	5,19; 8,32
	H _{c'}	7,18	16,46	H γ'	8,84	8,28; 1,25
[(CO) ₃ (phen)Re(<i>t</i> -bpe)Re(phen)(CO) ₃] ²⁺				H δ	8,17	
	H _a	8,25		H α	9,64	
	H _{b'}	7,25		H β	8,15	
	H _c	7,14		H γ	8,87	
				H δ	8,20	

^a referência [6,40].

3.1.2.2. Sistema *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpy)]⁺

O espectro de RMN de ^1H do ligante *trans*-stpy é apresentado na **Figura 13** e as atribuições dos deslocamentos químicos encontram-se na **Tabela 6**. As atribuições são feitas em analogia aos dados já reportados na literatura [120].

Os dois duplos dubletos observados no espectro de RMN de ^1H do *trans*-stpy, em 8,53 e 7,47 ppm são atribuídos, respectivamente, aos dois pares de prótons equivalentes H_a e H_b. Os dubletos observados em 7,17 e 7,41 ppm são

atribuídos, respectivamente, aos prótons H_c e H_d . Os altos valores de acoplamento encontrados para esses dois prótons, 16,4 e 16,7 Hz, são característicos de prótons olefínicos na posição *trans*. Os multipletos observados em 7,62, 7,41 e 7,34 ppm são atribuídos, respectivamente, aos prótons H_e , H_f e H_g . Os deslocamentos químicos observados para o ligante *trans*-stpy são concordantes com os dados já reportados na literatura [120].

Tabela 6. Deslocamentos químicos de ^1H no ligante *trans*-4-estirilpiridina

δ (ppm) CD_3CN						
H_a	H_b	H_c	H_d	H_e	H_f	H_g
8,53 (d, 2H)	7,47 (d, 2H)	7,17 (d, 1H)	7,41 (d, 1H)	7,62 (d, 2H)	7,41 (t, 2H)	7,34 (t, 1H)
$J = 6,15$ Hz	$J = 8,8$ Hz	$J = 16,4$ Hz	$J = 16,7$ Hz	$J = 6,32$ Hz	$J = 7,30$ Hz	$J = 7,33$ Hz

O espectro de RMN de ^1H do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpy)]⁺ é apresentado na **Figura 14** e as atribuições dos deslocamentos químicos encontram-se na **Tabela 7**.

Figura 13. Espectro de RMN de ^1H do ligante *trans*-4-estirilpiridina em CD_3CN a 500 MHz, $t = 30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Comparando-se os espectros e os respectivos deslocamentos químicos de ^1H do ligante *trans*-stpy (Figura 13, Tabela 6) e do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpy)]⁺ (Figura 14, Tabela 7) observa-se que os prótons do *trans*-stpy sofrem um deslocamento para campo mais alto após a coordenação, reapresentados na Tabela 8 para melhor visualização.

Tabela 7. Deslocamentos químicos de ^1H no complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpy)]⁺

δ (ppm) CD ₃ CN					
H _a '	H _b '	H _c '	H _d '	H _e '	H _f '
8,16 (d, 2H)	7,26 (d, 2H)	6,97 (d, 1H)	7,37 (d, 1H)	7,52 (d, 2H)	7,35
$J = 6,38$ Hz	$J = 6,97$ Hz	$J = 16,4$ Hz	$J = 16,2$ Hz	$J = 8,25$ Hz	(m, 2H)
H _g '	H _{α} '		H _{β} '	H _{γ} '	H _{δ} '
7,35 (m, 2H)	9,62 (dd, 2H)		8,12 (dd, 2H)	8,84 (dd, 2H)	8,17 (s, 2H)
	$J_{\alpha\beta} = 5,16$ Hz		$J_{\beta\alpha} = 5,16$ Hz	$J_{\gamma\beta} = 8,30$ Hz	
	$J_{\alpha\gamma} = 1,32$ Hz		$J_{\beta\gamma} = 8,30$ Hz	$J_{\gamma\alpha} = 5,15$ Hz	

O deslocamento, observado anteriormente para os complexos *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ e [(CO)₃(phen)Re(*trans*-bpe)Re(phen)(CO)₃]²⁺ [2,6,40], é causado pelo efeito anisotrópico decorrente da corrente do anel do ligante fenantrolina, que prevalece sobre o efeito do metal.

Figura 14. Espectro de RMN de ^1H do complexo, *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-stpy})]^+$ em CD_3CN a 500 MHz, $t = 30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Tabela 8. Deslocamentos químicos de ^1H no ligante *trans*-stpy e do complexo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans}\text{-stpy})]^+$

<i>trans</i> -stpy		<i>fac</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans}\text{-stpy})]^+$	
próton	δ (ppm)	próton	δ (ppm)
H _a	8,53	H _{a'}	8,16
H _b	7,47	H _{b'}	7,26
H _c	7,17	H _{c'}	6,97
H _d	7,41	H _{d'}	7,37
H _e	7,62	H _{e'}	7,52
H _f	7,41	H _{f'}	7,35
H _g	7,34	H _{g'}	7,35

A correlação bidimensional ^1H - ^1H (COSY) do complexo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans}\text{-stpy})]^+$, **Figura 15**, foi utilizada na determinação dos deslocamentos dos prótons acoplados e auxiliou ainda na atribuição final do espectro. O espectro bidimensional do complexo confirma o acoplamento existente entre os prótons H_{e'} e H_{f'}; H_{g'} e H_{f'} e finalmente entre os prótons olefínicos H_{c'} com H_{d'}.

Figura 15. Espectro bidimensional (^1H - ^1H) COSY do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-stpy})]^-$ em CD_3CN a 500 MHz, $T = 30,0 \pm 0,1$ °C.

3.1.2.3. Sistema $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{trans-bpe})]^+$

O espectro de RMN de ^1H do dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina, **dppz**, é apresentado na **Figura 16** e os dados espectrais apresentados na **Tabela 9**. Os sinais observados no espectro do ligante dppz e seus respectivos deslocamentos estão concordantes com dados já reportados na literatura [113,121].

Tabela 9. Deslocamentos químicos de ^1H no dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina.

próton	δ (ppm) CD_3CN	δ (ppm) CD_3Cl_3^a
H_α	9,68 (dd, 2H) $J_{\alpha\beta} = 8,13 \text{ Hz}$ $J_{\alpha\gamma} = 1,80 \text{ Hz}$	9,65
H_β	9,28 (dd, 2H) $J_{\beta\alpha} = 4,46 \text{ Hz}$ $J_{\beta\gamma} = 1,80 \text{ Hz}$	9,28
H_γ	8,38 (dd, 2H) $J_{\gamma\beta} = 6,64 \text{ Hz}$ $J_{\gamma\alpha} = 3,43 \text{ Hz}$	8,36
H_χ	7,94(q, 2H) $J_{\chi\alpha} = 6,55 \text{ Hz}$	7,93
H_δ	7,81(q, 2H) $J_{\delta\chi} = 8,12 \text{ Hz}$	7,80
^a referência [113]		

O espectro de RMN de ^1H do complexo *fac*- $[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{dppz})]$ encontra-se na **Figura 17** os deslocamentos químicos observados encontram-se na **Tabela 10**.

Comparando-se o espectro do ligante dppz não coordenado, **Figura 16**, com o espectro do complexo *fac*- $[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{dppz})]$, **Figura 17**, observa-se que os prótons do ligante livre, H_α , H_β , H_γ e H_δ , quando coordenados, H_α' , H_β' , H_γ' , e H_δ' , apresentam deslocamentos para campo mais baixo.

Figura 17. Espectro de RMN de ¹H do complexo *fac*-[ClRe(CO)₃(dppz)] em CD₃CN a 300 MHz, t = 30,0 ± 0,1 °C

Tabela 10. Deslocamentos químicos de ^1H no complexo *fac*-[ClRe(CO)₃(dppz)]

próton	δ (ppm) CD ₃ CN	δ (ppm) CD ₂ Cl ₂ ^a
H _{α}	9,87 (dd, 2H) J _{$\alpha\beta$} = 8,25 Hz J _{$\alpha\gamma$} = 1,50 Hz	9,85
H _{β}	9,47 (dd, 2H) J _{$\beta\alpha$} = 5,24 Hz J _{$\beta\gamma$} = 1,49 Hz	9,40
H _{γ}	8,46 (q, 2H) J _{$\gamma\beta$} = 6,62 Hz J _{$\gamma\alpha$} = 3,41 Hz	8,44
H _{ζ}	8,07 (q, 2H) J _{$\zeta\delta$} = 6,65 Hz	8,04
H _{δ}	8,02(q, 2H) J _{δ_{ζ}} = 8,26 Hz	8,02

^a referência [122]

O espectro de RMN de ^1H do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*trans*-bpe)]⁺ encontra-se na **Figura 18** e na **Tabela 11** encontram-se as atribuições dos deslocamentos químicos de ^1H para ao complexo juntamente com as do ligante *trans*-bpe para melhor compreensão

Comparando-se os deslocamentos químicos do *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*trans*-bpe)]⁺ com os do ligante livre *trans*-bpe, **Tabela 11**, observa-se que os prótons H_{a'}, H_{b'} e H_{c'} do ligante livre deslocam-se para campo mais alto após a coordenação, enquanto que os prótons H_a, H_b e H_c do anel não diretamente coordenado sofrem deslocamentos menores. Esse efeito é limitado, em geral, ao anel piridínico coordenado e não se estende para os anéis não diretamente envolvidos na coordenação [119]. Assim, no complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*trans*-bpe)]⁺ observa-se o efeito do centro metálico sobre o anel N-heterocíclico, *trans*-bpe coordenado.

Figura 18. Espectro de RMN de ^1H do complexo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{trans-bpe})]^+$ em CD_3CN a 300 MHz, $t = 30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Tabela 11. Deslocamentos químicos de RMN de ^1H no *trans*-bpe e no complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*trans*-bpe)]⁺ em CD₃CN.

composto	próton	σ (ppm)	J (Hz)	próton	σ (ppm)	J (Hz)
<i>trans</i> -bpe ^a	H _a	8,58	4,49			
	H _b	7,50	4,51			
	H _c	7,39				
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (dppz)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺	H _a	8,52	4,60	H _{a'}	8,29	5,30
	H _b	7,37	4,64	H _{b'}	7,34	6,84
	H _c	7,30	16,40	H _{c'}	7,18	16,46
				H _{α'}	9,91	8,30; 1,39
				H _{β'}	8,13	3,30; 6,62
				H _{γ'}	9,67	5,24; 1,39
				H _{ζ'}	8,46	3,44; 6,54
				H _{δ'}	8,28	5,24; 8,27

^a referência [6,40]

3.2. Reações fotoinduzidas no sistema $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpe)]^+$

3.2.1. Comportamento fotofísico e fotoquímico do $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ em acetonitrila

Nos estudos anteriores [6,40], as investigações fotoquímicas foram conduzidas em metanol. Nesta etapa, a acetonitrila foi utilizada nos estudos fotofísicos e fotoquímicos por se mostrar a mais adequada para acompanhar as reações fotoquímicas, uma vez que é um solvente com uma janela espectral maior, ou seja, é um solvente que não sofre reações fotoquímicas numa ampla região espectral. Neste período o processo fotoquímico foi reinvestigado analisando o comportamento do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ em acetonitrila sob excitação a 313 ou 365 nm. A irradiação do complexo resulta na variação espectral com pontos isobésticos bem definidos em 230, 270 e 395 nm (**Figura 19**). Essa variação apresentada é atribuída ao processo de fotoisomerização $trans \rightarrow cis$ do ligante $trans-bpe$ coordenado, em analogia ao comportamento apresentado em solução metanólica [1,4,6,40].

Nas **Tabelas 12 e 13** estão relacionados os rendimentos quânticos para a fotoisomerização do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ em acetonitrila, respectivamente, sob excitação a 313 e 365 nm, calculados baseados no decaimento espectral a 330, 340 e 350 nm, conforme discutido na parte experimental.

Figura 19. Variação espectral em acetonitrila do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^-$ ($5,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em função do tempo de fotólise a 313 nm. $T = 25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$, $\Delta t = 2,0 \text{ s}$.

Tabela 12. Rendimentos quânticos da fotoisomerização do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^-$ em acetonitrila para excitação a 313 nm.

λ_{acomp} /nm	$fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ [ ] / $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	Φ	% de fotólise	Φ_m
330	7,65	0,41	6,20	0,40
		0,39	12,0	
	7,65	0,44	6,68	0,43
		0,42	12,7	
340	7,65	0,39	6,11	0,39
		0,38	12,0	
	7,65	0,43	6,72	0,42
		0,40	12,7	
350	7,65	0,41	6,20	0,40
		0,39	12,0	
	7,65	0,44	6,95	0,41
		0,37	11,5	

$I_0 = 1,05 \times 10^{16} \text{ quanta.s}^{-1}$ $\Delta t = 2,0 \text{ s}$

Tabela 13. Rendimentos quânticos da fotoisomerização do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ em acetonitrila para excitação a 365 nm.

λ_{comp} /nm	$fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ [ ] / 10^{-4} mol.L $^{-1}$	Φ	% de fotólise	Φ_m
330	4,43	0,37	1,62	0,38
		0,39	3,38	
		0,39	5,04	
		0,38	6,59	
		0,38	8,21	
	3,66	0,37	1,67	0,38
		0,40	3,69	
		0,39	5,39	
		0,38	7,01	
		0,38	8,59	
340	4,43	0,39	1,73	0,40
		0,41	3,60	
		0,41	5,33	
		0,40	6,95	
		0,39	8,62	
	3,66	0,40	1,86	0,41
		0,43	4,00	
		0,42	5,81	
		0,40	7,44	
		0,40	9,10	
350	4,43	0,38	1,71	0,39
		0,40	3,57	
		0,39	5,30	
		0,38	6,91	
		0,38	8,60	
	3,66	0,37	1,74	0,39
		0,40	3,78	
		0,40	5,65	
		0,39	7,29	
		0,38	8,96	

$I_0 = 1,74 \times 10^{16}$ quanta.s $^{-1}$ $\Delta t = 2,0$ s

Os rendimentos quânticos médios para fotoexcitação a 313 ou 365 nm são respectivamente $0,41 \pm 0,02$ e $0,39 \pm 0,02$ em acetonitrila (**Tabelas 12 e 13**), enquanto que no estudo anterior realizado em metanol foram: $\Phi_{313 \text{ nm}} = 0,32 \pm 0,02$, $\Phi_{334 \text{ nm}} = 0,35 \pm 0,03$ e $\Phi_{365 \text{ nm}} = 0,25 \pm 0,02$ [40].

Observa-se que os rendimentos quânticos médios da fotoisomerização *trans* → *cis* do *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ em acetonitrila apresentam-se superiores aos valores obtidos em metanol. Esses valores encontram-se reunidos na **Tabela 14** juntamente com os rendimentos quânticos médios da fotoisomerização do ligante livre *trans*-bpe obtidos em outros solventes [6,40].

Tabela 14. Rendimentos quânticos médios da fotoisomerização do ligante *trans*-bpe, *trans*-bpe protonado e coordenado.

	solvente	$\Phi_{313\text{ nm}}$	$\Phi_{334\text{ nm}}$	$\Phi_{365\text{ nm}}$
<i>trans</i> -bpe	CH ₃ CN	0,25 ± 0,02	n.a.	n.a.
	MeOH ^a	0,17 ± 0,03	n.a.	n.a.
	CH ₃ CN:H ₂ O ^b 70:30	0,29 ± 0,02	n.a.	n.a.
<i>trans</i> -bpe protonado	MeOH ^a	0,19 ± 0,02	0,15 ± 0,01	n.a.
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺	CH ₃ CN	0,41 ± 0,02		0,39 ± 0,02
	MeOH ^a	0,32 ± 0,02	0,35 ± 0,03	0,25 ± 0,02

^a referência [6], ^b referência [40]   n.a. = não absorve nesse comprimento de onda

No estudo anterior [40] já havia sido observado que os rendimentos quânticos da fotoisomerização *trans* → *cis* do bpe não coordenado também se mostravam superiores em solventes polares, **Tabela 14**. O aumento na eficiência do processo de fotoisomerização *trans* → *cis* do bpe com o aumento da polaridade do solvente foi observado também por outros autores, com os rendimentos quânticos apresentados na **Tabela 15** [123,124].

Tabela 15. Rendimentos quânticos da fotoisomerização *trans* → *cis* do ligante *trans*-bpe em vários solventes para fotoexcitação a 313 nm [123,124].

Solvente				
Benzeno	Metil-cicloexano	2-Propanol	álcool butílico	acetonitrila/água ^a
0,003	0,005	0,04	0,08	0,30

solução desaerada, $\lambda = 313$ nm, $[ ] = 0,005$ M, ^a 70/30 V/V acetonitrila/água

Outros estudos têm mostrado que os processos de fotoisomerização *trans* → *cis* de estilbenos e compostos análogos em solução podem ser influenciados pelas propriedades dos solventes, temperatura, viscosidade, polaridade e pH. As variações nos $\Phi_{trans-cis}$ com o aumento da polaridade têm sido observadas quase que exclusivamente em moléculas de estilbenos ou azoestilbenos polares [125].

Segundo Whitten e McCall [126,127] a fotoisomerização de compostos do tipo bis-(piridil)etilenos (3,3'-bpe, 3,4'-bpe e 4,4'-bpe (*trans*-bpe)) deve ocorrer principalmente através do estado excitado tripleto. A irradiação direta desses compostos foi complementada por experimentos de sensibilização com benzofenona e azuleno. Os rendimentos quânticos da fotoisomerização obtidos via sensibilização foram maiores que aqueles obtidos através da irradiação direta na ausência de sensibilizadores tripleto. Como exemplo, o rendimento quântico da fotoisomerização do *trans*-bpe a 313 nm sob irradiação direta foi de 0,003 e via sensibilização utilizando a benzofenona em solução de benzeno foi de 0,39.

No presente trabalho observa-se um sensível aumento dos valores de rendimento quântico da reação de fotoisomerização do *trans*-bpe após a sua coordenação, **Tabela 14**, o que nos permite concluir que a complexação sensibiliza a reação de fotoisomerização do ligante *trans*-bpe com valor comparável, $\Phi_{313} = 0,32 - 0,41$, ao obtido para experimentos de sensibilização do

estado tripleto do ligante livre, $\Phi_{313} = 0,39$ [126]. Esse fato sugere que a reação de fotoisomerização do ligante coordenado é decorrente do estado excitado tripleto localizado no bpe. Além disso, a absorção do *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ em comprimentos de onda maiores em relação ao ligante livre *trans*-bpe pode ser convenientemente aproveitada para se obter a fotoisomerização do *trans*-bpe com energia mais baixa de irradiação.

Observa-se ainda que os rendimentos quânticos da reação de fotoisomerização do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ não sofrem alterações significativas com a variação do comprimento de onda de irradiação, **Tabela 14**, este fato pode ser um indicativo da existência de um único canal pelo qual a reação se processa.

Uma vez que os níveis $^3\pi \rightarrow \pi^*$ não são comumente acessíveis pela irradiação direta esse estudo contribui de forma significativa, mostrando que a sensibilização assistida pela complexação possibilita a fotoisomerização desses tipos de compostos em energias menores.

O comportamento fotoquímico de uma série de complexos de rênio, mono e binucleares com ligantes fotoisomerizáveis vem sendo reportado por outros autores [8,15,30,31,33]. Entre esses, as espécies *fac*-[ClRe(CO)₃(*trans*-stpy)₂] e *fac*-[BrRe(CO)₃(*trans*-stpy)₂], em que *trans*-stpy = *trans*-4-estirilpiridina, apresentaram rendimentos quânticos de fotoisomerização do ligante coordenado respectivamente de 0,49 e 0,64 e do ligante livre de 0,38 [33]. Os valores de rendimentos quânticos de fotoisomerização dos complexos são maiores que a do ligante livre *trans*-stpy. Da mesma forma, a introdução do centro metálico Re(I) promove uma eficiente fotossensibilização através de um mecanismo de transferência de energia intramolecular do estado $^3\text{MLCT}$ para o ^3IL .

A reação de fotoisomerização do $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ foi também monitorada por medidas de emissão. O isômero *trans* não emite, enquanto que o isômero *cis* apresenta uma banda larga e não estruturada, centrada em 550 nm, atribuída à transição $^3MLCT\ d\pi(Re) \rightarrow \pi^*(phen)$. As variações do espectro de emissão, resultantes do $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-bpe)]^+$ obtido após a irradiação a 313 nm do isômero *trans*, estão apresentadas na **Figura 20**.

Figura 20. Variação dos espectros de emissão em função do tempo de irradiação a 313 nm do $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ em acetonitrila à temperatura ambiente. Fendas: 0,5 mm (exc)/1,0 mm (em). $\nu = 1,0$ nm/s. $\lambda_{exc} = 330$ nm.

As propriedades observadas para os isômeros $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ e $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-bpe)]^+$ permitem propor um diagrama de energia representado na **Figura 21**.

Figura 21. Diagrama de energia para o sistema $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpe)]^+$.

Para o complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$, não luminescente, o estado excitado de menor energia deve ser localizado no ligante $^3\pi\pi^*$, responsável pela isomerização $trans \rightarrow cis$ do bpe. Já no complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-bpe)]^+$ o estado excitado de energia mais baixa é o $^3MLCT^*$, e portanto a energia do estado $^3\pi\pi^* > ^3MLCT^*$ evidenciado através da emissão larga e não estruturada observada mesmo à temperatura ambiente. Provavelmente, para a espécie $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-bpe)]^+$ essa forma de desativação, a fotoisomerização, é dificultada devido à sua restrição estérica que reduz a deslocalização dos elétrons π , resultando na acentuada luminescência.

No $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ o estado excitado deve decair eficientemente através dos processos de transferência de energia intramolecular

incluindo aquele que resulta no processo de fotoisomerização *trans* → *cis* do ligante coordenado.

A maioria dos complexos metálicos que contém a unidade *fac*-[Re(diimina)(CO)₃] é luminescente em solução à temperatura ambiente. O complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ não apresenta emissão à temperatura ambiente, pois o estado excitado de menor energia é localizado no ligante ³ππ* e é responsável pela isomerização *trans* → *cis* do bpe. Outros complexos fotoisomerizáveis estudados na literatura, como por exemplo, os complexos trinucleares de rênio {[Re(CO)₃(L)]₃(TEEPB)}(PF₆)₃, em que L = bpy, 4-mepy e TEEPB = 1,3,5-tris(etenilpiridil)benzeno [7,61], apresentam uma fraca emissão em solução à temperatura ambiente. Da mesma forma a supressão da emissão parece ocorrer via sensibilização intramolecular do estado π→π* localizado no ligante ponte que resulta no processo de isomerização *trans* → *cis*.

3.2.2. Acompanhamento da reação de fotoisomerização via RMN de ¹H

No acompanhamento da reação de fotoisomerização via RMN de ¹H observa-se o aparecimento de novos sinais de prótons após a irradiação da espécie *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ (**Equação 3**), em regiões distintas das do reagente [40].

Os novos sinais foram decorrentes da formação da espécie *cis* e o seu surgimento foi acompanhado por um decréscimo proporcional na intensidade dos sinais referentes aos prótons da espécie *trans*, **Figura 22**. Nota-se ainda um deslocamento geral desses sinais para campo mais alto, bem como o decréscimo nos valores de acoplamento dos prótons de 16 Hz para 12 Hz, que é um valor característico do acoplamento dos prótons olefínicos na posição *cis*.

Figura 22. Espectros de RMN de ^1H a 300 MHz do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ em CD_3CN obtidos após 180, 360 e 540 segundos. $\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$ [40].

O prosseguimento desses estudos foi feito nesta fase calculando os rendimentos quânticos da reação de fotoisomerização do *trans*-bpe, tanto na forma livre como no complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺, via RMN de ¹H. Os sinais de próton dos fotoprodutos aparecem em regiões distintas dos reagentes, o que permite a análise dos produtos formados individualmente de uma forma confiável sem a interferência do reagente. A técnica de RMN de ¹H possibilita determinar a porcentagem de fotólise, bem como os rendimentos quânticos da fotoisomerização através da integração das áreas dos sinais de próton. Os rendimentos quânticos foram obtidos utilizando-se as porcentagens de fotólise calculadas através da integração das áreas dos sinais de próton da espécie consumida e formada.

O ligante livre *trans*-bpe atinge o estado fotoestacionário após 30 minutos sob excitação a 313 nm e nenhuma variação espectral adicional foi observada. A integração dos sinais de próton da espécie consumida e formada permite concluir que 82% do isômero *cis* está presente no estado fotoestacionário. Observou-se ainda que a irradiação exaustiva do *trans*-bpe a comprimento de onda de maior energia, 254 nm, leva a decomposição parcial do fotoproduto.

Na **Tabela 16** encontram-se os rendimentos quânticos médios, $\Phi_{313\text{ nm}}$, da fotoisomerização do *trans*-bpe obtidos via acompanhamento espectrofotométrico UV-Vis e via RMN de ¹H. Para efeito de comparação os experimentos foram feitos nas mesmas condições.

Tabela 16. Rendimentos quânticos médios da fotoisomerização do ligante *trans*-bpe obtidos via acompanhamento espectrofotométrico UV-Vis e RMN de ^1H para fotoexcitação a 313 nm.^a

<i>trans</i> -bpe [ ] /mol.L ⁻¹	Δt_{irr} /s	Φ_m (UV-Vis)	% fotólise (UV-Vis) ^d	Φ_m (RMN)	% fotólise (RMN)
^b $8,7 \times 10^{-6}$	180	0,25	7	0,22	6
	360	0,28	10	0,27	15
	540	0,33	27	0,29	24
^c $9,8 \times 10^{-5}$	90	0,29	7	0,29	7
	180	0,25	12	0,29	14
	270	0,23	17	0,22	16

^a solvente CD_3CN , ^b Varian 300 MHz; $I_0 = 1,62 \times 10^{16}$ - acompanhamento feito por diluição;

^c Bruker 300 MHz, $I_0 = 1,61 \times 10^{16}$, ^d $\lambda_{\text{acompanhamento}} = 310 \text{ nm}$

Os rendimentos quânticos médios obtidos via espectroscopia UV-Vis, $\Phi_m = 0,27 \pm 0,04$ e via RMN de ^1H , $\Phi_m = 0,26 \pm 0,04$ são iguais dentro do erro experimental. Esses resultados indicam que a metodologia usualmente empregada, baseando-se no decaimento espectral das bandas de absorbância, é confiável para calcular os rendimentos quânticos da fotoisomerização do *trans*-bpe.

A utilização da técnica de espectrofotometria UV-Vis para fazer o acompanhamento da reação é bastante vantajosa, já que ela é feita de maneira direta e imediata. Além disso, é uma técnica mais disponível e utilizada por vários grupos de pesquisa [7,15,33] para obter os rendimentos quânticos de reações fotoquímicas.

Fez-se o acompanhamento do processo de fotoisomerização também do complexo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ via UV-Vis e RMN de ^1H . Notou-se que

os valores de rendimentos quânticos médios obtidos via RMN são pelo menos o dobro dos valores determinados via espectrofotometria UV-Vis, **Tabela 17**.

Tabela 17. Rendimentos quânticos médios da fotoisomerização do *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ obtidos via acompanhamento espectrofotométrico UV-Vis e RMN de ¹H para fotoexcitação a 313, 334 e 365 nm.^a

<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺ [ ] /mol.L ⁻¹	λ_{irr} /nm	Δt_{irr} /s	Φ_m (UV-Vis)	% fotólise (UV/Vis)	Φ_m (RMN)	% fotólise (RMN)
1,2x10 ⁻⁴	313	180	0,44	9	0,86	17
		360	0,36	13	0,82	24
6,4x10 ⁻⁴	313	30	0,31	9	0,71	19
		40	0,38	14	0,85	26
3,4x10 ⁻⁴	334	150	0,27	6	0,88	17
		300	0,36	14	0,72	25
		450	0,28	16	0,53	35
8,56x10 ⁻⁴	365	30	0,21	7	0,57	15
		60	0,27	13	0,80	31
		90	0,26	19	0,87	42
8,06x10 ⁻⁴	365	40	0,24	8	0,57	19
		80	0,28	15	0,74	29

^a informações adicionais no apêndice, item 3.7.3, página 135

O acompanhamento da reação de fotoisomerização por espectroscopia UV-Vis foi feito em comprimentos de onda específicos de modo que as variações espectrais fossem significativas e com menor influência das bandas do fotoproduto *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*cis*-bpe)]⁺. Mesmo com o cuidado tomado, fazendo-se a leitura em três comprimentos de onda, ainda assim, os rendimentos quânticos estão bem abaixo daqueles obtidos via RMN.

Isso mostra que, no caso em que o produto fotoquímico absorve na mesma região que o reagente, a ressonância magnética nuclear torna-se uma técnica

mais confiável para fazer o acompanhamento da reação, desde que os sinais do reagente e do produto estejam em regiões distintas.

O complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ alcança o estado fotoestacionário após 30 min de irradiação a 365 nm, em que determinou-se a presença de 64% do isômero *cis* através da RMN de ^1H .

A técnica de RMN de ^1H permitiu constatar que não há reação térmica reversa *cis* $\rightarrow$ *trans*. Uma amostra rica em isômeros *cis* foi deixada em repouso na ausência de luz por 48 horas sem resultar em variação espectral.

Gray e colaboradores [30] calcularam, através da técnica RMN de ^1H , os rendimentos quânticos da reação de fotoisomerização de uma série de compostos do tipo $[Re(diimina)(trans-bpe)(CO)_3]^+$ (diimina = bpy, me_2bpy , phen, me_4phen). Estranhamente, esses valores de Φ obtidos via RMN de ^1H ($\Phi = 0,21 - 0,23$) para fotoexcitação a 350 nm foram muito menores que aqueles apresentados no presente trabalho para o $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$, **Tabela 17**.

3.2.3. Infravermelho resolvido no tempo (TRIR) e mecanismo proposto

Os resultados de Infravermelho Resolvido no Tempo (TRIR) obtidos para o sistema $fac-[Re(CO)_3(phen)(bpe)]^+$ comprovam os estados excitados responsáveis pela reação de fotoisomerização do ligante coordenado *trans*-bpe e do fotoproduto *cis*. O trabalho foi feito em colaboração com o *Los Alamos National Laboratory* e a *University of North Carolina at Chapel Hill* (Prof. Dr. Thomas J. Meyer e Dra. Dana Dattelbaum), com as medidas efetuadas em *Chapel Hill*.

Os espectros no infravermelho no estado fundamental e resolvido no tempo obtidos para o sistema $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ na região do

$\nu_{(\text{CO})}$ 1850-2100 cm^{-1} estão apresentados na **Figura 23** e os deslocamentos das bandas ($\Delta\nu_{(\text{CO})} = \nu_{(\text{CO})\text{est. exc}} - \nu_{(\text{CO})\text{est. fund}}$) encontram-se na **Tabela 18**.

Tabela 18. Resultados de TRIR na região do $\nu_{(\text{CO})}$ para complexos de rênio em acetonitrila a 298 K.

complexos	$\nu_{\text{est. fund.}}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{est. exc.}}$ cm^{-1}	$\Delta\nu^a$ cm^{-1}	estado excitado
$\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$	2035	2029	-6	$\pi\pi^*$
	1934	1927	-7	
$\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+{}^b$	2035	2029	-6	$\pi\pi^*$
	1934			
+				
$\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{cis-bpe})]^+$	2035	2066	+31	MLCT
	1934	2017	+83	
		1974	+40	
$\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(4\text{-mepy})]^+{}^c$	2036	2062	+26	MLCT
		2011	+80	
	1931	1962	+31	
$\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{PPh}_3)]^+{}^c$	2040	2032	-8	$\pi\pi^*$
	1960	1952	-8	
	1925	1917	-8	

^a $\Delta\nu = \nu_{\text{est. exc.}} - \nu_{\text{est. fund.}}$, ^b mistura de 50 % de $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ e 50 % de $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{cis-bpe})]^+$, ^c referências [128,129].

Figura 23. Espectros no infravermelho na região $\nu(\text{CO})$ no estado fundamental (A) e resolvido no tempo, TRIR, (B) do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ em acetonitrila a 298 K.

Comparando-se os espectros no infravermelho, no estado fundamental e resolvido no tempo do $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ na região $\nu(CO)$, **Figura 23**, observam-se pequenos deslocamentos, $\Delta\nu(CO)$, em direção à região de energia menor. As bandas $\nu(CO)$ no estado fundamental, observadas em 1934 e 2035 cm^{-1} , deslocam-se para região de energia menor no estado excitado, respectivamente, para 1927 e 2029 cm^{-1} . Os deslocamentos observados, $\Delta\nu(CO) = -6$ e -7 cm^{-1} , são atribuídos a uma pequena variação na retrodoação $d\pi_{Re} \rightarrow \pi^*_{bpe}$ que intensifica a interação $d\pi_{Re} \rightarrow \pi^*_{CO}$ com um conseqüente enfraquecimento da ligação CO e são consistentes com o estado excitado localizado no ligante, $^3\pi\pi^*$ (bpe).

As medidas de TRIR para a mistura contendo 50% de $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ e 50% de $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-bpe)]^+$, **Figura 24**, mostram que as bandas $\nu(CO)$ tiveram deslocamentos tanto para regiões de maiores energias como para regiões de energias menores, **Tabela 18**. Para o $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-bpe)]^+$ a banda $\nu(CO)$ observada no estado fundamental em 1934 cm^{-1} desdobra-se e desloca-se para região de energia maior no estado excitado (para 1974 e 2017 cm^{-1}). A outra banda $\nu(CO)$ observada em 2035 cm^{-1} no estado fundamental desloca-se para 2066 cm^{-1} . Os deslocamentos das bandas $\nu(CO)$ observados para região de energia maior, $\Delta\nu = +40$, $+83$ e $+31$ cm^{-1} , são atribuídos à mudança na retrodoação do CO causada pela população do estado π^* do ligante piridínico phen e a conseqüente depopulação do estado eletrônico $d\pi^*$ do metal Re(I), condizentes com a oxidação do Re(I) a Re(II) e a conseqüente formação de um estado excitado MLCT, conforme a **equação 4 [128,129]**.

$$h\nu$$

Essa mudança no estado de oxidação formal diminui a retrodoação da ligação $d\pi(Re) \rightarrow \pi^*(CO)$, que aumenta o caráter da ligação tripla do CO e conseqüente deslocamento de suas bandas $\nu_{(CO)}$ para região de maior energia. O grande deslocamento na posição das bandas $\nu_{(CO)}$ para região de maior energia caracteriza o estado excitado MLCT, no qual o metal Re(I) é formalmente oxidado a Re(II), atribuído ao complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-bpe)]^+$.

Figura 24. Espectros no infravermelho na região ν_{CO} no estado fundamental (A) e resolvido no tempo, TRIR, (B) da mistura contendo 50% *fac*-[Re(phen)(CO)₃(*trans*-bpe)]⁻ e 50% *fac*-[Re(phen)(CO)₃(*cis*-bpe)]⁺ em acetonitrila a 298 K.

Deslocamentos similares das bandas $\nu_{(\text{CO})}$ foram reportados na literatura para as espécies $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{PPh}_3)]^+$ (dppz = dipirido[3,2-a:2',2'-c]fenazina e PPh_3 = trifenilfosfina) e $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(4\text{-mepy})]^+$ (4-mepy = 4-metilpiridina). Os deslocamentos negativos em torno de $\Delta\nu = -8\text{ cm}^{-1}$ observados para cada uma das três bandas $\nu_{(\text{CO})}$ do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{PPh}_3)]^+$ (**Figura 25B**, **Tabela 18**) são consistentes com o estado excitado de mais baixa energia localizado no ligante dppz, $^3\pi\pi^*$ [128-130], observados também neste trabalho. Já os deslocamentos positivos, $\Delta\nu_{(\text{CO})}$, observados para o complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(4\text{-mepy})]$ (**Tabela 18**, **Figura 25A**) são condizentes com a formação de um estado excitado MLCT e a conseqüente oxidação do Re(I) a Re(II) [128,129].

Figura 25. Espectros no infravermelho no estado fundamental (-----) e resolvido no tempo (—) do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(4\text{-mepy})]^+$ (A), e do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{PPh}_3)]^+$ (B) à temperatura ambiente [129].

Os resultados de infravermelho resolvido no tempo (TRIR) obtidos neste trabalho permitem comprovar a natureza dos estados excitados responsáveis pela reação de fotoisomerização do ligante coordenado bpe, bem como a luminescência do fotoproduto *cis*, propostas anteriormente no diagrama de energia da **Figura 21** e reapresentado na **Figura 26**.

Para o *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ o estado excitado de menor energia é o localizado no ligante, ³ππ*, responsável pelo processo de isomerização do *trans* → *cis* do bpe. O estado MLCT Re^{II}(phen⁻) de energia mais alta é evidenciado pela ausência de emissão ³MLCT tanto à temperatura ambiente quanto a 77 K. Para o isômero *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*cis*-bpe)]⁺ o estado excitado de energia mais baixa é o ³MLCT e evidenciado através da luminescência do complexo mesmo à temperatura ambiente.

Figura 26. Diagrama de energia para o sistema *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpe)]⁺.

A técnica de infravermelho resolvido no tempo (TRIR) foi fundamental para comprovar a natureza dos estados excitados responsáveis pela reação de fotoisomerização do ligante coordenado bpe, bem como a luminescência do fotoproduto *cis*.

3.2.4. Absorção e emissão resolvidas no tempo

As medidas de absorção e emissão resolvidas no tempo são importantes, pois podem auxiliar na atribuição do caráter dos estados excitados de energia mais baixa dos complexos em estudo. Os experimentos foram realizados na tentativa de elucidar o mecanismo do processo de fotoisomerização. Os estudos aqui conduzidos enfrentaram dificuldades, uma vez que o sistema utilizado, espectrômetro de resolução temporal modelo LP900S1, apresentou problemas intermitentes e alguns resultados encontram-se no apêndice.

Assim, algumas medidas de absorção resolvidas no tempo foram realizadas na University of North Carolina com a colaboração do Prof. Thomas J. Meyer e Dra. Dana Dattelbaum. As medidas foram efetuadas para o complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ em acetonitrila utilizando-se um laser Nd:YAG com a excitação a 354,7 nm.

A **Figura 27** apresenta o espectro de diferença de absorção obtido do complexo *fac*-[Re (phen)(CO)₃(*trans*-bpe)]⁺ em solução de acetonitrila, na região de 360-600 nm. O espectro do transiente de absorção de tempo de vida curto apresenta uma absorção larga na região do visível e uma mais intensa a 370 nm, que apresenta um decaimento exponencial com tempo de vida de $\tau = 28$ ns.

Figura 27. Espectro da diferença de absorção da espécie $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ em solução de acetonitrila obtido após o pulso (3-5 ns, ~6 mJ/pulso) de 354,7 nm a 298 K.

Esse resultado apresentado de absorção resolvida no tempo deve ter uma contribuição significativa da espécie *cis* uma vez que não foi utilizado um sistema de fluxo.

As curvas cinéticas de emissão à temperatura ambiente e a 77 K para o complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-bpe)]^+$ obtidos em uma mistura etanol:metanol 4:1 encontram-se, respectivamente, nas **Figuras 28a e 28b**. Esses resultados foram obtidos utilizando o espectrômetro de resolução temporal modelo LP900S1.

As curvas cinéticas de emissão para o complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-bpe)]^+$ à temperatura ambiente foram ajustadas por funções exponenciais duplas, das quais obtiveram-se tempos de vida de $\tau_1 = 309$ ns e $\tau_2 = 6,5$ ns. A 77 K o decaimento da emissão para esses complexos é

também descrito por uma função exponencial dupla com tempos de vida em torno de $\tau_1 = 10 \mu\text{s}$ e $\tau_2 = 0,1 \mu\text{s}$.

Essas medidas de emissão resolvidas no tempo para o complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*cis*-bpe)]⁺ à temperatura ambiente foram repetidas utilizando um sistema com resolução de picossegundos em cooperação com o Prof. Marcelo Gehlen da Universidade de São Paulo (Campus São Carlos) com intuito de verificar/comparar com os valores de tempo de vida obtidos pelo sistema em uso neste trabalho, de resolução de nanosegundos (modelo LP900S1). Os resultados obtidos no sistema de picossegundos, $\tau_1 = 324 \text{ ns}$ e $\tau_2 = 4,2 \text{ ns}$, estão coerentes com os resultados obtidos no LP900S1, $\tau_1 = 309 \text{ ns}$ e $\tau_2 = 6,5 \text{ ns}$,

Figura 29.

Figura 28. Processo cinético do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-bpe)]^+$ em solução etanol:metanol (a) à temperatura ambiente e (b) a 77 K, $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$.

Figura 29. Processo cinético do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{cis-bpe})]^+$ em solução de acetonitrila à temperatura ambiente, $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$.

O estado excitado de menor energia para o *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ é o localizado no ligante, $^3\pi\pi^*_{\text{bpe}}$, e é o responsável pelo processo de isomerização *trans* → *cis* do *trans*-bpe coordenado. Esse estado excitado de tempo de vida curto ($\tau = 28$ ns) sofre um decaimento intersistemas para o estado perpendicular localizado no ligante, ^3p , ou seja, $^3\pi\pi^* \rightarrow ^3p$, proposto no diagrama da **Figura 30**. O estado ^3p é denominado como tripleto perpendicular e tem sido proposto por alguns autores [10,51] como sendo um estado intermediário comum, tanto da isomerização *trans* → *cis* como da *cis* → *trans* e precursor direto da isomerização *trans* ↔ *cis* do bpe.

Figura 30. Diagrama de energia para o sistema $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{bpe})]^+$.

O tempo de vida, $\tau = 28$ ns, obtido com os experimentos de diferença de absorção resolvidos no tempo (TA) está consistente com os tempos de vida curto de análogos do *trans*-estilbeno (20-200 ns) medidos por Görner et al [131,132].

3.3. Reações fotoinduzidas em complexos de rênio(I) com o ligante ponte bpe

O trabalho envolve ainda a investigação das propriedades fotoquímicas de complexos binucleares com o ligante ponte bpe e da influência da presença de estados excitados de energia mais baixa nas propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos complexos, avaliando a utilização de ligantes ou outros metais que permitam variar a energia do estado excitado MLCT. No presente trabalho foram estudados os sistemas $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$, $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{bpe})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}$ e $[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Re}(\text{bpe})\text{Os}(\text{terpy})(\text{bpy})]^{3+}$.

3.3.1. Fotosupressão nos sistemas $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{bpe})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}$ e $[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Re}(\text{bpe})\text{Os}(\text{terpy})(\text{bpy})]^{3+}$

Com intuito de verificar o comportamento fotoquímico do complexo binuclear $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}$, em que o *trans*-bpe atua como ligante ponte, o composto foi obtido a partir da mistura da solução metanólica do complexo mononuclear *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ e do $\text{Na}_3[(\text{CN})_5\text{Fe}(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [40].

A formação do complexo binuclear $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}$ resulta no aparecimento de uma nova banda ($\lambda = 600 \text{ nm}$), atribuída à transição MLCT ($\text{Fe} \rightarrow \text{trans-bpe}$), **Figura 31**.

Os espectros obtidos após a irradiação do complexo binuclear $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}$ e do mononuclear *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ a 365 nm em solução metanólica estão apresentados respectivamente nas **Figuras 32A e 32B**.

Figura 31. Espectro de absorção do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{trans-bpe})]^{3-}$ (—) e $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}$ (-----) em metanol.

Figura 32. Variação espectral em função do tempo de fotólise a 365 nm em solução metanólica do complexo $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}$ (A) e do complexo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ (B). $T = 25,0 \pm 0,2 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\Delta t = 15,0 \text{ s}$.

Dentro da mesma escala de tempo de irradiação o complexo binuclear apresentou-se inerte, enquanto o mononuclear apresentou variação espectral, atribuída ao processo de fotoisomerização do *trans*-bpe coordenado.

O comportamento observado para o $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}$ pode ser explicado pela desativação eficiente do estado excitado reativo, $^3\pi\pi^*$, responsável pela fotoisomerização, para o estado MLCT $d\pi_{\text{Fe}} \rightarrow \pi^*_{\text{trans-bpe}}$, de energia mais baixa, proveniente da coordenação do nitrogênio livre do *trans*-bpe ao Fe(II).

O comportamento fotoquímico do complexo binuclear $[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Os}(\text{terpy})(\text{bpy})]^{3+}$ apresenta similaridade com a fotorreatividade do complexo $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}$. Observou-se também que a fotoisomerização *trans*→*cis* do ligante ponte *trans*-bpe no $[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Os}(\text{terpy})(\text{bpy})]^{3+}$ é inibida pela competição com os processos de transferência de energia intramolecular. Ou seja, a presença de um estado excitado MLCT de energia mais baixa, suprime a reação de fotoisomerização que é resultante do estado tripleto localizado no ligante bpe, $^3\pi\pi^*$ [4]. Assim, a introdução de um estado excitado de energia mais baixa pode ser utilizada para suprimir o processo de isomerização do ligante *trans*-bpe.

3.3.2. Sistema $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$

A irradiação do complexo binuclear $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$ a 365 nm em acetonitrila conduz à variação espectral com pontos isosbéticos a 234, 282 e 425 nm (**Figura 33**). Analogamente ao sistema *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$, essa variação é

atribuída ao processo de fotoisomerização *trans* → *cis* do ligante em ponte *trans*-bpe, representada pela **Equação 5**, e confirmada por RMN de ^1H , através do aparecimento de sinais de próton da espécie *cis* formada, **Figura 34**.

Figura 33. Variação espectral em função do tempo de fotólise a 365 nm do complexo $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$ em acetonitrila, $T = 25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Figura 34. Espectros de RMN de ^1H complexo binuclear $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans}\text{-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$ em CD_3CN obtidos após A) 180 e B) 360 segundos. $\lambda_{\text{irr}} = 365$ nm (300 MHz).

Os valores de rendimento quântico da fotoisomerização da espécie binuclear em acetonitrila encontram-se nas **Tabelas 19 e 20**, respectivamente, para irradiação a 313 e 365 nm.

Tabela 19. Rendimentos quânticos da fotoisomerização do complexo $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$ para fotoexcitação a 313 nm.

λ_{acomp} /nm	$[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$ [ ] / $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	Φ	% de fotólise	Φ_m
360	7,7 ^a	0,20	8,0	0,19
		0,18	14,4	
	7,7 ^b	0,22	8,6	0,21
		0,20	16,0	
	7,7 ^c	0,20	4,5	0,18
		0,18	8,2	
		0,17	11,7	
370	7,7 ^a	0,21	8,0	0,20
		0,19	14,7	
	7,7 ^b	0,21	8,0	0,20
		0,19	14,7	
	7,7 ^c	0,20	4,5	0,19
		0,19	8,4	
		0,17	11,9	
380	7,7 ^a	0,20	7,7	0,19
		0,19	14,2	
	7,7 ^b	0,20	7,7	0,20
		0,19	14,2	
	7,7 ^c	0,19	4,3	0,18
		0,18	7,1	
		0,17	11,6	

^a $I_0 = 1,11 \times 10^{16} \text{ quanta.s}^{-1}$, $\Delta t = 5 \text{ s}$, ^b $I_0 = 1,11 \times 10^{16} \text{ quanta.s}^{-1}$, $\Delta t = 5 \text{ s}$, ^c $I_0 = 1,11 \times 10^{16} \text{ quanta.s}^{-1}$, $\Delta t = 2 \text{ s}$

Tabela 20. Rendimentos quânticos da fotoisomerização do complexo $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$ para fotoexcitação a 365 nm.

λ_{acomp} /nm	$[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$ [ ] / $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	Φ	% de fotólise	Φ_m
360	6,7	0,21	5,0	0,22
		0,22	10,2	
370	6,7	0,21	4,7	0,22
		0,22	9,7	
	7,7	0,21	8,0	0,20
		0,19	14,7	
	7,7	0,20	4,5	0,19
		0,19	8,4	
380	6,7	0,20	4,3	0,21
		0,21	9,3	
	7,7	0,20	7,7	0,20
		0,19	14,2	
	7,7	0,19	4,3	0,18
		0,18	7,1	
		0,17	11,6	

$$I_0 = 1,60 \times 10^{16} \text{ quanta.s}^{-1}, \Delta t = 2\text{s}$$

Os rendimentos quânticos médios obtidos para irradiação do complexo $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$ em acetonitrila a 313 e 365 nm são respectivamente, $\Phi = 0,19 \pm 0,02$ e $\Phi = 0,20 \pm 0,02$, e podem ser considerados iguais dentro do erro experimental. Observa-se um aumento na luminescência em função do tempo de irradiação do complexo binuclear em acetonitrila (**Figura 35**).

Assim, a isomerização fotossensibilizada do ligante coordenado é melhor observada em complexos de rênio em função da energia adequada do seu estado MLCT. Esse fato pode ser confirmado através da fotoisomerização eficiente do ligante ponte *trans-bpe*, mesmo em um complexo mais volumoso, como a espécie binuclear $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$.

O diagrama da **Figura 21**, no qual estão esquematizadas as posições dos estados excitados para o mononuclear $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$, também é válido para a espécie binuclear.

Figura 35. Espectro de emissão em função do tempo de irradiação a 365 nm do complexo $[(CO)_3(phen)Re(trans-bpe)Re(phen)(CO)_3]^{2+}$ em acetonitrila, $T = 25,0 \pm 0,2$ °C.

3.3.3. Sistema $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpe)]^+$

As propriedades fotoquímicas e fotofísicas do complexo $fac-[Re(CO)_3 \text{ (ligante)} (trans-bpe)]^+$ foram avaliadas substituindo-se o ligante diimínico phen, anteriormente utilizado, pelo ligante dppz, permitindo assim variar a energia do estado excitado MLCT.

A irradiação do $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$ a 313 ou 365 nm conduziu à variação espectral apresentada na **Figura 36**, atribuída ao processo de fotoisomerização $trans \rightarrow cis$ do ligante $trans-bpe$ coordenado, **Equação 6**.

Figura 36. Variação espectral em acetonitrila do complexo $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$ ($1,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) em função do tempo de fotólise a 365 nm. $T = 25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta t = 5,0 \text{ s}$.

Os rendimentos quânticos obtidos em função do decaimento espectral das bandas a 345, 350 e 355 nm, para fotoexcitação a 313 ou 365 nm, estão relacionados respectivamente nas **Tabelas 22 e 23**.

Tabela 22. Rendimentos quânticos da fotoisomerização do complexo $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$ em acetonitrila para excitação a 313 nm.

λ_{comp} /nm	$[fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+]$ [ ] / $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	Φ	% de fotólise	Φ_m
345	6,0 ^a	0,17	3,54	0,16
		0,16	6,75	
		0,15	9,50	
	6,0 ^a	0,17	3,62	0,16
		0,16	6,77	
		0,15	9,41	
	5,8 ^b	0,19	3,90	0,17
		0,17	7,05	
		0,16	9,49	
	6,3 ^b	0,18	3,37	0,17
		0,17	6,43	
		0,16	8,94	
	6,1 ^b	0,21	4,09	0,19
		0,19	7,47	
		0,18	10,1	
350	6,0 ^a	0,16	3,26	0,15
		0,15	6,28	
		0,14	8,85	
	6,0 ^a	0,17	3,53	0,15
		0,15	6,47	
		0,14	8,94	
	5,8 ^b	0,18	3,60	0,16
		0,16	6,40	
		0,14	8,78	
	16,3 ^b	0,17	3,25	0,16
		0,16	5,96	
		0,15	8,27	
	6,1 ^b	0,19	3,69	0,17
		0,18	6,92	
		0,16	9,31	

continua na próxima página

continuação					
355	6,0 ^a	0,17	3,48	0,15	
		0,14	5,57		
		0,13	8,16		
	6,0 ^a	0,15	3,09	0,14	
		0,14	5,90		
		0,13	8,10		
	5,8 ^b	0,16	3,27	0,15	
		0,15	5,88		
		0,13	7,98		
				0,15	
		6,3 ^b	0,16		2,96
			0,15		5,49
	0,13		7,44		
	6,1 ^b	0,17	3,37	0,16	
		0,16	6,21		
0,14		8,38			
^a I ₀ = 1.13x10 ¹⁶ quanta.s ⁻¹ Δt=2,0 s					
^b I ₀ = 1.01x10 ¹⁶ quanta.s ⁻¹ Δt=2,0 s					

Tabela 23. Rendimentos quânticos da fotoisomerização do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*trans*-bpe)]⁺ em acetonitrila para excitação a 365 nm.

λ_{acomp} /nm	<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (dppz)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺ [ ] /10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	Φ	% de fotólise	Φ_m
345	2,6	0,17	2,22	0,11
		0,11	5,09	
		0,09	7,52	
		0,08	8,86	
	4,0	0,15	3,31	0,13
		0,14	6,22	
		0,13	8,68	
		0,12	10,1	
350	2,6	0,16	2,18	0,10
		0,10	4,85	
		0,09	7,14	
		0,08	8,40	
	4,0	0,15	3,20	0,13
		0,14	6,03	
		0,13	8,49	
		0,11	9,86	

continua na próxima página

		<i>continuação</i>					
355	2,6	0,13	2,20	0,10			
		0,10	4,61				
		0,08	6,74				
		0,07	7,82				
	4,0	0,15	3,20	0,13			
		0,13	6,23				
		0,13	8,49				
		0,11	9,86				
		$I_0 = 1.55 \times 10^{16} \text{ quanta.s}^{-1} \quad \Delta t = 2.0 \text{ s}$					

Os rendimentos quânticos médios obtidos para a fotoisomerização *trans*→*cis* do *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*trans*-bpe)]⁺ sob irradiação a 313 ou 365 nm estão apresentados na **Tabela 24**, juntamente com os valores obtidos anteriormente (item 3.2.1) para o complexo análogo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺.

Tabela 24 Rendimentos quânticos médios da fotoisomerização do ligante coordenado *trans*-bpe em CH₃CN.

composto	Φ_m 313 nm	Φ_m 365 nm
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺	$0,41 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,02$
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (dppz)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺	$0,15 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,02$

Observa-se que os valores de Φ_m da fotoisomerização do *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*trans*-bpe)]⁺ são menores do que para o *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ e podem ser explicados da seguinte forma:

A análise do espectro eletrônico do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*trans*-bpe)]⁺, **Figura 11** (item 3.1.1.2), mostra que o estado excitado de energia mais baixa pode ter tanto a contribuição do estado IL como a do MLCT. Porém, o estado excitado IL deve ser o de energia mais baixa, com valor muito próximo à do estado MLCT.

Comparando-se os espectros dos complexos $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$ e $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ na região do UV-próximo/visível, **Figura 11**, observa-se que o $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$ apresenta novas bandas na região de menor energia (350-400 nm). Esse fato sugere que os estados excitados MLCT e IL do $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$ encontram-se mais próximos, do que para o $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$, conforme esquematizado no diagrama de energia da **Figura 37**.

Figura 37. Diagrama simplificado de energia para o sistema $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$ que mostra os processos competitivos de transferência de energia.

Assim, o fato dos rendimentos quânticos médios obtidos para a fotoisomerização do $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$ serem menores do que aqueles obtidos para o $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ é um indicativo da existência de processos competitivos de transferência de energia entre os estados ^3MLCT e ^3IL .

Outro fato que indica a existência de processos competitivos de transferência de energia entre os estados ^3MLCT e ^3IL é a luminescência do complexo $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$ à temperatura ambiente.

Em outros trabalhos feitos pelo grupo [133,134], o complexo $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-bpe)]^+$ (ph_2phen = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina) apresentou um Φ_m (λ_{irr} 365 nm) da fotoisomerização $trans \rightarrow cis$ do ligante coordenado de 0,23, valor menor que aquele obtido para o $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$. Esse resultado também pode indicar a existência de processo competitivos de transferência de energia entre os estados ^3MLCT e ^3IL .

O comportamento observado evidencia, portanto, que a substituição do ligante diimínico $phen$ pelo ligante $dppz$, altera a energia do estado excitado $MLCT$, que se torna um fator essencial na diminuição do rendimento quântico da reação de fotoisomerização.

3.3.4. Sistema $fac-[Re(CO)_3(phen)(stpy)]^+$

O trabalho envolve ainda a investigação das propriedades fotoquímicas do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$ com intuito de variar a energia do estado excitado $^3\pi\pi^*$, substituindo o ligante fotoisomerizável bpe , anteriormente utilizado, pelo ligante $stpy$.

3.3.4.1. Ligante livre *trans*-stpy

A irradiação do ligante livre *trans*-stpy resultou na variação espectral, conforme a **Figura 38**, atribuída à isomerização *trans*→*cis* do ligante livre *trans*-stpy. Na **Tabela 25** estão relacionados os rendimentos quânticos obtidos, baseando-se no decaimento espectral da banda em 295, 300 e 310 nm.

Figura 38. Variação espectral em função do tempo de fotólise do ligante *trans*-stpy em acetonitrila para fotoexcitação a 313 nm. $\Delta t = 3,0$ s.

Tabela 25. Rendimentos quânticos da fotoisomerização do ligante livre *trans*-stpy para fotoexcitação a 313 nm.

λ_{acom} /nm	<i>trans</i> -stpy [ ] /10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	Φ	% de fotólise	Φ_m
295	1,8	0,30	2,08	0,31
		0,34	4,66	
		0,30	6,25	
		0,29	8,07	
		0,30	10,26	
	1,8	0,36	2,46	0,31
		0,31	4,22	
		0,29	6,05	
		0,30	8,23	
		0,29	9,95	
	1,8	0,36	2,50	0,31
		0,30	4,13	
		0,31	6,37	
		0,30	8,36	
		0,30	10,47	
300	1,8	0,32	2,18	0,33
		0,36	4,98	
		0,32	6,68	
		0,31	8,33	
		0,32	10,95	
	1,8	0,38	2,61	0,33
		0,33	4,50	
		0,31	6,53	
		0,32	8,76	
		0,31	10,72	
	1,8	0,39	2,71	0,34
		0,33	4,52	
		0,33	6,85	
		0,33	9,05	

continua na próxima página

continuação				
310	1,8	0,43	3,02	0,38
		0,36	4,07	
		0,37	7,63	
		0,36	10,08	
	1,8	0,41	2,88	0,36
		0,36	5,01	
		0,35	7,27	
		0,35	9,83	
		0,34	11,96	
	1,8	0,43	3,02	0,38
		0,36	4,97	
		0,37	7,63	
		0,36	10,08	

$I_0 = 7,92 \times 10^{15}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 3,0$ s.

O rendimento quântico médio da fotoisomerização *trans* $\rightarrow$ *cis* do ligante livre *trans*-stpy em acetonitrila a 313 nm é de: $0,34 \pm 0,04$. Esse valor médio encontra-se muito próximo dos valores reportados na literatura, obtidos em outros solventes, **Tabela 26**.

Tabela 26. Rendimentos quânticos da fotoisomerização *trans* $\rightarrow$ *cis* do ligante *trans*-stpy em diferentes solventes.

solvente	<i>n</i> -hexano	benzeno	diclorometano	acetonitrila	acetonitrila/água
Φ	0,37 ^a	0,37 ^a	0,37-0,39 ^b	0,46 ^c	0,44 ^d

^a[125] $\lambda_{irr} = 313$ nm, ^b[15] $\lambda_{irr} = 313$ nm, ^c[125] $\lambda_{irr} = 320$ nm, ^d[135] $\lambda_{irr} = 313$ nm

3.3.4.2. *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpy)]⁺

A irradiação do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpy)]⁺ a 313 nm conduziu à variação espectral apresentada na **Figura 39**. Observam-se pontos isobésticos a 204, 280 e 390 nm. Essa variação é atribuída ao processo de fotoisomerização *trans* $\rightarrow$ *cis* do ligante *trans*-stpy coordenado, **Equação 7**.

Figura 39. Variação espectral em função do tempo de fotólise do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$ ($1,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) em acetonitrila para irradiação a 313 nm. $T = 25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta t = 2,0 \text{ s}$.

A reação de fotoisomerização do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$ foi também monitorada por medidas de emissão. Na **Figura 40** encontram-se os espectros de emissão do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-stpy)]^+$ obtido em função do tempo de irradiação da espécie *trans* a 313 nm.

Figura 40. Variações nos espectros de emissão em função do tempo de irradiação a 313 nm do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$ em acetonitrila à temperatura ambiente. Fendas: 0,5 mm (exc)/1,0mm (em). $\nu = 1,0$ nm/s, $\lambda_{exc} = 330$ nm.

Nas **Tabelas 27, 28 e 29** estão relacionados os rendimentos quânticos obtidos em função do decaimento espectral em 345, 350 e 355 nm. Os rendimentos quânticos médios obtidos a 313, 334 e 365 nm são respectivamente: $0,35 \pm 0,02$, $0,36 \pm 0,02$ e $0,31 \pm 0,02$.

Tabela 27. Rendimentos quânticos da fotoisomerização do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$ para fotoexcitação a 313 nm.

λ_{acomp} /nm	$fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$ [ ] /10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	Φ	% de fotólise	Φ_m	
345	1,4 ^a	0,37	7,31	0,34	
		0,32	12,8		
	1,5 ^a	0,37	6,59	0,35	
		0,34	11,9		
	2,5 ^b	0,37	4,31	0,35	
		0,35	8,14		
		0,33	11,3		
	2,1 ^b	0,38	5,23	0,36	
		0,34	9,36		
	350	1,4 ^a	0,38	7,33	0,35
			0,33	12,9	
		1,5 ^a	0,38	6,65	0,36
0,34			12,0		
2,5 ^b		0,39	4,54	0,36	
		0,36	8,39		
		0,33	11,7		
2,1 ^b		0,39	5,37	0,37	
		0,35	9,65		
355		1,4 ^a	0,37	7,14	0,35
			0,33	12,5	
		1,5 ^a	0,38	6,59	0,34
	0,34		11,8		
	0,31				
	2,5 ^b	0,39	4,57	0,36	
		0,36	8,46		
		0,33	11,8		
	2,1 ^b	0,39	5,46	0,37	
		0,35	9,80		

a $I_0 = 1,23 \times 10^{16}$ quanta.s $^{-1}$ $\Delta t = 2,0$ s

b $I_0 = 1,30 \times 10^{16}$ quanta.s $^{-1}$ $\Delta t = 2,0$ s

Tabela 28. Rendimentos quânticos da fotoisomerização do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$ para fotoexcitação a 334 nm.

λ_{acomp} /nm	$fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$ [ ] /10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	Φ	% de fotólise	Φ_m
345	1,4	0,41	2,98	0,35
		0,35	5,15	
		0,33	7,35	
		0,33	9,67	
		0,32	11,8	
	1,4	0,38	2,81	0,34
		0,33	4,86	
		0,34	7,44	
		0,32	9,58	
		0,31	11,4	
350	1,4	0,42	3,14	0,35
		0,36	5,38	
		0,34	7,68	
		0,32	10,0	
		0,32	12,3	
	1,4	0,41	3,05	0,35
		0,34	5,13	
		0,35	7,88	
		0,34	10,0	
		0,32	11,9	
355	1,4	0,42	3,18	0,36
		0,36	5,47	
		0,35	7,88	
		0,34	10,3	
		0,33	12,6	
	1,4	0,46	3,48	0,38
		0,37	5,56	
		0,37	8,47	
		0,35	10,7	
		0,33	12,4	

$I_0 = 1,89 \times 10^{15}$ quanta.s⁻¹, $\Delta t = 5,0$ s.

Tabela 29. Rendimentos quânticos da fotoisomerização do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$ para fotoexcitação a 365 nm.

λ_{comp} /nm	$fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$ [ ] / 10^{-4} mol.L ⁻¹	Φ	% de fotólise	Φ_m
345	2,3	0,30	1,51	0,31
		0,32	3,19	
		0,31	4,76	
		0,32	6,37	
		0,31	7,77	
	2,3	0,28	1,38	0,31
		0,28	2,80	
		0,31	4,60	
		0,33	6,49	
		0,33	8,08	
	2,3	0,29	1,45	0,30
		0,30	2,97	
		0,31	4,66	
		0,30	5,95	
		0,30	7,57	
350	2,3	0,33	1,65	0,32
		0,32	3,27	
		0,32	4,88	
		0,33	6,56	
		0,32	8,00	
	2,3	0,29	1,46	0,31
		0,29	2,91	
		0,32	4,78	
		0,32	6,42	
		0,33	8,25	
	2,3	0,31	1,54	0,31
		0,31	30,8	
		0,32	4,82	
		0,30	5,98	
		0,31	7,69	

continua na próxima. página

continuação				
355	2,3	0,35	1,75	0,33
		0,32	3,27	
		0,33	4,94	
		0,32	5,56	
		0,32	8,03	
	2,3	0,30	1,50	0,32
		0,31	30,5	
		0,32	4,77	
		0,34	6,66	
		0,33	8,30	
	2,3	0,32	1,60	0,32
		0,32	3,22	
		0,33	4,87	
		0,30	6,00	
		0,31	7,77	

$$I_0 = 1,04 \times 10^{16} \text{ quanta.s}^{-1} \quad \Delta t = 2,0 \text{ s}$$

Para facilitar a comparação, os resultados de $\Phi_{trans-cis}$ apresentados nas **Tabelas 27, 28 e 29** encontram-se resumidos na **Tabela 30**, juntamente com os resultados obtidos para a fotoisomerização do ligante livre *trans*-stpy.

Tabela 30. Rendimentos quânticos médios da fotoisomerização do ligante *trans*-stpy livre e do *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpy)]⁺ em acetonitrila.

composto	Φ_m 313 nm	Φ_m 334 nm	Φ_m 365 nm
<i>trans</i> -stpy	0,34 ± 0,04	^a	^a
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>trans</i> -stpy)] ⁺	0,35 ± 0,02	0,36 ± 0,02	0,31 ± 0,02

^a O composto não absorve nesse comprimento de onda.

Os dados da **Tabela 30** indicam que os rendimentos quânticos das reações de fotoisomerização do ligante coordenado *trans*-stpy, para a irradiação a 313, 334 e 365 nm, são praticamente iguais dentro do erro experimental.

Comparando-se os sistemas $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ e $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$ observa-se que a sensibilização a 365 nm é mais efetiva no sistema $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$. Enquanto que o Φ_m 365 (*trans-cis*) para o ligante coordenado *trans-bpe* é de $0,25 \pm 0,02$, para o ligante coordenado *trans-stpy* o Φ_m 365 é de $0,31 \pm 0,02$. Assim, a substituição do ligante fotoisomerizável *bpe*, anteriormente utilizado, pelo ligante *stpy* permitiu, provavelmente, uma melhor adequação energética do estado excitado $^3\pi\pi^*$, promovendo uma fotossensibilização mais eficiente.

A substituição do ligante fotoisomerizável $L = trans-bpe$, pelo *trans-stpy* no complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(L)]^+$ altera a energia do estado excitado, $^3\pi\pi^*$, permitindo uma fotossensibilização mais efetiva sob irradiação a 365 nm.

Para o $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$, de forma análoga ao sistema $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$, atribui-se o estado excitado de menor energia como aquele localizado no ligante $^3\pi\pi^*$, responsável pela isomerização *trans* $\rightarrow$ *cis* do *stpy*. Neste caso, o diagrama de energia esquematizado na **Figura 21** também é válido para o $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$.

A absorção do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$ a comprimentos de onda maiores em relação ao ligante livre *trans-stpy* pode ser convenientemente aproveitada para promover a fotoisomerização do *trans-stpy* com irradiação a energias mais baixas. Além disso, mostra uma forma de promover fotoquimicamente uma reação endergônica, por meio de uma reação de isomerização do ligante auxiliada por um complexo metálico.

Em outros estudos envolvendo a fotoisomerização do ligante *stpy*, Whitten e colaboradores [136,137] observaram que a irradiação dos complexos de rutênio, $[Ru(bpy)_2(L)_2]^{2+}$, $[ClRu(bpy)_2(L)]^+$, em que $L = trans-stpy$, leva a

isomerização *trans*→*cis* do ligante stpy. Estudos de fotoisomerização intraligante envolvendo outros metais de transição, como por exemplo, o tungstênio e o ligante fotoisomerizável stpy também foram reportados na literatura. Nesses sistemas, $[\text{W}(\text{CO})_5\text{L}]$ e $[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ (L = 4-estirilpiridina ou 2-estirilpiridina) também atribuiu-se o estado excitado responsável pela reação de fotoisomerização como sendo o estado IL [12,138,139].

3.4. Reações fotoinduzidas em matriz de PMMA

No presente trabalho, uma das propostas é verificar a viabilidade dos compostos estudados atuarem como fotossensores e/ou fotointerruptores, uma vez que foi observado que a irradiação do complexo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ leva a formação do correspondente produto fotoquímico *cis* que é luminescente. Assim, as propriedades fotofísicas e fotoquímicas do ligante livre *trans*-bpe e *trans*-stpy, bem como dos complexos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$, *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-stpy})]^+$ e $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$ foram estudadas em matriz rígida de polimetacrilato de metila, PMMA, visando futuras aplicações.

A fotólise a 313 nm do ligante livre *trans*-bpe em PMMA conduz a uma variação espectral apresentada pela **Figura 41A** e ao aumento na intensidade de luminescência, **Figura 41B**. A variação espectral é atribuída ao processo de fotoisomerização *trans*→*cis* do ligante livre *trans*-bpe em PMMA.

Figura 41. Variação espectral observada para o ligante livre *trans*-bpe em PMMA para excitação a 313 nm (A) espectro de absorção e (B) espectro de emissão em função do tempo de fotólise.

A irradiação do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ em PMMA a 365 nm conduz à variação espectral apresentada pela **Figura 42**. O comportamento é similar àquele observado em acetonitrila e pode ser atribuído ao processo de fotoisomerização *trans*→*cis* do ligante coordenado *trans*-bpe. Observa-se um

aumento da luminescência com o tempo de fotólise do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ em PMMA, atribuída ao produto *cis* formado,

Figura 43 .

Figura 42. Variação espectral do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^-$ em PMMA para excitação a 365 nm.

Figura 43. Variação dos espectros de emissão em função do tempo de irradiação a 365 nm do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ em PMMA à temperatura ambiente. Fendas: 0,5 mm (exc)/1,0 mm (em). $\nu = 5,0$ nm/s.

Neste trabalho, optou-se em avaliar as reações de fotoisomerização em PMMA e em acetonitrila através das porcentagens de fotólise, pois é uma das metodologias que têm sido relatadas na literatura [140]. Avaliações iniciais utilizando a actinometria tradicional indicam a mesma tendência observada, ou seja, nos primeiros segundos de irradiação (~1-14 segundos) os rendimentos quânticos da fotoisomerização do $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ em PMMA são maiores do que em acetonitrila. A obtenção dos rendimentos quânticos utilizando um actinômetro em fase sólida e uma metodologia adequada para fazer o acompanhamento da reação em meio rígido está em andamento, uma vez que essa seria a melhor forma de estabelecer uma comparação da eficiência da fotoisomerização nos dois meios.

A **Tabela 33** apresenta as porcentagens de fotólise do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ em PMMA e em acetonitrila para fotoexcitação a 365 nm. Para efeito de comparação os experimentos foram feitos nas mesmas condições experimentais ajustando-se a $absorbância_{filme} = absorbância_{solução}$ no comprimento de onda de irradiação.

Tabela 33. Porcentagens de fotólise do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ em PMMA e em acetonitrila em função do tempo para excitação a 365 nm.

Δt_{ir} /s	% de fotólise PMMA	% de fotólise CH ₃ CN	Δt_{ir} /s	% de fotólise PMMA	% de fotólise CH ₃ CN
2	8,65	2,97	2	10,75	2,15
4	13,21	8,01	4	14,90	7,40
6	15,99	10,80	6	13,21	9,60
8	17,43	13,48	8	17,92	12,52
10	18,89	16,26	10	18,77	15,31
12	20,08	18,52	15	20,03	19,08
14	20,71	20,23	20	20,89	22,28
16	21,19	21,98	25	21,67	24,96
18	21,79	23,67	30	22,26	27,14
20	22,25	25,10	1230	28,79	39,54
22	22,50	26,40	2430	31,30	42,49
24	22,82	27,55	3630	34,07	44,93
26	23,15	28,52			
30	23,55	29,98			
630	28,57	37,78			
1230	30,77	39,20			
1830	32,54	40,67			

No início da irradiação, (~1-14 segundos) em negrito na **Tabela 33**, as porcentagens de fotólise do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ em PMMA são maiores do que aquelas obtidas em acetonitril, entretanto, após esse período, quantidades menores do isômero *cis* são formados em PMMA em relação a

acetonitrila. Essa tendência se repete no estado fotoestacionário em que a porcentagem do isômero *cis* é menor no filme do que em solução. De acordo com a literatura, esse comportamento é indicativo de um processo de inibição da reação de fotoisomerização em função do menor volume da matriz polimérica [140], ou seja, à medida que o complexo incorporado na matriz é fotolisado a concentração local da espécie diminui enquanto que em acetonitrila o produto está em contínua agitação.

Foi possível atingir uma eficiência de 42% na conversão fotoquímica do ligante livre para a forma *cis* em meio rígido, enquanto que em solução a eficiência alcançada foi maior, chegando em torno de 66%. Esse mesmo fenômeno foi reportado anteriormente por Imai *et al.* [140] em sistemas similares. Os autores estudaram a fotoisomerização do azobenzeno modificado em polímeros híbridos e em DMSO, observando frações menores do isômero *cis* em meio rígido no estado fotoestacionário.

Dando continuidade ao estudo de fotoisomerização em meio rígido, procedeu-se a irradiação de outros complexos de rênio(I), incorporando-os em PMMA.

A irradiação do complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpy)]⁺ em PMMA a 313 ou 365 nm conduz à variação espectral com pontos isosbéticos a 267 e 389 nm, **Figura 44B**. O processo em meio rígido foi acompanhado por medidas de emissão e observa-se que a irradiação do *trans*-complexo resulta em um aumento da luminescência à medida que o produto *cis* é formado, **Figura 44C**.

Figura 44. (a) Espectro de absorção do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-stpy})]^+$ em PMMA. (b) Espectros de diferença de absorção do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-stpy})]^+$ em PMMA em função do tempo de irradiação a 365 nm (c) Variação dos espectros de emissão em função do tempo de irradiação a 365 nm do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-stpy})]^+$ em PMMA à temperatura ambiente.

A irradiação do complexo binuclear $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$ em PMMA a 365 nm apresenta um comportamento similar àquele observado em solução. O processo de fotoisomerização *trans*→*cis* do ligante em ponte *trans*-bpe em matriz rígida pode ser evidenciado pelo aumento de emissão apresentado na **Figura 45**.

Figura 45. Espectro de emissão em função do tempo de irradiação a 365 nm do complexo $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$ em PMMA, $T = 25,0 \pm 0,2$ °C.

O aumento na intensidade de luminescência observada em função do tempo de irradiação do complexo binuclear em PMMA mostra que a fotoisomerização *trans*→*cis* do ligante *trans*-bpe, mesmo em um complexo mais volumoso como a espécie binuclear, $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$, pode ser promovida também em meio rígido.

Maiores detalhes das propriedades emissivas dos complexos em meio rígido serão abordados no **item 3.5**.

As fotólises dos complexos em PMMA mostram que a fotoisomerização dos complexos de rênio(I) pode ser promovida também em meio rígido. Essa interessante propriedade, mais o fato desses complexos emitirem em função do tempo de fotólise podem ser explorados no “design” de fotossensores.

3.5. Propriedades rigidocrômicas em complexos de rênio(I)

Os estudos das propriedades luminescentes dos complexos $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-bpe)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-stpy)]^+$ e $[(CO)_3(phen)Re(cis-bpe)Re(phen)(CO)_3]^{2+}$ foram conduzidos em outros meios: a 298 K em misturas etanol:metanol ou EPA; em PMMA, e a 77 K em etanol:metanol ou EPA, **Figuras 46 e 47**.

Figura 46. Espectro de emissão em acetonitrila a 298 K (—), em PMMA a 298 K (-----) e em EPA a 77 K (.....) do A) $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{cis-bpe})]^+$ e B) $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{cis-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$, $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$. Fendas: 1,0 mm (exc)/0,5 mm (em), $v = 1,0 \text{ nm/s}$.

Figura 47. Espectros de emissão do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-stpy)]^+$ em acetonitrila à temperatura ambiente (---), em PMMA (—) e em etanol:metanol 4:1 a 77 K (.....), $\lambda_{exc} = 320$ nm. Fendas: 1,0 mm (exc)/0,5 mm (em), $\nu = 1,0$ nm/s.

Com intuito de facilitar a discussão, na **Tabela 34** encontram-se compilados os dados de máximo de absorção e emissão obtidos nos diferentes meios para os compostos aqui estudados e para outros compostos similares reportados na literatura [16].

Observa-se para os complexos $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-bpe)]^+$ e $[(CO)_3(phen)Re(cis-bpe)Re(phen)(CO)_3]^{2+}$ em PMMA (**Figura 46** e **Tabela 34**) um deslocamento para a região de maior energia do máximo das bandas de emissão (MLCT), em torno de 40 nm, em comparação a solução em CH_3CN à temperatura ambiente. Deslocamentos similares, porém mais pronunciados são observados na mistura EPA a 77 K. O mesmo comportamento foi observado para o complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-stpy)]^+$.

Tabela 34. Máximo de absorção e emissão para os complexos de Re(I) em diferentes meios.

composto	meio	A ₀ / nm	λ _{em} / nm
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>cis</i> -bpe)] ⁺	CH ₃ CN, 298 K	332	548
	EtOH/MeOH, 298 K	332	550
	PMMA, 298 K	333	507
	EPA, 77 K		480
	EtOH/MeOH, 77 K		480
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>cis</i> -stpy)] ⁺	CH ₃ CN, 298 K	332	555
	EtOH/MeOH, 298 K	332	555
	PMMA, 298 K	337	510
	EtOH/MeOH, 77 K		484
[(CO) ₃ (phen)Re(<i>cis</i> -bpe)Re(phen)(CO) ₃] ²⁺	CH ₃ CN, 298 K	336	548
	EtOH/MeOH, 298 K	336	548
	PMMA, 298 K	336	510
	EtOH/MeOH, 77 K		506
	EtOH/MeOH, 77 K		507
<i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (phen)] ^a	CH ₂ Cl ₂ , 298 K	377	577
	Poliéster, 298 K	-	540
	EPA, 77 K	-	528
<i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (5-Me-phen)] ^a	Benzeno, 298 K	390	588
	CH ₂ Cl ₂ , 298 K	380	588
	CH ₃ OH, 298 K	370	588
	Sólido puro, 298 K	-	543
	Poliéster, 298 K	-	541
	EPA, 77 K	-	531
<i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (5-Br-phen)] ^a	Benzeno, 298 K	395	583
	CH ₂ Cl ₂ , 298 K	387	584
	CH ₃ OH, 298 K	372	587
	Sólido puro, 298 K	-	561
	Poliéster, 298 K	-	546
	EPA, 77 K	-	535
<i>fac</i> -[ClRe(CO) ₃ (5-Cl-phen)] ^a	CH ₂ Cl ₂ , 298 K	386	584
	Sólido puro, 298 K	-	556
	EPA, 77 K	-	535

^a ref [16]

Os deslocamentos das bandas de emissão para regiões de maior energia com o aumento da rigidez do meio, chamado de rigidocromismo [16,141], foi também observado em inúmeros complexos de rênio, rutênio e ósmio em que o estado de energia mais baixo foi atribuído ao estado $^3\text{MLCT}$ [12,16,17,142-147]. Esse comportamento é típico da influência do aumento da rigidez do meio nos espectros de emissão dos compostos de coordenação em que $\text{MLCT} < \pi\pi^*$, não se observando para o caso inverso.

O efeito do rigidocromismo na luminescência pode estar associado com as mudanças na solvatação, representado a seguir na **Figura 48**.

Figura 48. Modelo da solvatação de (a) uma molécula no estado fundamental e (b) uma molécula no estado excitado $^3\text{MLCT}$. O momento dipolar da molécula é representado na direção oposta após a excitação [142].

No estado fundamental as moléculas do solvente reorientam-se rapidamente ao redor do complexo em busca da melhor estabilização dos dipolos. Imediatamente após a excitação o complexo terá o seu momento dipolar desestabilizado pelo meio até alcançar a interação eletrostática mais favorável através da reorientação das moléculas do solvente [148]. Esses processos de relaxação ocorrem prontamente em solução, mas estão bastante restritos num ambiente mais rígido, resultando na desestabilização do estado excitado $^3\text{MLCT}$ e num conseqüente deslocamento hipsocrômico na emissão proveniente desse

nível [17,142], como mostra o esquema da **Figura 49**. O esquema apresenta o diagrama de energia simplificado que mostra as diferenças relativas dos estados $^3\text{MLCT}$ e $^1\text{MLCT}$ para os complexos de Re(I) em consequência do aumento da rigidez do meio. O diagrama mostra ainda que os efeitos da solvatação terão menor influência nos níveis $^1\text{MLCT}$, de tempo de vida menor, que sofrerão perturbações muito menores de energia, ao contrário do que ocorre com os níveis $^3\text{MLCT}$.

Figura 49. Diagrama simplificado de estado de energia mostrando as diferenças relativas de energia dos estados $^3\text{MLCT}$ e $^1\text{MLCT}$ com o aumento da rigidez do meio [142].

As observações feitas aqui permitem formular um diagrama simplificado de energia com o aumento da rigidez do meio, apresentado na **Figura 50**, no qual mostra as energias relativas dos estados excitados $^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT}$ e ^3IL para os complexos de rênio em estudo.

A estruturação das bandas observadas nos complexos a 77 K pode indicar uma contribuição maior da emissão do estado $^3\pi-\pi$, proveniente do estado ^3IL , que geralmente exibe emissões estruturadas. No meio rígido ocorre ainda a desestabilização do estado $^3\text{MLCT}$, atribuída a um aumento de energia

desse nível, mostrado no esquema da **Figura 50**, enquanto que o estado ^3IL permanece relativamente constante devido ao seu caráter centro-simétrico [149]. Isso pode alterar a ordem do estado excitado a ponto do estado localizado no ligante ser o de energia mais baixa a 77 K.

Figura 50. Diagrama simplificado de energia.

Em PMMA, o desdobramento observado nas bandas de emissão dos complexos pode ser proveniente da contribuição dos dois estados, $^3\text{MLCT}$ e $^3\pi \rightarrow \pi^*$, em que a energia do estado $^3\text{MLCT}$ é próxima do estado $^3\pi \rightarrow \pi^*$ [149].

Alguns estudos têm mostrado que a escolha do ligante α -diimínico no “design” de um complexo permite alterar as suas propriedades emissivas. O caráter da emissão em meios rígidos pode ser do tipo IL pura, uma mistura MLCT/IL ou, uma emissão dual MLCT/IL, dependendo das energias relativas dos estados excitados envolvidos e das velocidades das conversões internas entre

eles [26,150]. As propriedades emissivas a 77 K podem ser agrupadas em três classes: (i) a emissão tem um caráter MLCT puro desde que não seja estruturada e seu tempo de vida esteja entre 1-50 μ s; (ii) a emissão origina-se da mistura dos estados MLCT/IL desde que seja estruturada e que tenha um dos tempos de vida entre 250-500 μ s; (iii) a emissão origina-se tanto de estados MLCT como de IL desde que seja estruturada e que tenha um componente com tempo de vida curto (~ 10 μ s) e outro com um tempo de vida longo (50-500 μ s) [115].

A presença de dois estados emissivos $^3\text{MLCT}$ e ^3IL resultaria nas propriedades emissivas observadas nos complexos *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*cis*-bpe)]⁺, *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*cis*-stpy)]⁺ e [(CO)₃(phen)Re(*cis*-bpe)Re(phen)(CO)₃]²⁺ que poderiam ser então enquadradas nas duas últimas classes mencionadas. Esse comportamento pode ser atribuído a um aumento de energia do estado $^3\text{MLCT}$ enquanto que o estado ^3IL permanece relativamente constante.

Um comportamento similar foi observado por Wrighton e colaboradores [36,141] e mais tarde [150,115] foi estabelecido que, embora a emissão desses complexos à temperatura ambiente seja originária de um único estado, alguns complexos possuem estados emissivos $^3\text{MLCT}$ ou ^3IL , que coexistem, e relaxam para o estado fundamental com constantes de velocidade diferentes.

Demas e colaboradores [35] observaram nos complexos do tipo *fac*-[(CO)₃ClRe(L)] (L= phen substituída) uma luminescência proveniente de dois estados emissivos que apresentam energias próximas. Um outro exemplo é dado pelo complexo luminescente *fac*-[(CO)₃(CH₃CN)Re(stpy-bpy)]⁺ que apresenta, à baixa temperatura, uma emissão estruturada originária do estado ^3IL localizado no ligante stpy-bpy [150,151].

3.5. Comentários finais e perspectivas futuras

Embora alguns experimentos pontuais devam ser repetidos, este trabalho mostra uma forma interessante de fotossensibilizar um substrato orgânico usando a coordenação do mesmo em complexos $fac-[Re(CO)_3(\text{N} \text{---} \text{N})(L)]^+$ (L = ligante fotoisomerizável) para estender a absorção a uma região de comprimento de onda maior e promover a fotoisomerização assistida do ligante por complexos metálicos em energias menores.

O trabalho mostrou que a seleção adequada de ligantes $\text{N} \text{---} \text{N}$ ou L permite alterar a fotorreatividade dos complexos. Isso foi possível mudando-se a natureza dos estados excitados de energia mais baixa com a variação dos ligantes diimínicos ou dos ligantes fotoisomerizáveis e/ou a introdução de estados MLCT através de complexos binucleares.

Os estudos conduzidos permitiram compreender os eventos que levam à fotoisomerização, modular as propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos complexos e o seus usos como dispositivos. Além disso, o uso de meios diferentes é uma outra forma de modular as propriedades do estado excitado de acordo com o processo que se deseja observar.

A substituição do ligante diimínico phen pelo ligante dppz, no $fac-[Re(CO)_3(\text{N} \text{---} \text{N})(trans\text{-bpe})]^+$ altera a energia do estado excitado MLCT, que se torna um fator essencial na diminuição do rendimento quântico da reação de fotoisomerização.

A substituição do ligante fotoisomerizável L = *trans*-bpe, pelo *trans*-stpy no complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(L)]^+$ altera a energia do estado excitado, $^3\pi\pi^*$, permitindo uma fotossensibilização mais efetiva sob irradiação a 365 nm.

A utilização de complexos binucleares permite também avaliar a influência da presença de estados excitados de energia mais baixa nas propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos complexos, introduzindo um novo estado excitado MLCT de energia mais baixa. A fotossupressão nos complexos binucleares $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}$ e $[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Re}(\text{bpe})\text{Os}(\text{terpy})(\text{bpy})]^{3+}$ é causada pela desativação eficiente do estado excitado reativo, $^3\pi\pi^*$, responsável pela fotoisomerização, para o estado MLCT, de energia mais baixa, proveniente da coordenação do nitrogênio livre do *trans-bpe* ao metal.

A fotoisomerização observada no complexo binuclear $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$ comprova que a fotossensibilização do ligante coordenado é melhor observada em complexos de rênio em função da energia adequada do seu estado MLCT. Esse fato pode ser confirmado através da fotoisomerização eficiente do ligante ponte *trans-bpe*, mesmo em um complexo mais volumoso, como a espécie binuclear $[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans-bpe})\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^{2+}$.

Os estudos fotoquímicos e fotofísicos dos complexos em PMMA mostram que a fotoisomerização dos complexos de rênio(I) pode ser promovida também em meio rígido. Esse fato, mais as interessantes propriedades rigidocrômicas dos complexos de rênio(I) possibilitam também seus usos como dispositivos moleculares luminescentes uma vez que é possível modular a luminescência desses compostos através da variação da rigidez do meio.

Figura 51. Dispositivos moleculares luminescentes

A propriedade rigidocrômica apresentada pelos complexos aqui estudados é um fator essencial na construção de sondas (sensores luminescentes) para o acompanhamento de processos de polimerização. Nesse caso, a espectroscopia de emissão torna-se uma ferramenta útil no processo de acompanhamento da polimerização em função de sua grande sensibilidade, seletividade e de suas características não destrutivas.

A reversibilidade do processo de fotoisomerização *trans* $\leftrightarrow$ *cis* dos complexos $fac-[Re(CO)_3(\overset{\curvearrowright}{N} \text{ } N)(L)]^+$ pode ser controlada modulando-se as propriedades fotofísicas e fotoquímicas dos complexos, variando-se os ligantes ou fotoisomerizáveis, permitindo a aplicação desses complexos como máquinas moleculares. As propriedades luminescentes dos complexos ainda podem ser aplicadas no processo de armazenamento de dados.

3.7. Apêndice

3.7.1. Emissão

Figura I. Espectros de emissão dos ligantes livres *trans*-bpe (-----) e *cis*-bpe (—) em acetonitrila à temperatura ambiente. Fendas 0,5 mm (exc)/0,25 mm (em). $\nu = 1,0$ nm/s, $\lambda_{\text{exc}} = 250$ nm.

Figura II. Espectro de excitação do ligante livre *cis*-bpe em acetonitrila à temperatura ambiente. Fendas 0,5 mm (exc)/0,25 mm (em). $\nu = 1,0$ nm/s, $\lambda_{\text{em}} = 250$ nm.

Figura III. Espectros de emissão do ligante livre *cis*-bpe em acetonitrila a diferentes comprimentos de onda de excitação. Fendas 0,5 mm (exc)/0,25 mm (em). $\nu = 1,0$ nm/s.

Figura IV. Espectros de emissão dos ligantes livres *trans*-stpy (—) e *cis*-stpy (-----) em acetonitrila à temperatura ambiente. Fendas 0,25 mm (exc)/2,0 mm (em). $\lambda_{exc} = 250$ nm. $\nu = 2,0$ nm/s, $\lambda_{exc} = 250$ nm.

Figura V. Espectro de excitação do ligante livre *cis*-stpy em acetonitrila à temperatura ambiente. Fendas 1,0 mm (exc)/1,0 mm (em). $\nu = 1,0$ m/s, $\lambda_{em} = 345$ nm

Figura VI. Espectros de emissão do ligante livre *cis*-stpy em acetonitrila a diferentes comprimentos de onda. Fendas 1,0 mm (exc)/1,0 mm (em). $\nu = 2,0$ nm/s

Figura VII. Espectros de emissão dos complexos $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ (-----) e $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-bpe)]^+$ (—) em acetonitrila à temperatura ambiente. Fendas 0,5 mm (exc)/1,0 mm (em). $\nu = 1,0 \text{ nm/s}$, $\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$.

Figura VIII. Espectros de emissão do ligante livre *cis-bpe* (-----) e do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-bpe)]^+$ (—) em acetonitrila à temperatura ambiente. Fendas 0,5 mm (exc)/1,0 mm (em). $\nu = 1,0 \text{ nm/s}$, $\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$.

Figura IX. Espectros de emissão dos complexos $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]^+$ (—) e $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-stpy)]^-$ (-----) em acetonitrila à temperatura ambiente. Fendas 0,5 mm (exc)/1,0 mm (em). $\nu = 1,0$ nm/s, $\lambda_{exc} = 330$ nm.

Figura X. Espectros de emissão do ligante livre $cis-stpy$ (-----) e do complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-stpy)]^-$ (—) em acetonitrila à temperatura ambiente. Fendas 0,5 mm (exc)/1,0 mm (em). $\nu = 1,0$ nm/s, $\lambda_{exc} = 280$ nm.

3.7.2. Espectros de absorção resolvido no tempo

Figura XI. Espectros da diferença de absorção da espécie $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ em uma mistura etanol:metanol obtidos 430 (▲), 780 (■) e 1540 ns (●) após o pulso de 355 nm.

Figura XII. Decaimento do estado excitado da espécie $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ em uma mistura etanol:metanol, $\lambda_{abs} = 470$ nm. ($\lambda_{irr} = 355$ nm)

Figura XIII. Decaimento do estado excitado da espécie $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ em uma mistura etanol:metanol, $\lambda_{abs} = 480 \text{ nm}$. ($\lambda_{irr} = 355 \text{ nm}$)

Figura XIV. Espetro de RMN de ^1H do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ em CD_3CN a 500 MHz, $T = 30,0$.

Tabela I. Rendimentos quânticos médios da fotoisomerização do $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ obtidos via acompanhamento espectrofotométrico UV-Vis e RMN de ^1H para fotoexcitação a 313, 334 e 365 nm.

$[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ [ ] /mol.L ⁻¹	λ_{irr} /nm	Δt_{irr} /s	Φ_m (UV-Vis)	% fotólise (UV/Vis)	Φ_m (RMN)	% fotólise (RMN)	
$1,20 \times 10^{-4}$	313	180	0,44	9	0,86	17	a
		360	0,36	13	0,82	24	
$6,39 \times 10^{-4}$	313	30	0,31	9	0,71	19	b
		40	0,38	14	0,85	26	
$3,44 \times 10^{-4}$	334	150	0,27	6	0,88	17	c
		300	0,36	14	0,72	25	
		450	0,28	16	0,53	35	
$8,56 \times 10^{-4}$	365	30	0,21	7	0,57	15	d
		60	0,27	13	0,80	31	
		90	0,26	19	0,87	42	
$8,06 \times 10^{-4}$	365	40	0,24	8	0,57	19	e
		80	0,28	15	0,74	29	

^aVarian 300 MHz, $I_0 = 1,14 \times 10^{16}$ - acompanhamento feito por diluição, $\lambda_{acomp} = 330$ nm

^bBruker 500 MHz, $I_0 = 1,28 \times 10^{16}$ - acompanhamento direto, $\lambda_{acomp} = 330$ nm

^cVarian 300 MHz, $I_0 = 4,33 \times 10^{15}$ - acompanhamento feito por diluição, $\lambda_{acomp} = 330$ nm

^dBruker 500 MHz, $I_0 = 1,77 \times 10^{16}$ - acompanhamento direto, $\lambda_{acomp} = 330$ nm

^eVarian 300 MHz, $I_0 = 1,42 \times 10^{16}$ - acompanhamento direto, $\lambda_{acomp} = 330$ nm

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. D. M. Dattelbaum, M. K. Itokazu, N. Y. Murakami Iha, T. J. Meyer, **Mechanism of metal-to-ligand charge transfer sensitization of olefin *trans-to-cis* isomerization in the *fac*-[Re(phen)(CO)₃(1,2-bpe)]⁺ cation** J. Phys. Chem. A 107 (2003) 4092 - 4095.
2. M. K. Itokazu, A. S. Polo, N. Y. Murakami Iha **Luminescent rigidochromism of *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*cis*-bpe)]⁺ and its binuclear complex as photosensors** J. Photochem. Photobiol. 160 (2003) 27-32.
3. S. S. Sun, J. A. Anspach, A. J. Lees **Self-assembly of transition-metal-based macrocycles linked by photoisomerizable ligands: Examples of photoinduced conversion of tetranuclear-dinuclear squares** Inorg. Chem. 41 (2002) 1862-1869.
4. R. Argazzi, E. Bertolasi, C. Chiorboli, C.A. Bignozzi, M. K. Itokazu, N. Y. Murakami Iha **Intramolecular energy transfer processes in binuclear Re-Os complexes** Inorg. Chem. 40 (2001) 6885 - 6891.
5. M. K. Itokazu, A. S. Polo, N. Y. Murakami Iha **Light Driven Isomerization of Coordinated Ligand and Modulation of *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]PF₆ Photoluminescence in Rigid Media** Int. J. Photoenergy 3 (2001) 143.
6. M. K. Itokazu, A. S. Polo, D. L. A. Faria, C. A. Bignozzi, N. Y. Murakami Iha, **Syntheses and spectroscopic characterization of *fac*-[Re(CO)₃(phen)(L)]PF₆, L = *trans*- and *cis*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene** Inorg. Chim. Acta 313 (2001) 149 - 155.
7. S. S. Sun, A. J. Lees **Synthesis and photophysical properties of dinuclear organometallic rhenium(I) diimine complexes linked by pyridine-containing macrocyclic: Phenylacetylene ligands** Organometallics 20 (2001) 2353-2358.
8. V. W. W. Yam, Y. Yang, J. Zhang, B. W. K. Chu, N. Zhu **"Synthesis, characterization, and photoisomerization studies of azo- and stilbene-containing surfactant rhenium(I) complexes"** Organometallics 20 (2001) 4911-4918.
9. E. Schutte, J. B. Helms, S. M. Woessner, J. Bowen, B. P. Sullivan **A new class of luminescent polypyridine complexes of rhenium(I) containing *cis*-carbonyl ligands** Inorg. Chem. 37 (1998) 2618.
10. K. S. Schanze, L. A. Lucia, M. Cooper, K. A. Walters, H.-F. Ji, O. Sabina **Intramolecular energy transfer to *trans*-stilbene** J. Phys. Chem. 102 (1998) 5577-5584.
11. M. R. Waterland, T. J. Simpson, K. C. Gordon, A. K. Burrell, **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) J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1998) 185 - 192.

12. G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton **Organometallic Photochemistry** Academic Press, New York, 1979.

13. P. J. Giordano, M. S. Wrighton **The nature of the lowest excited-state in *fac*-tricarbonylhalobis(4-phenylpyridine)rhenium(I) and *fac*-tricarbonylhalobis(4,4'-bipyridine)rhenium(I) - emissive organometallic complexes in fluid solution** J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 2888 - 2897.

14. M. S. Wrighton **Mechanistic aspects of the photochemical reactions of coordination compounds** Topics Curr. Chem. 65 (1976) 37.

15. M. S. Wrighton, D. L. Morse, L. Pdungsap **Intraligand lowest excited-states in tricarbonylhalobis(styrylpyridine)rhenium(I) complexes** J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 2073 - 2079.

16. M. S. Wrighton, D. L. Morse **Nature of lowest excited-state in tricarbonylchloro-1,10-phenanthroline-rhenium(I) and related complexes** J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 998 - 1003.

17. A. J. Lees **Organometallic complexes as luminescence probes in monitoring thermal and photochemical polymerizations** Coord. Chem. Rev. 177 (1998) 3-35.

18. T. G. Kotch., A. J. Lees, S. J. Fuerniss, K. I. Papathomas, R. W. Snyder, **Luminescence rigidochromism of *fac*-tricarbonylchloro(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)rhenium as a spectroscopic probe in monitoring polymerization of photosensitive thin films.** Inorg. Chem. 32 (1993) 2570-2575.

19. V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, K. K. Cheung, R. Y. C. Kong **Deoxyribonucleic acid binding and photocleavage studies of rhenium(I) dipyridophenazine complexes** J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1997) 2067-2072.

20. T. A. Oriskovich, P. S. White, H. H. Thorp **Luminescent labels for purine nucleobases - electronic-properties of guanine bound to Rhenium(I)** Inorg. Chem. 34 (1995) 1629-1631.

21. S. S. Sun, A. J. Lees **Transition metal based supramolecular systems: synthesis, photophysics, photochemistry and their potential applications as luminescent anion chemosensors** Coord. Chem. Rev. 230 (2002) 171 - 192.

22. M. H. Keefe, K. D. Benkstein, J. T. Hupp **Luminescent sensor molecules based on coordinated metals: a review of recent developments** Chem. Rev. 205 (2000) 201 - 228.

23. A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice **Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches** Coord. Chem. Rev. 97 (1997) 1515-1566.

24. B. Shen, B. P. Sullivan **Luminescence sensors for cations based on "designed" transition metal complexes** J. Chem. Educ. 74 (1997) 685 - 689.
25. V. Balzani, A. Juris, M. Venturi **Luminescent and redox-active polynuclear transition metal complexes** Chem. Rev. 96 (1996) 759-833.
26. L. Sacksteder, M. Lee, J. N. Demas, B. A. Degraff **Long-lived, highly luminescent rhenium(i) complexes as molecular probes - intramolecular and intermolecular excited-state interactions** J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 8230 - 8238.
27. O. Briel, K. Sünkel, I. Krossing, H. Nöth, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, W. Beck **Synthesis and nonlinear optical properties of carbonylrhenium bromide complexes with conjugated pyridines** Eur. J. Inorg. Chem. (1999) 483-490.
28. M. Bougault, K. Baum, H. L. Bozec, G. Pucetti, I. Ledoux, J. Ayss **Synthesis and molecular hyperpolarisabilities of donor-acceptor bipyridyl metal complexes (M = Re, Zn, Hg)** New. J. Chem (1998)) 517-522.
29. T. T. Ehler, N. Malmberg, K. Carron, B. P. Sullivan, L. J. Noe **Studies of organometallic self-assembled monolayers on Ag and Au using surface plasmon spectroscopy** J. Phys. Chem. 101 (1997) 3174 - 3180.
30. O. S. Wenger, L. M. Henling, M. W. Day, J. R. Winkler, H. B. Gray, **Photoswitchable luminescence of rhenium(I) tricarbonyl diimines** Inorg. Chem. 43 (2004) 2043-2048.
31. V. W. W. Yam, V. C. Y. Lau, K. K. Cheung **Synthesis, photophysics and photochemistry of novel luminescent rhenium(i) photoswitchable materials** J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1995) 259 -261.
32. D. J. Stufkens, A. Vlček Jr **Ligand-dependent excited state behaviour of Re(I) and Ru(II) carbonyl-diimine complexes** Coord. Chem. Rev. 177 (1998) 127-179.
33. V. W. W. Yam, V. C. Y. Lau, L. X. Wu **Synthesis, photophysical, photochemical and electrochemical properties of rhenium(I) diimine complexes with photoisomerizable pyridyl-azo, -ethenyl or -ethyl ligands** J. Chem. Dalton Trans. (1998) 1461 - 1468.
34. N. Murakami Iha, G. Ferraudi **Photochemical and photophysical properties of fac-[Re(CO)₃(L)₂Cl] (I = quinoline or isoquinoline)** J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1994) 2565 - 2571.
35. L. Sacksteder, A. P. Zipp, E. A. Brown, J. Streich, N. Demas, B. A. DeGraff **Luminescence studies of pyridine alpha-diimine rhenium(I) tricarbonyl complexes** Inorg. Chem. 29 (1990) 4335 - 4340.

36. S. M. Fredericks, J. C. Luong, M. S. Wrighton **Multiple emissions from rhenium(I) complexes - intraligand and charge-transfer emission from substituted metal-carbonyl cations** J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 7415 - 7417.
37. H. Morrison (Ed.) **Biological Applications of Photochemical Switches** John Wiley & Sons, New York, 1993.
38. H. Durr, H. Bouas-Laurent (Eds.) **Photochromism: molecules and systems** Elsevier, Amsterdam, 1990
39. C. G. Garcia, J. F. de Lima, N. Y. Murakami Iha **Energy conversion: from de ligand field photochemistry to solar cells** Coord. Chem. Rev. 196 (2000) 219-247.
40. M. K. Itokazu **Comportamento fotofísico e fotoquímico de complexos de Rênio** Dissertação de mestrado, Instituto de Química – USP, 1999.
41. V. Balzani, M. Gómez-López, J. F. Stoddart **Molecular machines** Acc. Chem. Res. 31 (1998) 405 - 414.
42. V. Balzani, F. Scandola **Supramolecular photochemistry** New York, Ellis Horwood, 1991.
43. G. S. Kumar, D. C. Neckers **Photochemistry of azobenzene-containing polymers** Chem. Rev. 89 (1989) 1915-1925.
44. T. Ikeda, O. Tsutsumi **Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid-crystal films** Science 268 (1995) 1873 - 1875.
45. G. Orlandi, W. Siebrand **Model for the direct photo-isomerization of stilbene** Chem. Phys. Letters 30 (1975) 352-354
46. C. H. J. Wells **Introduction to molecular photochemistry** London, Chapman and Hall, 1972.
47. J. G. Calvert **Photochemistry** New York, John Wiley, 1966.
48. J. Saltiel, G. S. Hammond **Mechanisms of photochemical reactions in solution .XVII. *cis-trans* isomerization of stilbenes by excitation transfer from low energy sensitizers** J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 2515-2516.
49. Th. Förster **Photochemische primärprozesse bei mehratomigen molekülen** Z. Elektrochem., 56 (1952) 716.
50. A. R. Olson **The study of chemical reactions from potential energy diagrams** Trans. Faraday Soc. 27 (1931) 69-76
51. G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. S. Counsell, V. Vogt, C. Dalton **Mechanisms of photochemical**

reactions in solution . Photochemical *cis-trans* isomerization J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 3197-3217.

52. J. Saltiel, G. R. Marchand, E. Kikor-Kaminska, W. K. Smothers, W. B. Mueller, J. L. Charlton **Nonvertical triplet excitation transfer to *cis*-stilbene and *trans*-stilbene** J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 3144-3151.

53. J. Saltiel, J. T. D'agostino, W. G. Herkstroeter, F. Saint-Ruf, N. P. Buu-Hoi **Deuterium-isotope effects on $^1T \rightarrow ^0S$ radiationless decay-rate in stilbene** J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 2543-2549.

54. J. Saltiel, J. L. Charlton, W. B. Mueller **Nonvertical excitation transfer - activation parameters for endothermic triplet energy-transfer to the stilbenes** J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 1347-1348.

55. J. Saltiel **Perdeuteriostilbene . role of phantom states in *cis-trans* photoisomerization of stilbenes** J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 1036-1037.

56. J. Saltiel, A. Marinari, D. W.-L. Chang, J. C. Mitchener, E. D. Megarity ***Trans-cis* photoisomerization of the stilbenes and a re-examination of the positional dependence of the heavy-atom effect** J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 2982-2996.

57. J. Saltiel, D. Megarity **Mechanism of direct *cis-trans* photoisomerization of stilbenes - solvent viscosity and azulene effect** J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 2742-2749.

58. O. S. Wenger, L. M. Henling, M. W. Day, J. R. Winkler, H. B. Gray, **Rhenium(I) tricarbonyl complexes with photoisomerizable ligands** Polyhedron 23 (2004) 2955-2958.

59. J. D. Lewis, R. N. Perutz, J. N. Moore **Proton-controlled photoisomerization: rhenium(I) tricarbonyl bipyridine linked to amine or azacrown ether groups by a styryl pyridine bridging ligand** Chem. Commun. (2000) 1865-1866.

60. S. S. Sun, A. J. Lees **Self-assembly triangular and square rhenium(I) tricarbonyl complexes: A comprehensive study of their preparation, electrochemistry, photophysics, photochemistry and host-guest properties** J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 8956-8967.

61. S. S. Sun, E. Robson, N. Dunwoody, A. S. Silva, I. M. Brinn, A. J. Lees **Photoswitchable trinuclear transition-metal complexes. Intramolecular triplet-triplet energy transfer from *fac*-(diimine)Re(CO)₃ chromophores to a stilbene-like bridging ligand** Chem. Commun. (2000) 201-202.

62. Y. Wang, K. S. Schanze **Radical Cation Probes for Photoinduced Intramolecular Electron Transfer in Metal-Organic Complexes** J. Phys. Chem. 100 (1996) 5408-5419.

63. P. Lainé, V. Marvaud, A. Gourdon, J. P. Launay, R. Argazzi, C. A. Bignozzi **Electron transfer through norbornadiene and quadricyclane moieties as a model for molecular switching** *Inorg Chem.* 35 (1996) 711 - 714.
64. J. Y. Yan; L. Liu, L. Ji, M. Ye, L. Xu, W. Wang **Photo-isomerization induced rapid photo-degradation of optical nonlinearity in cyano substituted stilbene derivative doped poled polymer.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 1597-1602.
65. A. Hilton, T. Renouard, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux, J. Zyss **New bipyridyl ligands bearing azo- and imino-linked chromophores. Synthesis and nonlinear optical studies of related dipolar zinc complexes** *Chem. Commun.* (1999) 2521-2522.
66. T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauramen, K. Clays, A. Persons **Second-order nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design** *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2175-2189.
67. T. Ikeda **Photomodulation of liquid crystal orientations for photonic applications** *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2037-2057.
68. T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi, A. Kanazawa **Anisotropic bending and unbending behavior of azobenzene liquid-crystalline gels by light exposure** *Adv. Mater.* 15 (2003) 201-205.
69. Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda **Directed bending of a polymer film by light - Miniaturizing a simple photomechanical system could expand its range of applications** *Nature* 425 (2003) 145.
70. G. Tapolsky, R. Duesing, T. J. Meyer **Synthetic control of excited-state properties in ligand-bridged complexes of rhenium(I). Intramolecular energy transfer by an electron-transfer/energy-transfer cascade** *Inorg Chem.* 29 (1991) 2285-2297.
71. a) S. Kar, T. A. Miller, S. Chakraborty, B. Sarkar, B. Pradhan, R. K. Sinha, T. Kundu, M. D. Ward, G. Kumar Lahiri **Synthesis, mixed valence aspects and non-linear optical properties of the triruthenium complexes $[(bpy)_2Ru^{II}]_3(L)^{3+}$ and $[(phen)_2Ru^{II}]_3(L)^{3+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine, phen = 1,10-phenanthroline and L_3^- = 1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol)** *Dalton Trans.* 12 (2003) 2591-2596. b) J. C. Calabrese, W. Tam **Organometallics for non-linear optics: Metal-pyridine and bipyridine complexes** *Chem. Phys. Lett.* 133 (1987) 244-245.
72. a) I. Ratera, D. Ruiz-Molina, C. Sanchez, R. Alcala, C. Rovira, J. Veciana **Nonlinear optical properties of a new stable ferrocenyl Schiff-base polychlorotriphenylmethyl radical** *Synthetic Metals* 121 (2001) 1834-1835
b) S. Di Bella, I. Fragala, I. Ledoux, M. A. Diaz-Garcia, P. G. Lacroix, T. J. Marks **Sizable 2nd-order nonlinear-optical response of donor-acceptor bis(salicylaldiminato)nickel(II) schiff-base complexes** *Chem. Mater.* 6 (1994) 881-883.

73. A. Sastre, T. Torres, M. A. Diaz-Garcia, F. Agullo-Lopez, C. Dhenaut, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss **Subphthalocyanines: Novel targets for remarkable second-order optical nonlinearities** J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 2746-2747.
74. S. M. Lecours, H. W. Guan, S. G. DiMagno, C. H. Wang, M. J. Therien **Push-pull arylethynyl porphyrins: New chromophores that exhibit large molecular first-order hyperpolarizabilities** J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 1504-1510.
75. N. Y. Murakami Iha **Supramolecular photochemistry and solar cells** An. Acad. Bras. Ci. 72 (2000) 67-73.
76. V. Balzani, L. Moggi, F. D. Scandola **Towards a supramolecular photochemistry to obtain photochemical molecular devices "Supramolecular Photochemistry"**, Balzani, V. (Ed.), D. Reidel Pub. Co., The Netherlands, 1987, 1-28.
77. J.-M. Lehn **Supramolecular chemistry, concepts and perspectives** VCH, Weinheim, 1995.
78. K. Kalyanasundaram **Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes** Academic Press, Londres, 1992.
79. C. Dugave, L. Demange **Cis-trans isomerization of organic molecules and biomolecules: Implications and applications** Chem. Rev. 103 (2003) 2475-2532.
80. A. Natansohn, P. Rochon **Photoinduced motions in azo-containing polymers** Chem. Rev. 102 (2002) 4139-4175.
81. Daub, M. Beck, A. Knorr, H. Spreitzer **New molecular systems for functional dye-based molecular switching of luminescence** Pure and Appl. Chem. 68 (1996) 1399-1404.
82. M. Kurihara, A. Hirooka, S. Kume, M. Sugimoto, H. Nishihara, **Redox-Conjugated Reversible Isomerization of Ferrocenylazobenzene with a Single Green Light** J. Am. Chem. Soc. Comm. 124 (2002) 8800-8801.
83. M. Q. Sans, P. Belser **Towards new chiroptical switches** Coord. Chem. Rev. 229 (2002) 59-66.
84. S. Sortino, S. Petralia, S. Di Bella **Reversible light-driven redox switching of multifunctional dipolar Ruthenium(III/II) pentaammine(4,4'-bipyridinium) complexes** J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 5610-5611.
85. S. Kume, M. Kurihara, H. Nishihara **Reversible trans-cis photoisomerization of azobenzene-attached bipyridine ligands coordinated to cobalt using a single UV light source and the Co(III)/Co(II) redox change** Chem. Commun. (2001) 1656-1657.

86. V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart **Artificial molecular machines** Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000) 3348 - 3391.
87. M. Kurihara, T. Matsuda; A. Hirooka; T. Yutaka, H. Nishihara **Novel photoisomerization of azoferrocene with a low-energy MLCT band and significant change of the redox behavior between the *cis*- and *trans*-isomers** J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 12373-12374.
88. F. Barigelletti, M. Ghedini, D. Pucci, M. La Deda **A mercurated azobenzene complex for photoswitching between trans and cis forms** Chem. Letters (1999) 297 - 298.
89. J. Otsuki, K. Harada, K. Araki **Supramolecular electro- and proto-photoswitch** Chem. Letters (1999) 269-270.
90. S. Arounaguir, B. G. Maiya **"Electro-photo switch" and "molecular light switch" devices based on ruthenium(II) complexes of modified dipyrrophenazine ligands: Modulation of the photochemical function through ligand design** Inorg. Chem. 38 (1999) 842-843.
91. V. Goulle, A. Harriman, J.-M. Lehn **An electro-photoswitch - redox switching of the luminescence of a bipyridine metal-complex** J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 1034-1036.
92. P. P. Zarnegar, D. G. Whitten **Photochemistry of ruthenium complexes - ligand isomerization via orbitally different excited states** J. Am Chem. Soc. 93 (1971) 3776-3777.
93. R. M. Carlos, M. G. Neumann **Photochemical and photophysical properties of [Mn(imidazole)(CO)₃(phen)](SO₃CF₃) complexes** J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 131 (2000) 67-73.
94. T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, J. Mizutani, N. Tamai, T. Kawai, M. Irie, H. Nishihara **Photoluminescence switching of azobenzene-conjugated Pt(II) terpyridine complexes by *trans-cis* photoisomerization** Inorg. Chem. 41 (2002) 7143-7150.
95. T. Yutaka, M. Kurihara, K. Kubo, H. Nishihara **Novel photoisomerization behavior of Rh binuclear complexes involving an azobenzene-bridged bis(terpyridine) ligand. Strong effects of counterion and solvent and the induction of redox potential shift** Inorg. Chem. 39 (2000) 3438-3439.
96. M.-L. Boillot, C. Roux, J.-P. Audire, A. Dausse, J. Zarembowitch **Ligand-driven light-induced spin change in transition-metal complexes: Selection of an appropriate system and first evidence of the effect, in Fe(4-styrylpyridine)₄(NCBPh₃)₂** Inorg. Chem. 35 (1996) 3975 - 3980.
97. S. Shinkai, O. Manabe **Photocontrol of ion extraction and ion-transport by photofunctional crown ethers** Top. Curr. Chem. 121 (1984) 67 - 104

98. R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi **Molecular level artificial machines based on photoinduced electron transfer processes** *Molecular machines and Motors structure and Bonding* 99 (2001) 163-188.
99. M. D. Ward **Motors in miniature** *Chem & Ind.* (2000) 22-26.
100. E. Kaifer **Interplay between molecular recognition and redox chemistry** *Acc. Chem. Res.* 32 (1999) 62 - 71.
101. A. Niemz, V. M. Rotello **From enzyme to molecular device. Exploring the interdependence of redox and molecular recognition** *Acc. Chem. Res.* 32 (1999) 44 - 52.
102. Sauvage, J.-P. **Transition metal-containing rotaxanes and catenanes in motion: Toward molecular machines and motors** *Acc. Chem. Res.* 1998, 31, 611 - 619.
103. R. P. Feynman *Eng. Sci.* 23 (1960) 22.
104. Murakami Iha, N. Y. **Reatividade de ligantes na química dos cianoferratos** Tese de Doutorado, IQ-USP, 1981.
105. C. G. Hatchard, C. A. Parker **A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer** *Proc. Royal. Soc. London, A* 235 (1956) 518-536.
106. W. H. Hartung, M. C. Chiang **Synthesis of some stilbazole derivatives** *J. Org. Chem.* 10 (1945) 21 - 25.
107. B. P. Sullivan, T. J. Meyer **Photoinduced irreversible insertion of CO₂ into a metal-hydride bond** *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1984) 1244 -1245; T. J. Meyer, additional information.
108. S. Masuda, N. Sertova, I. Petkov **Photochemical behavior of poly(ethylacryloylacetate) and poly(acryloylacetone) films** *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 35 (1997) 3683 - 3688.
109. Catálogo Handbook of Fine Chemicals - Aldrich 1996-1997 **Micro Photochemical Reaction Assemblies** T412.
110. D. M. Dattelbaum, T. J. Meyer **Step-Scan TRS Absorption Experiment of Organometallic Complexes** Johnson, T. J.; Zachman, G. (Ed); Bruker Optics: Billerica, MA, 2000, 21-25.
111. Operation Manual **LP900S1 Time Resolved Absorption/Emission Spectrometer**, Edinburgh Analytical Instruments Edinburgh, Reino Unido, 1994

112. H. P. M. de Oliveira, A. Machulek Jr., A. O. Legendre, M. H. Gehlen **Transferência de Energia entre Corantes Catiônicos em Sistemas Homogêneos** Quim. Nova 26 (2003) 564-569.
113. S. S. Kamath, V. Uma, T. S. Srivastava **Neutral mixed-ligand complexes of Platinum(II) and Palladium(II) with alpha-diimine and dioxolenes** Inorg. Chim. Acta 166 (1989) 91-98.
114. K. S. Schanze, D. B. MacQueen, T. A. Perkins, L. A. Cabana **Studies of intramolecular electron and energy-transfer using the *fac*-[(diimine)Re(CO)₃] chromophore** Coord. Chem. Rev. 122 (1993) 63 - 89.
115. D. J. Stufkens **The remarkable properties of α -diimine rhenium tricarbonyl complexes in their metal-to-ligand-charge-transfer (MLCT) excited states** Comments Inorg. Chem. 13 (1992) 359-385.
116. K. G. Orrell, A. G. Osborne, M. W. Silva, M. B., Hursthouse, S. J. Coles **Preparation and characterisation of rhenium(I) and platinum(IV) complexes of 2,6-bis(pyrazol-1-ylmethyl)pyridine and 2,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-ylmethyl)pyridine. Crystal structure of *fac*-[Re(CO)₃(BMPz)]** Polyhedron 16 (1997) 3003 - 3012.
117. M. Maruyama, H. Matsuzawa, Y. Kaizu **Remote shielding of the C-N ligand for nuclear-magnetic-resonance of the [Ru(bpy)(CN)₄]²⁻ and Ru(bpy)₂(CN)₂ complexes** Inorg. Chim. Acta 237 (1995) 159 - 162.
118. B.-H. Ye, X.-M. Chen, T.-X. Zeng, L.-N. Ji **Syntheses, spectra and crystal structures of ruthenium(II) complexes with polypyridyl: [Ru(bipy)₂(phen)](ClO₄)₂ center dot H₂O and [Ru(bipy)₂(Me-phen)](ClO₄)₂** Inorg. Chim. Acta 240 (1995) 5-11.
119. S. Tachiyashiki, H. Yamatera **Calculation of the ring-current shifts of nuclear magnetic-resonance signals caused by aromatic ligands in metal-complexes** J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1 (1990) 13 - 14.
120. R. Clavreul, B. Bloch **Synthesis and curing of poly(styrylpyridine)s - structural study on models and on the resins .2. H-1 and H-13 NMR-study of the models** Makromol. Chem. 188 (1987) 67 - 82.
121. J. D. Miller, R. H. Prince **Proton magnetic resonance spectra of ortho-phenanthroline and some of its metal complexes** J. Chem. Soc. (1965) 3185.
122. W. D. Bates, P. Chen, D. M. Dattelbaum, W. E. Jones, Jr., T. J. Meyer **Excited State Competition in *fac*-[Re(dppz)(CO)₃(py-PTZ)]⁺** J. Phys. Chem. A, 103 (27) 5227 -5231.
123. Y. J. Lee, D. G. Whitten, L. Pedersen **Importance of 1n,pi' states in n-heterocycles - internal conversion, intersystem crossing, and isomerization in azastilbenes** J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 6330-6332.

124. D. G. Whitten, Y. J. Lee **Reactions of hidden-n, π ' excited states in n-heteroaromatics. Photoreduction and photoaddition** J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 415-416.
125. H. Görner, H. J. Kuhn **Cis-trans photoisomerization of stilbenes and stilbene-like molecules** Advances in Photochemistry, vol. 19 John Wiley & Sons pp 3-117.
126. D. G. Whitten, M. T. McCall **Radiationless processes in photochemistry of stilbazoles and 1,2-bispyridylethylenes** J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 5097-5103.
127. D. G. Whitten, M. T. McCall **Inefficiency in photoisomerization of 1,2-bis-(4-pyridyl)-ethylene** Tetrahedron Letters 23 (1968) 2755-2758.
128. J. R. Schoonover, G. F. Strouse **Time-resolved vibrational spectroscopy of electronically excited inorganic complexes in solution** Chem. Rev. 98 (1998) 1335-1355.
129. J. R. Schoonover, G. F. Strouse, R. B. Dyer, W. D. Bates, P. Chen, T. J. Meyer **Application of time-resolved, step-scan Fourier transform infrared spectroscopy to excited-state electronic structure in polypyridyl complexes of rhenium(I)** Inorg. Chem. 35 (1996) 273-274.
130. P. Chen, R. A. Palmer **Ten-nanosecond step-scan FT-IR absorption difference time-resolved spectroscopy: Applications to excited states of transition metal complexes** Applied. Spectr. 51 (1997) 580-583.
131. Görner **Triplet pathways in the cis reversible-arrow trans photoisomerization of 4-acetyl-stilbene and 4-benzoyl-stilbene** J. Chem. Soc. Faraday Trans 89 (1993) 4027-4033.
132. H. Görner, D. Shulte-Fröhlind **Observation of the triplet state of stilbene in fluid solution. Determination of the equilibrium constant $^3t^* \rightleftharpoons ^3p^*$ and of the rate constant for intersystem crossing $^3p^* \rightleftharpoons ^1p$** J. Phys. Chem. 85 (1981) 1835-1841.
133. K. M. Frin, Itokazu, M. K., Murakami Iha, N. Y. **Photoassisted isomerization of the coordinated *trans*-bpe ligand in the *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-bpe)]⁺ complexes followed by ¹H NMR spectroscopy** XI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, São Carlos, 2004, P187.
134. K. M. Frin, N. Y. Murakami Iha **Rigidochromic effect on photoluminescence of *fac*-[Re(CO)₃(ph₂phen)(*cis*-bpe)]⁺** VIII Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología, La Plata, 2004, P97.
135. G. Bartocci, P. Bortolus, U. Mazzucato **Excited reactivity of aza aromatics. II. Solvent protonation effects on photoisomerization and luminescence of styrylpyridines** J. Phys. Chem. 77 (1973) 605-610.

136. P. P. Zarnegar, C. R. Bock, D. G. Whitten **Photoreactions of transition-metal complexes - ligand reactivity as a probe for excited-state characterization** J. Am Chem. Soc. 95 (1973) 4367 - 4372.
137. D. G. Whitten, Y. L. Lee **Photoaddition and photoreduction reactions of azastilbenes - solvent effects on photoreactivity of aza aromatics** J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 9142-9148.
138. L. Pdungsap, M. S. Wrighton **Photochemistry of cis-tetracarbonylbis(*trans*-4-styrylpyridine)tungsten(0) - intra-ligand photoisomerization from upper excited-states** J. Organometal. Chem. 127 (1977) 337 - 347.
139. M. S. Wrighton, D. L. Morse **Nature of lowest excited-state and photosubstitution reactivity of tetracarbonyl-1,10-phenanthroline-tungsten(0) and related complexes** J. Organomet. Chem. 97 (1975) 405 - 419.
140. Y. Imai, K. Naka, Y. Chujo **Isomerization behavior of azobenzene chromophores attached to the side chain of organic polymer in organic-inorganic polymer hybrids** Macromolecules 32 (1999) 1013-1017
141. P. J. Giordano, S. M. Fredericks, M. S. Wrighton, D. L. Morse **Simultaneous multiple emissions from *fac*-XRe(CO)₃(3-benzoylpyridine)₂-π-star intraligand and charge-transfer emission at low-temperature** J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 2257 - 2259.
142. A. J. Lees **The luminescence rigidochromic effect exhibited by organometallic complexes: rationale and applications** Comments Inorg. Chem. 17 (1995) 319-346.
143. E. Danielson, R. S. Lumpkin, T. J. Meyer **Time-resolved emission at the glass-to-fluid transition - localization or delocalization in polypyridyl-based metal-to-ligand charge-transfer excited-states of ruthenium and osmium** J. Phys. Chem. 91 (1987) 1305 - 1306.
144. A. J. Lees **Luminescence properties of organometallic complexes** Chem. Rev. 87 (1987) 711 - 743.
145. R. S. Lumpkin, T. J. Meyer **Effect of the glass-to-fluid transition on excited-state decay - application of the energy-gap law** J. Phys. Chem. 90 (1986) 5307 - 5312.
146. A. J. Lees, J. M. Fobare, E. F. Mattimore **Excited-state properties of binuclear group-6b metal-carbonyl-complexes - emission and photochemistry in fluid solution** Inorg. Chem. 23 (1984) 2709 - 2713.
147. F. Barigelletti, P. Belser, A. von Zelewsky, A. Juris, V. Balzani **Luminescence of mixed-ligand polypyridine-ruthenium(II) complexes in the temperature range 84-250 K. Interligand interactions and viscosity effects on radiationless processes** J. Phys. Chem. 89 (1985) 3680-3684.

148. E. S. Dodsworth, B. P. Lever **Solvatochromism of dinuclear complexes - an alternative explanation** *Inorg. Chem.* 29 (1990) 499 - 503.
149. P. Y. Chen, T. J. Meyer **Medium effects on charge transfer in metal complexes** *Chem. Rev.* 98 (1998) 1439 - 1477.
150. J. R. Shaw, R. H. Schmehl **Photophysical properties of Re(I) diimine complexes observation of room-temperature intraligand phosphorescence** *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 389-394.
151. A. I. Baba, J. R. Shaw, J. A. Simon, R. P. Thummel, R. H. Schemehl **The photophysical behavior of d^6 complexes having nearly isoenergetic MLCT and ligand localized excited states** *Coord. Chem. Rev.* 171 (1998) 43 -59.