

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

ANDRÉ SARTO POLO

Sistemas químicos integrados via complexos de rênio(I)
e rutênio(II) na conversão de energia

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

07/03/2007

ANDRÉ SARTO POLO

Sistemas químicos integrados via complexos de rênio(I)
e rutênio(II) na conversão de energia

Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Doutor em
Química Inorgânica

Orientadora: Profa. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha

São Paulo

2007

À Ana Paula e ao Giovanne,
por todo apoio, amor, alegria e
compreensão ao longo dessa jornada.

Agradecimentos

À Profa. Neyde, não apenas pela orientação segura, apoio e companheirismo, mas principalmente pela confiança depositada em mim ao longo de todos esses anos.

Aos meus pais, Altemir e Vera, e aos meus irmãos, Yves e Cyntia, por terem me dado o apoio e incentivo necessários para chegar até este ponto.

Ao Prof. Thomas J. Meyer por ter me acolhido no seu laboratório na *University of North Carolina at Chapel Hill*.

Ao Prof. Dr. Cláudio Donicci pelo composto fornecido

Ao Prof. Dr. Eucler B. Paniago pelas medidas realizadas e pelos conselhos dados.

Aos companheiros do grupo, Karina, Otávio, Cesar e Sérgio, por toda ajuda, discussões e companheirismo ao longo do trabalho.

Aos antigos integrantes do grupo, em especial Melina, Christian e Fátima, pelos conhecimentos compartilhados e pela constante torcida pelo meu sucesso.

Aos colegas da sala Wendel, Giselle, Mariana, Joelson, Maria Amélia e Vivian pelas discussões, sobre temas científicos ou não, e pela convivência agradável.

Aos colegas de bloco, que não listarei para não correr o risco de esquecer ninguém, pela convivência agradável e camaradagem.

Aos diversos funcionários do Instituto de Química que sempre foram solícitos aos pedidos feitos, em especial à Maria Aparecida e à Sônia.

À Pró-Reitoria de Pós-Graduação pelos auxílios dados.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Índice

Resumo	i
Abstract	iii
Abreviaturas	v
Lista de compostos	vii
1. Introdução	1
2. Objetivos	15
3. Parte experimental	16
3.1. Preparação e purificação de compostos	16
3.2. Aparelhagens e técnicas experimentais	26
3.3. Tratamento de dados	34
4. Resultados e discussão	39
4.1. Caracterização dos filmes de TiO ₂	39
4.2. Sensibilizadores de semicondutores	42
4.3. Fotoisomerização do ligante <i>trans</i> -4-estirilpiridina sensibilizada por complexos de rênio(I)	71
5. Conclusões	122
6. Outras atividades desenvolvidas	125
6.1. Exposições	125
6.2. Entrevistas	126
7. Referências	127

Resumo

O trabalho desenvolvido teve como foco dois sistemas químicos integrados: células solares sensibilizadas por corantes, Dye-Cells[®], e fotossensores baseados em compostos de rênio(I).

Novos compostos de rutênio(II) foram preparados, caracterizados e investigados como corantes sensibilizadores. Os resultados obtidos com as células solares sensibilizadas pelo *cis*-[(H₃BCN)₂Ru(dcbH₂)₂], H₃BCN⁻ = cianoboroidreto, dcbH₂ = ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina, são: J_{sc} = 8,0 mA·cm⁻², V_{oc} = 0,66 V, P_{max} = 2,7 mA·cm⁻² e ff = 0,51. Esse dispositivo atingiu eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente de até 23%.

Os compostos *cis*-[Ru(dobH₂)₂(L)₂]^{0/2+}, dobH₂ = ácido-4,4'-diidroxâmico-2,2'-bipiridina e L = Cl⁻, H₂O ou NCS⁻, foram preparados usando o ácido hidroxâmico como um novo grupo de ancoramento. Os desempenhos das células solares são: *cis*-[(Cl)₂Ru(dobH₂)₂]: J_{sc} = 4,6 mA·cm⁻², V_{oc} = 0,60 V, P_{max} = 1,4 mW·cm⁻², ff = 0,51; *cis*-[Ru(dobH₂)₂(H₂O)₂]²⁺: J_{sc} = 4,4 mA·cm⁻², V_{oc} = 0,61 V, P_{max} = 1,6 mW·cm⁻², ff = 0,59; *cis*-[(SCN)₂Ru(dobH₂)₂]: J_{sc} = 4,6 mA·cm⁻², V_{oc} = 0,71 V, P_{max} = 1,5 mW·cm⁻², ff = 0,46. A similaridade dos valores de J_{sc} sugere que o grupo de ancoramento pode estar limitando o processo de injeção de carga na banda de condução do semicondutor.

Frutos distintos dos já investigados são utilizados como fontes de antocianinas empregadas como sensibilizadores. Esses corantes naturais são capazes de adsorver à superfície do semicondutor e realizar a conversão de luz em eletricidade. Foram determinados eficiência de conversão de fóton incidente em

corrente de até 19% e valores de $J_{sc} = 7,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0,65 \text{ V}$, $P_{max} = 2,0 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $ff = 0,55$.

O segundo sistema químico integrado investigado baseia-se em fotossensores com $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{stpy})]^+$, NN = 2,2'-bipiridina, bpy, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, Me_2bpy , ou dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina, dppz, stpy = *trans* ou *cis*-4-estirilpiridina. A reação de isomerização *trans-cis* do ligante coordenado pode ser acompanhada de duas formas distintas por espectrofotometria e por ressonância magnética nuclear, ^1H RMN. Os rendimentos quânticos aparentes, Φ_{ap} , determinados para irradiação em 404 nm, por espectrofotometria, são: $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{trans-stpy})]^+$ $\Phi_{ap} = 0,19 \pm 0,02$; $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{bpy})(\text{trans-stpy})]^+$ $\Phi_{ap} = 0,18 \pm 0,02$; $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{trans-stpy})]^+$ $\Phi_{ap} = 0,30 \pm 0,03$. Enquanto os valores reais determinados por ^1H RMN, Φ_{real} , são: $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{trans-stpy})]^+$ $\Phi_{real} = 0,48 \pm 0,03$; $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{bpy})(\text{trans-stpy})]^+$ $\Phi_{real} = 0,31 \pm 0,07$; $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{trans-stpy})]^+$ $\Phi_{real} = 0,48 \pm 0,06$. Os valores determinados por ^1H RMN são reais uma vez que os sinais do produto e do reagente são detectados em regiões distintas, o que não acontece no acompanhamento por espectrofotometria. A isomerização *trans-cis* do composto $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{trans-stpy})]^+$ também é observada em poli(metacrilato) de metila, que foi o meio rígido utilizado visando o desenvolvimento de dispositivos.

O isômero $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{cis-stpy})]^+$ é luminescente e a sua emissão é investigada em diferentes meios analisando os deslocamentos hipsocrômicos com o aumento da rigidez do meio.

Abstract

The focus of this work is on two chemical integrated systems: dye-sensitized solar cells, Dye-Cells[®], and photosensors based on rhenium(I) compounds.

Novel ruthenium(II) compounds were synthesized, characterized and investigated as dye-sensitizers. The results of solar cells sensitized by *cis*-[(H₃BCN)₂Ru(dcbH₂)₂], H₃BCN⁻ = cyanoborohydride, dcbH₂ = acid-4,4'-dicarboxylic-2,2'-bipyridine, are: J_{sc} = 8.0 mA·cm⁻², V_{oc} = 0.66 V, P_{max} = 2.7 mA·cm⁻² and ff = 0.51. Incident photon-to-current efficiency of up to 23% is achieved by this device.

The *cis*-[Ru(dobH₂)₂(L)₂]^{0/2+} compounds, dobH₂ = acid-4,4'-dihydroxamic-2,2'-bipyridine, L = Cl⁻, H₂O or NCS⁻, were synthesized using hydroxamic acid as a new anchoring group. The performance of these dye-sensitized solar cells are: *cis*-[(Cl)₂Ru(dobH₂)₂]: J_{sc} = 4.6 mA·cm⁻², V_{oc} = 0.60 V, P_{max} = 1.4 mW·cm⁻², ff = 0.51; *cis*-[Ru(dobH₂)₂(H₂O)₂]²⁺: J_{sc} = 4.4 mA·cm⁻², V_{oc} = 0.61 V, P_{max} = 1.6 mW·cm⁻², ff = 0.59; *cis*-[(SCN)₂Ru(dobH₂)₂]: J_{sc} = 4.6 mA·cm⁻², V_{oc} = 0.71 V, P_{max} = 1.5 mW·cm⁻², ff = 0.46. The similarity between J_{sc} values suggests that the anchoring group is limiting the electron injection into the semiconductor conducting band.

Anthocyanins of several fruits were employed as sensitizers. These natural dyes are capable of adsorbing onto the semiconductor surface and promote the light-to-electricity conversion. Incident photon-to-current efficiency of up to 19% and values J_{sc} = 7.2 mA·cm⁻², V_{oc} = 0.65 V, P_{max} = 2.0 mW·cm⁻², ff = 0.55 were determined.

The second chemical integrated system investigated is based on photosensors using *fac*-[Re(CO)₃(NN)(stpy)]⁺, NN = 2,2'-bipyridine, bpy, 4,4'-

dimethyl-2,2'-bipyridine, Me₂bpy, or dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine, dppz, stpy = *trans* or *cis*-4-styrylpyridine. The *trans-cis* isomerization of the coordinated ligand is followed by two distinct ways, spectrophotometry and nuclear magnetic resonance, ¹H NMR. The apparent quantum yields, Φ_{ap}, determined for irradiation at 404 nm by spectrophotometry are: *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(*trans*-stpy)]⁺ Φ_{ap} = 0.19 ± 0.02; *fac*-[Re(CO)₃(Me₂bpy)(*trans*-stpy)]⁺ Φ_{ap} = 0.18 ± 0.02; *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*trans*-stpy)]⁺ Φ_{ap} = 0.30 ± 0.03. The real values, Φ_{real}, determined by ¹H NMR, are: *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(*trans*-stpy)]⁺ Φ_{real} = 0.48 ± 0.03; *fac*-[Re(CO)₃(Me₂bpy)(*trans*-stpy)]⁺ Φ_{real} = 0.31 ± 0.07; *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*trans*-stpy)]⁺ Φ_{real} = 0.48 ± 0.06. The values determined by ¹H NMR are real since the signals of the product and of the reactant are detected in distinct regions, which does not occur for the spectrophotometric method.

The *trans-cis* isomerization of the compound *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(*trans*-stpy)]⁺ is also observed in poly(methyl)methacrilate, which was the rigid medium employed aiming the development of devices.

The *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(*cis*-stpy)]⁺ isomer is luminescent and its emission is investigated in different media analyzing the hypsochromic shifts increasing the rigidity of the medium.

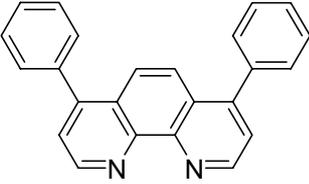
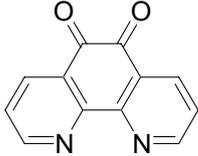
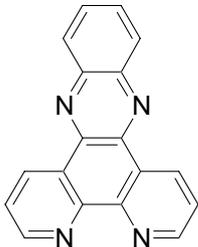
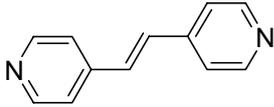
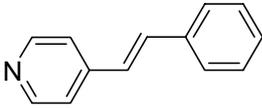
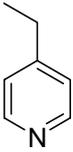
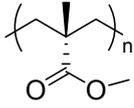
Abreviaturas

ε	Absortividade molar
λ	Comprimento de onda
c	Velocidade da luz
e	Carga elementar
EPA	Mistura de éter etílico, isopentano e etanol (5:5:2)
ff	<i>fill factor</i> - fator de preenchimento
h	Constante de Planck
i	Corrente elétrica
IPCE	<i>Incident photon to current efficiency</i> - Eficiência de conversão de fóton incidente em corrente
J_{sc}	Densidade de corrente de curto circuito
MLCT	<i>Metal to ligand charge transfer</i> - Transferência de carga metal - ligante
P_{irr}	Potência de irradiação luminosa
P_{max}	Potência máxima
TRIR	<i>Time-resolved infrared spectroscopy</i> - Espectroscopia resolvida no tempo para a região do infravermelho
ν	Velocidade de varredura
V	Potencial elétrico
V_{oc}	Potencial de circuito aberto
FTO	<i>Fluoride doped Tin Oxide</i> - Óxido de estanho dopado com fluoreto
Ω	Ohms
A	Ampére
V	Volume
δ	Deslocamento químico
cm	Centímetro

I_0	Intensidade de luz incidente
Φ	Rendimento quântico
ε	Absortividade molar
$^1\text{H RMN}$	Ressonância magnética nuclear de prótons

Lista de compostos

Nome	Abreviatura	Estrutura
Ácido-4,4'-diidroxâmico-2,2'-bipiridina	dobH ₂	
Ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina	dcbH ₂	
Ácido 4,4',4''-tricarboxílico-2,2':6'2''-terpiridina	tc-terpy	
2,2'-bipiridina	bpy	
4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina	Me ₂ bpy	
1,10-fenantrolina	phen	
5-metil-1,10-fenantrolina	5-Mephen	
5-bromo-1,10-fenantrolina	5-Brphen	
5-cloro-1,10-fenantrolina	5-Clphen	

Nome	Abreviatura	Estrutura
4,7-difenil-1,10-fenantrolina	ph ₂ phen	
5,6-diona-1,10-fenantrolina	pdo	
Dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina	dppz	
<i>trans</i> -1,2-bis-(4-piridil)etileno	<i>trans</i> -bpe	
<i>trans</i> -4-estirilpiridina	<i>trans</i> -stpy	
4-etilpiridina	4-Etpy	
Ácido Trifluorometanosulfônico (Triflico)	Htfms	CF ₃ SO ₃ H
Poli(metacrilato de metila)	PMMA	

1. Introdução

As atividades realizadas na vida contemporânea estão muito dependentes da eletricidade e como conseqüência ocorre um aumento da demanda por energia. Esse fato pode ser confirmado pelo aumento da produção mundial de eletricidade, que em 1973 era de 6.117 TWh e passou para 17.450 TWh em 2005 [1]. Para acompanhar a demanda crescente ocorreu o aumento da capacidade mundial instalada para a geração de energia e alterou-se o perfil das fontes utilizadas para esse fim, Figura 1, devido a vários fatores sócio-econômicos como, por exemplo, a crise do petróleo.

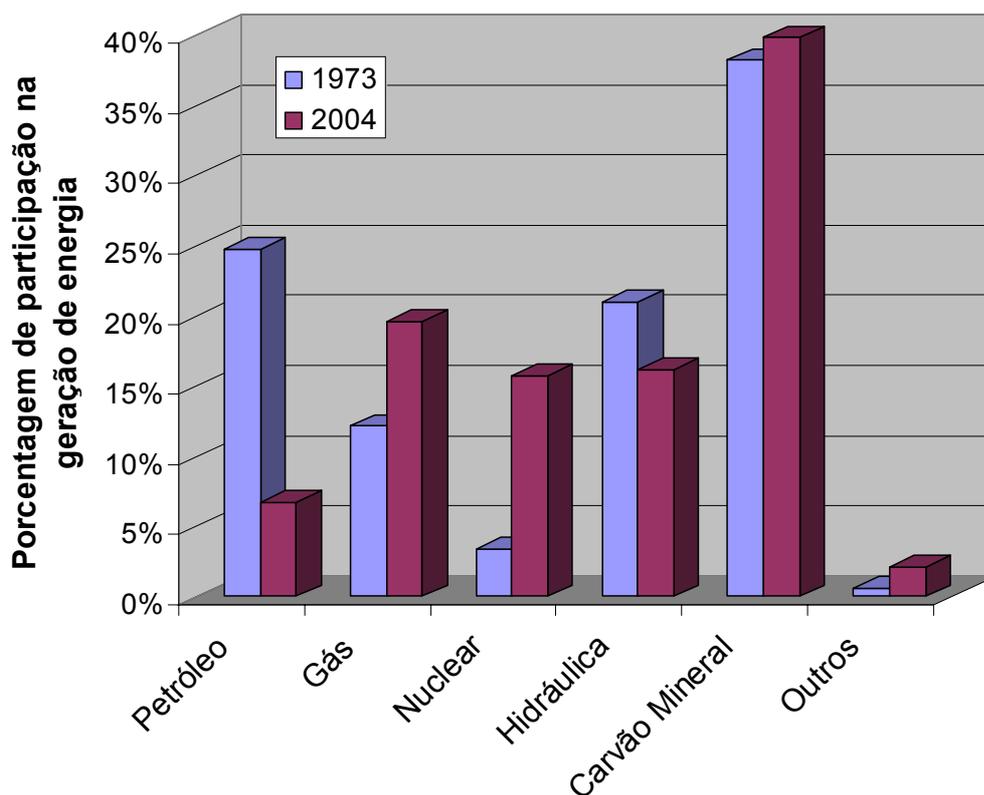


Figura 1. Contribuição percentual das diversas fontes na geração mundial de eletricidade [1].

A Figura 1 mostra que, com o decorrer do tempo, reduziu-se drasticamente a utilização de petróleo e derivados para a geração de eletricidade, o que foi compensado pela maior utilização das demais fontes, principalmente a nuclear, o

gás e aquelas englobadas na categoria “outros” em que se encontram as fontes alternativas de energia. A alteração desse cenário é ainda mais expressiva quando são observados os seus valores absolutos, Figura 2.

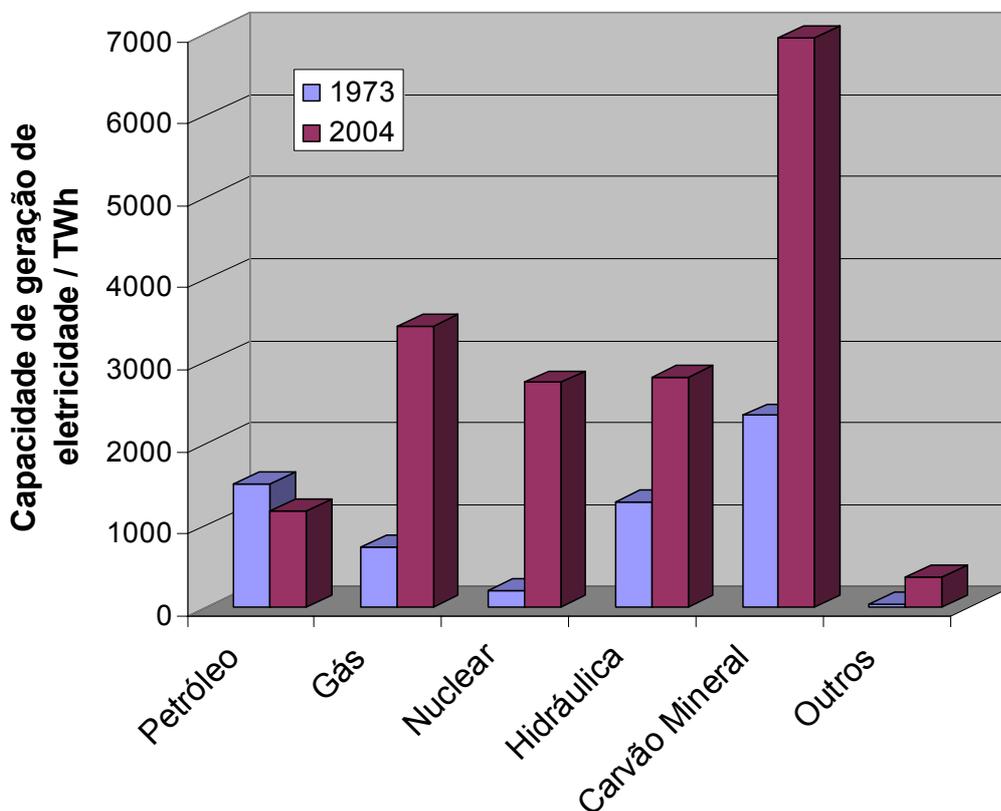


Figura 2. Valores absolutos das contribuições das diversas fontes na geração mundial de eletricidade [1].

O padrão da geração de eletricidade em âmbito nacional é diferente do mundial. O grande potencial hidráulico disponível no país faz com que a geração hidroelétrica tenha a maior contribuição, com mais de 75% do potencial instalado entre usinas de grande porte e pequenas centrais hidroelétricas, PCH, Figura 3.

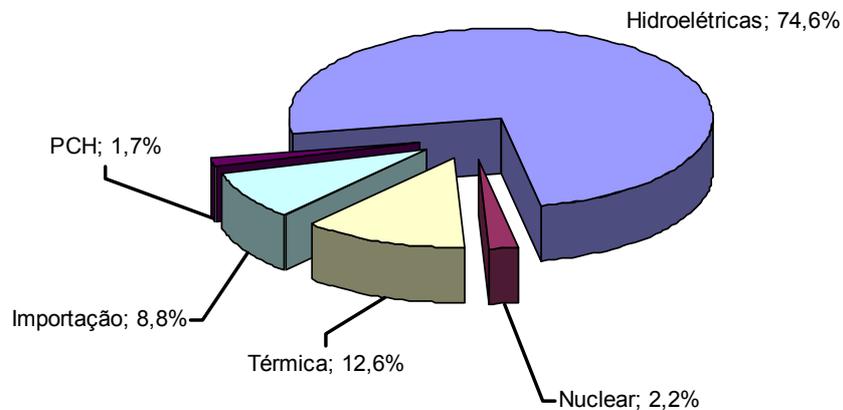


Figura 3. Contribuição das diversas fontes geradoras de eletricidade no Brasil em 2005. Centrais hidroelétricas com potência de até 30 MW são consideradas PCH [1].

Uma das diferenças que chamam a atenção ao comparar os dados mundiais de geração de energia com os nacionais é a ausência da categoria “outras” na matriz energética nacional. Enquanto no cenário mundial atual essas fontes energéticas já correspondem a cerca de 2,5% do potencial instalado, o que significa 366 TWh, a ausência dessa categoria em âmbito nacional aponta para um atraso no setor de produção de energia, já que a utilização de fontes alternativas é um dos meios para suprir a demanda crescente por eletricidade sem prejudicar o meio-ambiente, como vem sendo sugerido em diversos trabalhos [2-8].

Uma vez que a geração de eletricidade no mercado nacional é baseada nas grandes hidroelétricas, não é possível uma rápida expansão da capacidade instalada pois isso implica na construção de novas usinas. Embora novas usinas causem um aumento significativo da capacidade instalada, muito tempo é gasto até que elas entrem em operação, o que não permite a rápida adequação do setor à crescente demanda, além dos danos ambientais. Este fato fica claro na Figura 4, em

que são apresentados os dados de capacidade instalada e a demanda por eletricidade no Brasil de 1974 a 2005 [1].

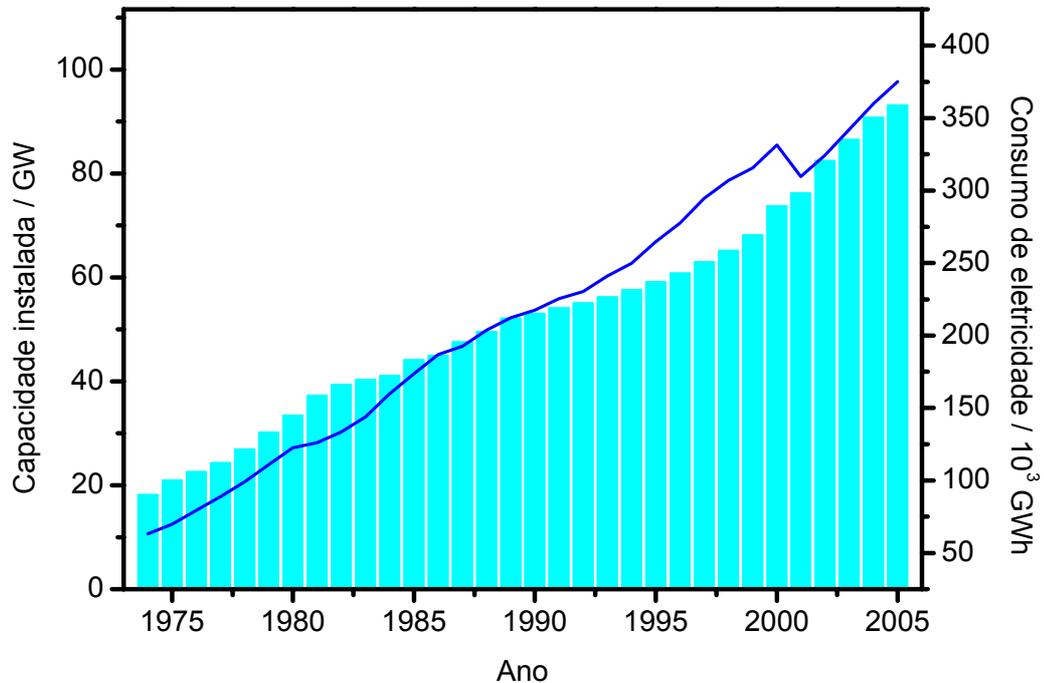


Figura 4. Capacidade de geração de energia elétrica instalada (barras) e consumo de eletricidade (—) no Brasil de 1974 a 2005 [1].

Um fator que vale ser observado é a diferença entre o crescimento da demanda e da capacidade de geração instalada. Observa-se que um grande aumento da demanda ocorreu a partir de 1991 e culminou em 2000. Esse crescimento não foi acompanhado pelo aumento da capacidade de geração instalada. O resultado dessa grande diferença foi o risco do colapso do sistema, resultando na redução do consumo registrado no ano de 2001 em razão do racionamento de energia imposto ao país. Porém, após esse período de racionamento, observou-se que a demanda voltou a aumentar a cada ano, o que pode levar a novos colapsos na infra-estrutura nacional de geração de energia elétrica.

Uma das tendências mundiais é o desenvolvimento e a inserção de novas tecnologias que envolvam fontes renováveis para a diversificação da matriz energética [9-12]. A utilização de novas tecnologias permitirá um crescimento acelerado da capacidade em função da demanda, ajudando a solucionar um dos problemas do sistema elétrico nacional. Uma das fontes alternativas é a luz solar, bastante adequada para o nosso país cuja posição geográfica privilegiada, garante uma intensa insolação, Figura 5.

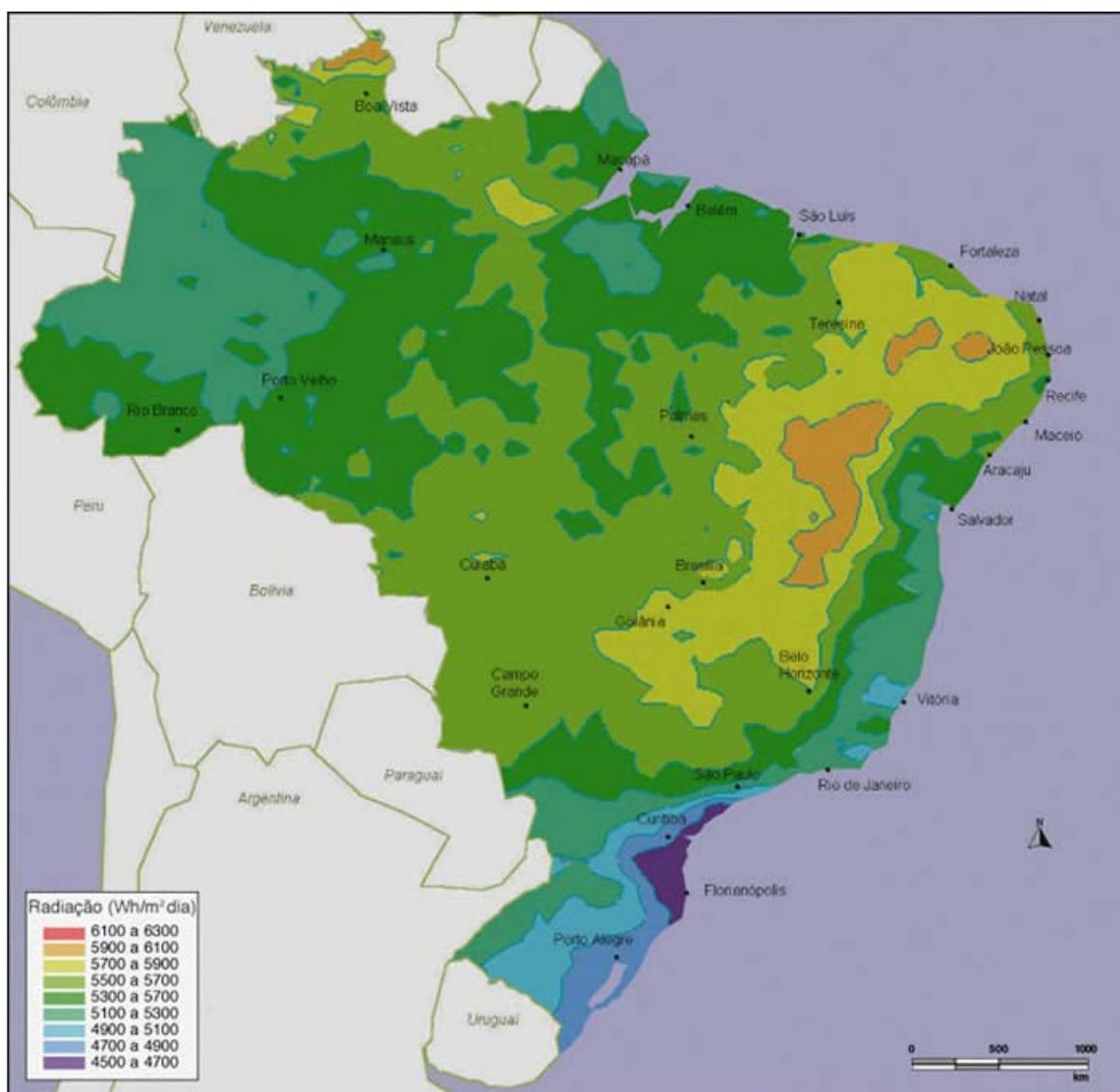


Figura 5. Mapa nacional mostrando a distribuição da radiação solar no Brasil [13].

A maior parte da radiação solar que atinge a superfície terrestre encontra-se na região visível, Figura 6. Dessa forma, para que ocorra um aproveitamento

eficiente da luz solar, é necessário considerar a captação da maior parte dessa energia durante o desenvolvimento de um dispositivo para sua conversão.

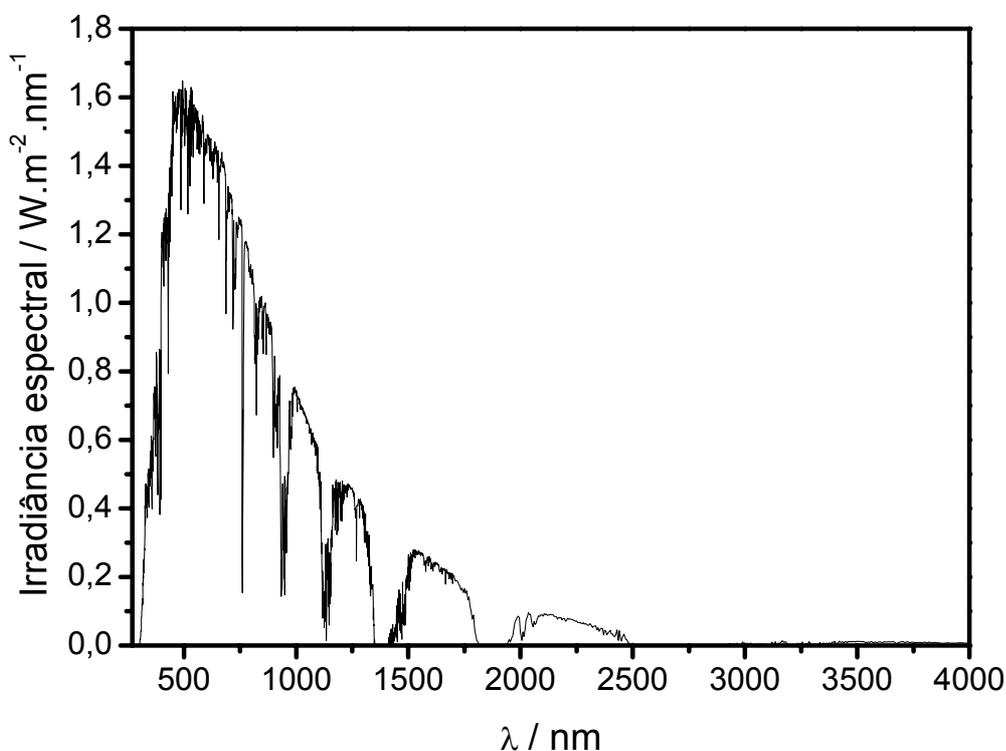


Figura 6. Espectro solar AM 1,5 global [14].

Uma forma de captar a região visível da energia solar é a utilização de compostos de coordenação nos dispositivos desenvolvidos. Boa parte desses compostos possui transições eletrônicas que absorvem a radiação visível do espectro solar e podem ser projetados para realizar funções úteis, como a geração de eletricidade ou mesmo a geração de produtos de maior conteúdo energético, convertendo assim a luz solar em energia elétrica ou química.

Esses compostos, quando convenientemente projetados, podem ser a base para aplicação via sistemas químicos integrados. Sistemas químicos integrados são constituídos por componentes que atuam de forma a complementarem-se na

execução de um determinado processo, como foi descrito por Bard e colaboradores [15].

Este trabalho focou sistemas químicos integrados baseados em compostos de rênio(I) ou rutênio(II). Esses compostos de coordenação podem ser utilizados em uma grande variedade de aplicações, como por exemplo em dispositivos luminescentes [16-19], fotossensibilizadores de semicondutores na conversão de energia solar [2,3,20,21] e dispositivos eletrocromáticos [22-27].

O interesse em utilizar complexos metálicos nos sistemas químicos integrados também se deve à diversidade de transições eletrônicas possíveis, que resultam em propriedades fotoquímica e fotofísica bastante adequadas para serem empregadas nesses sistemas [2,3,16,17,20,21,28-43]. Para que ocorra o aproveitamento eficiente dos estados excitados desses compostos, os componentes de um determinado dispositivo molecular devem possuir níveis de energia adequados para atuarem de maneira sinérgica na realização da função desejada, como promover separações de carga ou apresentar intensa luminescência à temperatura ambiente. Para a obtenção das propriedades desejadas, os complexos podem ser preparados utilizando conceitos de engenharia molecular.

Um sistema químico integrado que tem atraído bastante a atenção desde o início da década de 90 são as células solares sensibilizadas por corantes (Dye-sensitized solar cells, por nós chamadas de Dye-Cells[®]) [44]. Esses dispositivos são capazes de converter a luz em eletricidade de uma maneira similar à fotossíntese, ou seja, os processos de absorção de luz e separação de carga ocorrem em componentes distintos. A utilização de matérias-primas baratas e processos de fabricação simples fizeram dessas células um grande destaque como alternativa

viável para a geração sustentável de energia [45,46], com sua utilização em escala comercial já anunciada [47,48].

Esse tipo de célula solar baseada em concepção fotoeletroquímica é constituída por um vidro condutor recoberto com um filme nanocristalino mesoporoso de semicondutor com separação grande de bandas, sendo que o mais utilizado e que tem se mostrado mais eficiente é o TiO_2 . Devido à separação grande de bandas (3,2 eV; 390 nm), esse semicondutor não apresenta absorção na região visível do espectro. Portanto, para ocorrer a captação de luz, o TiO_2 precisa ser sensibilizado por um corante, que tem a função de absorver luz e injetar elétrons na sua banda de condução. Esse conjunto recebe o nome de fotoanodo. O contra-eletrodo é constituído por um outro vidro condutor recoberto com uma fina camada de catalisador, como platina ou grafite. A célula é finalmente montada colocando-se o fotoanodo e o contra-eletrodo em um arranjo tipo sanduíche, com um mediador entre os dois, que permite a regeneração do corante após a injeção de carga e fecha o circuito elétrico ao se regenerar no contra-eletrodo [21,49,50]. O esquema de funcionamento é ilustrado pela Figura 7.

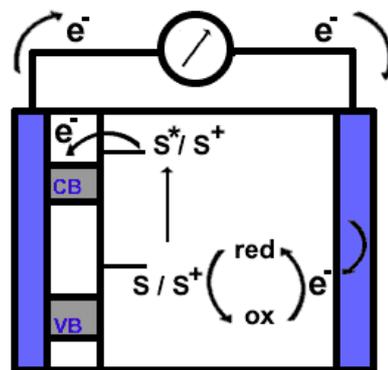


Figura 7. Representação esquemática do funcionamento da Dye-Cell[®] [51].

Com as vantagens mencionadas, vários grupos ao redor do mundo estão desenvolvendo os diferentes aspectos relacionados com essa nova tecnologia.

Desde o primeiro dispositivo reportado [44] até os dias atuais, nota-se um avanço notável tanto em relação ao desempenho da célula, que inicialmente era de cerca de 7% e atingiu recentemente valores superiores a 11% [52], como na compreensão dos fenômenos envolvidos nesse processo de conversão de energia [53-57]. O estado da arte dos estudos envolvendo os diversos aspectos das células solares sensibilizadas por corantes pode ser visto no volume especial do *Coordination Chemistry Reviews*, editado em homenagem ao Prof. Michael Grätzel [58]. Vários estudos são conduzidos para compreender e aprimorar os diversos componentes desse tipo de célula. Alguns exemplos são os efeitos da estrutura e morfologia do semicondutor no desempenho [59-64], bem como modificações no mediador [65,66]. Um dos componentes mais investigados é o corante sensibilizador.

Investigações a respeito de corantes sensibilizadores envolvem estudos tanto fundamentais e mecanísticos [67,68], como relacionados à sua aplicação em dispositivos comerciais [69]. A busca por corantes cada vez mais eficientes está baseada em princípios já bem estabelecidos, pois esses corantes devem apresentar absorção em uma ampla região do espectro solar, níveis energéticos apropriados para que possa promover de forma eficiente a injeção de carga na banda de condução do semicondutor, adsorver à superfície nanocristalina mesoporosa do mesmo e serem passíveis de regeneração pelo mediador [22]. Para a evolução dos corantes utilizam-se conceitos de engenharia molecular na preparação de novos sensibilizadores [45].

Vários pesquisadores ao redor do mundo têm buscado um sensibilizador mais eficiente que o *cis*-[(SCN)₂Ru(dcbH₂)₂] (dcbH₂ = ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina), N3, ou o *mer*-[(SCN)₃Ru(tc-terpy)]⁻ (tc-terpy = ácido 4,4',4''-tricarboxílico-2,2':6',2''-terpiridina), black-dye, reconhecidamente os melhores compostos

utilizados para essa função [45]. Seguindo tais princípios, os compostos de rutênio(II), principalmente os do tipo *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(L)(L')], em que L, L' = ligantes ancilares, têm se mostrado bastante adequados, pois apresentam espectros eletrônicos que abrangem quase toda a região do visível. Além disso, a escolha adequada de ligantes L e L' possibilita a obtenção de compostos que possam melhorar tanto a absorção do espectro solar como as propriedades redox necessárias para aumentar a coleta de luz e/ou promover de forma mais eficiente a injeção de carga na banda de condução do semicondutor [22,31,36,39,42,70,71].

A busca por melhores sensibilizadores também envolve o emprego de compostos com diferentes grupos para o ancoramento ao TiO₂ nanocristalino mesoporoso. O uso de compostos de coordenação com ligantes diferentes das bipyridinas carboxiladas para a adsorção à superfície do semicondutor também vem sendo reportado [72,73]. A utilização de bipyridinas funcionalizadas com ácido fosfônico, catecol etc tem apresentado valores de conversão de até 4,1% [74], inferiores àqueles relatados para complexos similares que utilizam os grupos carboxílicos para o ancoramento, mas são uma nova abordagem e podem levar a uma evolução da área.

Além de sensibilizadores sintéticos, a utilização de corantes naturais para a sensibilização de semicondutores também vem sendo explorada em artigos que analisam diversas fontes de corantes e resultaram, por exemplo, em estudos sobre a utilização de tanino e substâncias fenólicas relacionadas extraídas do chá preto [75]. Porém, a classe que mais se destacou como corante natural foram as antocianinas, representada na Figura 8 pelo íon flavínico da cianina. Essas substâncias são as responsáveis pelos tons vermelho-violeta de uma diversidade de frutos e são de fácil obtenção. Diversos estudos foram conduzidos com antocianinas extraídas de várias

fontes [76-81] ou mesmo utilizando com sua forma purificada e vendida comercialmente [82]. Esses corantes são bastante interessantes para serem utilizados para fins educacionais [83,84], pois podem ilustrar vários conceitos e apresentam um baixo custo. A investigação em andamento utilizando os corantes naturais foi intensificada após discussão do grupo com o Prof. Michael Grätzel, durante visita em Lausanne (1998) [45]. Um pedido de patente [85], diversas comunicações em congresso [86-96] e artigos [50,97,98] mostram a importância e pioneirismo do grupo no campo.

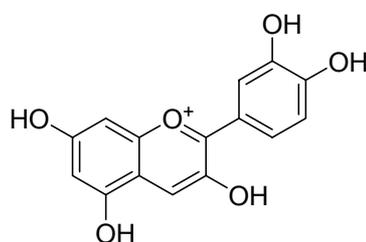
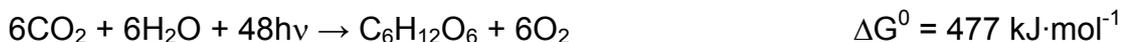


Figura 8. Estrutura da cianidina, uma antocianidina.

Uma outra forma de utilizar a energia proveniente do sol é convertê-la em energia química, seguindo o exemplo da natureza que usa essa abordagem por meio da fotossíntese, que converte reagentes de baixo teor energético, como CO_2 e H_2O , em produtos de alto conteúdo energético, como glicose e oxigênio, armazenando a energia solar captada.



Processos que tentam mimetizar a fotossíntese, denominados fotossíntese artificial, vêm sendo investigados [99-101]. Porém, a utilização de compostos de coordenação para essa finalidade também é bastante interessante, uma vez que esses compostos absorvem luz na região visível e podem realizar diversas reações de acordo com o estado excitado atingido, possibilitando a modulação e a preparação de sistemas químicos integrados para essa finalidade. No caso da

fotossíntese artificial, o objetivo é a obtenção de compostos mais simples que a glicose, mas que mesmo assim possuam um teor energético maior que os reagentes. Já foram reportados estudos em que a luz foi utilizada para a produção de hidrogênio [3,102] e obtenção de oxigênio a partir da oxidação da água [103-105] entre outros. Uma das alternativas é a formação de compostos que utilizem o CO₂ como reagente, de forma a removê-lo da atmosfera. Além de preparar um produto de alto conteúdo energético, esta pode ser uma forma de diminuir a quantidade atmosférica de um dos principais causadores do efeito estufa, fixando-o na superfície terrestre.

Estudos utilizando compostos polipiridínicos de rênio(I) para a fixação do CO₂, e geração de compostos de maior energia já são reportados e demonstram que eles possuem características adequadas para realizar tal função [43]. Uma outra forma de gerar produtos de maior conteúdo energético é a isomerização de compostos orgânicos, sendo que os compostos de rênio(I) apresentam níveis de energia também bastante adequados para realizar essa função. Em especial os compostos derivados do estilbeno, cujas investigações sobre o processo de isomerização são bastante reportadas na literatura [106-109], podem ser coordenados ao centro metálico para que seja realizada essa função. Este é um outro exemplo de sistema químico integrado.

A isomerização *trans-cis* dos compostos derivados do estilbeno já é reportada para potencial aplicação em dispositivos lógicos [110] e isso pode ser estendido para os compostos de coordenação que possuem esses ligantes. A coordenação do composto orgânico ao centro metálico favorece a população do seu estado excitado tripleto devido à presença de um átomo pesado. Além disso, o complexo promove o processo de sensibilização da reação de isomerização,

permitindo que ela ocorra mesmo em comprimentos de onda em que o ligante não absorve luz. Nesse contexto, os complexos polipiridínicos de rênio(I) chamam bastante a atenção devido à presença de níveis de energia bastante adequados para a sensibilização do estado excitado responsável pela isomerização de estilbenos [111-113].

Outro sistema químico que utiliza os compostos polipiridínicos de rênio(I) são os sensores luminescentes, que também vêm sendo bastante investigados [114,115]. Os compostos polipiridínicos de rênio(I) do tipo *fac*-[Re(CO)₃(NN)(L)]⁺, em que NN = ligante polipiridínico, L = ligante ancilar, apresentam estados excitados de diferentes características, muitos dos quais com tempo de vida relativamente longo [111,116]. Essas características podem ser ajustadas por meio da seleção adequada de ambos os ligantes, permitindo a sua utilização como nanossondas no monitoramento de polimerizações [117] e também como sensores químicos luminescentes para detectar a presença de determinadas espécies, apresentando alta seletividade e sensibilidade [40,118-120].

Além disso, isômeros com características espectroscópicas distintas podem ser utilizados para o desenvolvimento de dispositivos moleculares [121-127]. Por exemplo, o azobenzeno e seus derivados apresentam diferentes propriedades espectroscópicas quando o isômero *trans* ou *cis* está presente, sendo possível obter fotoquimicamente as diferentes espécies. A associação das características de cada isômero a uma função resulta na preparação de um dispositivo molecular fotoquímico [110]. Outros compostos também podem ser utilizados para tais funções, porém a principal desvantagem do uso de substratos orgânicos nessas funções é a absorção ocorrer principalmente na região do ultravioleta.

A primeira vantagem notada ao se utilizar compostos de coordenação para essa função é a possibilidade de absorção na região visível do espectro. Em particular, os compostos de rênio(I) com polipiridinas tem chamado bastante atenção nesse aspecto, devido à sua capacidade de transferir energia para o ligante coordenado, sensibilizando a sua reação de isomerização, além de apresentar propriedades emissivas para apenas um dos isômeros [113,128]. Tais propriedades podem ser relacionadas a dispositivos moleculares fotoquímicos.

2. Objetivos

Os objetivos gerais desta tese de doutorado eram:

- preparar alguns compostos de rênio(I) e rutênio(II) que apresentem propriedades fotoquímica e fotofísica adequadas para o desenvolvimento de sistemas químicos integrados, visando a conversão de energia
- explorar o uso dos mesmos em células solares sensibilizadas por corantes, fotossensores, fotointerruptores etc
- investigar as propriedades dos compostos preparados no estado fundamental e nos processos pós-excitação por meio dos estudos fotoquímicos e fotofísicos
- proporcionar a formação de recurso humano capacitado dentro de um campo de pesquisa interdisciplinar, com contribuições significativas nas pesquisas que o grupo vem desenvolvendo
- associar investigações de caráter fundamental como base para obter sistemas químicos que gerem aplicação em um médio prazo, estendendo as linhas de pesquisa do grupo.

Já os objetivos específicos da tese eram:

- preparar compostos de rutênio(II) com novos ligantes ancilares e novos grupos de ancoramento para serem utilizados em Dye-Cells[®]
- utilizar novos extratos naturais como fontes de corantes sensibilizadores
- preparar compostos de rênio(I) com ligantes polipiridínicos e isomerizáveis para serem utilizados como fotossensores e investigar os seus comportamentos fotoquímico e fotofísico em meios rígidos

3. Parte experimental

3.1. *Preparação e purificação de compostos*

3.1.1. **Síntese do *cis*-(bis-ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina) diclororutênio(II) - *cis*-[Cl₂Ru(dcbH₂)₂]**

O composto foi sintetizado com pequenas modificações no procedimento reportado na literatura [38,39]. Em um balão de 500 mL suspenderam-se 1,7 g (6,9 mmol) do ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina, dcbH₂, (Strem) em 200 mL de N,N'-dimetilformamida (CRQ) sob borbulhamento constante de argônio e iniciou-se o aquecimento. A seguir, foram adicionados lentamente 0,90 g (3,6 mmol) de cloreto de rutênio(III) hidratado (Strem 40,40% Ru) mantendo-se a mistura reacional sob refluxo por aproximadamente 7 horas. A reação foi monitorada por meio de espectros eletrônicos e cromatografia de camada delgada, TLC. O sólido recristalizado foi separado por filtração e seco em estufa a 70 °C por 24 horas, resultando em 2,0 g (2,7 mmol) do composto tetraidratado, o que corresponde a um rendimento de 78%. Os resultados da análise elementar para C₂₄N₄H₂₄O₁₂Cl₂Ru são: Calc. %C 39,36; %H 3,30; %N 7,65; Obtido %C 39,23; %H 3,21; %N 7,75.

3.1.2. **Síntese do *cis*-(bis-ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina) diisotiocianatorutênio(II) - *cis*-[(SCN)₂Ru(dcbH₂)₂]**

O composto foi sintetizado com pequenas modificações no procedimento reportado na literatura [38,39]. Em um balão de 125 mL dissolveram-se 0,30 g (0,45 mmol) de *cis*-[Cl₂Ru(dcbH₂)₂] em 30 mL de N,N'-dimetilformamida (CRQ), e adicionaram-se 20 mL de uma solução aquosa de NaOH (Aldrich) 0,1 mol·L⁻¹. Após iniciar o borbulhamento de argônio, a agitação e o aquecimento, foram adicionados 2 mL de uma solução aquosa de tiocianato de sódio, NaSCN, (2,3 mol·L⁻¹). A mistura reacional foi deixada sob refluxo por 8 horas e a reação foi acompanhada por espectrofotometria UV-vis e TLC. Ao final da reação adicionou-se ácido perclórico

(2 mol·L⁻¹) até a precipitação do composto final. O sólido recristalizado foi seco em estufa a 70 °C por 24 horas, após o que resultou em 0,26 g (0,35 mmol) do composto diidratado, o que corresponde a um rendimento de 78%. Os resultados obtidos com a Ressonância Magnética Nuclear de Prótons, ¹H RMN, são: (δ, ppm; CD₃CN) 9,76 (d, 2H), 8,98 (s, 2H), 8,81 (s, 2H), 8,30 (s, 2H) 7,72 (d, 2H), 7,53 (d, 2H). Os resultados da análise elementar para C₂₆N₆H₂₀O₁₀S₂Ru são: Calc. %C 42,11; %H 2,72; %N 11,33; Obtido %C 42,71; %H 3,06; %N 10,86.

3.1.3. Síntese do *cis*-(bis-ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina) dicianoboroidretorutênio(II) - *cis*-[(H₃BCN)₂Ru(dcbH₂)₂]

O composto foi sintetizado com adaptações do procedimento reportado na literatura para o *cis*-[(SCN)₂Ru(dcbH₂)₂] [38]. Em um balão de 125 mL suspenderam-se 0,31 g (0,46 mmol) de *cis*-[Cl₂Ru(dcbH₂)₂] em 10 mL de água. Adicionou-se cerca de 1 mL da solução de NaOH (3 mol·L⁻¹) até a total solubilização do composto. A solução foi rotoevaporada até a secura e o sólido obtido foi seco em um dessecador sob vácuo e sílica durante uma noite para que a água em excesso fosse praticamente toda removida. Dissolveu-se o sólido seco em 30 mL de N,N'-dimetilformamida (Aldrich - HPLC), agitou-se essa mistura sob borbulhamento de argônio por cerca de 30 minutos, adicionaram-se 0,81 g (13 mmol) de cianoboroidreto de sódio, NaNCBH₃, (Aldrich) e deixou-se a mistura sob refluxo por cerca de 9 horas. Após o seu resfriamento, adicionaram-se 0,68 g (4,2 mmol) de ácido tricloroacético (Merck) dissolvido em 1 mL de DMF para que ocorresse a protonação dos grupos carboxílicos e a conseqüente precipitação do composto. O precipitado foi recolhido por filtração, lavado com cerca de 10 mL de DMF gelado e, posteriormente, foi agitado em 3 mL de tetraidrofurano (Merck), filtrado e lavado com mais 5 mL de THF previamente resfriado para a completa remoção do excesso de

NaNCBH₃. A massa final obtida foi de 0,33 g, o que corresponde a um rendimento de 43%. Os resultados da análise elementar para [B₂C₂₆H₂₂N₆O₈Ru]·4Cl₃CCOOH são: Calc. %C 30,91; %N 6,36; %H 1,98; Obtido %C 31,14; %N 6,33; %H 2,67.

3.1.4. Síntese do *cis*-(bis-ácido-4,4'-diidroxâmico-2,2'-bipiridina) diclororutênio(II) - *cis*-[Cl₂Ru(dobH)₂]

O composto foi preparado com pequenas modificações nos procedimentos reportados na literatura para o *cis*-[Cl₂Ru(dcbH₂)₂] [38,39]. Em um balão de 250 mL suspenderam-se 0,40 g (1,5 mmol) do ácido-4,4'-diidroxâmico-2,2'-bipiridina, dobH₂, (fornecido pelo Prof. Dr. Claudio L. Donnici - UFMG [129]) em 40 mL de N,N'-dimetilformamida (Aldrich) e, após iniciar o borbulhamento de argônio, a agitação e o aquecimento, adicionaram-se lentamente 0,19 g (0,73 mmol) de cloreto de rutênio(III) hidratado (Strem 40,40% Ru) dissolvidos em cerca de 15 mL de DMF. A mistura reacional foi mantida em refluxo por 26 horas e a reação foi acompanhada por espectro eletrônico e TLC. O sólido recristalizado foi colocado na estufa a 70 °C por 24 h, e resultou em uma massa de 0,29 g (0,40 mmol) do composto, o que corresponde a um rendimento de 55%. Os resultados da análise elementar para C₂₄Cl₂H₂₀N₈O₈Ru são: Calc. %C 40,01; %H 2,80; %N 15,55; Obtido. %C 40,74; %H 3,95; %N 11,44.

3.1.5. Síntese do triflato de *cis*-(bis-ácido-4,4'-diidroxâmico-2,2'-bipiridina)diaquarutênio(II) - *cis*-[Ru(dobH)₂(H₂O)₂](CF₃SO₃)₂

O composto foi sintetizado com pequenas modificações no procedimento relatado na literatura para a preparação do *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(H₂O)₂](CF₃SO₃)₂ [31]. Em um béquer suspenderam-se 0,22 g (0,31 mmol) do composto *cis*-[Cl₂Ru(dobH)₂] em 5 mL de água e adicionaram-se lentamente cerca de 15 mL de NaOH (0,1 mol·

L⁻¹) até que a dissolução completa do composto fosse observada. A precipitação do aqua composto ocorreu com a lenta adição de uma solução de ácido triflico quando o ponto isoelétrico do composto foi atingido. O sólido foi separado por filtração, lavado com a solução de ácido triflico e colocado em uma estufa a 70°C por cerca de 24 horas, resultando em 0,17 g (0,17 mmol) do composto que corresponde a um rendimento de 56%.

3.1.6. Síntese do *cis*-(bis-ácido-4,4'-diidroxâmico-2,2'-bipiridina) diisotiocianatorutênio(II) - *cis*-[(SCN)₂Ru(dobH₂)₂]

O composto foi sintetizado com pequenas modificações no procedimento reportado na literatura para o *cis*-[(SCN)₂Ru(dcbH₂)] [38]. Em um balão de 125 mL suspenderam-se 96 mg (0,11 mmol) de *cis*-[Ru(dobH₂)₂(H₂O)₂](CF₃SO₃)₂ em 20 mL de N,N'-dimetilformamida (Aldrich) e adicionaram-se 6 mL de NaOH (0,1 mol·L⁻¹). A seguir, adicionaram-se 0,13 g (1,6 mmol) de tiocianato de sódio (Carlo Erba) e a mistura reacional permaneceu sob refluxo por cerca de 24 horas, sendo a reação monitorada por espectro eletrônico e TLC. Ao final da reação, adicionou-se uma solução de HPF₆ (2 mol·L⁻¹) para a protonação dos grupos hidroxâmicos presentes. O sólido recristalizado foi separado por filtração e seco em dessecador sob vácuo e sílica, resultando em 64 mg (84 μmol) do composto, o que corresponde a um rendimento de 76%. Os resultados da análise elementar para C₂₆H₂₀N₁₀O₈S₂Ru são: Calc. %C 40,78; %H 2,63; %N 18,29; Obtido %C 42,03; %H 3,76; %N 11,84.

3.1.7. Síntese do composto 5,6-diona-1,10-fenantrolina

O composto foi preparado para a obtenção do dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina com pequenas modificações no procedimento reportado na literatura [130]. Em um balão de três bocas de 250 mL misturaram-se 4,0 g (22 mmol) de 1,10 fenantrolina (Alfa Aesar) e 4,1 g (34 mmol) de brometo de potássio (Aldrich), o balão foi mantido

em banho de gelo por cerca de 10 minutos. Separadamente, misturaram-se 40 mL de ácido sulfúrico (Fisher) e 20 mL de ácido nítrico (Fisher) concentrados e previamente resfriados em banho de gelo por cerca de 15 minutos. Com um funil de adição, adicionou-se lentamente a mistura de ácidos aos sólidos que estavam no balão. Em seguida, ela foi aquecida até o refluxo por cerca de 3 horas, vertida em cerca de 500 mL de gelo picado e neutralizada cuidadosamente com uma solução de hidróxido de sódio (Fisher) 25%. O produto foi extraído da água com 3 porções de 40 mL de diclorometano (Fisher). A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio (Mallinckrodt) e removeu-se o solvente por rotoevaporação, resultando em 3,0 g (14 mmol) do composto, o que corresponde a um rendimento de 64%. ¹H RMN (δ, ppm; CDCl₃) 9,10 (dd, 2H), 8,49 (dd, 2H), 7,57 (dd, 2H).

3.1.8. Síntese do composto dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina - dppz

O composto foi preparado com pequenas modificações no procedimento descrito na literatura [131]. Em um balão de três bocas de 125 mL foram misturados 1,0 g (4,8 mmol) do composto 5,6-diona-1,10-fenantrolina, 0,64 g (5,9 mmol) de 1,2-fenilenodiamina (Aldrich) e 25 mL de etanol (Fisher). Manteve-se a mistura sob refluxo em atmosfera inerte por cerca de duas horas e após o resfriamento da solução observou-se a precipitação do produto que foi recristalizado a partir do etanol (36 mL por grama de composto), resultando em uma massa final de 0,44 g (1,4 mmol), o que corresponde a um rendimento de 33%. ¹H RMN (δ, ppm; CDCl₃) 9,84 (dd, 2H), 9,52 (d, 2H), 8,40 (dd, 2H), 8,01 (m, 4H).

3.1.9. Síntese do composto *trans*-4-estirilpiridina - *trans*-stpy

O composto foi preparado com pequenas modificações no procedimento descrito na literatura [132]. Em um balão de 100 mL foram misturados 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), mantendo-se a mistura reacional sob refluxo por 12 horas. O produto foi isolado por destilação e extraído com éter de petróleo, resultando em 5,8 g (0,32 mmol), o que corresponde a um rendimento de 59%. ^1H RMN (δ , ppm; CD_3CN) 8,53 (d, 2H), 7,62 (d, 2H), 7,47 (d, 2H), 7,41 (d, 1H), 7,41 (t, 2H), 7,34 (t, 1H), 7,17 (d, 1H).

3.1.10. Síntese do *fac*-tricarbonilcloro(2,2'-bipiridina)rênio(I) - *fac*-[ClRe(CO)₃(bpy)]

O composto foi sintetizado com modificações no procedimento reportado na literatura para o *fac*-[ClRe(CO)₃(phen)] [113,128]. Em um balão de 250 mL suspenderam-se 1,2 g (7,4 mmol) do ligante 2,2'-bipiridina (Q.M.) em 150 mL de xileno (Merck) e adicionaram-se 2,2 g (6,0 mmol) de ClRe(CO)₅ (Strem). Manteve-se a mistura sob refluxo por cerca de 6 horas e a reação foi acompanhada por espectro eletrônico e TLC. O sólido amarelo em suspensão foi coletado em um funil de placa porosa e purificado pela recristalização por n-pentano (Synth) a partir da solução de diclorometano (Nuclear). Secou-se o produto recolhido em dessecador sob vácuo e sílica, resultando em 2,2 g (4,8 mmol) do composto, o que corresponde a um rendimento de 80%. Os resultados da análise elementar para C₁₃N₂H₈O₃ClRe são: Calc. %C 33,81; %H 1,75; %N 6,07; Obtido %C 33,85; %H 1,86; %N 6,01.

3.1.11. Síntese do *fac*-tricarbonil(trifluorometilsulfonato)(2,2'-bipiridina)rênio(I) - *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(bpy)]

O composto foi sintetizado com modificações no procedimento reportado na literatura para o *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(phen)] [113,133,134]. Em um balão de 500 mL suspenderam-se 2,1 g (4,7 mmol) de *fac*-[ClRe(CO)₃(bpy)] em 120 mL de diclorometano e deixou-se a mistura sob agitação e borbulhamento de argônio por

cerca de 1 hora. Adicionaram-se 4,2 mL (47 mmol) de ácido trifílico, Htfms, (Aldrich) de uma ampola recém aberta e mantiveram-se a agitação e o borbulhamento de argônio por cerca de mais 1 hora. Após a adição de 60 mL de éter etílico gelado (Synth) o produto foi precipitado, coletado em um funil de placa porosa, seco em um dessecador sob vácuo e sílica e resultou em 2,1 g (3,7 mmol) do composto, o que corresponde a um rendimento de 78%.

3.1.12. Síntese do hexafluorofato de *fac*-tricarbonil (2,2'-bipiridina)(*trans*-4-estirilpiridina)rênio(I) - *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(*trans*-stpy)]PF₆

O composto foi sintetizado com modificações no procedimento reportado na literatura para o *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpy)]PF₆ [134]. Em um balão de 125 mL dissolveram-se 0,40 g (0,69 mmol) de *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(bpy)] em 50 mL de metanol (Merck) sob agitação e iniciou-se o borbulhamento de argônio. A seguir, adicionaram-se 0,40 g (2,2 mmol) do *trans*-4-estirilpiridina, *trans*-stpy, e iniciou-se o aquecimento até atingir o refluxo, que foi mantido por cerca de 6 horas, com o monitoramento da reação por espectro eletrônico e TLC. Após a mistura atingir a temperatura ambiente, adicionaram-se 0,13 g (0,80 mmol) de NH₄PF₆ e após a redução do volume a cerca da metade do inicial, ocorreu a precipitação do composto, que foi lavado com água desionizada para a remoção do excesso de NH₄PF₆. Após a secagem obtiveram-se 0,29 g (0,39 mmol) de *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(*trans*-stpy)]PF₆, o que corresponde a um rendimento de 56%. Os resultados da análise elementar para C₂₆N₃H₁₉O₃PF₆Re são: Calc. %C 41,49; %H 2,54; %N 5,58; Obtido %C 41,21; %H 2,72; %N 5,55.

3.1.13. Síntese do *fac*-tricarbonilcloro(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)rênio(I) - *fac*-[ClRe(CO)₃(Me₂bpy)]

O composto foi sintetizado com modificações no procedimento reportado na literatura para o *fac*-[ClRe(CO)₃(phen)] [128,134]. Em um balão de 250 mL suspenderam-se 0,56 g (3,0 mmol) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, Me₂bpy, (Aldrich) em 50 mL de xileno (Merck) e 1,0 g (2,9 mmol) de ClRe(CO)₅ (Strem). Aqueceu-se a mistura até atingir o refluxo, que foi mantido por cerca de 4 horas, acompanhando-se a reação por espectro eletrônico e TLC. O sólido amarelo que estava em suspensão foi coletado em um funil de placa porosa e resultou em 1,3 g (2,7 mmol) do composto, o que corresponde a um rendimento de 94%.

3.1.14. Síntese do *fac*-tricarbonil(trifluorometilsulfonato)(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)rênio(I) - *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(Me₂bpy)]

O composto foi sintetizado com modificações no procedimento reportado na literatura para o *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(phen)] [133,134]. Em um balão de 250 mL suspenderam-se 1,1 g (2,2 mmol) de *fac*-[ClRe(CO)₃(Me₂bpy)] em 40 mL de diclorometano e deixou-se a suspensão sob agitação e borbulhamento de argônio por cerca de 1 hora. Adicionaram-se 2,0 mL (24 mmol) de ácido triflico, Htfms, (Aldrich) de uma ampola recém aberta e mantiveram-se a agitação e o borbulhamento de argônio por cerca de mais 1 hora. Após a adição de 60 mL de éter etílico gelado (Synth), o produto foi precipitado, coletado em um funil de placa porosa, seco em um dessecador sob vácuo e sílica, e resultou em 0,94 g (1,6 mmol), o que corresponde a um rendimento de 70%.

3.1.15. Síntese do hexafluorofato de *fac*-tricarbonil(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)(*trans*-4-estirilpiridina)rênio(I) - *fac*-[Re(CO)₃(Me₂bpy)(*trans*-stpy)]PF₆

O composto foi sintetizado com modificações no procedimento reportado na literatura para o *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpy)]PF₆ [134]. Em um balão de 125 mL dissolveram-se 0,50 g (0,83 mmol) de *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(Me₂bpy)] em 40 mL de metanol (Merck) e iniciaram-se o borbulhamento de argônio e a agitação. A seguir, adicionaram-se 0,45 g (2,5 mmol) do *trans*-4-estirilpiridina, *trans*-stpy, e iniciou-se o refluxo, que foi mantido por cerca de 6 horas, sendo a reação monitorada por espectro eletrônico e TLC. Após a mistura atingir a temperatura ambiente, adicionaram-se 0,17 g de NH₄PF₆ e, após a redução do volume, ocorreu a precipitação do composto, que foi lavado com água. Depois de seco, a massa do *fac*-[Re(CO)₃(Me₂bpy)(*trans*-stpy)]PF₆ era de 0,15 g (0,19 mmol), o que corresponde a um rendimento de 23%. Os resultados da análise elementar para C₂₈N₃H₂₃O₃PF₆Re são: Calc. %C 43,08; %H 2,97; %N 5,38; Obtido %C 43,23; %H 3,53; %N 5,60.

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

O composto foi sintetizado com modificações no procedimento reportado na literatura para o *fac*-[ClRe(CO)₃(phen)] [113,128,134]. Em um balão de 250 mL suspenderam-se 0,58 g (2,0 mmol) do dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina, dppz, em 30 mL de tolueno (Fisher) e adicionaram-se 0,64 g (1,8 mmol) de ClRe(CO)₅ (Strem). Manteve-se a mistura sob refluxo por cerca de 11 horas. O sólido que estava em suspensão foi coletado em um funil de placa porosa, seco em um dessecador sob vácuo e sílica e resultou em 0,97 g (1,7 mmol) de composto, o que corresponde a um rendimento de 94%.

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

O composto foi sintetizado com modificações no procedimento reportado na literatura para o *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(phen)] [133,134]. Em um balão de 125 mL suspenderam-se 0,80 g (1,4 mmol) de *fac*-[ClRe(CO)₃(dppz)] em 40 mL de diclorometano (Fisher) e deixou-se a suspensão sob agitação e borbulhamento de argônio por cerca de 1 hora. Adicionaram-se 1,2 mL (14 mmol) de ácido trifílico, Htfms, (Alfa Aesar) e manteve-se a mistura sob agitação e borbulhamento de argônio por cerca de mais 1 hora. Após a adição de cerca de 60 mL de éter etílico (Fisher) o produto foi precipitado, coletado em um funil de placa porosa, seco em dessecador sob vácuo e sílica e resultou em 1,0 g (1,4 mmol) do composto, o que corresponde a um rendimento próximo de 100%.

3.1.18. Síntese do hexafluorofato de *fac*-tricarbonil(dipirido [3,2-a:2',3'-c]fenazina)(*trans*-4-estirilpiridina)rênio(I) - *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*trans*-stpy)]PF₆

O composto foi sintetizado com adaptações do procedimento reportado na literatura para o *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpy)]PF₆ [134]. Em um balão de 125 mL dissolveram-se 0,30 g (0,43 mmol) de *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(dppz)] em 20 mL de metanol (Merck) sob borbulhamento de argônio e agitação. A seguir, adicionaram-se 0,23 g (1,3 mmol) do *trans*-4-estirilpiridina, *trans*-stpy, dissolvidos em cerca de 20 mL de metanol, e iniciou-se o refluxo, que foi mantido por cerca de 6 horas, com o monitoramento da reação por espectro eletrônico e TLC. Após a mistura atingir a temperatura ambiente adicionaram-se 81 mg (0,50 mmol) de NH₄PF₆ e, após a redução do volume a cerca da metade, ocorreu a precipitação do composto, que foi lavado com água desionizada. Após a secagem, a massa final obtida foi de 0,11 g (0,13 mmol) do *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*trans*-stpy)]PF₆, o que corresponde a um

rendimento de 28%. Os resultados da análise elementar para $C_{34}N_5H_{21}O_3PF_6Re$ são: Calc. %C 46,47; %H 2,41; %N 7,97; Obtido %C 46,61; %H 2,29; %N 7,94.

3.2. Aparelhagens e técnicas experimentais

3.2.1. Cromatografia de camada delgada

A cromatografia de camada delgada foi empregada de forma qualitativa para o acompanhamento das sínteses. As amostras foram aplicadas em placas cromatográficas de sílica gel (Aldrich - Z12278-5), com indicador emissivo em 254 nm. Utilizou-se metanol (Merck) saturado com NaCl (Synth) como eluente e a visualização das manchas foi feita em uma câmara escura com iluminação ultravioleta a 254 e 365 nm.

3.2.2. Medidas de pH

As medidas de pH foram realizadas com um pHmetro da Corning, modelo pH/ion meter 450, no qual foi conectado um eletrodo combinado, também da Corning, modelo 476146. A calibração do instrumento foi feita utilizando-se soluções-tampão de pH 4,00; 7,00 e 10,00.

3.2.3. Espectros eletrônicos

Os espectros eletrônicos foram registrados em um espectrofotômetro da Hewlett-Packard, modelo 8453. Esse instrumento realiza varreduras de absorvância e transmitância na região de 190 a 1100 nm em um arranjo do tipo *diode-array*. Cubetas retangulares de quartzo de caminho óptico igual a 1,000, 0,200 ou 0,100 cm foram utilizadas nas medidas com soluções fluidas. As medidas com fotoanodos sensibilizados por corantes ou com filmes poliméricos foram feitas posicionando as amostras diretamente no feixe de luz.

3.2.4. Ressonância magnética nuclear

As medidas de ressonância magnética nuclear foram realizadas em um espectrômetro Bruker DPX - 300 (300 MHz) ou em um DRX - 500 Bruker Avance (500 MHz), da Central Analítica do IQ-USP ou ainda nos espectrômetros multiusuário Bruker AC - 200 (200 MHz) ou Varian Unity Inova (300 MHz).

3.2.5. Difração de raios-X (X-Ray Diffraction - XRD)

As medidas de difração de raios-X, XRD, foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Eucler B. Paniago da Universidade Federal de Ouro Preto com um aparelho da Shimadzu modelo XRD 6000 utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu^{65} .

3.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electron Microscopy – SEM)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, SEM, também foram obtidas em colaboração com o Prof. Dr. Eucler B. Paniago. As amostras foram previamente grafitizadas e posicionadas em um microscópio JEOL JSM5500 com tensão de aceleração de 22 kV.

3.2.7. Substratos condutores

Os substratos condutores utilizados foram vidros recobertos com óxido de estanho dopado com fluoreto, FTO, fornecidos pela Asahi Glass Co. Os substratos possuem resistência de folha entre 7 e 9 $\Omega \cdot \square^{-1}$ e transmitância em torno de 80% na região visível [135].

3.2.8. Preparação de TiO_2 nanocristalino via sol-gel

Em um erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 0,5 mL de ácido nítrico concentrado (Merck) em 100 mL de água e nessa solução, gotejaram-se 13 mL de isopropóxido de titânio (Aldrich ou Strem) sob agitação. Em seguida, manteve-se a

suspensão a 50 °C por cerca de 10 horas. Reduziu-se o volume a cerca de metade do inicial. O sol obtido foi autoclavado a 200 °C por 8 horas e a concentração da suspensão coloidal foi ajustada entre 150 e 200 mg·mL⁻¹. Após a adição de 1,4 g de Carbowax (Supelco) à suspensão, ela foi agitada por mais 8 horas, resultando no sol utilizado para deposição.

3.2.9. Sinterização

Para a sinterização dos filmes de TiO₂ e preparação dos contra-eletrodos foi utilizada uma mufla da EDG Instruments, modelo EDGCON-F7000-3P, que pode atingir até 1.200 °C e permite a programação da velocidade de aquecimento para até 30 °C·min⁻¹.

3.2.10. Preparação de fotoanodos

Os fotoanodos foram preparados pela técnica de “painting”, delimitando-se uma faixa de 0,5 cm em um substrato condutor sobre o qual foi depositada a camada de suspensão coloidal de TiO₂. Após secagem, o substrato recoberto com a camada de TiO₂ foi colocado na mufla e aquecido a 450 °C por 30 minutos [136]. Ao final do período, o substrato condutor com o filme sinterizado foi deixado em um dessecador com sílica até esfriar e foi então mergulhado na solução do corante, geralmente solução saturada do composto em etanol absoluto ou metanol absoluto. Para a preparação de fotoanodos sensibilizados por corantes naturais, os eletrodos processados foram mergulhados nas soluções preparadas como descrito no item 3.2.13.

3.2.11. Preparação de contra-eletrodos

Os contra-eletrodos foram preparados com o depósito de uma solução 10 mmol·L⁻¹ de ácido hexacloroplátínico (Strem) em álcool isopropílico (Merck) na

superfície condutora do FTO. O substrato assim recoberto foi colocado em uma mufla e aquecido a 350 °C por 15 minutos [50,136].

3.2.12. Preparação do mediador

A solução mediadora de iodo/iodeto foi preparada conforme descrito na literatura [50,97]. Em um balão de 10 mL dissolveram-se 76 mg (0,30 mmol) de iodo (Merck) e 0,40 g (3,0 mmol) de iodeto de lítio (Aldrich ou Strem) em uma mistura de acetonitrila (Aldrich-HPLC) e 3-metil-2-oxazolidinona (Aldrich) (90/10), previamente destilada sob pressão reduzida (10 mmHg a 40°C). Outros solventes tais como a butironitrila, foram testados para serem utilizados no mediador, mas a mistura descrita de solventes ainda resultou nos melhores desempenhos.

3.2.13. Preparação de extratos naturais

Quando possível, foram utilizadas frutas recém-colhidas para as medidas. Os extratos naturais foram preparados de duas maneiras. Na primeira as frutas foram trituradas e o extrato obtido foi utilizado diretamente como fonte de corante. Alternativamente, os extratos também foram preparados em meio etanólico, triturando-se as frutas na presença de 5-10 mL de etanol. No estudo aqui apresentado foram utilizados frutos de Jaboticaba (*Mirtus cauliflora*, Mart), Jambolão (*Eugenia jambolana*, Lam), Amora (*Morus nigra*, L.), Maria-preta (*Solanum americanum*, Mill.) e Calafate (*Berberies buxifolia*, Lam). Para o Calafate, o extrato foi obtido de uma conserva em açúcar e foram separados os frutos para preparação do extrato. A calda também foi utilizada nos estudos sem nenhum tratamento adicional. Alguns extratos foram obtidos colocando os frutos, ou suas cascas, em água e levando a ebulição por cerca de cinco minutos

Os espectros de absorção dos extratos foram registrados após a remoção de fragmentos e alguns resíduos das polpas por filtração simples.

3.2.14. Preparação de células solares sensibilizadas por corantes

As células solares sensibilizadas por corantes foram montadas em um arranjo do tipo sanduíche, esquematizado na Figura 9 [50,136]. O fotoanodo sensibilizado por corantes e o contra-eletródo são separados por um espaçador. Entre os dois eletrodos é colocado o mediador que é responsável pela regeneração do corante oxidado e também pelo fechamento do circuito elétrico.

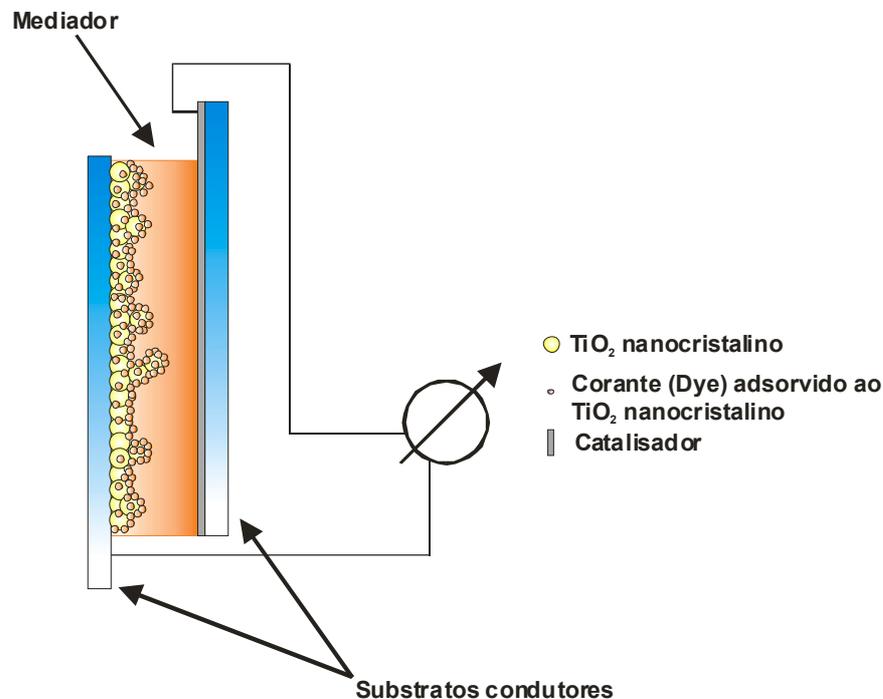


Figura 9. Representação esquemática de uma Dye-Cell[®].

3.2.15. Multímetros

As medidas preliminares de corrente e tensão foram realizadas com um multímetro da A.W. Sperry, modelo DM-8A que apresenta resolução de até 100 μV e precisão de 0,8% nas medidas de tensão DC e de 1% a 3% nas medidas de corrente DC. Também foi utilizado um multímetro da Minipa, modelo ET-2600, com resolução de até 1 μV e precisão de 0,08% nas medidas de tensão DC e resolução

de até 10 nA e precisão de 0,2% nas medidas de corrente DC. Esse multímetro ainda apresenta a possibilidade de ser conectado com um microcomputador.

3.2.16. Fontes de irradiação utilizadas nas curvas de corrente-potencial

Utilizaram-se duas fontes de irradiação para as medidas de curvas de corrente *versus* potencial. Nas medidas realizadas até outubro de 2005 foi utilizado um retroprojetor com lâmpada de tungstênio de 40 W e as células eram sempre posicionadas próximas ao foco do mesmo.

As medidas feitas após outubro de 2005 utilizaram um simulador solar da Oriel/Newport, modelo 91160, constituído por uma lâmpada de Xe de 300 W, modelo 6258, alimentada por uma fonte modelo 69911, equipado com filtros ópticos que permitem simular a irradiação solar direta após atravessar uma massa de ar, A.M. (*Air Mass*), equivalente a uma vez e meia a espessura da atmosfera, resultando no espectro A.M. 1,5 direto. O feixe incidente pode ser interrompido por um obturador acoplado ao simulador e a intensidade da radiação é determinada por um medidor de potência, modelo 70260, conectado a um sensor de intensidade luminosa, modelo 70261, posicionado no mesmo local em que é colocada a amostra.

3.2.17. Curvas corrente-potencial (IxV)

As curvas de corrente *versus* potencial foram obtidas com um potenciostato/galvanostato da Eco Chemie - Autolab, modelo PGSTAT-30. Para a determinação das curvas de corrente-potencial, os contatos do eletrodo de referência e do contra-eletrodo do galvanostato/potenciostato foram conectados ao fotoanodo de uma célula solar sensibilizada por corante, enquanto os contatos do eletrodo de trabalho e do sensor do instrumento foram ligados ao contra-eletrodo da mesma célula. A célula solar foi iluminada por uma das fontes de luz descritas e

foram realizadas varreduras ($v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) variando-se o potencial de zero até cerca de 20 mV a mais que o determinado para o potencial de circuito aberto das medidas preliminares.

3.2.18. Espectros de ação

Os espectros de ação de fotocorrente foram obtidos em um sistema da Oriel constituído por uma lâmpada de xenônio (400 W), alimentada por uma fonte, modelo 68820. O feixe colimado de luz policromática é decomposto em um monocromador do tipo Czerny-Tuner de 0,25 m, equipado com uma rede de difração de 1800 linhas $\cdot\text{mm}^{-1}$. Nas condições utilizadas, a resolução era de 3,4 nm de largura de meia-banda e a superfície ativa das células solares foi irradiada uniformemente. A intensidade da luz quase-monocromática foi determinada por um medidor de potência, modelo 70260, conectado a um sensor de intensidade luminosa, modelo 70261, que foi posicionado perpendicularmente à saída do feixe de luz.

Realizaram-se as medidas posicionando-se as células solares sensibilizadas por corantes perpendicularmente ao feixe de luz e as suas correntes de curto-circuito foram registradas para cada comprimento de onda.

3.2.19. Medidas fotoquímicas

Para as fotólises estacionárias utilizou-se um sistema fotoquímico da Oriel constituído de uma Lâmpada de Hg(Xe) de 200 W, alimentada por uma fonte, modelo 68700. A seleção do comprimento de onda de irradiação foi obtida pelo uso de filtros de interferência apropriados. Quando necessário, utilizou-se um filtro de atenuação da Schott glass, modelo NG4. A interrupção do feixe foi feita por um obturador conectado a um *shutter control*, modelo 6347. A intensidade da luz

incidente foi determinada pelo método descrito por Hatchard e Parker, utilizando como actinômetro químico o tris(oxalato)ferrato de potássio [137].

3.2.20. Preparação de filmes de poli(metacrilato de metila)

Os filmes de poli(metacrilato de metila) foram preparados como descrito na literatura [128,134,138]. Dissolveram-se 0,25 g de poli(metacrilato de metila) (Aldrich; $M_w = 101.000$) em 5 mL de acetonitrila (Aldrich-HPLC). Separadamente, dissolveu-se o composto de interesse em mais 2 mL desse solvente. Após a total solubilização dos componentes, as soluções foram misturadas e agitadas até que ocorresse a total homogeneização. Em seguida, a mistura foi vertida em uma placa de petri dentro de um dessecador, onde o solvente foi removido. A umidade dentro do dessecador foi evitada com o uso de pentóxido de fósforo (Merck) para obter filmes perfeitamente lisos e transparentes. Durante essa etapa protegeu-se o dessecador da exposição à luz para se evitar reações fotoquímicas.

3.2.21. Espectros de emissão

Os espectros de emissão foram registrados em um espectrofluorômetro *photon-counting* da ISS, modelo PC1. O instrumento possibilita a aquisição de espectros de emissão, excitação e cinéticas lentas, além de permitir a utilização de amostras tanto em solução fluida como sólidas. A resolução pode ser controlada pela abertura das fendas utilizadas nos monocromadores, sendo que cada milímetro de fenda corresponde a 8 nm de largura de meia-banda. Para os espectros de soluções fluidas utilizaram-se cubetas de quartzo de caminho óptico de 1,000 cm com as quatro faces polidas e, para os casos dos filmes poliméricos, utilizou-se um arranjo *front face* onde a amostra foi posicionada a um ângulo de 34° em relação ao feixe de excitação. Para as medidas a 77 K foi utilizado um frasco de Dewar

preenchido com nitrogênio líquido dentro do qual foi colocado um tubo de caminho óptico de 4 mm contendo a amostra dissolvida em misturas que formam vidros nessa temperatura, tais como EPA (éter etílico (Synth) / isopentano (Aldrich) / etanol (Aldrich) (5:5:2)) ou propionitrila (Aldrich) / butironitrila (Aldrich) (1:1).

3.3. Tratamento de dados

3.3.1. Curvas de corrente potencial

Os valores de corrente de curto-circuito, J_{sc} , e tensão de circuito aberto, V_{oc} , são obtidos diretamente dos perfis de corrente potencial no ponto em que a curva intercepta os eixos de tensão e corrente, respectivamente, como representado na Figura 10.

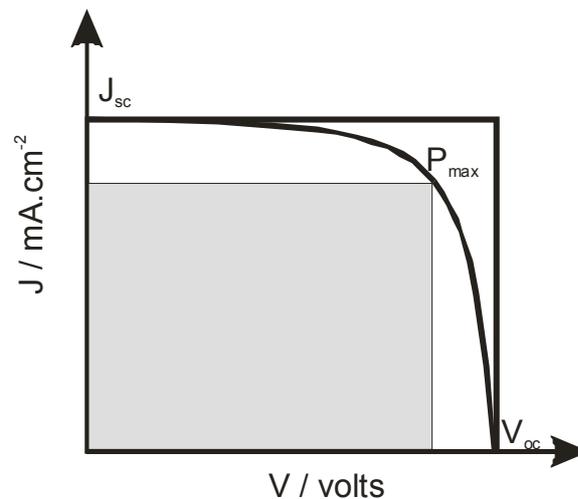


Figura 10. Representação de uma curva-corrente potencial e os pontos onde são obtidos os parâmetros fotoeletroquímicos

O valor da potência é obtido pela multiplicação dos valores de corrente e tensão para cada ponto da curva. O valor máximo dessa multiplicação é denominado potência máxima, P_{max} . O fator de preenchimento, ff (*fill factor*), é determinado pela equação 1.

$$ff = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (1)$$

Em que:

ff	Fator de preenchimento, <i>fill factor</i> ;
P_{max}	Potência máxima ($mW \cdot cm^{-2}$);
J_{sc}	Corrente de curto-circuito ($mA \cdot cm^{-2}$);
V_{oc}	Potencial de circuito aberto (V).

Os valores de J_{sc} , V_{oc} , P_{max} , e ff apresentados são a média de, no mínimo, quatro medidas diferentes e foram normalizados utilizando $J_{sc} = 18,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ e $V_{oc} = 0,72 \text{ volts}$, reportados na literatura para o composto *cis*-[(SCN)₂Ru(dcbH₂)₂] [38].

3.3.2. Determinação da eficiência de conversão de fótons em corrente

A eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente, IPCE (Incident Photon to Current Efficiency), é dada pela equação 2.

$$IPCE(\lambda) = \frac{J_{sc}}{P_{irr} \cdot e} \cdot \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

Em que:

J_{sc}	Fotocorrente de curto-circuito gerada ($A \cdot m^{-2}$);
h	Constante de Planck (J·s);
c	Velocidade da luz ($m \cdot s^{-1}$);
λ	Comprimento de onda de irradiação (nm);
P_{irr}	Potência da luz incidente ($W \cdot m^{-2}$);
e	Carga elementar (C).

A equação pode ser rearranjada substituindo-se as constantes h , c e e pelos seus valores numéricos, resultando na equação 3.

$$IPCE\%(\lambda) = \left(1239,8 \cdot \frac{J_{sc} (mA \cdot cm^{-2})}{P_{irr} (mW \cdot cm^{-2}) \cdot \lambda (nm)} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

3.3.3. Determinação da intensidade de luz incidente

A intensidade de luz do sistema lâmpada-filtro que incide na amostra foi determinada no início e no fim de cada experimento fotoquímico utilizando o actinômetro químico tris(oxalato)ferrato(III) de potássio e a equação 4.

$$I_0 = \frac{n_a}{\Phi_a t (1 - 10^{-\varepsilon_0 [a] \ell})} \quad (4)$$

Em que:

I_0	Intensidade de luz incidente ($\text{quanta} \cdot \text{s}^{-1}$);
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 (s);
$(1 - 10^{-\varepsilon_0 [a] \ell})$	Fração da luz absorvida pelo actinômetro;
ε_0	Absortividade molar do actinômetro no comprimento de onda irradiado ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$);
$[a]$	Concentração molar do actinômetro ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);
ℓ	Caminho óptico percorrido durante a análise (cm).

Nas condições em que a luz absorvida pelo actinômetro no comprimento de onda de irradiação é praticamente igual à unidade, a equação é simplificada, equação 5.

$$I_0 = \frac{n_a}{\Phi_a t} \quad (5)$$

O número de íons formados na solução do actinômetro, n_a , é determinado pela equação 6.

$$n_a = \frac{6,023 \times 10^{20} V_1 V_3 A_{510}}{\varepsilon V_2 \ell} \quad (6)$$

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);
A_{510}	Absorbância da solução de $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em 510 nm;
ℓ	Caminho óptico percorrido durante a análise (cm);
ε	Absortividade molar da espécie $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em 510 nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

3.3.4. Determinação do rendimento quântico de fotorreação

Conhecendo-se o número de espécies que sofreram reação fotoquímica, n_x , pode-se determinar o rendimento quântico da reação, Φ_x , por meio da equação simplificada (7), para o caso em que a fração de luz incidente absorvida pela amostra pode ser considerada igual à unidade.

$$\Phi_x = \frac{n_x t_a \Phi_a}{n_a t_x} \quad (7)$$

Em que:

Φ_x	Rendimento quântico da reação fotoquímica a ser determinado;
Φ_a	Rendimento quântico do actinômetro no comprimento de onda de irradiação;
t_a	Tempo de irradiação do actinômetro (s);
t_x	Tempo de irradiação da amostra em estudo (s);
n_a	Número de íons de actinômetro que sofreram reação fotoquímica;
n_x	Número de espécies que sofreram reação fotoquímica.

3.3.5. Determinação do número de espécies de fotoproducto utilizando a ressonância magnética nuclear de prótons

O número de espécies formadas pelo processo fotoquímico, n_x , foi também determinado pela ressonância magnética nuclear de prótons por meio da equação 8.

$$n_x = \frac{\int prod}{\int reag + \int prod} \cdot n_{reag} \quad (8)$$

Em que:

n_x	Número de espécies que sofreram reação fotoquímica;
$\int prod$	Área do sinal atribuído ao produto fotoquímico;
$\int reag$	Área do sinal atribuído ao reagente;
n_{reag}	Número inicial de reagente presente.

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização dos filmes de TiO₂

Os filmes de TiO₂ utilizados em células solares sensibilizadas por corantes devem possuir algumas características fundamentais para o bom funcionamento do dispositivo. Entre essas características, a estrutura cristalina predominante do TiO₂ e a espessura do filme podem afetar o desempenho da célula solar [2-4,22,139-143].

Para caracterizar os filmes de TiO₂ preparados, utilizaram-se técnicas que permitiram obter tais informações. A difração de raios-X permitiu verificar a estrutura cristalina predominante enquanto a espessura do filme foi determinada com microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos com cada uma das técnicas são apresentados a seguir.

4.1.1. Difração de raios-X (XRD)

A Figura 11 mostra a soma de três difratogramas de raios-X obtidos para filmes de TiO₂ depositados sobre a superfície de uma placa de vidro. O difratograma apresenta apenas um pico em $2\theta = 29,5^\circ$, que é característico da estrutura cristalina anatase do TiO₂. Dentro da resolução do instrumento não foi observada a presença do pico em $2\theta = 32^\circ$, correspondente à estrutura cristalina rutilo [144].

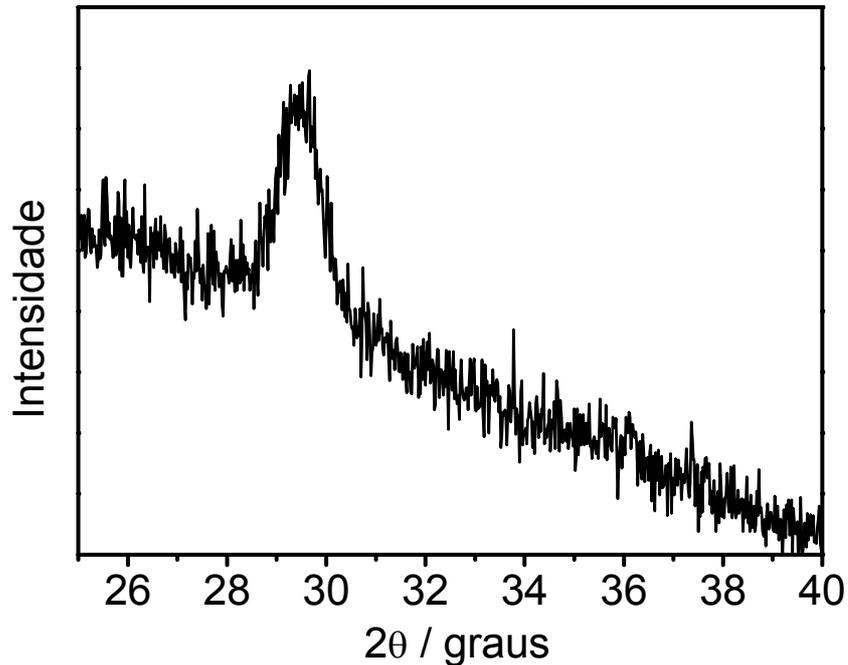


Figura 11. Difratoograma de raios-X dos filmes nanocristalinos de TiO_2 .

A baixa relação sinal/ruído, que não permitiu uma boa resolução do pico, deve-se à utilização de um filme fino de TiO_2 , conforme foi determinado pela técnica de microscopia eletrônica de varredura e é mostrado no item 4.1.2. A possível ocorrência de outras estruturas cristalinas do TiO_2 não é descartada. Porém, a presença dos demais alótropos em baixas quantidades não deve comprometer o desempenho do dispositivo. As células solares preparadas com o TiO_2 comercial (Degussa-P25), que possui uma composição de alótropos anatase e rutilo na proporção de cerca 80:20 [22], também apresentam um desempenho tão bom quanto o obtido com as células preparadas neste trabalho, cujos filmes são predominantemente formados pelo alótropo anatase. A única diferença é que ocorre uma perda na transparência do dispositivo e assim não é possível a sua utilização em algumas aplicações diferenciadas.

4.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para determinar a espessura dos filmes de TiO_2 preparados. Na Figura 12 é mostrada uma das imagens obtidas com essa técnica. A determinação da espessura do filme preparado foi feita pela comparação do perfil do filme com a escala apresentada na mesma figura e resultou num valor de $7 \pm 2 \mu\text{m}$.

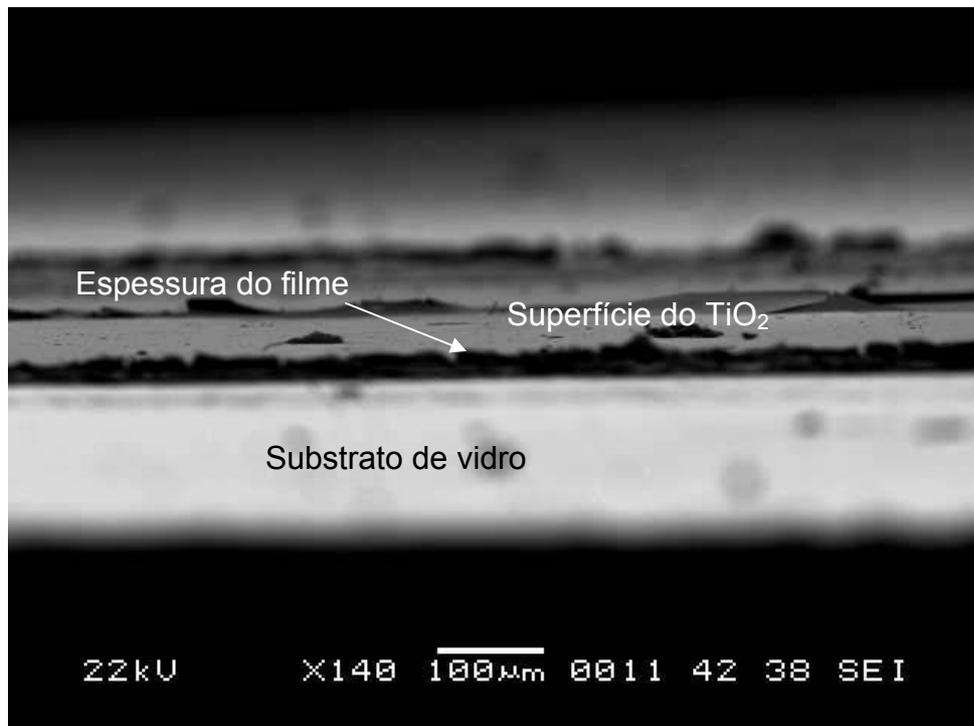


Figura 12. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do filme nanocristalino mesoporoso de TiO_2 .

Os filmes preparados possuem espessura bastante adequada para a utilização em células solares sensibilizadas por corantes e são similares aos dispositivos mais eficientes já reportados, com espessura em torno de $10 \mu\text{m}$ [2-4,9,63].

4.2. Sensibilizadores de semicondutores

Os sensibilizadores de semicondutores foram preparados e investigados em relação ao seu desempenho fotoeletroquímico. Inicialmente serão apresentadas as características espectroscópicas determinadas para os compostos polipiridínicos de rutênio(II) sintetizados para essa finalidade, seguidas pela discussão dos desempenhos fotoeletroquímicos verificados para cada uma das espécies preparadas.

Outro foco do trabalho foi a utilização de extratos naturais para a sensibilização de semicondutores. Inicialmente, são apresentadas suas características espectrais, seguidas por seus desempenhos fotoeletroquímicos.

Nos itens 4.2.1.1. a 4.2.1.5. são discutidas as particularidades de cada corante sensibilizador sintético investigado e, no item 4.2.2., serão abordados os corantes naturais.

4.2.1. Corantes sintéticos

De uma forma geral, os espectros eletrônicos dos compostos de rutênio(II) utilizados para a sensibilização de semicondutores possuem grandes semelhanças. Eles apresentam bandas de absorção na região do ultravioleta, que estão relacionadas às transições internas dos ligantes, além das bandas observadas na região visível do espectro, que são atribuídas às transições de transferência de carga metal - ligante, MLCT. As bandas MLCT são as principais responsáveis pela captação da luz na região visível e, conseqüentemente, pela sensibilização do TiO_2 , permitindo que a conversão de energia ocorra em comprimentos de onda em que o semicondutor não é capaz de absorver luz. Como as transições de transferência de carga são permitidas, tanto pela regra de seleção de spin como pela de Laporte, a

absortividade molar desses compostos é bastante alta, da ordem de $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, e a maior parte da luz incidente na região do espectro solar é absorvida completamente, mesmo que o caminho óptico seja muito curto, como é o caso desses dispositivos.

Os desempenhos das células solares sensibilizadas por corantes preparadas, Dye-Cells[®], foram avaliados de duas formas: por meio das curvas de corrente *versus* potencial, curvas I-V, e/ou pelos espectros de ação de fotocorrente. As curvas I-V permitem uma avaliação do desempenho global da célula solar, enquanto o espectro de ação permite uma avaliação mais específica do desempenho do corante utilizado, já que fornece informações da eficiência de conversão de energia para cada comprimento de onda.

4.2.1.1. *cis*-[(SCN)₂Ru(dcbH₂)₂]

O composto *cis*-[(SCN)₂Ru(dcbH₂)₂] é um dos sensibilizadores reportados com a melhor eficiência até o momento para células solares sensibilizadas por corantes e foi escolhido como um padrão para as medidas fotoeletroquímicas e utilizado para avaliar o efeito da substituição do ligante ancilar ou do grupo de ancoramento dos novos compostos preparados.

A sua caracterização está sendo apresentada aqui, pois alterações na eficiência desse composto estão diretamente relacionadas à sua pureza e ao isômero presente.

O espectro eletrônico do *cis*-[(SCN)₂Ru(dcbH₂)₂] é característico, com duas bandas intensas centradas em 395 e 536 nm, Figura 13, e condizentes com as reportadas na literatura [22,38].

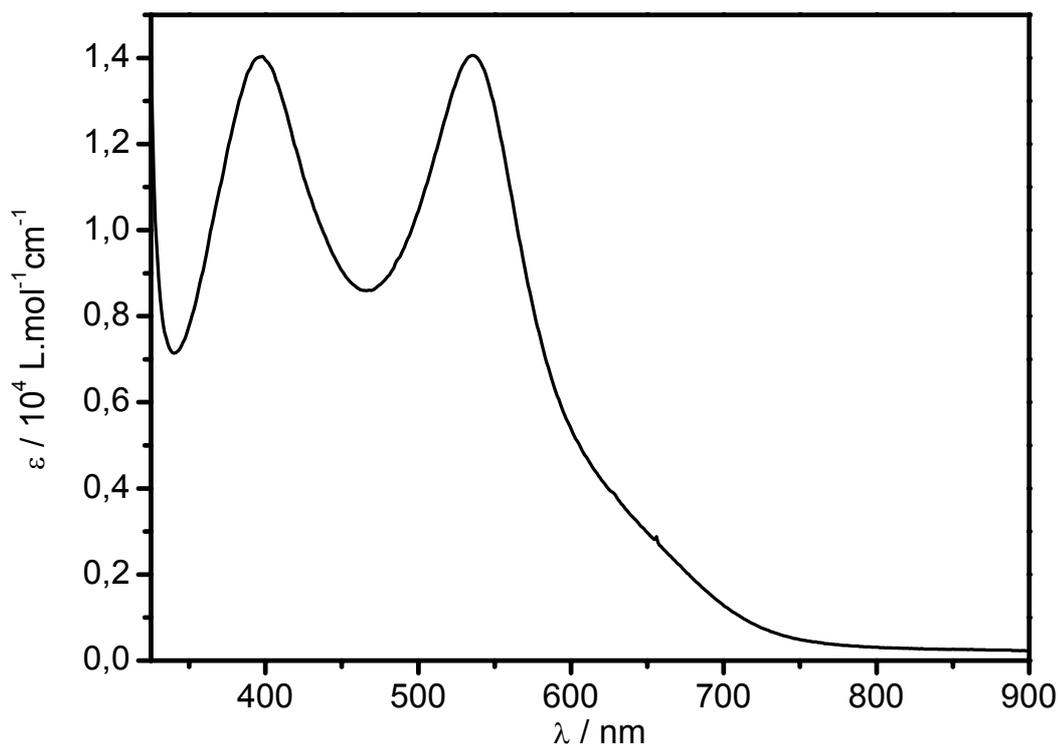


Figura 13. Espectro eletrônico da solução etanólica do *cis*-[(SCN)₂Ru(dcbH₂)₂].

O espectro de ressonância magnética nuclear em CD₃CN, Figura 14, apresenta seis sinais de prótons, cuja atribuição está na Tabela 1. Como os compostos possuem o grupo ácido carboxílico, não é possível observar os sinais dos prótons do grupo ácido devido a sua troca por deutério.

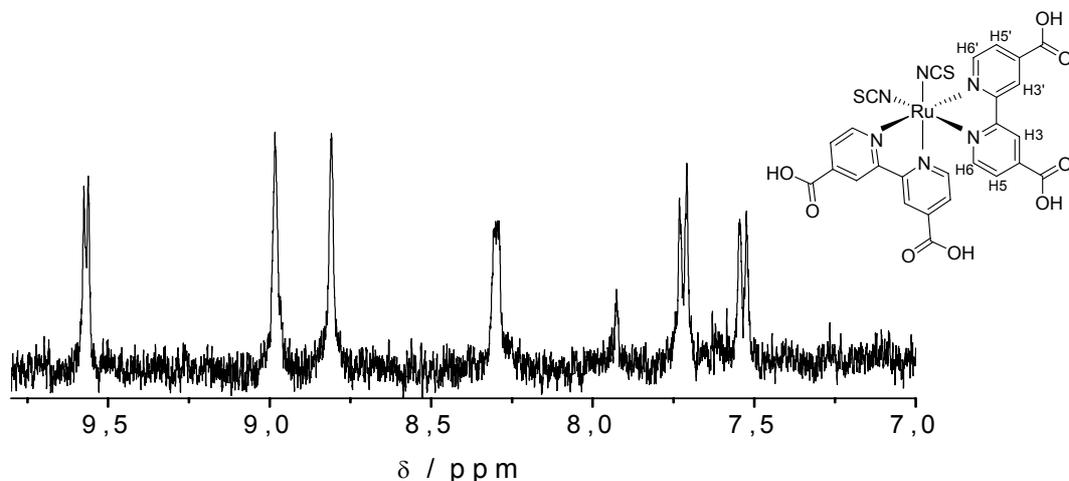


Figura 14. Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons do composto *cis*-[(SCN)₂Ru(dcbH₂)₂] em CD₃CN. (300 MHz, T = 298 K)

A Tabela 1 apresenta os valores do deslocamento químico determinado para cada próton, a sua multiplicidade e o valor reportado na literatura para comparação.

Tabela 1. Deslocamentos químicos e multiplicidade dos sinais observados no espectro de RMN de prótons para o composto *cis*-[(SCN)₂Ru(dcbH₂)₂] em CD₃CN.

Próton	δ / ppm	
	Obtido	Reportado [145] ^a
H6	9,76 (d)	9,55 (d)
H3	8,98 (s)	8,94 (d)
H3'	8,81 (s)	8,77 (d)
H5	8,30 (s)	8,22 (dd)
H6'	7,72 (d)	7,82 (d)
H5'	7,53 (d)	7,52 (dd)

a. determinado em D₂O/NaOD 0,05 mol·L⁻¹

Os sinais apresentados na Tabela 1 são similares aos reportados na literatura [145]. A diferença em relação à multiplicidade de alguns sinais, deve-se ao uso de diferentes solventes, e a baixa concentração da amostra, o que impediu a obtenção de um espectro com melhor relação sinal-ruído. Dentro da resolução obtida não foi observada a presença de isômeros de ligação para esse composto.

Os valores determinados na análise elementar apresentam diferenças em relação aos valores calculados. Análises elementares de compostos de rutênio(II) utilizados como corantes sensibilizadores em geral apresentam uma diferença maior entre os valores experimentais e calculados que a observada para outros compostos de coordenação e muitas vezes utilizam-se os resultados de ressonância magnética nuclear diretamente como critério de pureza.

4.2.1.2. *cis*-[(H₃BCN)₂Ru(dcbH₂)₂]

Os espectros eletrônicos do composto *cis*-[(H₃BCN)₂Ru(dcbH₂)₂] em solução metanólica e após a sua adsorção ao filme de TiO₂ estão na Figura 15. Nas regiões do ultravioleta próximo e visível do espectro são observadas duas bandas de absorção com máximos em torno de 360 e 470 nm que, devido à alta absortividade molar e similaridade a outros compostos reportados [45], são atribuídas às transições de transferência de carga metal - ligante.

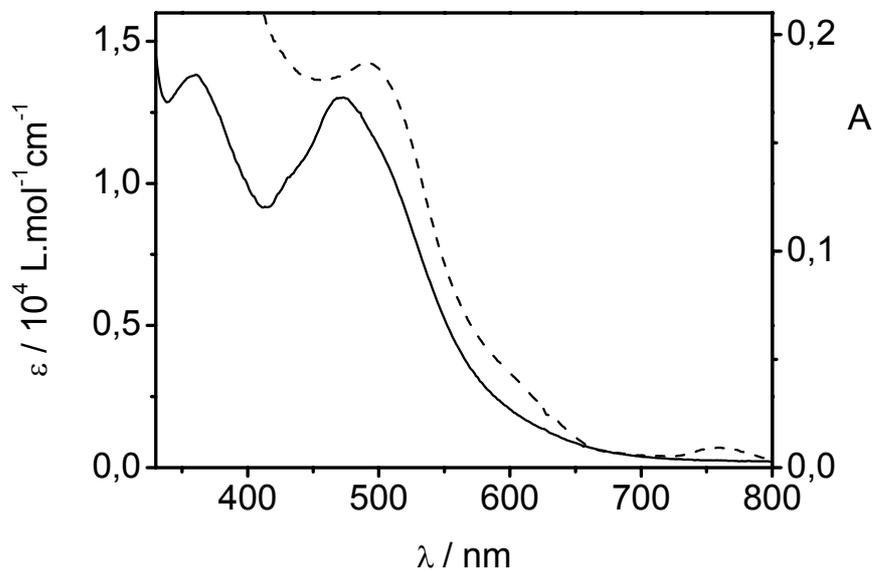


Figura 15. Espectro eletrônico do composto *cis*-[(H₃BCN)₂Ru(dcbH₂)₂] em solução metanólica (—) e após a sua adsorção à superfície do TiO₂ (---).

Após a adsorção do composto ao TiO₂ é observado um deslocamento da banda, que era centrada em 470 nm, para a região de menor energia. Esse deslocamento é devido à estabilização do estado excitado do complexo após a sua adsorção ao TiO₂ [22], o que aumenta a sobreposição com o espectro solar.

A estabilização do estado excitado MLCT deve-se à adsorção química do composto à superfície do semiconductor. Os corantes sensibilizadores com bipyridinas carboxiladas são adsorvidos na superfície do TiO₂ por meio da condensação do

grupo ácido carboxílico do ligante com os grupos OH presentes na superfície do óxido semiconductor. Tal reação pode fixar o corante sensibilizador à superfície do TiO_2 de três formas distintas, como representado na Figura 16 [4,39,140,145,146].

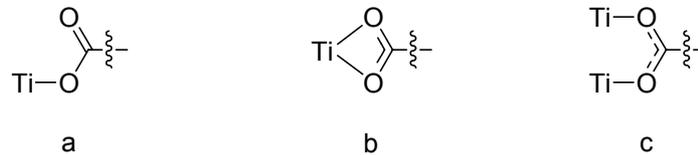


Figura 16. Ligações químicas do tipo éster (a), quelato (b) e ponte (c) que o ácido carboxílico pode formar na superfície do TiO_2 .

A formação dessas ligações faz com que os íons Ti(IV) atuem como retiradores de elétrons, devido à sua carga positiva, e estabilizem o estado excitado MLCT envolvido no processo de absorção de luz.

Na Figura 17 é apresentada a curva de corrente-potencial para uma célula solar sensibilizada pelo corante *cis*- $[(\text{H}_3\text{BCN})_2\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2]$, com desempenho de: $J_{\text{sc}} = 8,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}} = 0,66 \text{ V}$, $P_{\text{max}} = 2,7 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $\text{ff} = 0,51$.

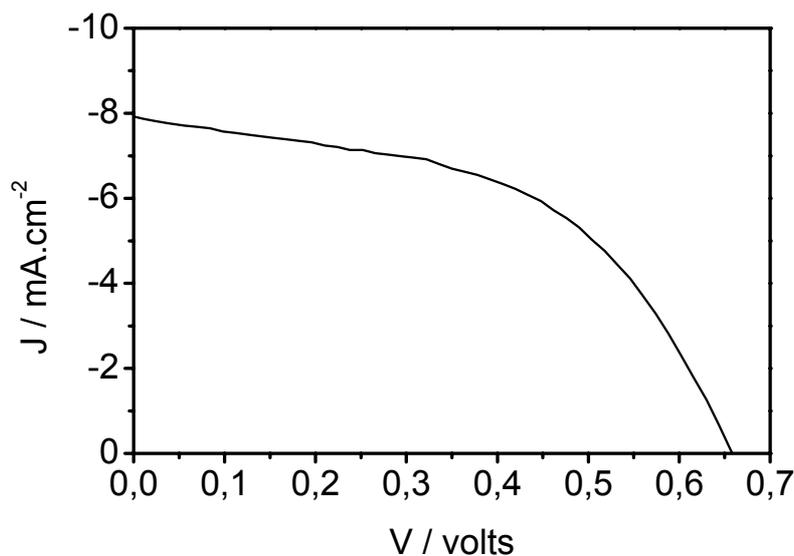


Figura 17. Curva corrente-potencial obtida com uma célula solar sensibilizada pelo corante *cis*- $[(\text{H}_3\text{BCN})_2\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2]$.

O espectro de ação de fotocorrente determinado para a célula solar sensibilizada por esse corante, Figura 18, é similar ao espectro do fotoanodo sensibilizado pelo corante *cis*-[(H₃BCN)₂Ru(dcbH₂)₂].

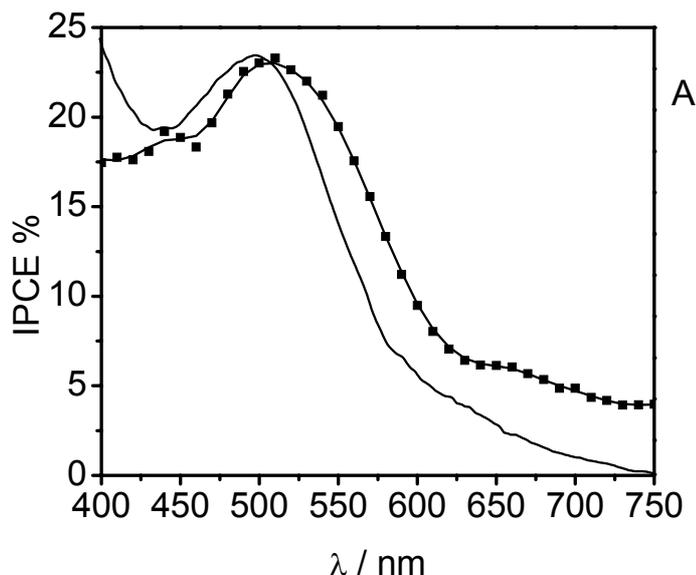


Figura 18. Espectro de ação de fotocorrente (—■—) da célula solar sensibilizada pelo corante *cis*-[(H₃BCN)₂Ru(dcbH₂)₂] e de absorvância do seu fotoanodo (—).

A célula solar preparada apresentou um desempenho razoável, mas menor que o obtido com o corante *cis*-[(SCN)₂Ru(dcbH₂)₂], N3, utilizado como padrão por ser um dos melhores sensibilizadores já reportados. Porém, o desempenho fotoeletroquímico do novo composto é maior que os dos compostos *cis*-[Cl₂Ru(dcbH₂)₂] [39] e *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(H₂O)₂]²⁺ [31] cujos parâmetros fotoeletroquímicos são apresentados na Tabela 2, ao final do item 4.2.1.5.

4.2.1.3. *cis*-[Cl₂Ru(dobH₂)₂]

O espectro eletrônico do composto *cis*-[Cl₂Ru(dobH₂)₂], em solução de N,N'-dimetilformamida, Figura 19, apresenta máximos em 410 e 575 nm atribuídos às transições de transferência de carga metal - ligante, MLCT, por comparação com

outros compostos similares já reportados na literatura [31,38] e devido a absorvidade molar possuir valor na ordem de $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

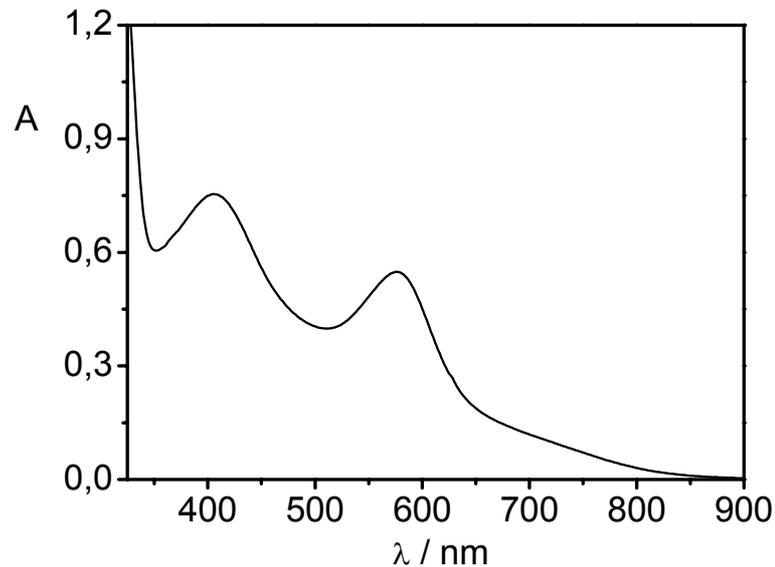


Figura 19. Espectro eletrônico de uma solução do composto *cis*-[Cl₂Ru(dobH₂)₂] em DMF.

Esse composto apresenta características importantes para a sua utilização como sensibilizador de semicondutor [22,45]. A primeira é a intensa absorção na região visível do espectro, que permite a coleta eficiente de luz solar. A segunda característica é a ocorrência da adsorção química desse composto à superfície do óxido semicondutor, o que facilita a injeção de elétrons e evita que processos de difusão causem perdas de eficiência na célula solar sensibilizada por esse corante.

A adsorção do corante à superfície do TiO₂ deve ocorrer de maneira similar ao reportado para os compostos com o ligante ancorador dcbH₂, ou seja, por meio da reação química entre o grupo ácido do ligante e os grupos OH da superfície do TiO₂, resultando na interação representada a seguir, Figura 20.

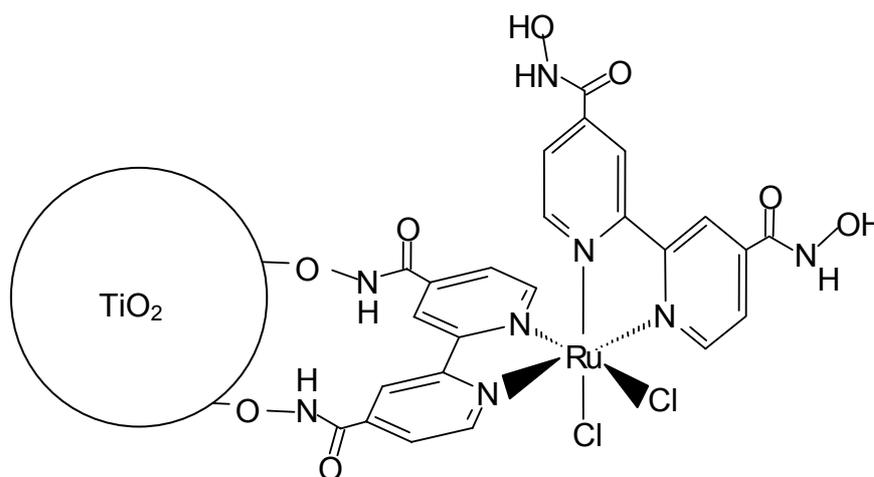


Figura 20. Esquema da adsorção química do composto $cis-[Cl_2Ru(dobH_2)_2]$ à superfície do TiO_2 .

O desempenho fotoeletroquímico determinado para essas células solares pela curva I-V obtida, Figura 21, são: $J_{sc} = 4,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0,60 \text{ V}$, $P_{max} = 1,4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $ff = 0,51$.

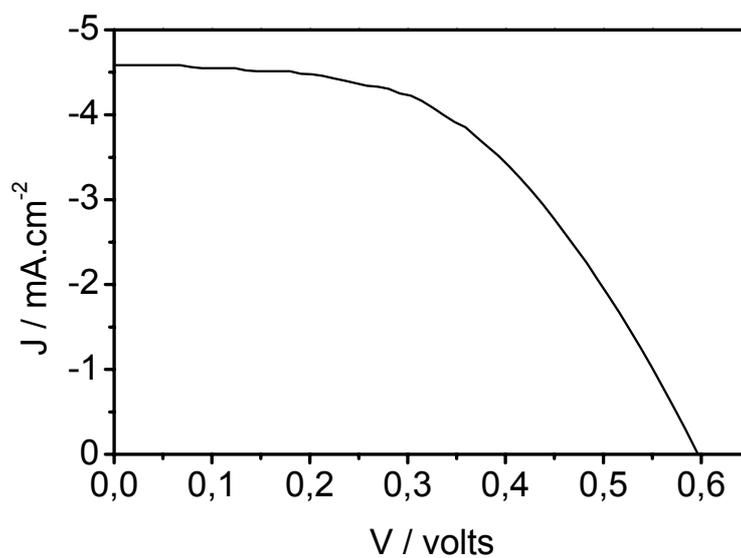


Figura 21. Curva corrente-potencial obtida com uma célula solar sensibilizada pelo corante $cis-[Cl_2Ru(dobH_2)_2]$.

4.2.1.4. *cis*-[Ru(dobH₂)₂(H₂O)₂]²⁺

O espectro eletrônico do composto *cis*-[Ru(dobH₂)₂(H₂O)₂]²⁺, Figura 22, é bastante similar ao do composto *cis*-[Cl₂Ru(dobH₂)₂], com dois máximos de absorção, 395 e 565 nm, que também são atribuídos às transições MLCT.

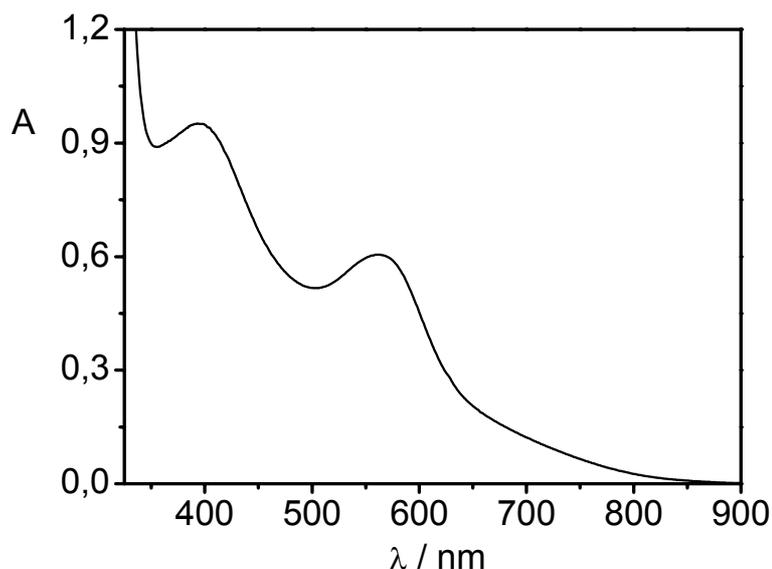


Figura 22. Espectro eletrônico do composto *cis*-[Ru(dobH₂)₂(H₂O)₂]²⁺ em DMF.

Tal como observado para *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(L)₂]^{0/2+}, L = Cl⁻ ou H₂O, a absorção do *cis*-[Ru(dobH₂)₂(H₂O)₂]²⁺ é observada em energia maior que para o *cis*-[Cl₂Ru(dobH₂)₂] e é atribuídas ao menor caráter doador da água em comparação com o cloro, que favorece a estabilização do estado excitado MLCT.

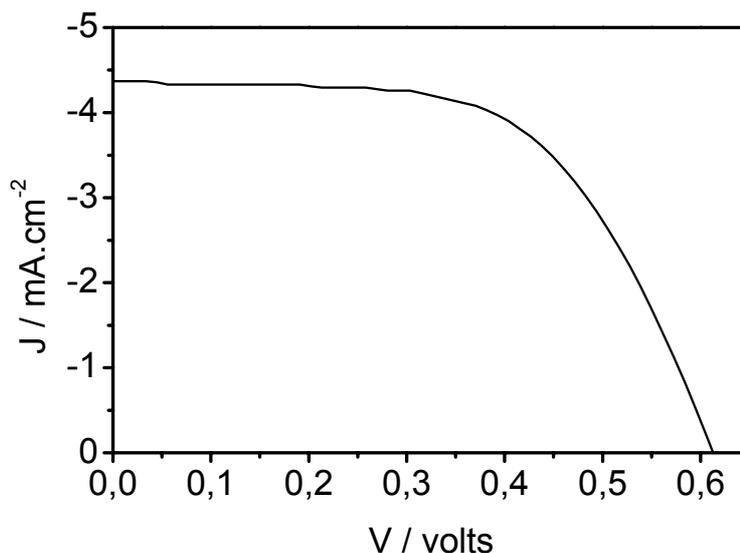


Figura 23. Curva corrente-potencial obtida com uma célula solar sensibilizada pelo corante $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{dobH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

Na Figura 23 é apresentada a curva de corrente-potencial obtida para a célula solar sensibilizada por esse composto. Os parâmetros fotoeletroquímicos determinados para essa célula solar são: $J_{sc} = 4,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0,61 \text{ V}$, $P_{max} = 1,6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $ff = 0,59$.

4.2.1.5. $cis\text{-}[(\text{SCN})_2\text{Ru}(\text{dobH}_2)_2]$

Os espectros eletrônicos do composto $cis\text{-}[(\text{SCN})_2\text{Ru}(\text{dobH}_2)_2]$, em solução etanólica e após a sua adsorção à superfície nanocristalina do TiO_2 , são apresentados na Figura 24. No espectro da solução, observam-se duas bandas de absorção, centradas em 395 e 535 nm, que são atribuídas às transições de transferência de carga metal - ligante.

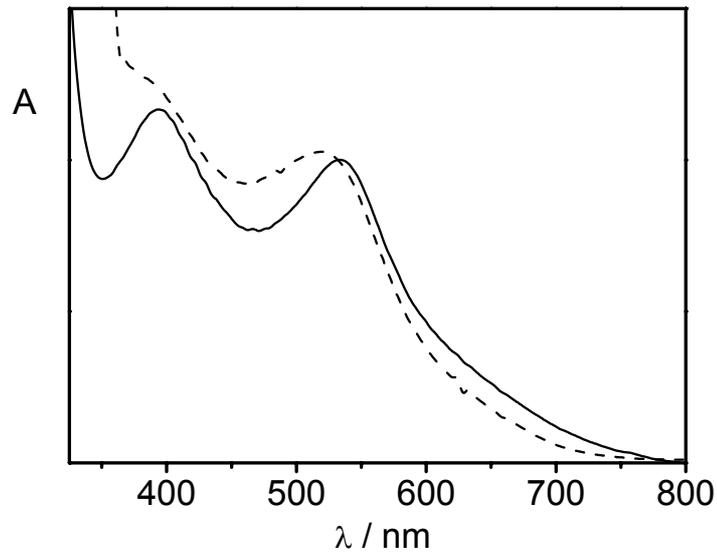


Figura 24. Espectro eletrônico do composto *cis*-[(SCN)₂Ru(dobH)₂] em solução etanólica (—) e após adsorção à superfície do TiO₂ (---).

Ao comparar os espectros eletrônicos dos compostos *cis*-[(SCN)₂Ru(dobH₂)₂] com o *cis*-[(SCN)₂Ru(dcbH₂)₂] [22,38,145], observa-se que os máximos de absorção de menor energia ocorrem praticamente no mesmo comprimento de onda ($\lambda_{\text{max}} \approx 535$ nm), indicando que a mudança do grupo de ancoramento praticamente não afetou a energia do estado excitado MLCT, populado no processo de absorção de luz.

O deslocamento hipsocrômico dos máximos de absorção é observado após a adsorção do composto à superfície do TiO₂, Figura 24. O ancoramento de agregados dos compostos na superfície do TiO₂ [22,71,147] desestabiliza o estado excitado MLCT e, conseqüentemente, causa o deslocamento do espectro de absorção para a região de maior energia. A formação de agregados nos compostos deve ser favorecida devido à maior quantidade de elementos com alta eletronegatividade em comparação com o ligante dcbH₂, favorecendo interações intermoleculares, do tipo ligações de hidrogênio.

A massa molar maior dos agregados deve diminuir a sua solubilidade. De fato, uma solubilidade menor desses compostos é observada em solventes próticos, como os álcoois, devido ao favorecimento das ligações de hidrogênio que levam à formação dos agregados. Por outro lado, o efeito é contrário quando solventes apróticos são empregados, aumentando a solubilidade dos compostos. Devido à maior solubilidade, em DMF por exemplo, os espectros eletrônicos foram, em sua maioria, registrados nesse solvente. Utilizando DMF, ou mesmo solventes próticos como o etanol, foi possível verificar que os valores de absorvidade molar são da ordem de $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, embora não tenha sido possível determinar um valor preciso para ser apresentado.

A curva de corrente-potencial determinada para a célula solar sensibilizada pelo *cis*- $[(\text{SCN})_2\text{Ru}(\text{dobH}_2)_2]$ é apresentada na Figura 25.

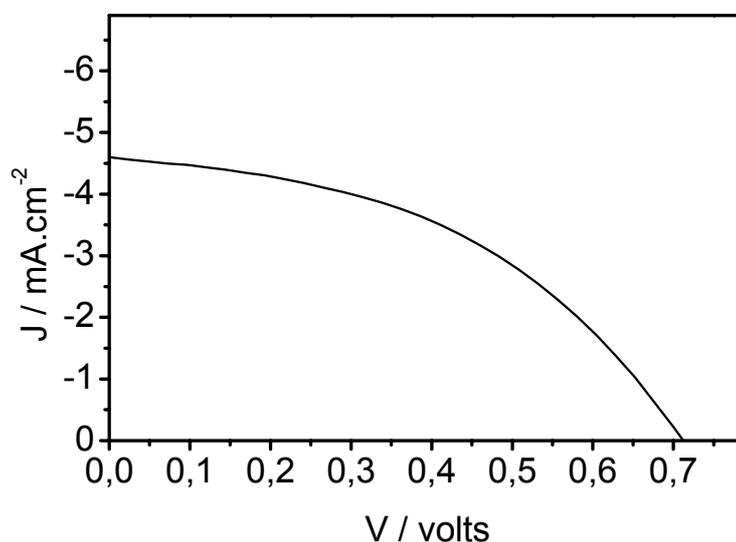


Figura 25. Curva corrente-potencial obtida com uma célula solar sensibilizada pelo corante *cis*- $[(\text{SCN})_2\text{Ru}(\text{dobH}_2)_2]$.

Da curva de corrente-potencial determinaram-se os seguintes parâmetros fotoeletroquímicos, $J_{\text{sc}} = 4,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}} = 0,71 \text{ V}$, $P_{\text{max}} = 1,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $ff = 0,46$.

Os valores de densidade de corrente de curto-circuito e de potência são bem menores que os obtidos para o composto padrão N3. Além disso, esses valores são muito próximos para toda a série de complexos preparados com o ligante dobH_2 . Os valores dos parâmetros fotoeletroquímicos determinados para os compostos com esse novo ligante de ancoramento, bem como os valores reportados para os compostos análogos que utilizam o ligante dcbH_2 , são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros fotoeletroquímicos determinados a partir das curvas de corrente-potencial para células solares sensibilizadas por alguns corantes.

Composto	$J_{sc} / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	V_{oc} / volts	$P_{max} / \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	ff	Ref
<i>cis</i>-[Cl₂Ru(dobH₂)₂]	4,6	0,60	1,4	0,51	
<i>cis</i> -[Cl ₂ Ru(dcbH ₂) ₂]	1,57	0,264	0,19	0,46	39 ^a
<i>cis</i>-[Ru(dobH₂)₂(H₂O)₂]²⁺	4,4	0,61	1,6	0,59	
<i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	0,38	0,52	0,14	0,7	31 ^b
<i>cis</i>-[(SCN)₂Ru(dobH₂)₂]	4,6	0,71	1,5	0,46	
<i>cis</i> -[(SCN) ₂ Ru(dcbH ₂) ₂]	18,2	0,72	9,6	0,73	38

a. Mediador: $[\text{NaI}] = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} / [\text{I}_3^-] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em propileno carbonato; b. Mediador: $[\text{KI}] = 0,1 / [\text{I}_3^-] \sim 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em água

Na Tabela 2 pode-se observar que a variação dos parâmetros J_{sc} e P_{max} para os compostos que utilizam o ligante dobH_2 é muito pequena. Nota-se ainda que os compostos que utilizam o ligante dcbH_2 apresentam uma variação muito maior desses parâmetros. Além disso, observa-se que os compostos que utilizam o íon isotiocianato como ligante ancilar possuem valores de potenciais de circuito aberto maiores que os demais compostos, o que deve estar relacionado à menor corrente de escuro em comparação com os demais compostos, uma vez que reduzindo a corrente de escuro aumenta-se o valor do potencial de circuito aberto [53,57]. Esse

fato sugere que o íon isotiocianato diminui a corrente de escuro e pode explicar os valores de V_{oc} mais altos observados com esses compostos.

Um fator que pode influenciar o desempenho dos compostos que utilizam o ácido hidroxâmico é o ancoramento dos agregados na superfície do TiO_2 . Esses agregados podem atrapalhar a injeção de elétrons na banda de condução do semicondutor, pois a espécie que absorve luz pode transferir elétron para outra espécie sensibilizadora e facilitar o efeito de recombinação na interface corante|mediador. Dessa forma, o desempenho das células solares sensibilizadas por esses corantes é prejudicado.

Os parâmetros J_{sc} e P_{max} são os que devem estar diretamente relacionados com a injeção de elétrons do sensibilizador na banda de condução do semicondutor e podem ser um indicativo do grau de acoplamento eletrônico entre eles. Ao comparar a série de compostos $cis-[Ru(dcbH_2)(L)_2]^{0/2+}$ nota-se uma grande variação nos valores de J_{sc} e P_{max} , embora sejam dados reportados na literatura em condições experimentais diferentes. Numa primeira análise, essa variação pode indicar que a eficiência do processo de conversão de energia depende principalmente do ligante ancilar. A sua alteração leva a diferenças nos desempenhos dos dispositivos. Por outro lado, a utilização de diferentes ligantes ancilares na preparação dos corantes $cis-[Ru(dobH_2)(L)_2]^{0/2+}$ não resultou em grandes diferenças nos parâmetros fotoeletroquímicos diretamente relacionados com o valor de rendimento quântico de injeção de elétrons. A semelhança observada para os valores dessa série de compostos é uma forte indicação de que o ligante ancorador deve estar limitando o processo, o que não deve ocorrer com os compostos com $dcbH_2$.

O modelo cinético de injeção de elétrons proposto para o funcionamento das células solares sensibilizadas por corantes considera que ocorrem dois processos concomitantes de injeção de elétrons na banda de condução do semiconductor. Um dos processos é ultra-rápido, na escala de centenas de fentossegundos, portanto ocorre a partir do estado excitado atingido imediatamente após a absorção de luz, contribuindo para a injeção *prompt*; o outro, mais lento, na escala de nanossegundos, ocorre a partir do estado excitado termicamente equilibrado [148]. Um estudo aumentando sistematicamente o tamanho da cadeia do grupo de ancoramento verificou que a injeção *prompt* de elétrons é diminuída pelo aumento da cadeia alifática entre o grupo de ancoramento e os anéis da bipyridina, o que limita a eficiência do dispositivo [149,150]. O dobH_2 possui uma ligação a mais que o dcbH_2 , o que pode prejudicar a injeção *prompt* do elétron. Devido ao desfavorecimento desse processo, a injeção de elétrons deve ocorrer prioritariamente pelo mecanismo mais lento, fazendo com que essa seja a etapa limitante do processo de injeção de elétrons.

4.2.2. Corantes naturais

Além dos compostos de coordenação, também foram utilizados extratos naturais para a sensibilização do TiO_2 . Tais extratos apresentam uma intensa absorção de luz na região visível do espectro eletrônico, relacionada às transições de transferência de carga das antocianinas presentes.

Os espectros de absorção dos extratos naturais investigados apresentam uma banda alargada no visível, entre 500 e 600 nm, atribuída às antocianinas.

Os espectros eletrônicos dos diversos extratos utilizados como fontes de antocianinas e dos respectivos filmes nanocristalinos e mesoporosos de TiO_2

sensibilizados são apresentados nas Figuras 24 a 30. Os máximos de absorção determinados para os diferentes extratos, bem como dos mesmos adsorvidos na superfície do TiO_2 , encontram-se listados na Tabela 3. Na Tabela 4 estão as principais antocianidinas encontradas em alguns frutos.

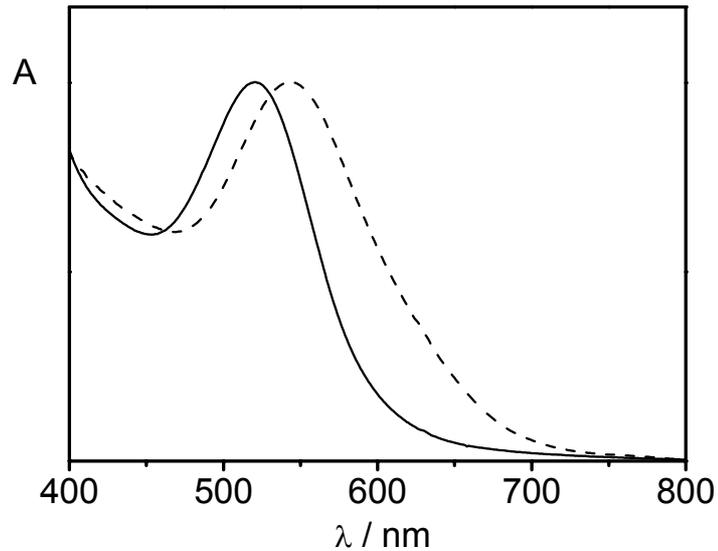


Figura 26. Espectro de absorção do extrato aquoso de jaboticaba (—) e do fotoanodo sensibilizado pelo mesmo (---).

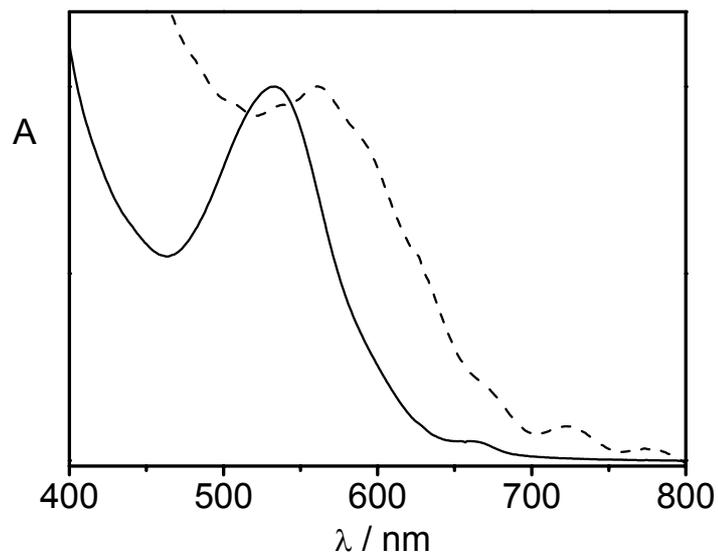


Figura 27. Espectro de absorção do extrato etanólico de jaboticaba (—) e do fotoanodo sensibilizado pelo mesmo (---).

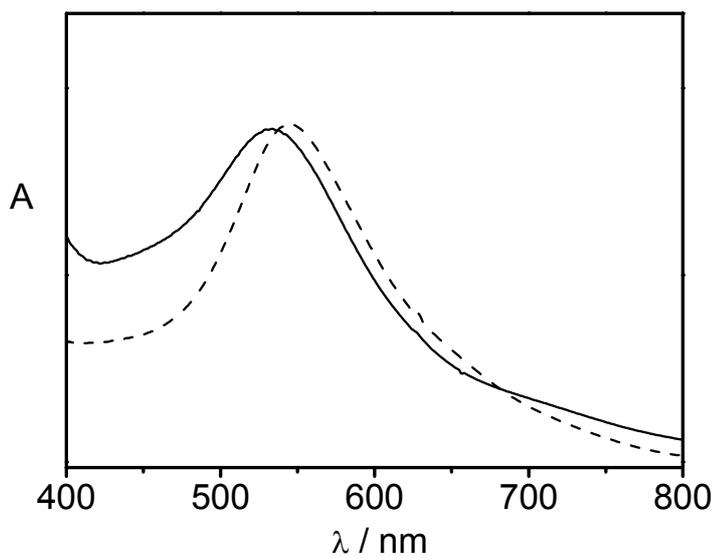


Figura 28. Espectro de absorção da calda de calafate (—) e do fotoanodo sensibilizado pelo mesmo (---).

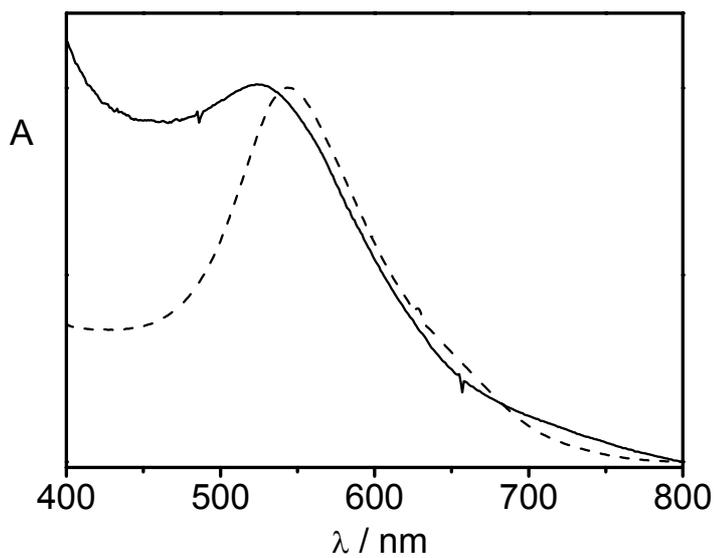


Figura 29. Espectro de absorção do extrato do fruto de calafate (—) e do fotoanodo sensibilizado pelo mesmo (---).

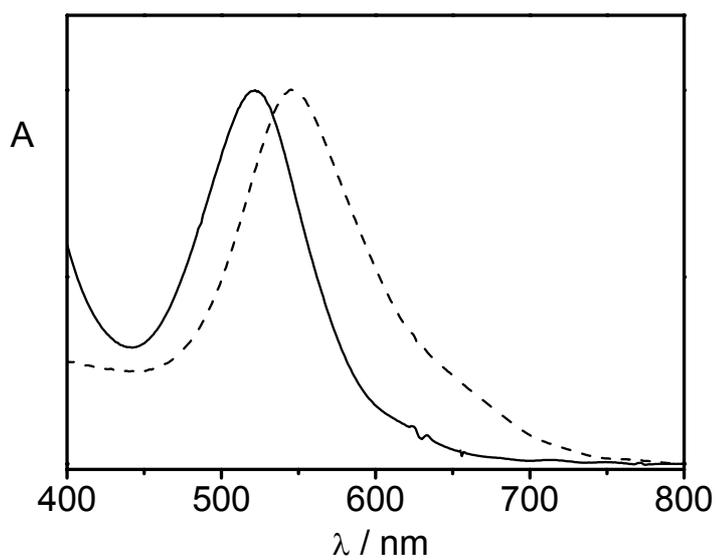


Figura 30. Espectro de absorção do extrato aquoso de jambolão (—) e do fotoanodo sensibilizado pelo mesmo (---).

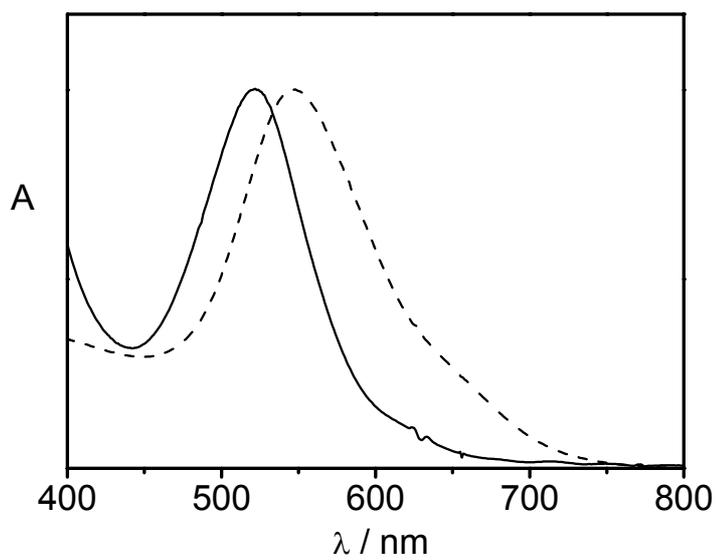


Figura 31. Espectro de absorção do extrato etanólico de jambolão (—) e do fotoanodo sensibilizado pelo mesmo (---).

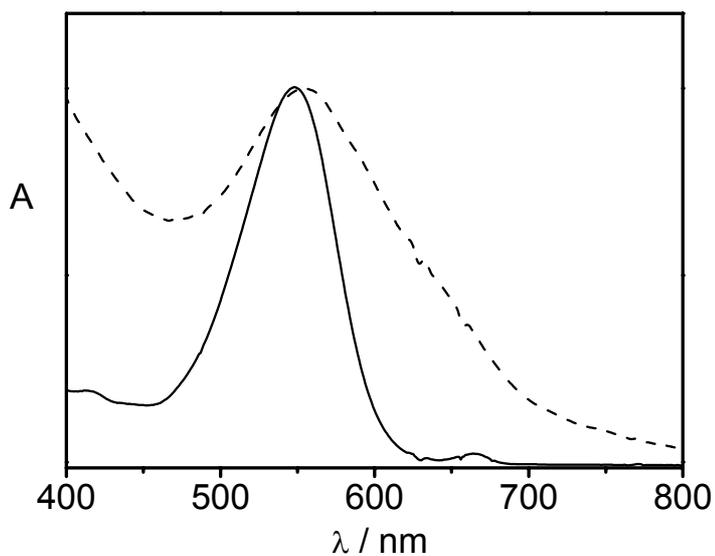
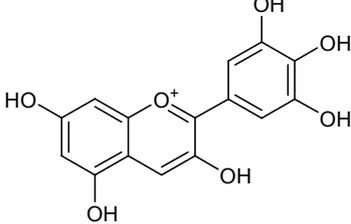
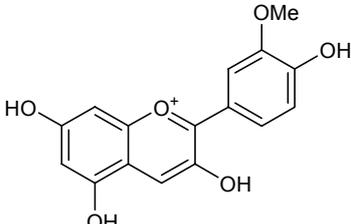
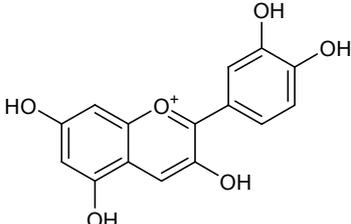


Figura 32. Espectro de absorção do extrato etanólico de maria-preta (—) e do fotoanodo sensibilizado pelo mesmo (---).

Tabela 3. Máximos de absorção determinados para os diferentes extratos naturais e após a sua adsorção ao TiO_2 .

Extrato	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$			
	Solução		Adsorvido ao TiO_2	
	H ₂ O	EtOH	H ₂ O	EtOH
Calda de calafate	533		545	
Fruto calafate	525		545	
Jaboticaba	520	535	545	560
Jambolão	520	520	545	545
Maria-preta		550	575	555

Tabela 4. Relação de alguns frutos utilizados e das principais antocianidinas encontradas nos mesmos.

Fruto	Nome científico	Antocianidina	Ref
Calafate	<i>Berberies buxifolia Lam</i>	 <p>Delphinidina</p>	[151]
Jaboticaba	<i>Myrtus cauliflora Mart</i>	 <p>Peonidina</p>	[152]
Jambolão	<i>Eugenia jambolana Lam</i>	 <p>Cianidina</p>	[152]

As antocianinas são os principais compostos responsáveis pelo intenso tom vermelho e violeta observado em uma grande quantidade de flores e frutos. Para facilitar a representação dessa classe de compostos, foi adotada neste trabalho a representação dos corantes obtidos por meio das antocianidinas, que são as antocianinas após hidrólise dos seus glucosídeos ligados nas posições 3, 5 e/ou 7, resultando no íon flavínico correspondente.

O fato de as antocianinas serem as responsáveis pela coloração dos frutos, levou-nos a adotar a cor dos espécimes como um dos critérios iniciais na escolha das amostras utilizadas. As antocianidinas são compostos que possuem alta

absortividade molar, indicando que as suas bandas de absorção podem ser atribuídas às transições de transferência de carga [153].

A presença de grupos fenólicos nas estruturas das antocianidinas possibilita a condensação do corante com o grupo OH presente na superfície do óxido, formando ao menos uma ligação química entre o sensibilizador e a superfície do semiconductor. O processo de adsorção é ainda mais favorecido pela formação de um anel quelato quando existem dois oxigênios vizinhos na estrutura da antocianidina [80,82,98]. Ambas as possibilidades são representadas na Figura 33.

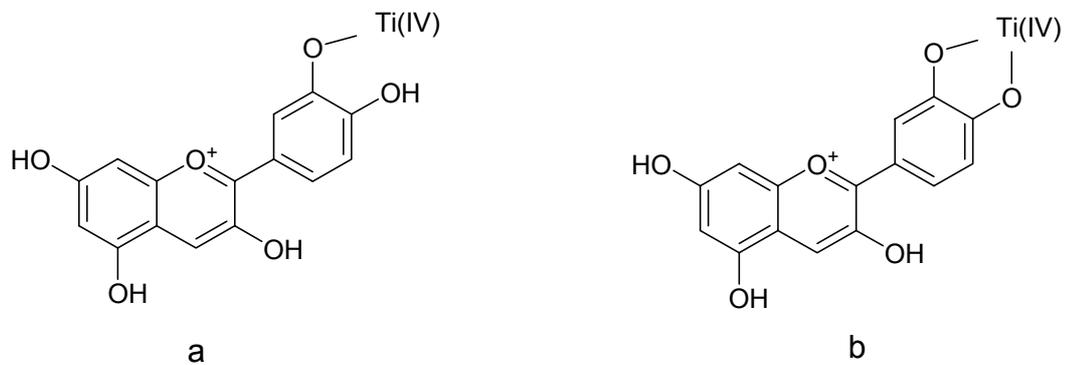


Figura 33. Representação da adsorção da cianidina ao TiO_2 através da condensação de um grupo OH (a) e através do efeito quelato (b).

Essa forte interação entre o corante e a superfície do óxido representa a adsorção química do sensibilizador e propicia o acoplamento eletrônico necessário entre o estado excitado do corante e a banda de condução do semiconductor para que ocorra a conversão de energia. Além disso, a adsorção química estabiliza o estado excitado responsável pela absorção da luz visível e desloca o espectro de absorção do fotoanodo preparado para uma região de menor energia [50,97,98], Figuras 24 a 30, conseqüentemente aumenta a sobreposição do espectro do dispositivo com o solar.

O desempenho das células solares sensibilizadas por corantes naturais também foi avaliado tanto pelas curvas corrente-potencial como pelos espectros de

ação. As curvas de corrente potencial obtidas são apresentadas a seguir, Figuras 32 a 35, e os parâmetros fotoeletroquímicos determinados por essas curvas estão reunidos na Tabela 5.

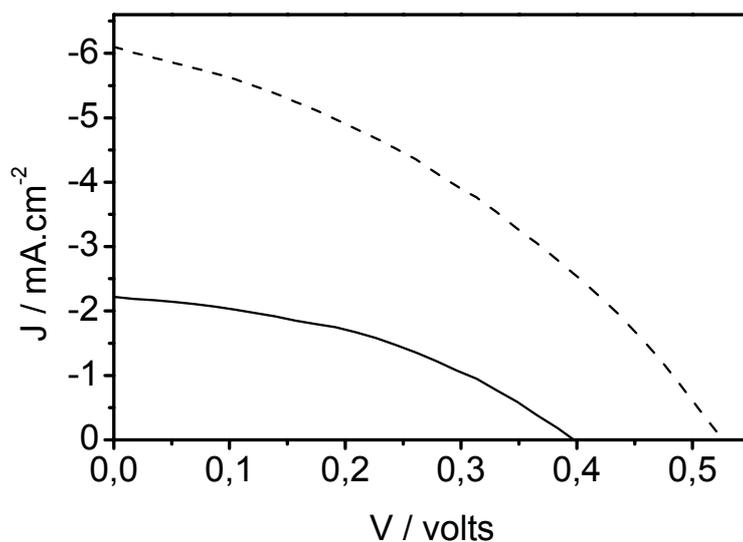


Figura 34. Curva corrente-potencial obtida com uma célula solar sensibilizada pela calda de calafate (—) e pelo extrato aquoso do fruto (---).

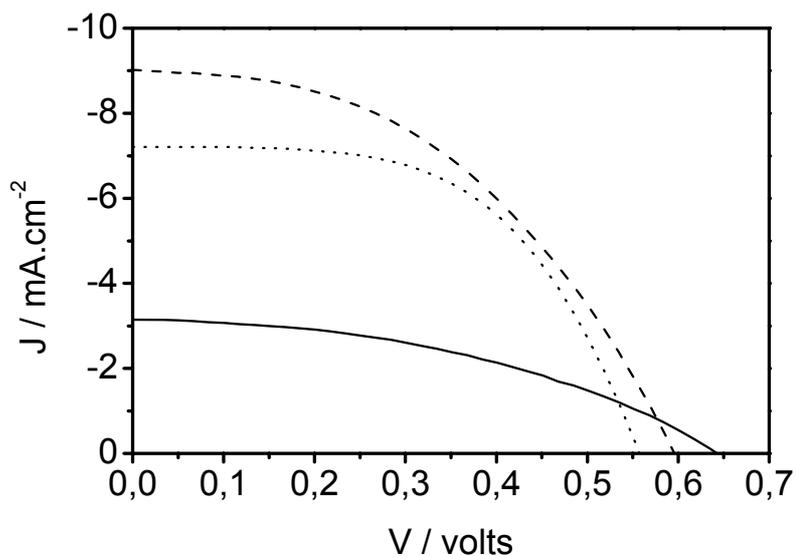


Figura 35. Curva corrente-potencial obtida com uma célula solar sensibilizada pelo extrato de jaboticaba em meio etanólico (—), aquoso (---) e o obtido com água quente (· ·).

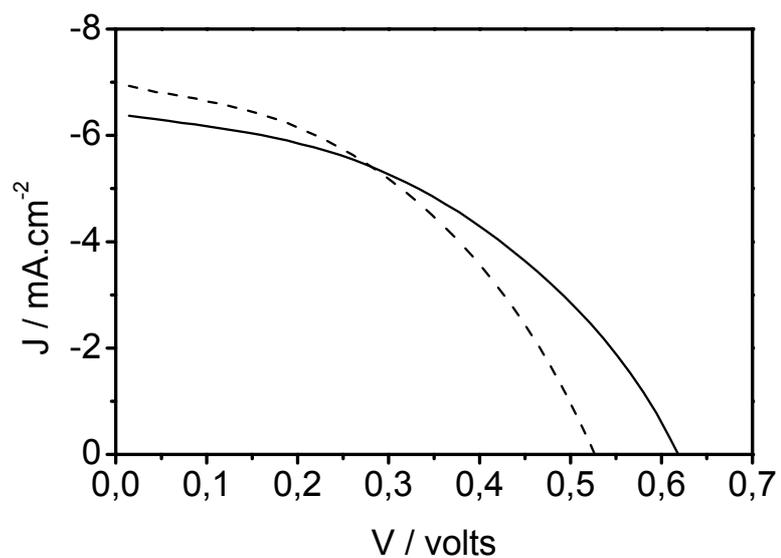


Figura 36. Curva corrente-potencial obtida com uma célula solar sensibilizada pelo extrato etanólico (—) e aquoso (---) de jambolão.

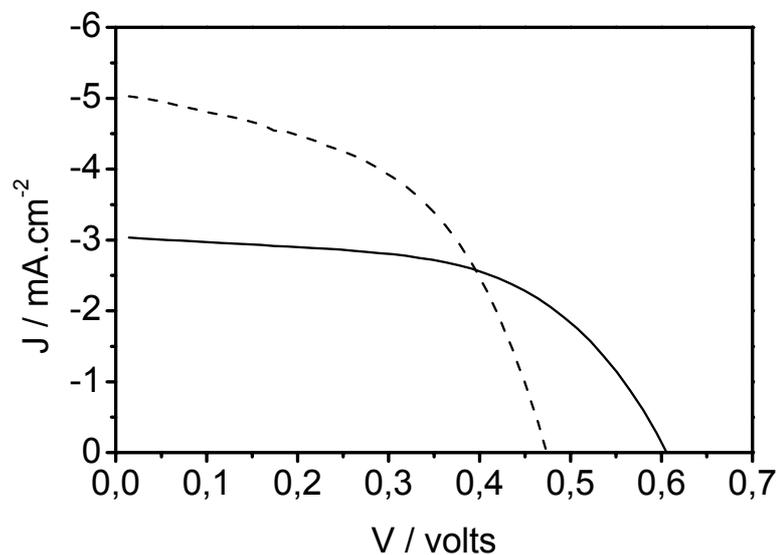


Figura 37. Curva corrente-potencial obtida com uma célula solar sensibilizada pelo extrato etanólico (—) e aquoso (---) de maria-preta.

Tabela 5. Valores de densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} , tensão de circuito aberto, V_{oc} , potência máxima, P_{max} , e fator de preenchimento, ff , obtidos com as células solares sensibilizadas por corantes naturais.

Fruta	Meio de extração	$J_{sc} / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	V_{oc} / volts	$P_{max} / \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	ff
Calafate	H ₂ O	6,2	0,47	1,1	0,36
Calda de calafate	H ₂ O	1,5	0,38	0,20	0,43
Casca de jaboticaba	H ₂ O	7,2	0,59	1,9	0,54
Jambolão	H ₂ O	7,0	0,54	2,0	0,53
Maria-preta	H ₂ O	5,1	0,49	1,7	0,55
Casca de jaboticaba	EtOH	3,0	0,60	0,80	0,41
Jambolão	EtOH	6,4	0,65	2,0	0,48
Maria-preta	EtOH	3,1	0,61	0,79	0,52

O meio de extração influenciou o desempenho das células solares sensibilizadas pelos corantes obtidos de extratos naturais. A variação do desempenho deve estar relacionada aos compostos extraídos em função do solvente utilizado. Cada fruto possui mais de uma antocianina na sua composição e cada antocianina possui eficiência de injeção de elétrons e solubilidade distintas [82]. Isso pode ser visto, por exemplo, na Tabela 3, para os extratos de jaboticaba preparados em água e etanol, que apresentam máximos de absorção diferentes, mesmo após a sua adsorção à superfície do TiO₂. Isso pode ser uma evidência de que diferentes antocianinas foram extraídas de acordo com o solvente utilizado.

Conforme o solvente utilizado, pode-se favorecer a presença de uma determinada antocianina a ser adsorvida ao TiO₂, de modo a alterar e afetar o desempenho da célula solar. Tal como as antocianinas, outros componentes do extrato podem ser selecionados por meio da diferença de solubilidade e assim a proporção dos demais componentes da mistura varia de acordo com o solvente

empregado. Algumas das substâncias presentes nos extratos também são adsorvidas na superfície do TiO_2 . Elas são denominadas co-adsorbatos e podem ajudar na conversão de energia [153].

Além da diferença de eficiência observada para os extratos preparados em diferentes solventes, os valores de J_{sc} e V_{oc} obtidos com as células solares sensibilizadas por extratos naturais variam de acordo com os frutos utilizados. Isso deve-se à predominância de antocianinas diferentes em cada fruto, Tabela 4. Embora os rendimentos quânticos de injeção de elétrons sejam diferentes, nota-se que P_{max} é muito próximo, de forma que a relação entre a corrente e o potencial que será utilizado para realizar trabalho útil é bastante próxima para todos os compostos estudados. Tal comportamento mostra que, mesmo com diferentes valores de J_{sc} e V_{oc} , a eficiência global da célula não é tão afetada pela utilização de extratos aquosos de diferentes frutos aqui investigados.

Um outro fator que diminui o desempenho dos extratos naturais nas Dye-Cells[®] é a degradação das antocianinas após a preparação do extrato ou quando o fruto é armazenado na forma de conserva, como foi o caso do calafate. O fruto não processado oferece uma proteção natural ao ataque do oxigênio do ar, portanto os espécimes *in natura* possuem maior quantidade de antocianinas que o obtido com o fruto processado e/ou sua calda. Esse fato sugere que se fossem utilizadas frutas recém-colhidas, os resultados obtidos poderiam ser melhores. O calafate, uma fruta endêmica da Patagônia Argentina e Chilena, não foi obtido recém-colhido para realizar os experimentos e estabelecer uma comparação entre os resultados obtidos com frutos frescos e em conserva.

O comportamento de células solares sensibilizadas por extratos naturais em função do comprimento de onda de irradiação também foi avaliado pelos espectros de ação de fotocorrente. Nas Figuras 36 a 38 são apresentados os espectros de ação de fotocorrente de células solares sensibilizadas pelos extratos de jaboticaba, jambolão e maria-preta. Ao comparar os espectros de ação de fotocorrente, nota-se que a célula solar sensibilizada pela jaboticaba apresenta o maior valor de IPCE, o que é condizente com o alto valor de J_{sc} , observado para a mesma célula solar. Além disso, a semelhança entre o espectro de ação de fotocorrente e o de absorção do fotoanodo utilizado também mostra que as antocianinas adsorvidas ao TiO_2 são as responsáveis pela absorção de luz visível e injeção de elétrons na banda de condução do semicondutor [98].

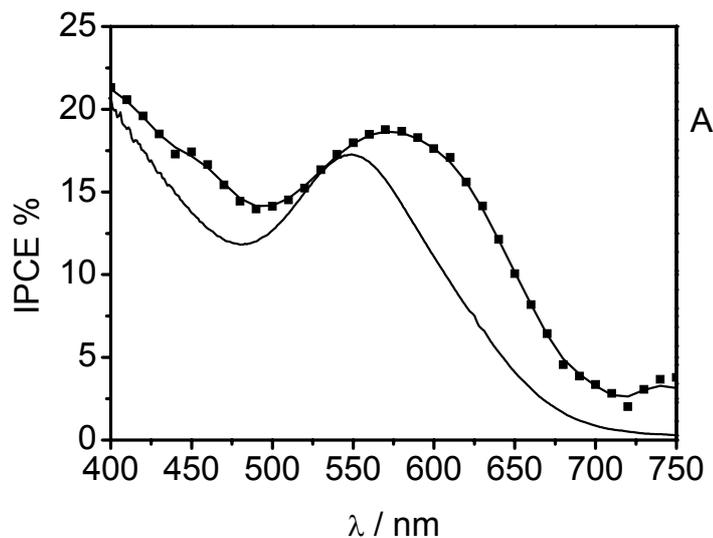


Figura 38. Espectro de ação de fotocorrente (—■—) e espectro eletrônico (—) de um fotoanodo sensibilizado pelo extrato aquoso de jaboticaba.

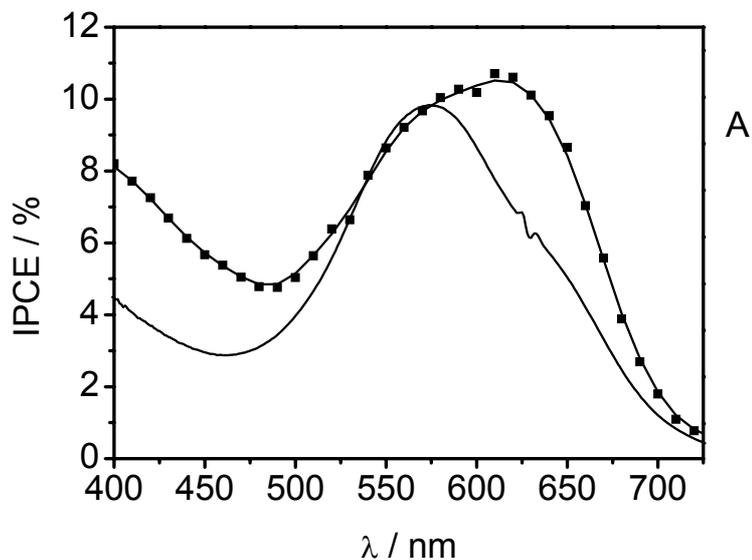


Figura 39. Espectro de ação de fotocorrente (—■—) e espectro eletrônico (—) de um fotoanodo sensibilizado pelo extrato aquoso de maria-preta.

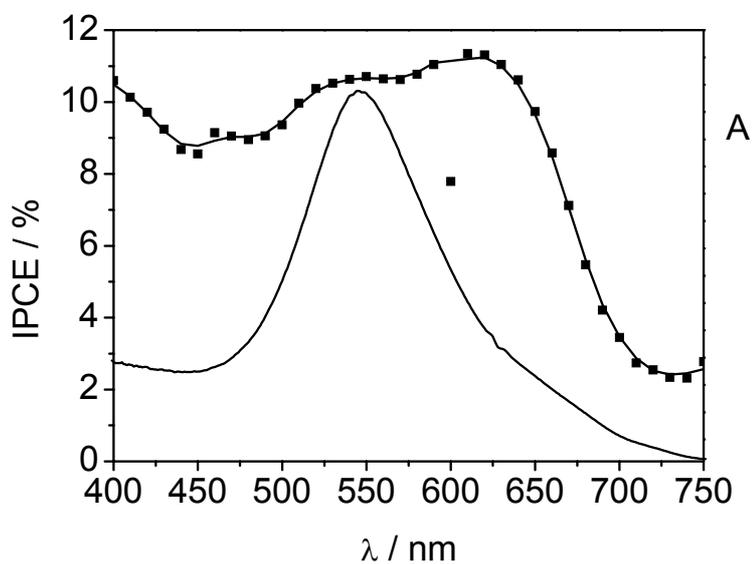


Figura 40. Espectro de ação de fotocorrente (—■—) e espectro eletrônico (—) de um fotoanodo sensibilizado pelo extrato aquoso de jambolão.

Ao comparar os espectros de ação de fotocorrente, Figuras 36 a 38, nota-se que o espectro do jambolão é o que mais difere do espectro do fotoanodo

sensibilizado. Isso provavelmente é devido à adsorção de, pelo menos, duas antocianinas distintas à superfície do TiO_2 e que possuem eficiências distintas de injeção de elétrons. Essa diferença pode ser observada pelo ombro, ou alargamento da banda, na região de 570 a 680 nm, observado no espectro de ação de fotocorrente e no espectro de absorção do fotoanodo com menor intensidade.

Células solares sensibilizadas por extratos aquosos de jaboticaba, jambolão ou maria-preta foram submetidas a testes utilizando a irradiação do simulador solar. Dessa forma, foi possível estimar a eficiência global dessas células solares e os resultados obtidos indicam que as células solares preparadas são capazes de converter cerca de 2% da luz incidente em eletricidade, o que é similar ao valor reportado para o *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ [31]. Nesse mesmo arranjo, a célula solar sensibilizada pelo extrato de jaboticaba foi exposta à irradiação solar simulada por cerca de 3 horas, com poucas alterações da corrente de curto circuito, indicando que a célula solar operou de forma estável durante esse período. Porém, testes mais longos devem ser realizados para a determinação da vida útil dessas Dye-Cells[®] sensibilizadas por corantes naturais.

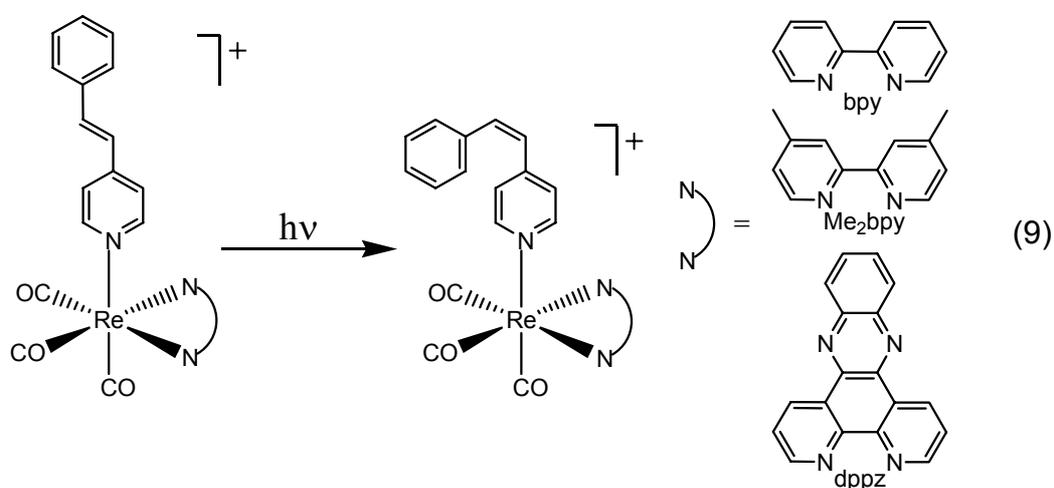
4.3. Fotoisomerização do ligante *trans*-4-estirilpiridina sensibilizada por complexos de rênio(I)

4.3.1. Fotoquímica dos compostos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(stpy)]⁺ em acetonitrila

Desde as primeiras investigações sobre as propriedades fotofísica e fotoquímica dos compostos do tipo *fac*-[ClRe(CO)₃(NN)], NN = 1,10-fenantrolina e derivados, notou-se que os estados excitados desses compostos possuem características bastante interessantes, tais como tempos de vida longos e a possibilidade de modulação da energia dos seus estados fundamentais e excitados pelas alterações nos ligantes polipiridínicos e/ou no meio [154-156]. A supressão da emissão dos complexos utilizando o estilbeno resulta na isomerização *trans-cis* do supressor [111]. Posteriormente, foi reportado um trabalho envolvendo a coordenação do ligante *trans*-4-estirilpiridina, *trans*-stpy ao centro metálico para estudar a sua reação de isomerização. Estudos realizados com dois ligantes estirilpiridina coordenados ao metal confirmaram a ocorrência do processo de isomerização [112] e a série de compostos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(L)]⁺, NN = bpy ou phen e L = ligante *trans*-stpy e seus derivados foi utilizada para verificar a influência dos substituintes da estirilpiridina no processo de isomerização fotoassistida pelo complexo metálico [40,157,158].

A investigação desses compostos foi iniciada no grupo com o complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺ [113,159-164]. Esse composto, teve o seu comportamento fotoquímico estudado e possibilitou a obtenção de compostos binucleares que auxiliaram na compreensão dos fenômenos envolvidos [113,164,165].

Os estudos do processo estenderam-se a complexos similares, utilizando ligantes derivados do 1,10-fenantrolina [166-169] ou o ligante isomerizável *trans*-4-estirilpiridina [134,170,171]. Neste trabalho foi investigada a reação de isomerização do ligante *trans*-stpy, equação 9, coordenado a complexos de rênio(I) com três diferentes ligantes polipiridínicos, o 2,2'-bipiridina, bpy, o 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, Me₂bpy, e o dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina, dppz, para verificar a influência dos ligantes polipiridínicos no processo de isomerização.



Uma breve discussão do espectro eletrônico e de ressonância magnética nuclear de prótons foi feita para cada sistema estudado, seguida pelos resultados fotoquímicos. No item 4.3.1.4., os comportamentos de todos os sistemas estudados são comparados e discutidos.

4.3.1.1. Sistema *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(stpy)]⁺

O espectro eletrônico do composto *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(*trans*-stpy)]⁺ em acetonitrila é apresentado na Figura 41 junto com os espectros dos compostos *fac*-[ClRe(CO)₃(bpy)], bpy, *trans*-stpy e *trans*-Hstpy⁺ no mesmo solvente. As bandas observadas na região de 200 a 300 nm na solução do composto *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(*trans*-stpy)]⁺ são atribuídas às transições internas do ligante 2,2'-

bipiridina, enquanto aquelas observadas na região de 300 a 425 nm possuem contribuições tanto das transições internas do ligante *trans*-stpy como das de transferência de carga do metal para o ligante bipiridina ($d\pi_{\text{Re}}-\pi^*_{\text{bpy}}$). O composto *fac*-[ClRe(CO)₃(bpy)] apresenta uma banda nessa região com absorvidade molar da ordem de $10^3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, que é atribuída à transição de transferência de carga metal-ligante, enquanto para o *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(*trans*-stpy)]⁺ esse valor é da ordem de $10^4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Observa-se também que principalmente o *trans*-Hstpy⁺ absorve na mesma região, com valores de absorvidade de $\sim 10^4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Assim pode-se inferir que a banda em 330 nm tem contribuição das transições de transferência de carga metal-ligante e das internas do ligante *trans*-stpy coordenado. Esse comportamento também é descrito para compostos similares [134,157].

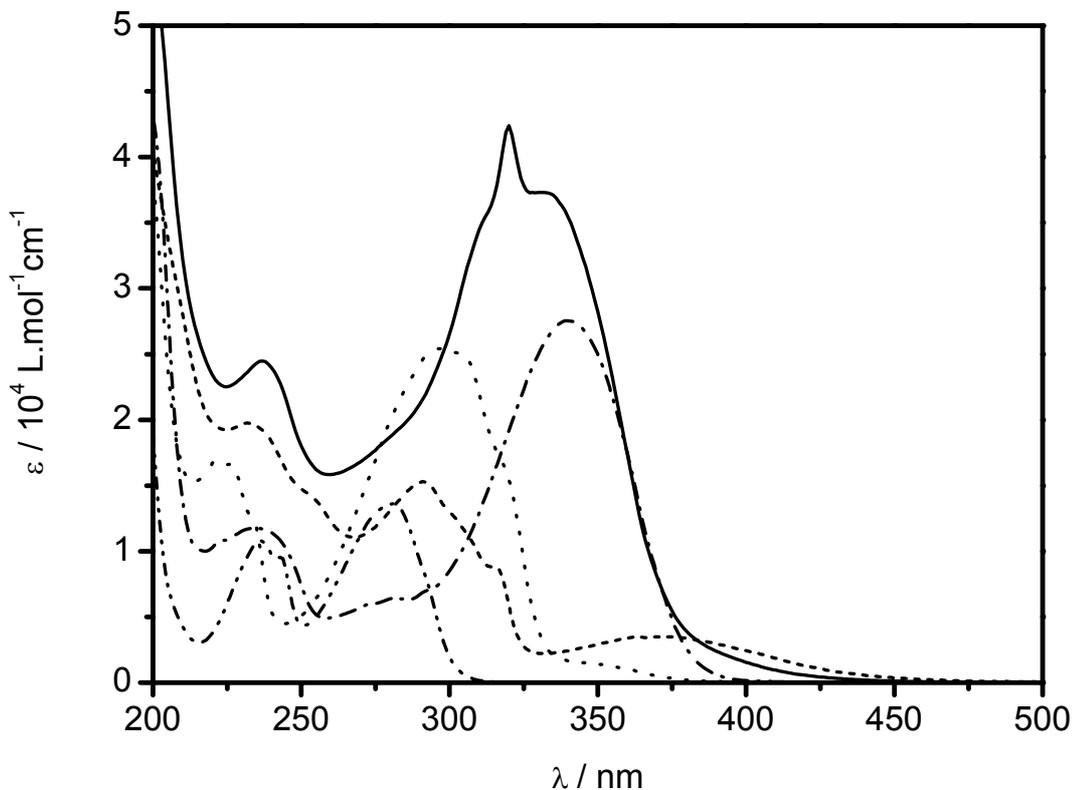


Figura 41. Espectros eletrônicos dos compostos $fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$ (—), $fac-[ClRe(CO)_3(bpy)]$ (---), $trans-stpy$ (.....), $trans-Hstpy^+$ (-.-) e bpy (-.-.-) em acetonitrila.

O composto também foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de prótons. O espectro do $fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$ em acetonitrila deuterada é apresentado na Figura 42, junto com a atribuição dada a cada pico e a fórmula estrutural que mostra a denominação de cada próton. Os deslocamentos químicos determinados nesse espectro, bem como os valores das constantes de acoplamento, estão listados na Tabela 6. Dentro da resolução do aparelho não foi possível atribuir quais são os picos relacionados aos prótons He, Hf e Hg do ligante *trans*-4-estirilpiridina.

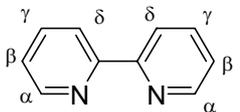
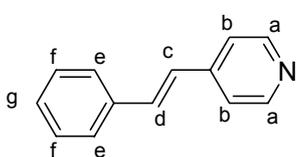
Tabela 6. Deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento calculadas a partir do espectro de ^1H RMN do composto $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{trans-stpy})]^+$.

	Próton	δ / ppm	J / Hz
	$\text{H}\alpha$ (dd, 2H)	9,23	5,5; 1,5
	$\text{H}\beta$ (dt, 2H)	8,26	8,0; 1,5
	$\text{H}\gamma$ (m, 2H)	7,79	
	$\text{H}\delta$ (dd, 2H)	8,14	5,4; 1,5
	$\text{H}\alpha$ (d, 2H)	8,37	8,1
	$\text{H}\beta$ (dd, 2H)	7,57	8,3; 1,5
	Hc (d, 1H)	7,07	17
	Hd (d, 1H)	7,47	17
	$\text{H}\text{e}; \text{H}\text{f}; \text{H}\text{g}$ (m, 5H)	7,38	

d = dubleto; dd= duplo dubleto; dt = duplo triplete; m = multiplete.

Os sinais dos prótons $\text{H}\alpha$ dos anéis da bipyridina aparecem em campo mais baixo que o reportado para a bipyridina livre devido ao efeito de desblindagem eletrônica provocada pelo metal. Já o ligante *trans*-4-estirilpiridina tem os seus sinais de $\text{H}\alpha$ e $\text{H}\beta$ deslocados para campo mais alto que o reportado para o composto livre, Tabela 7, e a direção desses deslocamentos é atribuída ao efeito anisotrópico da bipyridina. Esses efeitos já foram observados para o $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-L})]^+$, L = bpe ou stpy [113,128,134]. Outra característica marcante é o valor da constante de acoplamento entre os prótons Hc e Hd , com valor de 17 Hz, que é tipicamente observado em isômeros *trans* de compostos olefínicos [113,134].

Tabela 7. Deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento reportados para os compostos bpy [172] e *trans*-stpy [115].

	Próton	δ / ppm	J / Hz
	H α (d, 2H)	8,67	
	H β (t, 2H)	7,25	
	H γ (t, 2H)	7,77	
	H δ (d, 2H)	8,42	
	Ha (d, 2H)	8,53	6,2
	Hb (d, 2H)	7,47	8,8
	Hc (d, 1H)	7,17	16
	Hd (d, 1H)	7,41	17
	He (d, 2H)	7,62	6,3
	Hf (t, 2H)	7,41	7,3
	Hg (t, 1H)	7,34	7,3

d = dubleto; t = tripleto

A solução do complexo em acetonitrila quando irradiada em 313, 365 ou 404 nm apresentou variação espectral como exemplificada na Figura 43. Observa-se o decaimento espectral da região de 295 - 375 nm e um pequeno aumento da absorção na região de maior energia, formando um ponto isobéstico em 295 nm que indica a presença de apenas duas espécies durante o processo fotoquímico. As variações espectrais observadas foram atribuídas à fotoisomerização *trans-cis* do ligante stpy coordenado pela comparação com as reportadas para o ligante livre [112,134] e para complexos similares [115,134,157,158].

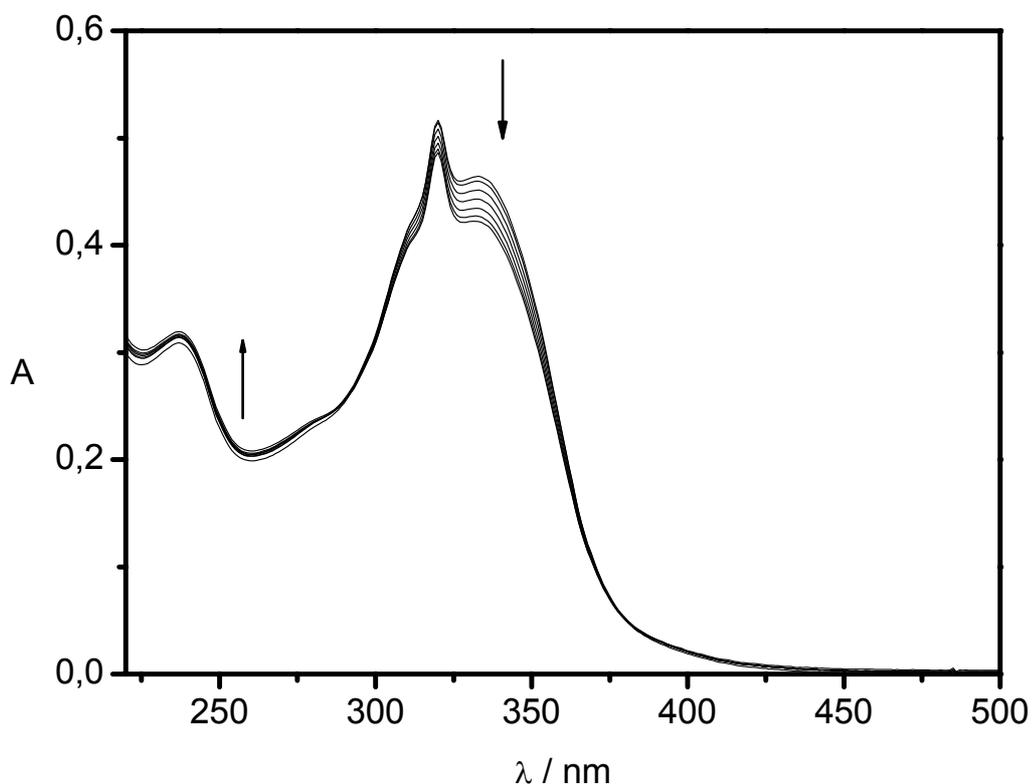


Figura 43. Variações espectrais em função do tempo de irradiação a 404 nm da solução $128 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{trans-stpy})]^+$ em acetonitrila. ($T = 300 \text{ K}$, $\Delta t = 20 \text{ s}$)

Os rendimentos quânticos do processo foram determinados pelas diferenças de absorvância registradas na região de 330 - 355 nm, região em que a solução do composto irradiado apresentou a maior variação espectral. Os valores determinados são apresentados nas Tabelas 8 a 10.

Tabela 8. Rendimentos quânticos de fotoisomerização determinados para o composto $fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$ em acetonitrila sob irradiação em 313 nm.

λ_{acomp} / nm	Concentração / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Φ	% fot	$\Phi_{\text{médio}}$	
330	55,3	0,35	2,0	0,32	
		0,29	3,6		
		0,34	5,6		
		0,28	7,2		
	55,7	55,7	0,28	1,6	0,31
			0,33	3,7	
			0,33	5,6	
			0,31	7,0	
	49,8	49,8	0,30	1,9	0,30
			0,30	3,8	
			0,30	5,7	
			0,30	7,7	
335	55,3	0,37	2,1	0,34	
		0,32	3,9		
		0,36	5,9		
		0,29	7,6		
	55,6	55,6	0,33	1,9	0,35
			0,36	4,1	
			0,36	6,1	
			0,34	7,7	
	49,7	49,7	0,33	2,1	0,32
			0,32	4,1	
			0,32	6,1	
			0,32	8,1	
340	55,4	0,38	2,1	0,35	
		0,33	4,0		
		0,38	6,2		
		0,30	7,9		
	55,7	55,7	0,38	2,2	0,38
			0,40	4,5	
			0,39	6,6	
			0,36	8,1	
	49,8	49,8	0,35	2,2	0,34
			0,34	4,2	
			0,34	6,3	
			0,33	8,4	

continua

continuação

345	55,5	0,40	2,2	0,36
		0,36	4,2	
		0,37	6,3	
		0,32	8,1	
	55,7	0,42	2,4	0,41
		0,42	4,7	
		0,41	6,8	
		0,37	8,4	
	49,9	0,34	2,1	0,34
		0,34	4,3	
		0,34	6,4	
		0,34	8,7	
350	55,5	0,39	2,2	0,37
		0,35	4,2	
		0,39	6,4	
		0,33	8,2	
	55,6	0,46	2,6	0,43
		0,43	4,9	
		0,42	7,0	
		0,39	8,7	
	49,7	0,35	2,2	0,35
		0,34	4,2	
		0,34	6,5	
		0,35	8,7	
355	55,4	0,38	2,2	0,36
		0,33	4,0	
		0,38	6,2	
		0,33	8,0	
	55,3	0,50	2,8	0,44
		0,45	5,1	
		0,43	7,2	
		0,39	8,8	
	49,5	0,35	2,2	0,34
		0,33	4,1	
		0,33	6,3	
		0,34	8,6	

$$I_0 = 2,89 \times 10^{15} \text{ quanta} \cdot \text{s}^{-1}; \Delta t = 2 \text{ s.}$$

Tabela 9. Rendimentos quânticos de fotoisomerização determinados para o composto $fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$ em acetonitrila sob irradiação em 365 nm.

λ_{acomp} / nm	Concentração / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Φ	% fot	$\Phi_{\text{médio}}$
330	191 ^a	0,37	2,5	0,37
		0,36	4,9	
		0,39	7,8	
		0,36	9,8	
	237 ^b	0,35	1,8	0,34
		0,32	3,3	
		0,33	5,2	
		0,35	7,3	
	239 ^b	0,35	1,8	0,38
		0,40	4,1	
		0,38	5,8	
	335	191 ^a	0,39	2,6
0,38			5,2	
0,41			8,3	
0,38			10	
237 ^b		0,38	2,0	0,37
		0,34	3,5	
		0,36	5,6	
		0,38	7,8	
239 ^b		0,37	1,9	0,40
		0,34	4,4	
		0,40	6,2	
340		191 ^a	0,40	2,7
	0,40		5,3	
	0,43		8,6	
	0,40		11	
	237 ^b	0,41	2,1	0,39
		0,36	3,7	
		0,38	5,9	
		0,40	8,2	
	239 ^b	0,38	1,9	0,41
		0,44	4,5	
		0,42	6,4	
	345	191 ^a	0,41	2,7
0,41			5,5	
0,44			8,9	
0,41			11	
237 ^b		0,44	2,3	0,41
		0,38	3,9	
		0,40	6,1	
		0,41	8,4	
239 ^b		0,39	2,0	0,42
		0,45	4,6	
		0,43	6,6	

continua

continuação

350	191 ^a	0,41	2,8	0,42
		0,41	5,6	
		0,45	9,1	
		0,41	11	
	237 ^b	0,46	2,4	0,42
		0,39	4,0	
		0,41	6,3	
		0,42	8,6	
	239 ^b	0,39	1,9	0,43
		0,46	4,6	
		0,43	6,6	
	355	191 ^a	0,40	2,7
0,41			5,5	
0,45			9,2	
0,40			11	
237 ^b		0,47	2,4	0,43
		0,39	4,0	
		0,42	6,5	
		0,42	8,6	
239 ^b		0,38	1,9	0,42
		0,45	4,6	
		0,43	6,6	

a. $I_0 = 3,88 \times 10^{15}$ quanta \cdot s⁻¹; b. $I_0 = 3,70 \times 10^{15}$ quanta \cdot s⁻¹ $\Delta t = 6$ s

Tabela 10. Rendimentos quânticos de fotoisomerização determinados para o composto *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(*trans*-stpy)]⁺ em acetonitrila sob irradiação em 404 nm.

$\lambda_{\text{acom}} / \text{nm}$	Concentração / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Φ	% fot	$\Phi_{\text{médio}}$
330	124	0,12	1,8	0,14
		0,14	4,4	
		0,15	6,7	
	128	0,22	3,1	0,20
		0,20	5,6	
		0,19	8,3	
	133	0,19	2,7	0,18
		0,18	5,1	
		0,17	7,4	
335	124	0,13	1,9	0,15
		0,15	4,7	
		0,16	7,1	
	128	0,24	3,4	0,22
		0,22	6,1	
		0,21	8,9	
	133	0,21	3,0	0,20
		0,19	5,5	
		0,19	7,9	

continua

continuação

340	124	0,14	2,1	0,16
		0,16	4,9	
		0,17	7,5	
	128	0,26	3,6	0,24
		0,23	6,4	
		0,22	9,2	
	133	0,22	3,1	0,21
		0,20	5,8	
		0,20	8,2	
345	124	0,14	2,1	0,16
		0,16	4,9	
		0,17	7,6	
	128	0,27	3,8	0,25
		0,24	6,6	
		0,23	9,5	
	133	0,23	3,3	0,21
		0,21	6,0	
		0,20	8,5	
350	124	0,14	2,1	0,16
		0,16	4,9	
		0,17	7,5	
	128	0,27	3,8	0,25
		0,24	6,7	
		0,23	9,6	
	133	0,24	3,4	0,22
		0,21	6,1	
		0,21	8,7	
355	124	0,10	1,9	0,13
		0,14	4,7	
		0,15	7,3	
	128	0,21	3,8	0,21
		0,21	6,7	
		0,21	9,5	
	133	0,16	3,5	0,17
		0,17	6,2	
		0,18	8,7	

$$I_0 = 2,84 \times 10^{15} \text{ quanta} \cdot \text{s}^{-1}. \Delta t = 30 \text{ s}$$

Os valores médios de rendimento quântico aparente para o composto *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(*trans*-stpy)]⁺ são $\Phi_{313} = 0,34 \pm 0,03$; $\Phi_{365} = 0,39 \pm 0,04$ e $\Phi_{404} = 0,19 \pm 0,02$. Esses valores foram determinados utilizando-se vários comprimentos de onda de acompanhamento na tentativa de diminuir a influência do fotoproduto nos espectros eletrônicos. Mesmo assim, ele ainda absorve

na região analisada. Portanto, os rendimentos quânticos determinados dessa maneira são considerados aparentes, Φ_{ap} . Os rendimentos quânticos do processo para irradiação em 313 ou 365 nm são iguais dentro do erro experimental e similares aos valores determinados para o composto *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpy)]⁺ [134]. Esse valor é substancialmente diminuído para irradiação em 404 nm. Tal comportamento aponta para a existência de mais de um canal para a população do estado excitado responsável pela isomerização do ligante *trans*-stpy coordenado. Uma proposta para os diferentes caminhos de população do estado excitado responsável pela isomerização é representada pelo diagrama de energia proposto, Figura 44.

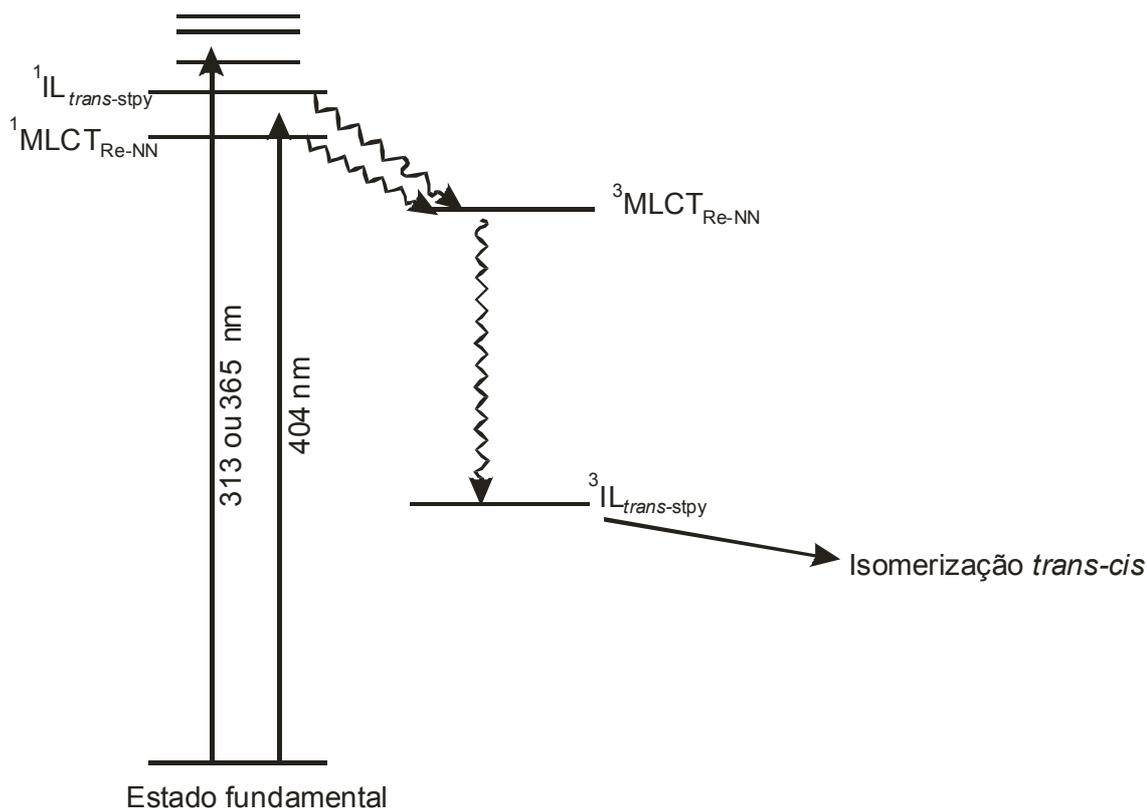


Figura 44. Diagrama de energia proposto para a população do nível de energia responsável pela isomerização *trans-cis* dos compostos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-stpy)]⁺.

Quando a solução do composto é irradiada em 313 ou 365 nm, tanto os estados IL como MLCT são populados e ambos contribuem para a população do

estado excitado 3IL . A irradiação em 404 nm faz com que apenas o estado MLCT participe desse processo, uma vez que o ligante por si só não absorve nesse comprimento de onda, mesmo após a sua protonação. Isso torna evidente a participação do complexo metálico na sensibilização da reação de isomerização do substrato orgânico.

Para comprovar que o processo fotoquímico sob irradiação a 404 nm é o de isomerização do ligante *trans*-stpy coordenado, acompanhou-se a reação pela técnica de ressonância magnética nuclear de prótons, 1H RMN. Uma das vantagens de se utilizar essa técnica é que o produto formado, *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(*cis*-stpy)]⁺, apresenta sinais típicos do isômero *cis* do ligante em regiões distintas das do reagente, Figura 45. Conforme a reação ocorre, observam-se a diminuição da intensidade dos sinais atribuídos ao composto com o ligante *trans* e o aumento, na mesma proporção, dos sinais do complexo com o isômero *cis*. Dessa forma, é possível confirmar que ocorreu a reação de fotoisomerização. Isso também permite que seja determinado o rendimento quântico real da fotorreação. Sinais característicos do produto formado são aqueles observados em 6,92 e 6,43 ppm, com constantes de acoplamento de 12 Hz, que é o valor reportado como sendo o típico entre prótons ligados a carbonos olefínicos na posição *cis* [138].

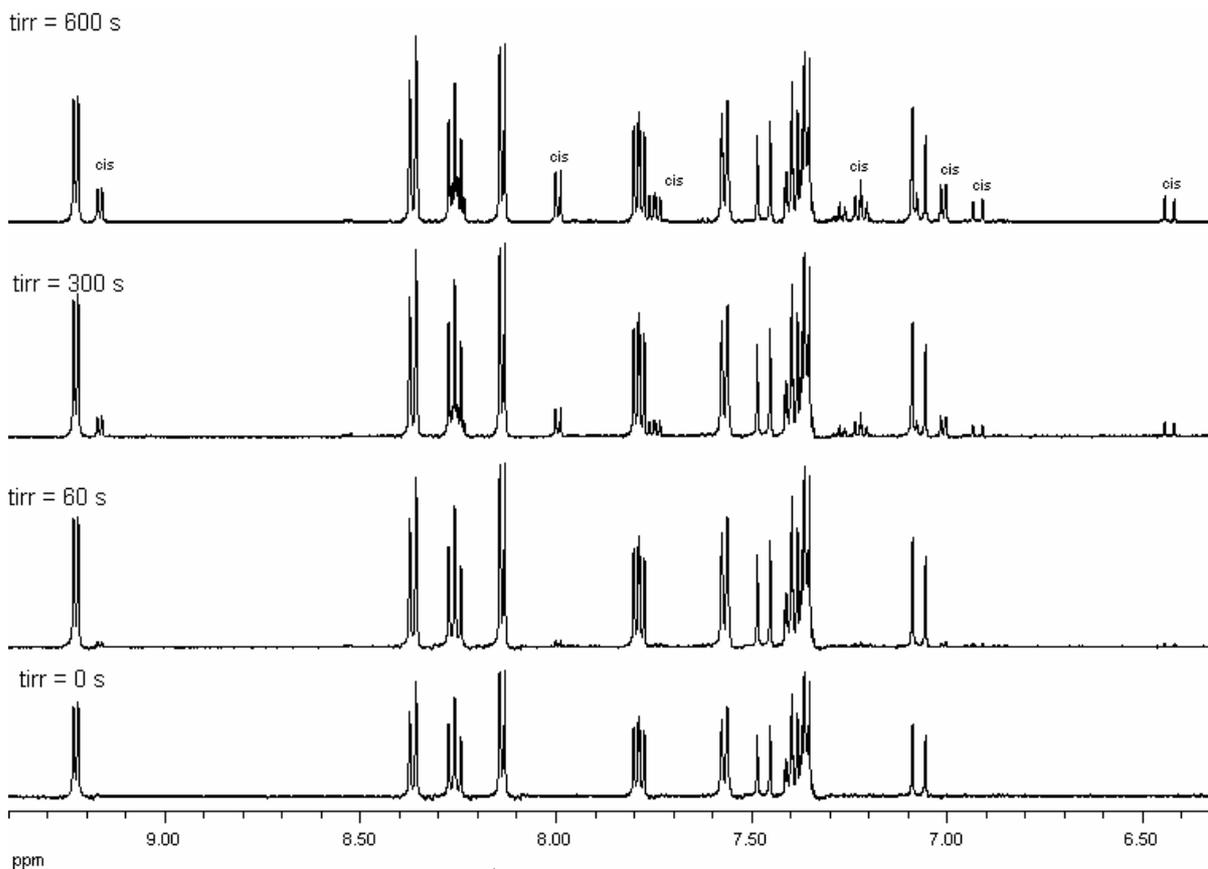


Figura 45. Variação no espectro de ^1H RMN do composto $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{trans-stpy})]^+$ em CD_3CN após 60, 300 e 600 s sob irradiação em 404 nm. (500 MHz, $T = 298\text{ K}$)

Utilizando-se os valores determinados para as integrais dos sinais nos espectros, obteve-se um valor de $\Phi_{404} = 0,48 \pm 0,03$, considerado Φ_{real} para o composto $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{trans-stpy})]^+$. Esse valor é substancialmente maior que o determinado, para irradiação no mesmo comprimento de onda, utilizando-se a variação dos espectros eletrônicos, $\Phi = 0,19 \pm 0,02$. Apesar de tentar minimizar a interferência do produto na determinação do rendimento quântico por espectrofotometria acompanhando o processo em comprimentos de onda com baixa contribuição do fotoproduto, ela não pode ser negligenciada.

4.3.1.2. Sistema $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{bpy})(\text{stpy})]^+$

O espectro eletrônico dos compostos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{bpy})(\text{trans-stpy})]^+$, $\text{fac-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{bpy})]$, Me_2bpy e trans-stpy em acetonitrila são apresentados na

Figura 46. Tal como observado para o composto $fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$, as bandas de absorção na região de maior energia podem ser atribuídas às transições eletrônicas internas do ligante polipiridínico, Me_2bpy , e as bandas de absorção na região de menor energia têm contribuição tanto das transições MLCT $d\pi_{Re}-\pi^*_{Me_2bpy}$ como das internas do ligante $trans-stpy$, IL. A atribuição também foi feita por comparação do espectro de absorção do composto com os reportados na literatura [113,128,134,157,173].

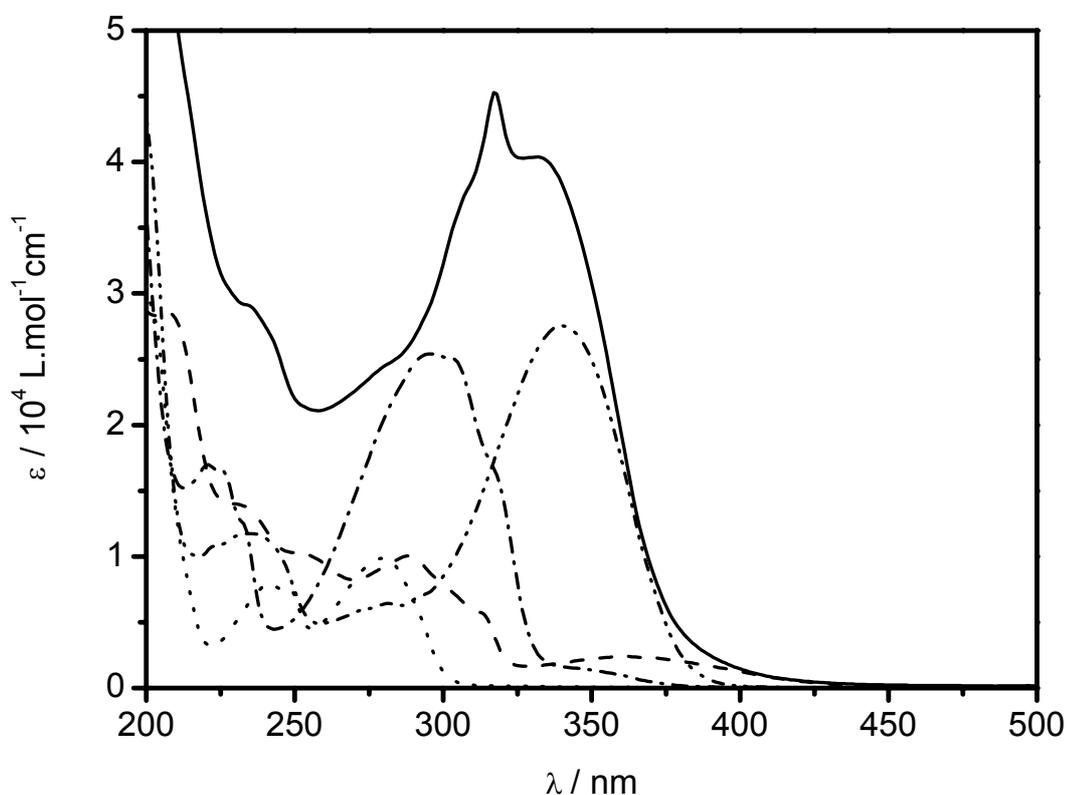


Figura 46. Espectro eletrônico dos compostos $fac-[Re(CO)_3(Me_2bpy)(trans-stpy)]^+$ (—); $fac-[ClRe(CO)_3(Me_2bpy)]$ (---); Me_2bpy (···), $trans-stpy$ (-·-·) e $trans-Hstpy^+$ (-··-) em acetonitrila.

A caracterização do composto $fac-[Re(CO)_3(Me_2bpy)(trans-stpy)]^+$ também foi feita utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear. O espectro de 1H RMN registrado em CD_3CN é apresentado na Figura 47. Os deslocamentos

químicos calculados para os sinais observados, bem como as suas multiplicidades e as constantes de acoplamento, estão listados na Tabela 11.

Tal como foi visto no espectro do $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{trans}\text{-stpy})]^+$, os sinais dos prótons He, Hf e Hg não puderam ser resolvidos. O mesmo problema ocorreu para os sinais dos prótons Ha e Hb.

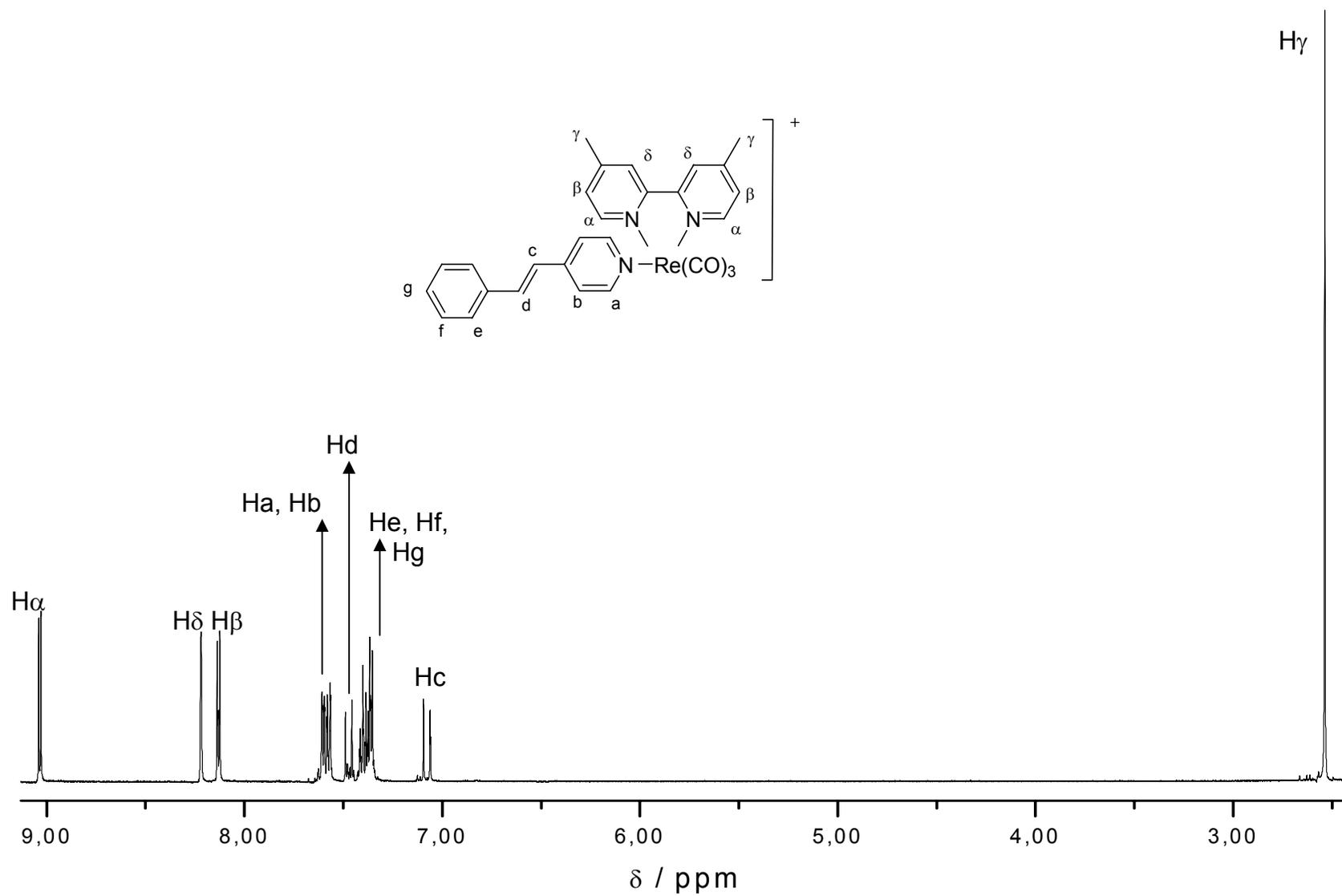
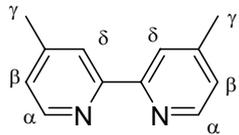
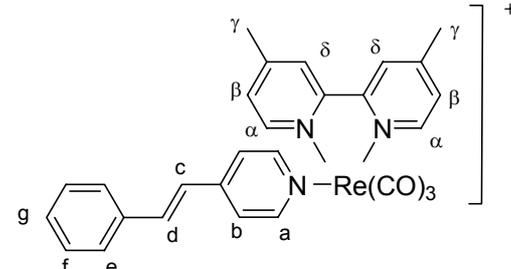


Figura 47. Espectro de ^1H RMN do composto $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{bpy})(\text{trans-stpy})]^+$ em CD_3CN a 500 MHz. ($T = 298\text{ K}$)

Tabela 11. Deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento reportados para o Me₂bpy [174] e determinados a partir do espectro de ¹H RMN do composto *fac*-[Re(CO)₃(Me₂bpy)(*trans*-stpy)]⁺.

	Próton	δ / ppm	J / Hz
	H _α (d, 2H)	8,35	
	H _β (d, 2H)	6,95	
	H _γ (s, 6H)	2,38	
	H _δ (s, 2H)	8,08	
	H _α (d, 2H)	9,03	5,8
	H _β (dd, 2H)	8,13	5,3; 1,5
	H _γ (s, 6H)	2,54	
	H _δ (s, 2H)	8,22	
	Ha, Hb (m, 4H)	7,59	
	Hc (d, 1H)	7,08	17
	Hd (d, 1H)	7,47	17
	He; Hf; Hg (m, 5H)	7,39	

s = singlete; d = dublete; dd = duplo dublete; m = multiplete.

O espectro de ressonância magnética nuclear do composto *fac*-[Re(CO)₃(Me₂bpy)(*trans*-stpy)]⁺ apresenta o sinal em 2,54 ppm, que foi atribuído aos grupos metilas da bipyridina, tanto por estarem na região típica de compostos alifáticos como pelo valor de sua integral, que corresponde a seis prótons. Tal como foi observado para o composto com bipyridina, os prótons dos anéis piridínicos sofrem um deslocamento para campo mais baixo devido ao efeito da desblindagem provocado pelo centro metálico. Nesse espectro não foi possível resolver os picos em 7,59 ppm mas, pelo valor da integral e pela posição dos picos, esse multiplete foi atribuído aos prótons Ha e Hb do ligante *trans*-stpy. Os únicos sinais do ligante

isomerizável que puderam ser resolvidos para esse composto foram os do Hc e Hd, com valor da constante de acoplamento de 17 Hz, que é típico dos isômeros *trans* de compostos olefínicos. Mesmo não sendo possível a atribuição dos demais picos, observa-se o deslocamento dos sinais dos prótons Hc e Hd para campo mais alto devido ao efeito anisotrópico dos anéis da Me₂bpy no ligante *trans*-stpy, como foi observado para o composto *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(*trans*-stpy)]⁺ e outros compostos similares [113,134].

A solução do *fac*-[Re(CO)₃(Me₂bpy)(*trans*-stpy)]⁺ em acetonitrila foi irradiada em 404 nm para avaliar melhor o papel do complexo na sensibilização da reação de isomerização do ligante stpy coordenado. A Figura 48 mostra as variações no espectro eletrônico em função do tempo de irradiação.

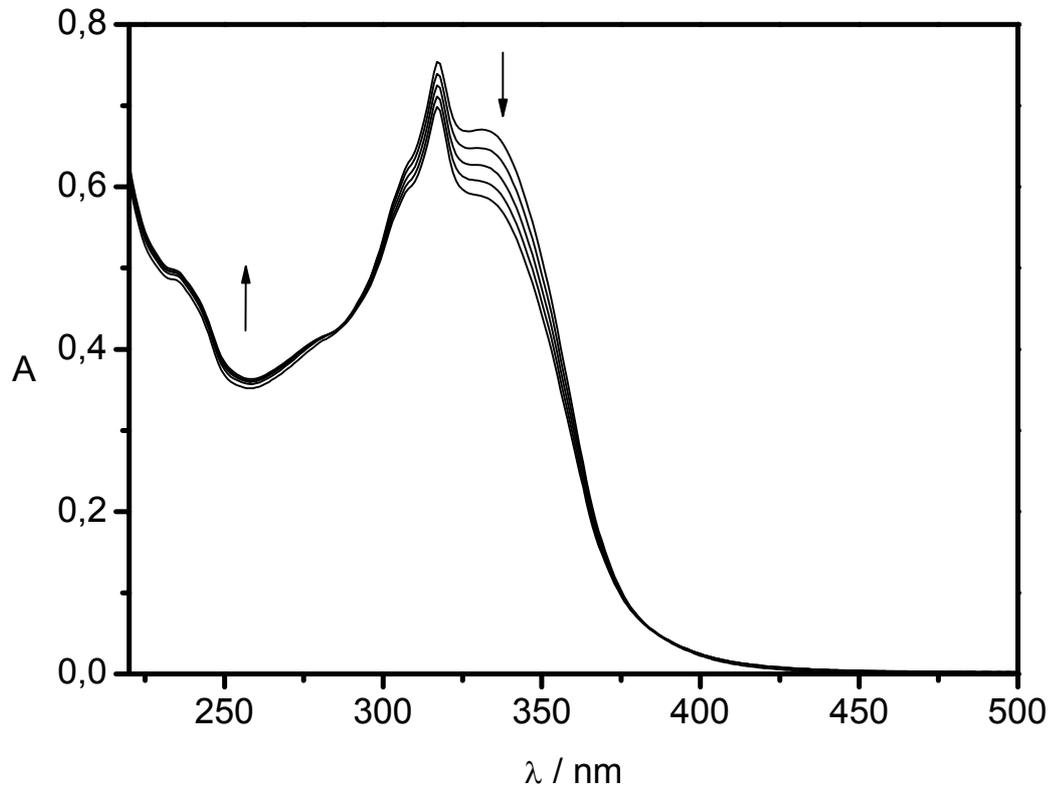


Figura 48. Variações espectrais em função do tempo de irradiação a 404 nm da solução $163 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{bpy})(\text{trans-stpy})]^+$ em acetonitrila. ($T = 300 \text{ K}$, $\Delta t = 60 \text{ s}$)

As variações observadas no espectro eletrônico, Figura 48, são condizentes com o processo de isomerização *trans-cis* do ligante *trans-stpy* coordenado ao complexo de rênio. Variações espectrais semelhantes foram observadas em compostos com diferentes ligantes polipiridínicos e isomerizáveis [138]. Nessa figura também pode ser observado um ponto isobéstico em 285 nm, indicando que apenas duas espécies estão presentes durante o processo fotoquímico.

Tabela 12. Rendimentos quânticos de fotoisomerização determinados para o composto $fac-[Re(CO)_3(Me_2bpy)(trans-stpy)]^+$ em acetonitrila sob irradiação em 404 nm.

λ_{acomp} / nm	Concentração / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Φ	% fot	$\Phi_{\text{médio}}$
330	142	0,10	0,8	0,13
		0,14	2,1	
		0,15	3,4	
	148	0,16	1,2	0,18
		0,18	2,7	
		0,19	4,3	
335	142	0,11	0,8	0,14
		0,14	2,2	
		0,16	3,7	
	148	0,18	1,4	0,19
		0,19	2,9	
		0,20	4,6	
340	142	0,11	0,8	0,14
		0,15	2,3	
		0,16	3,8	
	148	0,18	1,4	0,20
		0,20	3,0	
		0,21	4,8	
345	142	0,11	0,8	0,14
		0,15	2,3	
		0,17	3,9	
	148	0,20	1,5	0,21
		0,21	3,1	
		0,21	4,9	
350	142	0,11	0,9	0,14
		0,15	2,3	
		0,17	3,9	
	148	0,19	1,5	0,20
		0,20	3,1	
		0,21	4,9	
355	142	0,07	0,8	0,11
		0,12	2,3	
		0,14	3,9	
	148	0,13	1,5	0,16
		0,16	3,1	
		0,18	4,9	

$$I_0 = 2,84 \times 10^{15} \text{ quanta}\cdot\text{s}^{-1}. \Delta t = 20 \text{ s.}$$

A fotorreação também foi acompanhada pela técnica de ^1H RMN. A variação dos espectros é apresentada na Figura 49, em que pode ser observado o surgimento dos sinais do composto com isômero *cis-stpy* em regiões distintas dos sinais do reagente. A presença do isômero *cis* também é caracterizada pela

constante de acoplamento dos prótons Hc e Hd. Os sinais desses prótons aparecem em 6,93 e 6,44 ppm, respectivamente, que é uma região de campo mais alto que o do seu isômero e com uma constante de acoplamento típica de isômeros *cis* de compostos olefínicos, 12 Hz.

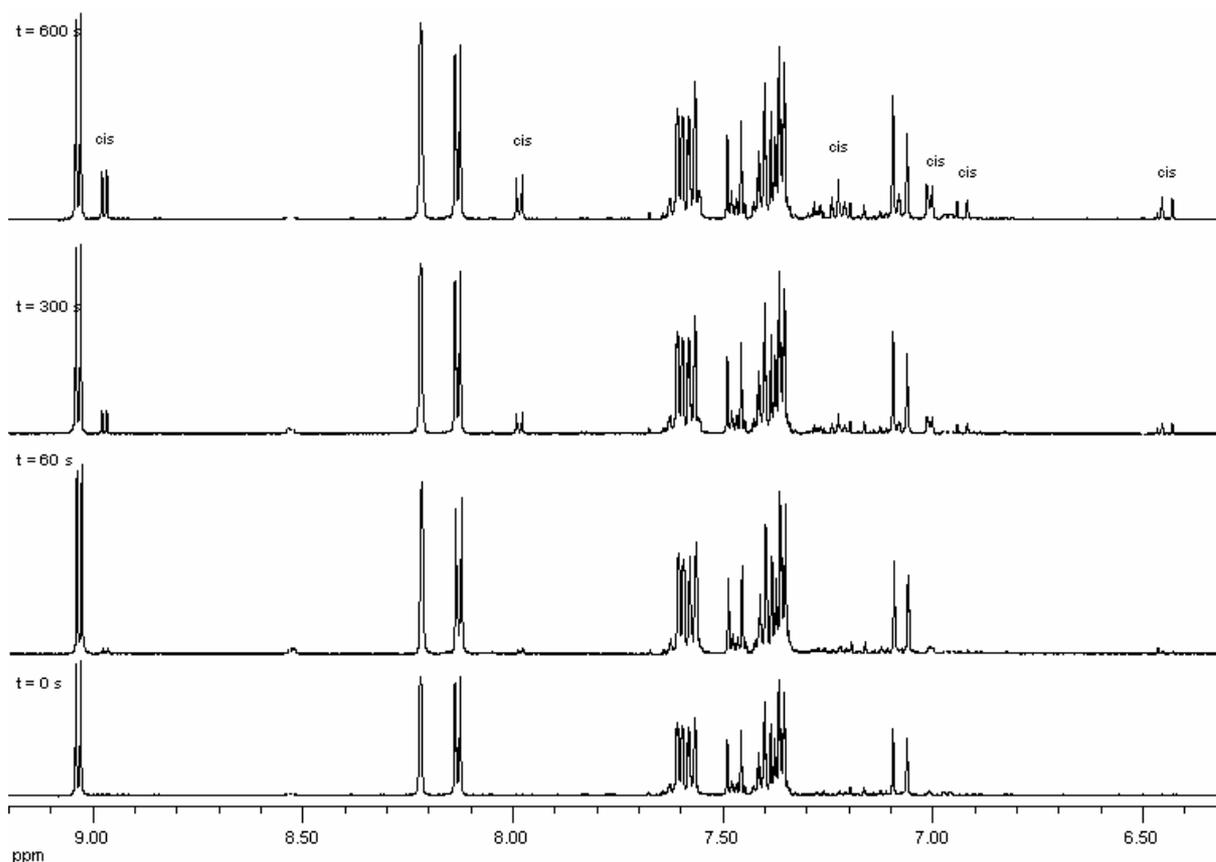


Figura 49. Variação no espectro de ^1H RMN do composto $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{bpy})(\text{trans-stpy})]^+$ em CD_3CN após 60, 300 e 600 s sob irradiação em 404 nm. (500 MHz, $T = 298\text{ K}$)

O rendimento quântico determinado utilizando-se os dados obtidos com a técnica de ^1H RMN para a irradiação em 404 nm foi de $\Phi_{404} = 0,31 \pm 0,07$. Esse valor é maior que o determinado pela variação dos espectros eletrônicos, $\Phi_{\text{ap}} = 0,18 \pm 0,02$, confirmando também para esse caso que o rendimento quântico determinado por espectrofotometria é aparente. Além disso, nota-se também que o valor de rendimento quântico real é menor que o determinado para o $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{trans-stpy})]^+$, o que sugere que a presença dos grupos metila diminui

a eficiência de população do estado 3IL , responsável pela isomerização do ligante coordenado.

4.3.1.3. Sistema $fac-[Re(CO)_3(dppz)(stpy)]^+$

Os espectros eletrônicos dos compostos $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-stpy)]^+$, $dppz$, $trans-stpy$ e $trans-Hstpy^+$ em acetonitrila são apresentados na Figura 50. O espectro eletrônico do $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-stpy)]^+$ possui uma diferença marcante em relação aos demais compostos de coordenação investigados, que é a alta absorvidade molar observada em praticamente todo o espectro, da ordem de $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, relacionada ao ligante polipiridínico, $dppz$. Esse ligante possui transições eletrônicas com energia menor que as dos ligantes bpy e Me_2bpy . Conseqüentemente, o espectro de absorção do complexo apresenta esse alto valor de absorvidade molar até cerca de 400 nm. Portanto, o espectro do $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-stpy)]^+$ possui a contribuição das transições internas do ligante $dppz$ (IL_{dppz}) na região de mais baixa energia além das transições internas do ligante $trans-stpy$ ($IL_{trans-stpy}$) e da $MLCT(d\pi_{Re}-\pi^*_{dppz})$, como atribuído aos outros dois compostos estudados.

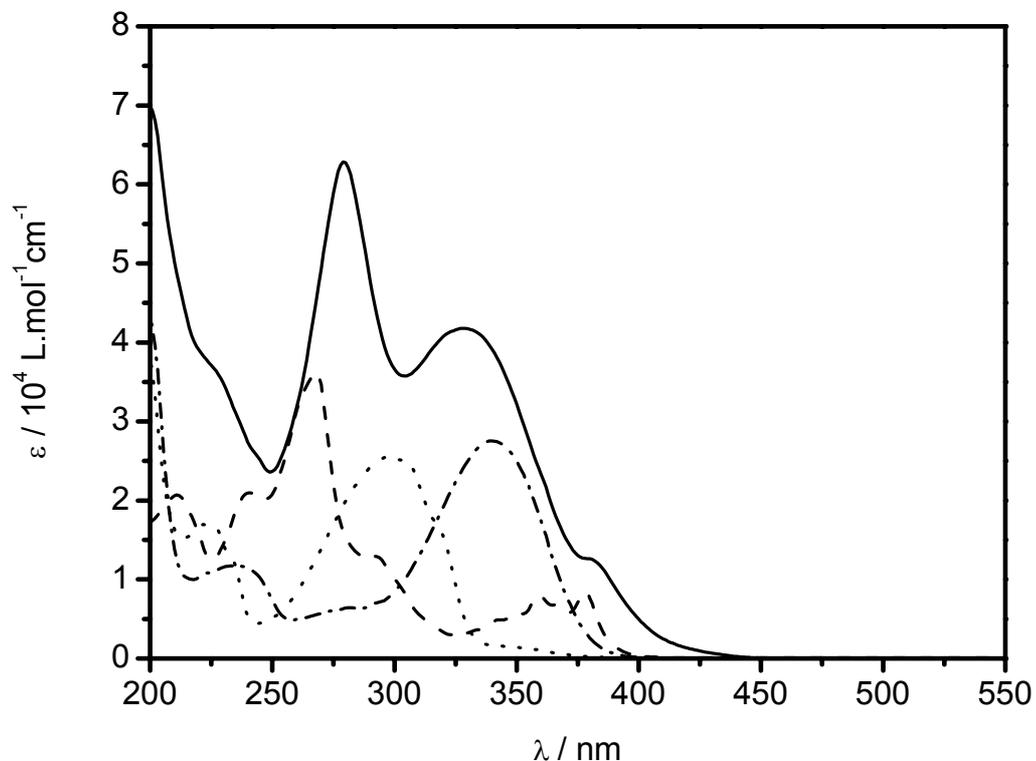


Figura 50. Espectro de absorção dos compostos $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-stpy)]^+$ (—), $dppz$ (---), $trans-stpy$ (····) e $trans-Hstpy^+$ (-·-·) em acetonitrila.

O composto $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-stpy)]^+$ também foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de prótons. O espectro do composto em CD_3CN é apresentado na Figura 51 e os deslocamentos químicos dos sinais, suas multiplicidades e constantes de acoplamento determinadas estão listados na Tabela 13.

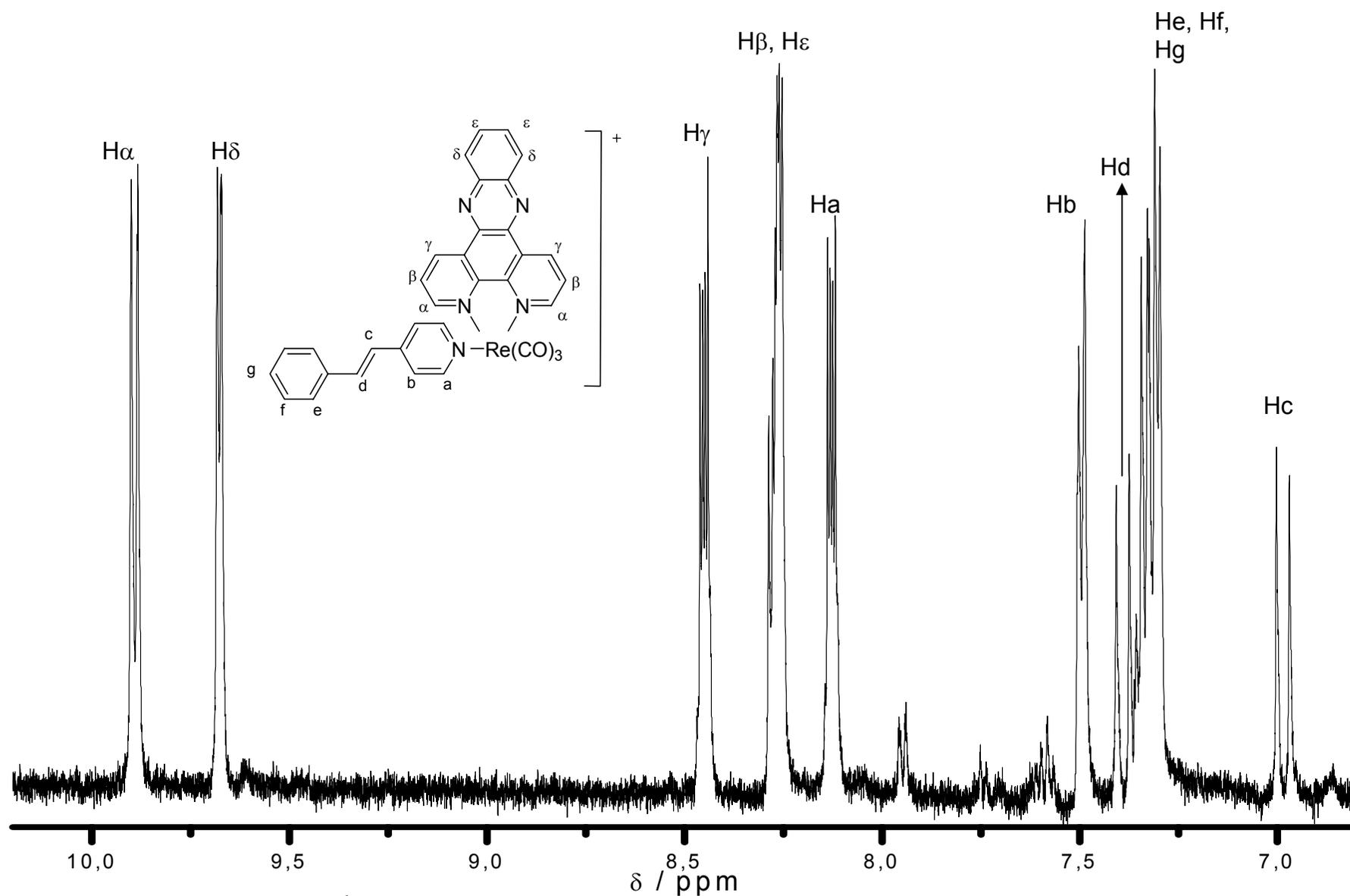
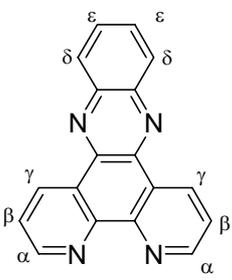
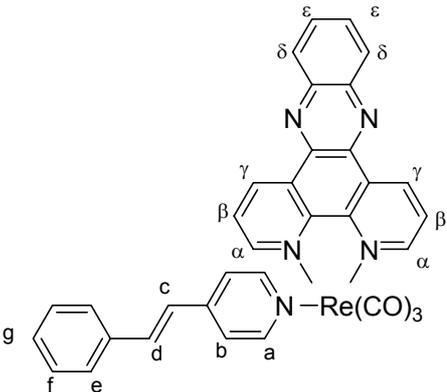


Figura 51. Espectro de ^1H RMN do composto $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{trans-stpy})]^+$ em CD_3CN a 500 MHz. ($T = 298 \text{ K}$)

Tabela 13. Deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento reportadas para o dppz [164] e calculadas a partir do espectro de ^1H RMN do composto $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{trans}\text{-stpy})]^+$.

	Próton	δ / ppm	J / Hz
	H α (dd, 2H)	9,68	8,1; 1,8
	H β (dd, 2H)	9,28	4,5; 1,8
	H γ (dd, 2H)	8,38	6,6; 3,4
	H δ (q, 2H)	7,94	6,6
	H ϵ (q, 2H)	7,81	8,1
	H α (d, 2H)	9,89	7,7
	H β (d, 2H)	8,26	6,4
	H γ (dd, 2H)	8,45	6,6; 3,5
	H δ (d, 2H)	9,68	4,5
	H ϵ (d, 2H)	8,28	5,2
	Ha (dd, 2H)	8,13	6,6; 3,3
	Hb (d, 2H)	7,50	7,4
	Hc (d, 1H)	6,99	16
	Hd (d, 1H)	7,39	16
	He; Hf; Hg (m, 5H)	7,32	

d = dubleto, dd = duplo dubleto; m = multipleteo, q=quarteto.

Os sinais do dppz são deslocados para campo mais baixo após a sua coordenação ao composto de rênio(I) devido ao efeito da desblindagem promovida pelo centro metálico. Os sinais atribuídos ao ligante *trans*-stpy também sofrem o efeito anisotrópico do ligante polipiridínico que desloca os seus sinais para campo mais alto que o observado para o composto antes da sua coordenação. Esse

comportamento foi observado nos demais compostos investigados e também em outros similares reportados na literatura [113,134].

A solução do composto $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-stpy)]^+$ foi irradiada em 404 nm para que o processo de sensibilização da reação pelo complexo metálico fosse evidenciado. As variações espectrais observadas são apresentadas na Figura 52 e os valores de rendimento quântico determinados encontram-se na Tabela 14.

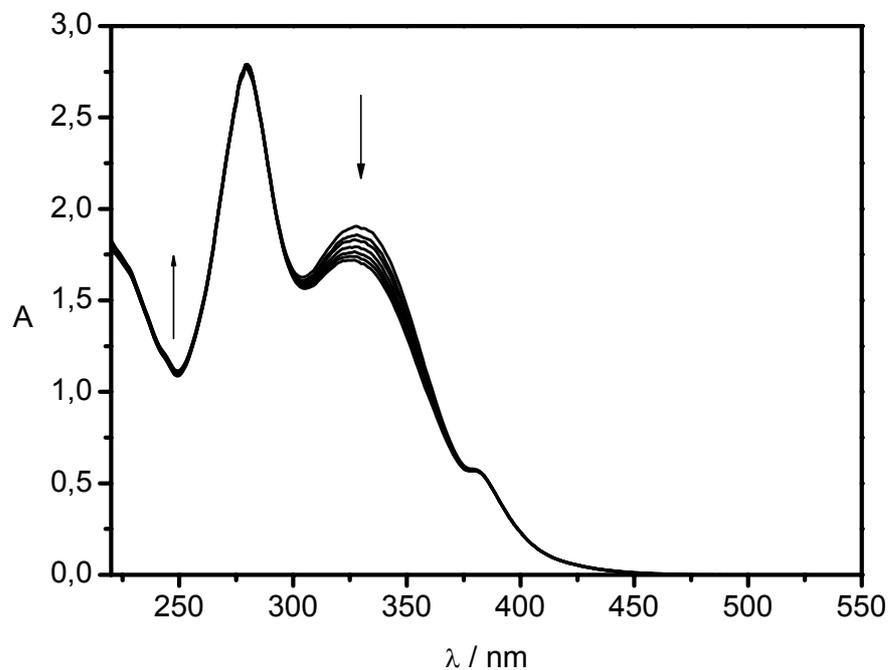


Figura 52. Variações espectrais em função do tempo de irradiação a 404 nm da solução $46,3 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do complexo $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-stpy)]^+$ em acetonitrila. ($T = 300\text{K}$, $\Delta t = 20 \text{ s}$)

A variação espectral observada na Figura 52 foi atribuída ao processo de isomerização *trans-cis* do ligante *trans-stpy* coordenado ao complexo metálico. Tais variações são facilmente percebidas na região onde o ligante *trans-stpy* tem maior contribuição para o espectro eletrônico enquanto o isômero *cis* apresenta baixa intensidade de absorção nessa mesma faixa. Outro comportamento que difere dos outros compostos investigados é a ausência de um ponto isobéstico

claro e bem definido. Isso se deve ao fato de ele ocorrer entre 250 e 300 nm, onde foi observada uma pequena variação de absorvância, não sendo possível a sua definição.

Tabela 14. Rendimentos quânticos de fotoisomerização determinados para o composto *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*trans*-stpy)]⁺ em acetonitrila sob irradiação em 404 nm.

λ_{acomp} / nm	Concentração / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Φ	% fot	$\Phi_{\text{médio}}$
310	45,4	0,19	2,6	0,16
		0,15	4,1	
		0,13	5,4	
	46,3	0,15	2,1	0,14
		0,14	3,8	
		0,13	5,1	
	46,7	0,14	1,8	0,12
		0,11	3,1	
		0,11	4,6	
320	45,4	0,27	3,7	0,23
		0,22	6,0	
		0,19	7,9	
	46,3	0,27	3,6	0,23
		0,23	6,1	
		0,20	8,0	
	46,7	0,22	3,0	0,20
		0,19	5,0	
		0,18	7,1	
330	45,4	0,32	4,5	0,28
		0,27	7,5	
		0,24	10	
	46,3	0,28	3,8	0,26
		0,26	7,0	
		0,24	9,6	
	46,7	0,27	3,6	0,25
		0,25	6,6	
		0,23	9,3	
340	45,4	0,38	5,2	0,32
		0,31	8,4	
		0,28	12	
	46,3	0,34	4,6	0,30
		0,30	8,1	
		0,27	11	
	46,7	0,32	4,3	0,28
		0,27	7,4	
		0,26	11	

continua

continuação

350	45,4	0,38	5,3	0,32
		0,31	8,6	
		0,28	12	
	46,3	0,32	4,3	0,30
		0,30	8,1	
		0,27	11	
	46,7	0,31	4,1	0,28
		0,27	7,3	
		0,26	10	

$$I_0 = 2,87 \times 10^{15} \text{ quanta} \cdot \text{s}^{-1}; \Delta t = 40 \text{ s.}$$

Ao comparar os valores apresentados na Tabela 14, nota-se que rendimentos quânticos maiores foram determinados nos comprimentos de onda de 340 e 350 nm onde a contribuição do fotoproduto para o espectro de absorção é menor. Portanto, tais valores devem ser mais próximos do real. Outro fato que mostra que o isômero *cis* influencia o espectro de absorção em regiões de maior energia é a variação observada para a porcentagem de fotólise nos diferentes comprimentos de onda. Por exemplo, em 310 nm, a contribuição do isômero *cis* é maior e diminui o valor da porcentagem de fotólise em comparação com os valores determinados em 350 nm. Assim, para as discussões, será adotada a média dos valores determinados pela variação da absorção em 340 e 350 nm.

O processo fotoquímico também foi acompanhado por ^1H RMN. Nesse caso, observou-se a presença dos sinais do isômero *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{cis-stpy})]^+$ aumentando em função do tempo de fotólise concomitantemente ao decréscimo dos sinais do reagente. O acompanhamento da reação utilizando essa técnica é apresentado na Figura 53.

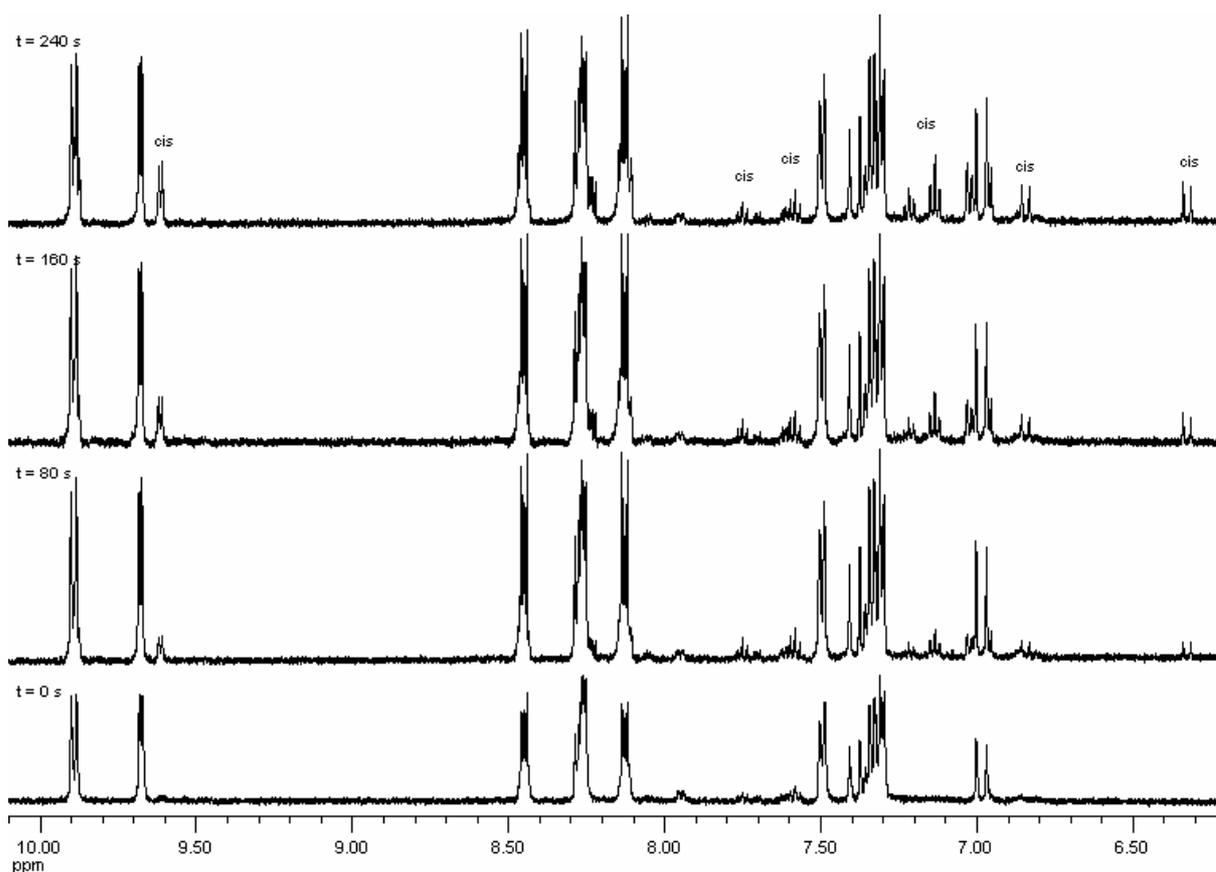


Figura 53. Variação no espectro de ^1H RMN do composto $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{trans-stpy})]^+$ em CD_3CN após 80, 160 e 240 s sob irradiação em 404 nm. (500 MHz, $T = 298\text{ K}$)

Tal como nos demais compostos podem-se observar os sinais dos prótons Hc e Hd do isômero *cis* em uma região de campo mais alto que os sinais relacionados ao seu isômero *trans*. Os sinais que aparecem em 6,84 e 6,33 ppm são atribuídos ao isômero *cis* por comparação com os demais compostos, bem como pelo valor de sua constante de acoplamento, 12 Hz, típica de prótons ligados a carbonos olefínicos no isômero *cis*.

O valor de rendimento quântico real determinado para o composto utilizando a técnica de ^1H RMN é $\Phi_{404} = 0,48 \pm 0,06$ que é maior que o determinado pela variação dos espectros eletrônicos, $\Phi_{\text{ap}} = 0,30 \pm 0,03$. A contribuição do fotoproduto no espectro eletrônico é menor nesse caso, uma vez que o valor do rendimento quântico aparente é mais próximo do real. O rendimento quântico real desse composto é igual ao determinado para o composto $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{trans-stpy})]^+$

nesse mesmo comprimento de onda, indicando que a troca do ligante polipiridínico bpy pelo dppz não afetou a eficiência do processo de isomerização do ligante *trans-stpy* coordenado.

4.3.1.4. Influência dos ligantes polipiridínicos nos sistemas investigados

Os valores médios dos rendimentos quânticos determinados para o processo de isomerização do ligante *trans-4-estirilpiridina* assistido pelos complexos metálicos estão na Tabela 15. Os valores listados são para irradiação a 404 nm pois nesse comprimento de onda o processo de isomerização deve ocorrer exclusivamente por meio da sensibilização uma vez que o ligante *trans-stpy* por si só não absorve nesse comprimento de onda. Portanto, as alterações observadas podem ser diretamente relacionadas ao efeito do ligante polipiridínico no processo.

Tabela 15. Valores de rendimento quântico da fotoisomerização do ligante *trans-stpy* no $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-stpy)]^+$ sob irradiação em 404 nm.

Composto	$\Phi_{ap} - 404 \text{ nm}$	$\Phi_{real} - 404 \text{ nm}$
$fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$	$0,19 \pm 0,02$	$0,48 \pm 0,03$
$fac-[Re(CO)_3(Me_2bpy)(trans-stpy)]^+$	$0,18 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,07$
$fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-stpy)]^+$	$0,30 \pm 0,03$	$0,48 \pm 0,06$

O processo envolvido para irradiação em 404 nm pode ser melhor compreendido por meio do diagrama simplificado mostrado na Figura 54.

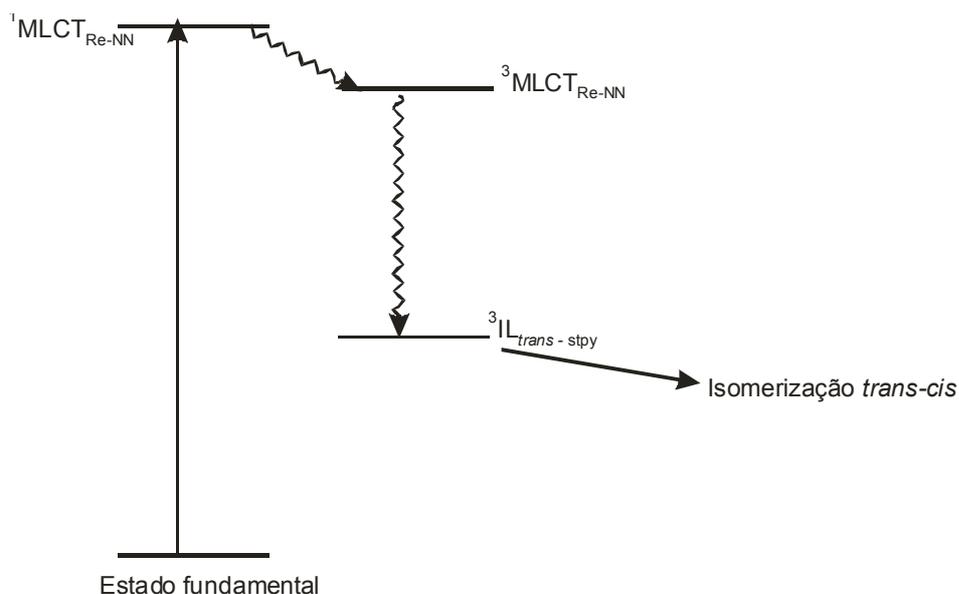


Figura 54. Diagrama simplificado dos níveis de energia para os compostos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-stpy)]^+$.

O estado singlete inicialmente atingido durante o processo de excitação é desativado pelo cruzamento intersistema para o tripleto que, por sua vez, decai para o estado excitado de mais baixa energia, $^3IL_{trans-stpy}$, pela conversão interna. O estado excitado 3IL , responsável pela fotoisomerização, é reportado como sendo o de mais baixa energia para compostos similares [175,176].

Os rendimentos quânticos de cruzamento intersistemas podem ser preponderantes para a explicação da diferença nos valores de rendimentos quânticos determinados. Os valores de $\Phi_{real - 404}$ são iguais para os compostos $fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$ e o $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-stpy)]^+$, pois as suas eficiências de cruzamento intersistema devem ser similares. Por outro lado, o rendimento quântico mais baixo observado para o $fac-[Re(CO)_3(Me_2bpy)(trans-stpy)]^+$ pode ser relacionado ao efeito doador de elétrons dos grupos metila, que aumentam a energia do estado excitado 3MLCT e diminuem a eficiência do cruzamento intersistema. Esse fato também foi reportado para complexos similares

fac-[ClRe(CO)₃(bpy)] e *fac*-[ClRe(CO)₃(Me₂bpy)] e foi evidenciado pela diferença na emissão [177-180].

O mecanismo de desativação do estado excitado deve ocorrer de forma similar ao reportado para o composto *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺. Após a absorção de luz, os estados ¹MLCT e ¹IL são populados e, por meio de cruzamento intersistemas e conversão interna, atingem o estado excitado ³IL. Este é o responsável pela isomerização e leva ao estado intermediário perpendicular, ³p* [178], com os anéis aromáticos do ligante fotoisomerizável formando um ângulo de rotação ~ 90°, e leva à isomerização do ligante coordenado. Comportamento similar também foi reportado para o *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(*trans*-stpy)]⁺ e para o *fac*-[ClRe(CO)₃(*trans*-stpy)₂], propondo um mecanismo similar para o processo de isomerização em soluções fluidas, utilizando técnicas ultra-rápidas [179]. De fato, a isomerização do ligante coordenado está diretamente relacionada com a eficiência em popular o estado excitado ³p* e com as rotas que levam a esse estado excitado.

O processo de isomerização do ligante estirilpiridina altera a energia do nível ³IL_{stpy}. Quando o ligante está na forma *trans*, os seus anéis possuem um ângulo de diedro pequeno, estimado em cerca de 10° [173]. Com esse ângulo ocorre a ressonância eletrônica dos dois anéis aromáticos do ligante. No isômero *cis* o ângulo de diedro é maior (~60°), o que dificulta a ressonância eletrônica entre os anéis.

As diferenças dos ângulos de diedro influem diretamente na energia do estado ³IL_{stpy}. No isômero *trans* dos compostos estudados, o estado ³IL_{stpy} sempre foi o de energia mais baixa. Conforme o fotoprocesso ocorre, nota-se que o produto da reação apresenta luminescência, Figura 55.

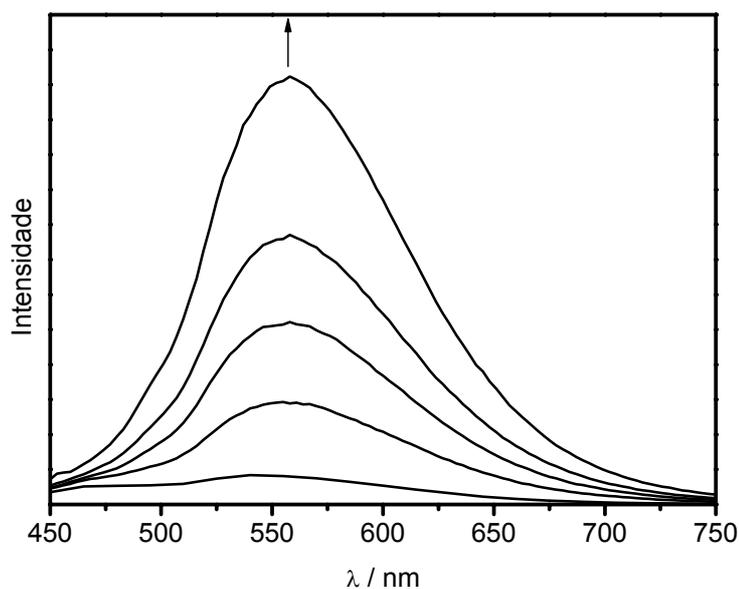


Figura 55. Aumento da intensidade de emissão em função do tempo de irradiação do composto $fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$ em acetonitrila. ($\lambda_{irr} = 365$ nm, $\lambda_{ex} = 410$ nm, $\nu = 1$ nm \cdot s $^{-1}$, $t_{irr} = 0, 10, 20, 30$ e 50 min)

A diminuição da ressonância do sistema desestabiliza o estado $^3IL_{stpy}$, aumentando a sua energia. Nos compostos estudados, a banda de emissão registrada é geralmente larga e não estruturada, característica da emissão proveniente do estado 3MLCT , que passa a ser o de mais baixa energia devido à desestabilização do 3IL , Figura 56.

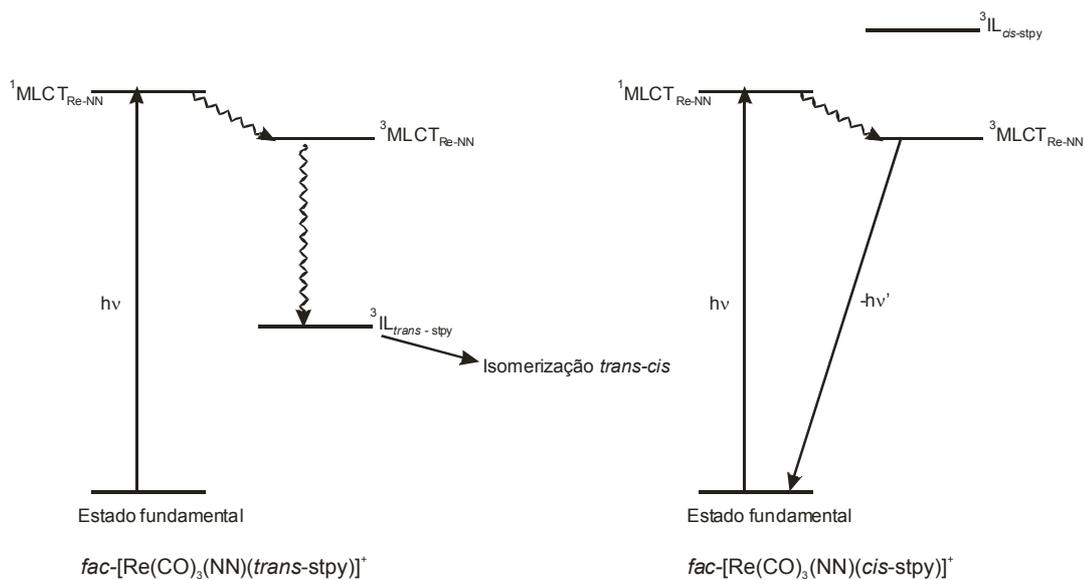


Figura 56. Diagrama simplificado de energia para os compostos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-stpy)]^+$ e $fac-[Re(CO)_3(NN)(cis-stpy)]^+$.

4.3.2. Isomerização fotoassistida do *trans*-stpy em PMMA

A utilização de meios não-fluidos para a preparação de dispositivos tem como vantagens a facilidade de manipulação e a sua versatilidade em aplicações. Visando a possibilidade de preparação de dispositivos moleculares, tais como fotossensores, o composto $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{trans}\text{-stpy})]^+$ foi incorporado a filmes poliméricos de poli(metacrilato de metila), PMMA, e o seu comportamento fotoquímico também foi investigado.

O espectro de absorção do composto em PMMA é bastante similar ao determinado em acetonitrila, o que tem sido observado para compostos similares em meios rígidos, como se verifica na Tabela 16.

Tabela 16. Máximos de absorção de alguns compostos de rênio(I) em diferentes meios.

Composto	Meio	λ / nm	Ref
$fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{trans}\text{-stpy})]^+$	CH ₃ CN	320	
	PMMA	320	
$fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans}\text{-bpe})]^+$	CH ₃ CN	332	[164]
	PMMA	333	
$fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans}\text{-stpy})]^+$	CH ₃ CN	332	[164]
	PMMA	337	
$[(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Re}(\text{trans}\text{-bpe})\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})]^{2+}$	CH ₃ CN	336	[164]
	PMMA	336	
$fac\text{-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(5\text{-Mephen})]$	Benzeno	390	[111]
	CH ₂ Cl ₂	380	
	CH ₃ OH	370	
$fac\text{-}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(5\text{-Brphen})]$	Benzeno	395	[111]
	CH ₂ Cl ₂	387	
	CH ₃ OH	372	

As energias das transições MLCT são sujeitas ao efeito da polaridade do solvente [111], como exemplificado pelos deslocamentos de máximos de absorção

dos compostos $fac-[ClRe(CO)_3(5-Mephen)]$ e $fac-[ClRe(CO)_3(5-Brphen)]$ em diferentes solventes, e não pela rigidez do meio, como observado nos demais dados apresentados na tabela.

Na Figura 57 são apresentadas as variações espectrais observadas com o composto $fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$ incorporado no filme de PMMA sob irradiação em 365 nm.

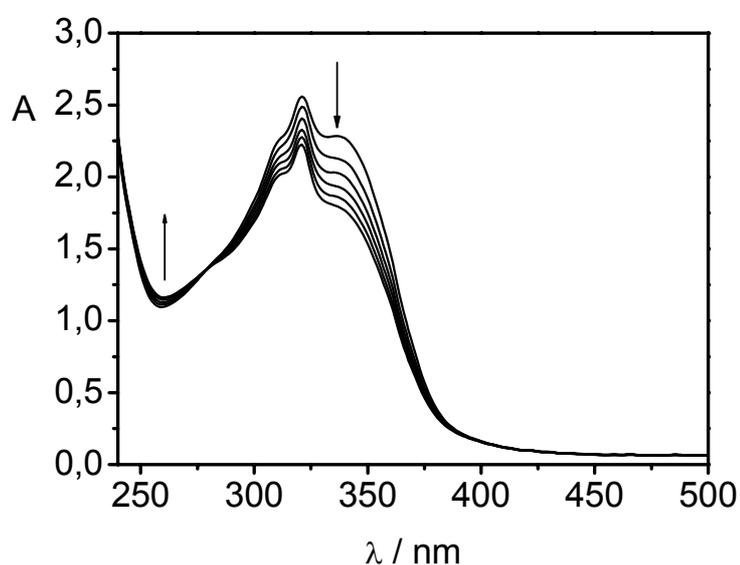


Figura 57. Variação espectral do $fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$ em filme de PMMA sob irradiação a 365 nm. ($T = 298\text{ K}$; $\Delta t = 2\text{ s}$)

As variações espectrais com um ponto isobéptico em 283 nm são muito similares às observadas em solução fluida de acetonitrila quando submetida à irradiação no mesmo comprimento de onda e são decorrentes do processo de isomerização *trans-cis* do ligante *trans-stpy* coordenado ao complexo metálico. Isso mostra claramente que a reação ocorre também em um meio mais rígido, como a matriz polimérica de PMMA.

O mecanismo de isomerização *trans-cis* de compostos derivados do estilbeno em meios fluidos vem sendo o foco de vários estudos [106-108,181], mas a

investigação ainda é incipiente em filmes de PMMA. Em um estudo recente envolvendo os compostos $fac-[ClRe(CO)_3(trans-stpy)_2]$ e $fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$ em filmes poliméricos, a partir da não-observação da formação do intermediário $^3p^*$, concluiu-se que a reação não ocorre nesse meio. Essa inibição do processo de isomerização foi atribuída ao impedimento estérico que a matriz polimérica pode causar na formação do estado intermediário $^3p^*$ [176].

No entanto, os resultados deste trabalho mostram que a fotoisomerização ocorre de fato, como reportado para compostos semelhantes [128,138]. O impedimento estérico deve afetar o processo de fotoisomerização dos compostos $fac-[ClRe(CO)_3(trans-stpy)_2]$ e $fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$, mas não a ponto de causar a sua completa inibição [182-184]. Isso fica ainda mais evidente quando é considerado que foi observada nesse mesmo meio a reação de isomerização do composto $[(CO)_3(phen)Re(trans-bpe)Re(CO)_3(phen)]^{2+}$, muito mais volumoso [138]. Portanto, a conclusão de que a rigidez causa impedimento estérico suficiente para não permitir a isomerização *trans-cis* do ligante coordenado pode ser refutada.

Tal como nas soluções fluidas, observa-se o aumento da luminescência em função do tempo de irradiação do composto $fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$ em PMMA, Figura 58.

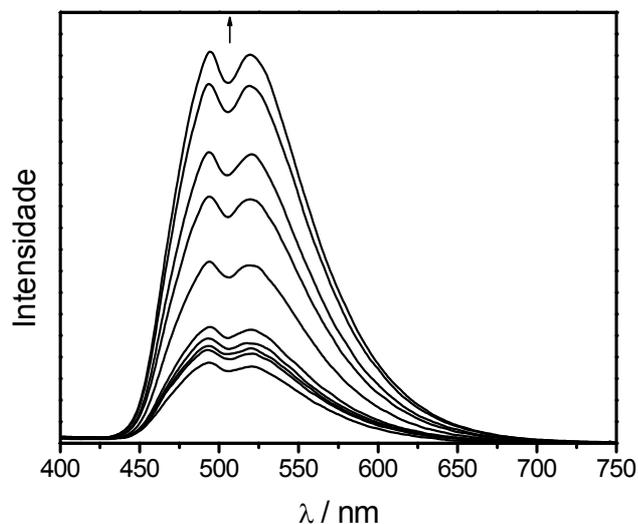


Figura 58. Aumento da intensidade de emissão em função do tempo de irradiação do composto *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(*trans*-stpy)]⁺ em PMMA. (T= 298 K, $\nu = 1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$)

No entanto, o perfil passa a diferir daquele observado na solução fluida. O estado excitado responsável pela emissão é deslocado para uma região de maior energia na medida em que a rigidez do meio aumenta. As causas desse comportamento serão discutidas a seguir, no item 4.3.3.

4.3.3. Emissão dos *cis*-complexos e rigidocromismo

A formação do *cis*-4-estirilpiridina, que possui maior energia que o seu isômero *trans*, faz com que o complexo metálico passe a ser emissivo. O aumento da energia está relacionado ao ângulo de diedro dos anéis do ligante. A formação do *cis*-stpy aumenta tal ângulo entre os anéis e diminui o seu efeito de ressonância, resultando em um valor maior de energia do estado ${}^3\text{IL}_{\text{cis-stpy}}$ em comparação com o estado inicial ${}^3\text{IL}_{\text{trans-stpy}}$. Devido a esse ganho, o estado excitado ${}^3\text{IL}$ centrado no ligante *cis*-4-estirilpiridina não é o de menor energia como acontecia com o *trans*-stpy. Dessa forma, a reação fotoinduzida para o processo *cis-trans* é evitada e a desativação do estado excitado ocorre de outras formas, como a emissão de luz.

A presença do estado excitado ${}^3\text{MLCT}$, de energia mais baixa, é conveniente para a utilização desse composto em dispositivos, pois ele possui sensibilidade à rigidez do meio. Essa é uma característica bastante interessante para o desenvolvimento de dispositivos como nanossondas para monitorar os processos de polimerização. Devido ao estado excitado ${}^3\text{MLCT}$ ser o de menor energia no composto $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{cis-stpy})]^+$, o seu comportamento fotofísico foi estudado em meios que possuem diferente rigidez, como o filme de PMMA a 298 K e em EPA a 298 ou 77 K.

Os espectros de emissão do composto $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{cis-stpy})]^+$ em PMMA, EPA a 298 K e em EPA a 77 K são apresentados na Figura 59.

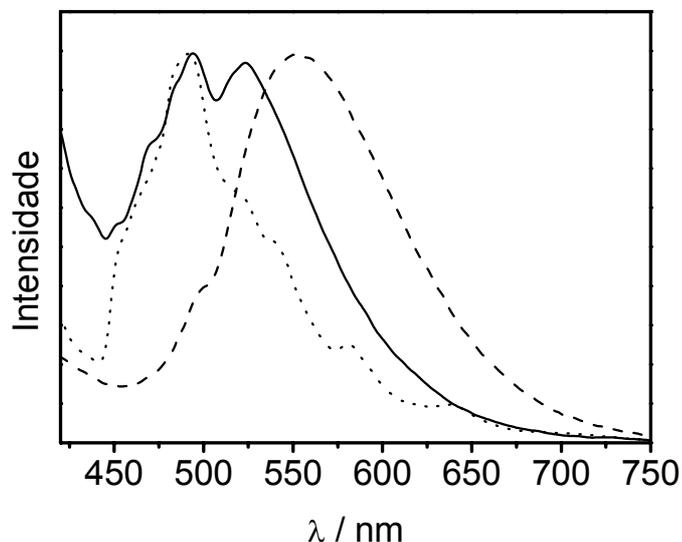


Figura 59. Espectros de emissão normalizados do $fac-[Re(CO)_3(bpy)(cis-stpy)]^+$ em PMMA (—) e em EPA a 298 K (---) e em EPA a 77 K (···). ($\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$, $\nu = 1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$)

Observa-se no espectro de emissão do composto em EPA a 298 K uma banda larga e não estruturada centrada em 550 nm, condizente com uma emissão proveniente do estado excitado 3MLCT , tal como observado na solução de acetonitrila.

Já no espectro registrado em PMMA, pode ser observada a presença de dois máximos, centrados em 490 e 520 nm, com deslocamento hipsocrômico em comparação com o espectro da solução fluida. Tal deslocamento é ainda mais acentuado em uma matriz mais rígida, como o EPA vítreo a 77 K e, nesse caso, observa-se uma estruturação ainda maior do espectro. Comportamentos similares já foram reportados para outros compostos com ligantes isomerizáveis [128,134,138], como se observa na Tabela 17, que mostra o deslocamento da energia do máximo de emissão conforme a rigidez aumenta.

Tabela 17. Máximos de emissão para alguns compostos polipiridínicos de rênio(I) em diferentes meios.

Composto	Meio	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	Ref
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (bpy)(<i>cis</i> -stpy)] ⁺	CH ₃ CN, 298 K	550	
	PMMA, 298 K	490, 520	
	EPA, 77 K	490	
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>cis</i> -stpy)] ⁺	CH ₃ CN, 298 K	555	[134]
	PMMA, 298 K	490, 515	
	EPA, 77 K	475, 490	
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (ph ₂ phen)(<i>cis</i> -stpy)] ⁺	CH ₃ CN, 298 K	555	[113]
	PMMA, 298 K	535	
	EPA, 77 K	500, 530	
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>cis</i> -bpe)] ⁺	CH ₃ CN, 298 K	548	[113]
	PMMA, 298 K	549, 520	[128, 138]
	EPA, 77 K	470, 490	[128, 138]
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (5-Clphen)(<i>cis</i> -bpe)] ⁺	CH ₃ CN, 298 K	560	[115]
	PMMA, 298 K	524	
	EPA, 77 K	475, 500	
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (ph ₂ phen)(<i>cis</i> -bpe)] ⁺	CH ₃ CN, 298 K	555	[169]
	PMMA, 298 K	530	
	EPA, 77 K	494, 520	

Isso se deve ao aumento da energia do estado ³MLCT, diretamente responsável pelas emissões em meios fluidos a 298 K, que se relaciona à reorganização da esfera de solvatação ao redor da espécie excitada. No estado fundamental, o solvente está orientado em função do dipolo formado pela distribuição de carga do soluto. Como a absorção de luz é instantânea quando comparada com o movimento nuclear, tanto em meios fluidos como rígidos, espera-se que a energia de absorção seja aproximadamente a mesma em meios com rigidez diferente, Tabela 16.

Após o processo de absorção, ocorrem processos de cruzamento intersistemas e conversões internas que conduzem ao estado excitado de menor energia, ³MLCT, Figura 56. O momento de dipolo nesse estado excitado é invertido em relação ao estado singleto inicialmente atingido, exigindo a reorientação da esfera de solvatação de forma a acomodar o novo dipolo. Essa reorganização pode ocorrer facilmente em meios fluidos, como EPA a 298 K. Porém, num meio mais rígido, como em um filme polimérico de PMMA ou mesmo em EPA a 77 K, existe o impedimento causado pela matriz.

A teoria de Marcus quantifica a influência do meio tanto nos espectros de absorção como nos de emissão [185]. A influência do meio na energia de emissão é relacionada ao *energy gap*, ΔG^0 , como é mostrado nas equações 10 e 11.

$$E_{em} = |\Delta G^0| - \lambda \quad (10)$$

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_i \quad (11)$$

Essas equações relacionam as energias de reorganização intramolecular, λ_i , e do solvente na esfera de solvatação, λ_0 , com o máximo de emissão de um estado excitado. A equação 12 mostra que λ_0 está relacionado à relaxação envolvida na reorientação dos dipolos do meio em que a espécie se encontra, λ_{00} , e à relaxação pelas translações de pequena amplitude, λ_{0i} [186].

$$\lambda_0 = \lambda_{00} + \lambda_{0i} \quad (12)$$

No meio rígido, a reorientação da esfera de solvatação da espécie é restrita e não acomoda o novo dipolo formado pelo estado excitado responsável pela emissão. Logo, λ_{00} não participa mais dos processos de decaimento térmico e o seu

valor é adicionado ao *energy gap*, influenciando diretamente o máximo de emissão do composto, equação 13.

$$E_{em} = |\Delta G^0| + \lambda_{00} - \lambda_{0i} - \lambda_i \quad (13)$$

O valor de λ_{00} é diretamente proporcional ao quadrado da diferença entre os momentos de dipolo dos estados excitado, $\vec{\mu}_e$, e fundamental, $\vec{\mu}_f$, e relacionado com a constante dielétrica estática do meio rígido, D_{sr} , e do meio fluido, D_s , equação 14.

$$\lambda_{00} = \frac{(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_f)^2}{a^3} \left[\frac{1 - D_{sr}}{2D_{sr} + 1} - \frac{1 - D_s}{2D_s + 1} \right] \quad (14)$$

Quando o estado excitado envolve uma diferença muito grande do seu momento de dipolo com o fundamental, o valor de λ_{00} deverá variar bastante de acordo com a rigidez do meio. É o que acontece com o estado excitado de energia mais baixa do composto *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(*cis*-stpy)]⁺, atribuído ao ³MLCT, que devido à rigidez do meio, tem a sua energia aumentada, como pode ser observado na Figura 59.

Uma vez que o estado ³MLCT tem a sua energia bastante aumentada em função da rigidez do meio, pode-se propor que a situação representada na Figura 60 aconteça com o nível ³MLCT.

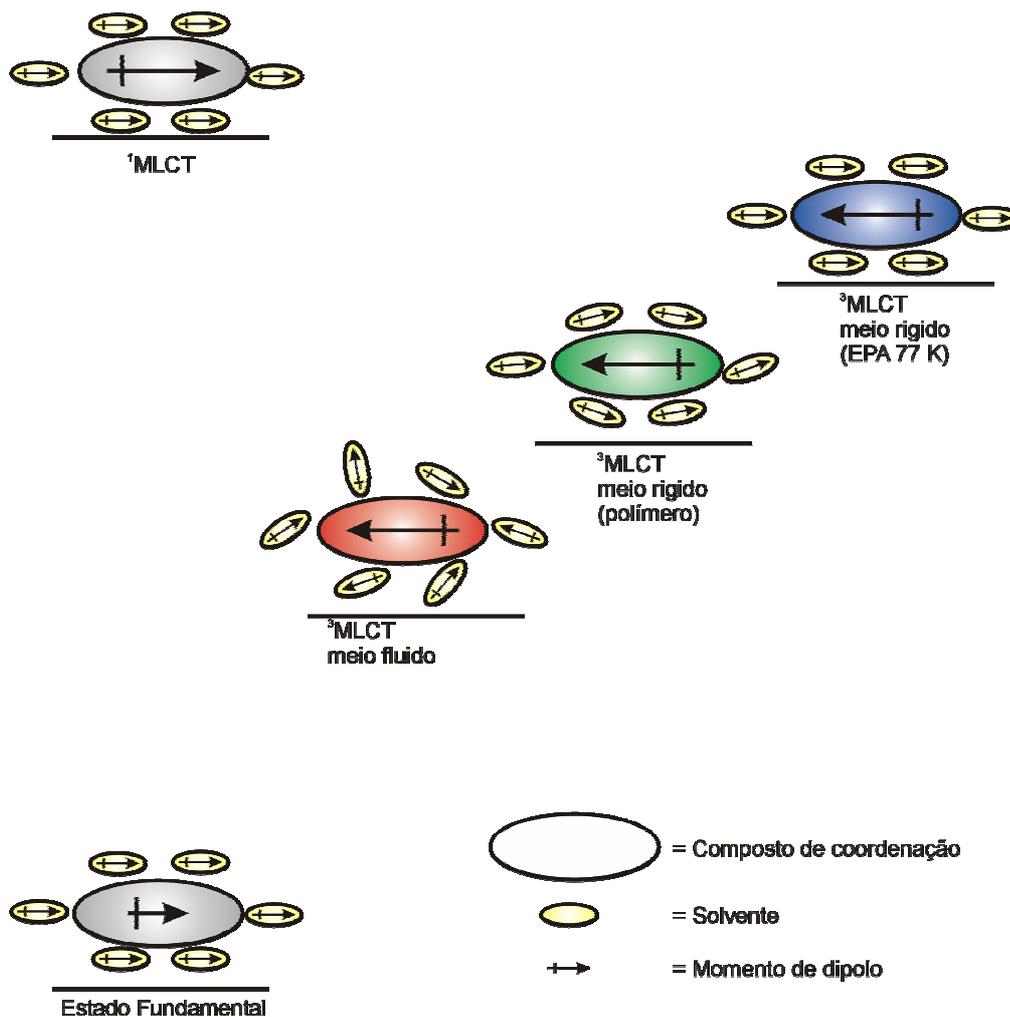


Figura 60. Representação esquemática da orientação do solvente ao redor da espécie no estado fundamental, no estado excitado $^1\text{MLCT}$ e em diversos meios para o estado $^3\text{MLCT}$.

Os espectros de emissão do ligante 2,2'-bipiridina também foram registrados em EPA a 298 K, meio fluido, e a 77 K, meio rígido, Figura 61, para permitir a comparação com os espectros do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{cis-stpy})]^+$. A solução fluida do ligante a 298 K não apresentou emissão. Por outro lado, no espectro em EPA a 77 K observam-se bandas na região de 430 a 600 nm, atribuídas ao processo de fosforescência do composto [187]. Isto é acentuado pela baixa temperatura do meio que favorece a observação do decaimento radiativo.

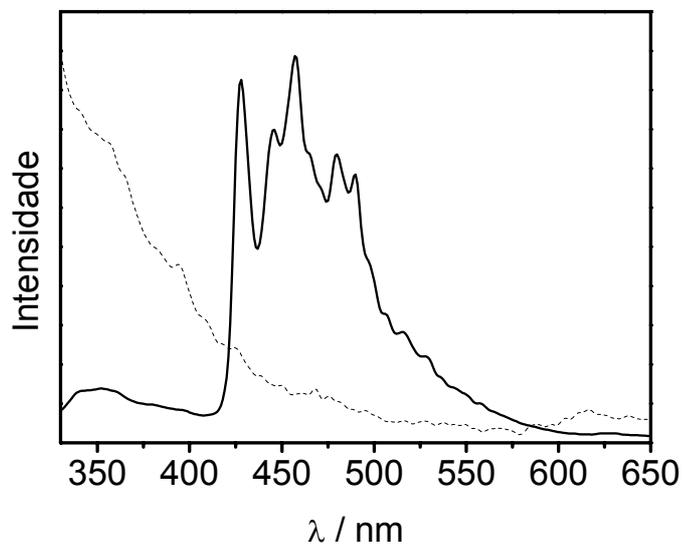


Figura 61. Espectros de emissão do ligante 2,2'-bipiridina em EPA a 77K (—) e a 298 K (---). ($\lambda_{\text{ex}} = 285 \text{ nm}$, $\nu = 1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$).

As transições ${}^3\text{IL}^*$ dos ligantes, por exemplo, o 2,2'-bipiridina, não são tão afetadas pela rigidez do meio quanto as transições ${}^3\text{MLCT}$, Figura 62. Transições eletrônicas centradas no ligante envolvem a redistribuição de densidade eletrônica dentro da mesma nuvem π , diminuindo a diferença dos momentos de dipolo do estado excitado e fundamental [138,185,188]. Essa pequena diferença dos momentos de dipolo implica em pouca alteração do valor de λ_{00} .

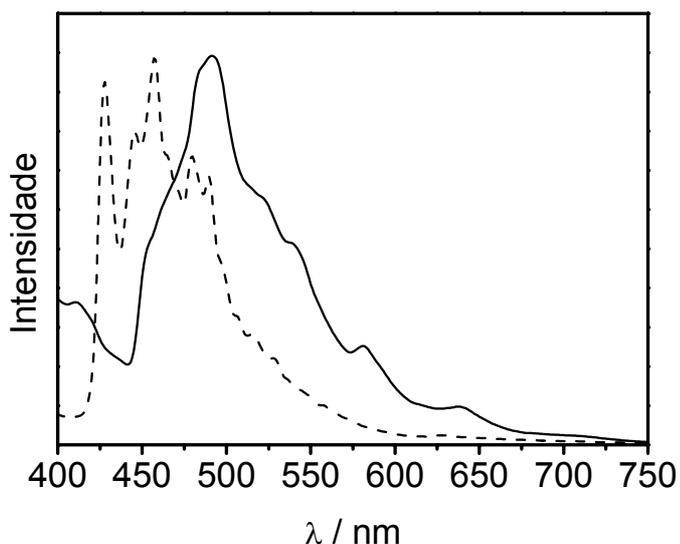


Figura 62. Espectros de emissão dos compostos $fac-[Re(CO)_3(bpy)(cis-stpy)]^+$ ($\lambda_{ex} = 350$ nm) (—) e do ligante bpy ($\lambda_{ex} = 285$ nm) (---) em EPA a 77 K. ($\nu = 1$ nm·s⁻¹)

A rigidez do meio diminui o decaimento não-radiativo, favorecendo o processo emissivo. Esse efeito é observado em EPA a 77 K em que, além da rigidez do meio, a baixa temperatura contribui para a diminuição dos processos de desativação térmica.

O aumento da estruturação dos espectros de emissão em função da rigidez pode ser explicado em termos da influência nos estados ³MLCT e ³IL, como proposto no diagrama simplificado, Figura 63.

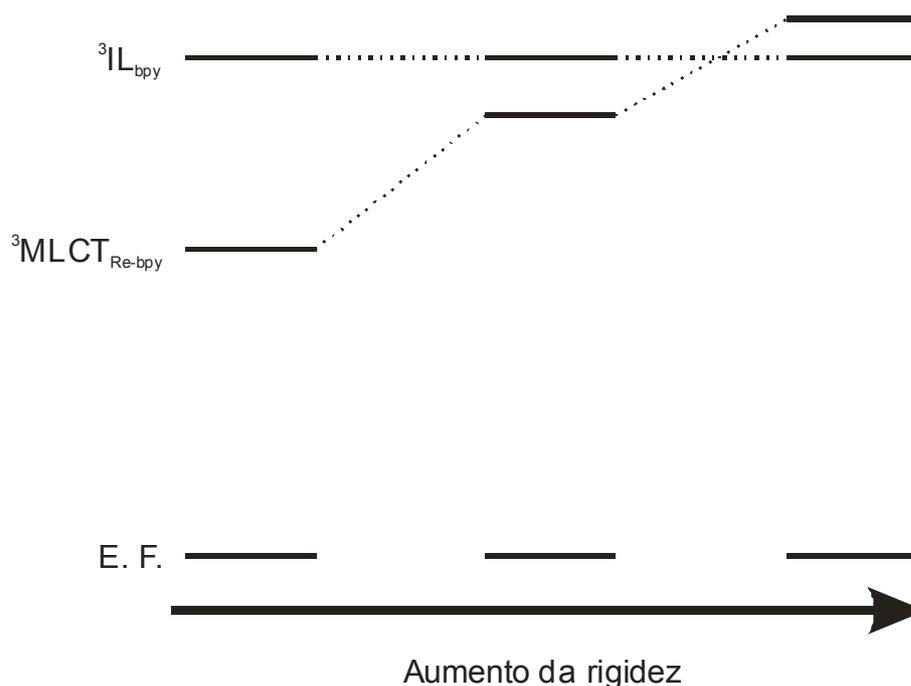


Figura 63. Diagrama simplificado dos níveis de energia do composto $fac-[Re(CO)_3(bpy)(cis-stpy)]^+$. (E. F. = Estado fundamental)

Em meio fluido a emissão é atribuída ao estado excitado de energia mais baixa 3MLCT . Conforme o meio fica mais rígido, a energia do 3MLCT aumenta enquanto que a do 3IL praticamente não é alterada. Em um meio mais rígido poderá ocorrer a completa inversão na ordem dos estados excitados, resultando na observação de um espectro de emissão bastante similar ao do ligante livre.

O composto $fac-[Re(CO)_3(dppz)(cis-stpy)]^+$ tem energia do estado 3IL do ligante polipiridínico, dppz, muito baixa e devido a essa característica ele deve ser o estado excitado de menor energia. O espectro de emissão do composto é apresentado na Figura 64 e o espectro do dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina é apresentado na Figura 65, para mostrar que o máximo de emissão do complexo em solução é próximo do máximo de fosforescência do composto orgânico em EPA a 77 K e, ao se utilizar um meio mais rígido, os espectros são similares.

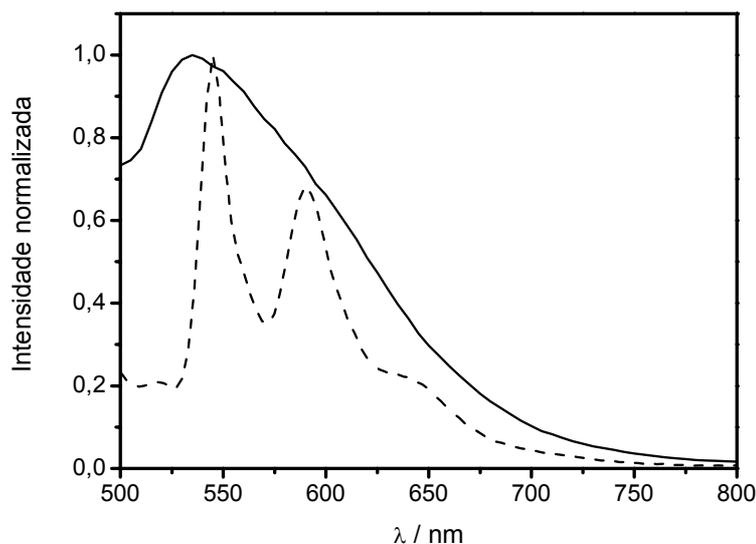


Figura 64. Espectro de emissão *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*cis*-stpy)]⁺ em acetonitrila (—) a 298K e em EPA a 77 K (---). ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$, $\nu = 5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$)

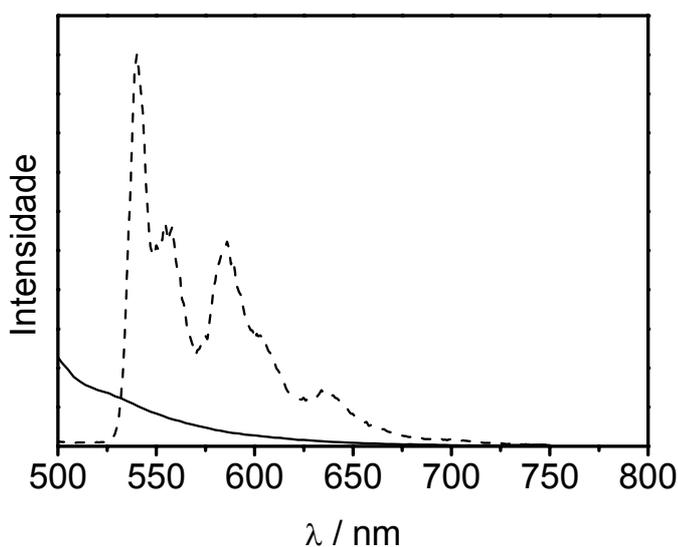


Figura 65. Espectros de emissão do dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina em EPA a 298 K (—) e a 77 K (---). ($\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$; $\nu = 1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$)

A emissão do composto *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*cis*-stpy)]⁺ deve ter maior contribuição do estado excitado centrado no ligante polipiridínico que do estado ³MLCT_{Re-dppz}. O estado excitado ³IL_{dppz} é o de energia menor no composto *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(4-Etpy)]⁺, 4-Etpy = 4-etilpiridina [189,190]. A similaridade do efeito dos ligantes no centro metálico corrobora que a maior contribuição é do ³IL_{dppz}, pois ele também deve ser o estado excitado de energia mais baixa no *fac*-[Re(CO)₃(dppz)(*cis*-stpy)]⁺.

5. Conclusões

Os filmes de TiO_2 utilizados nas células solares sensibilizadas por corantes possuem estrutura cristalina e espessura adequadas para atuarem nos dispositivos. Os compostos de coordenação preparados para serem utilizados como corantes sensibilizadores de semicondutores captam luz numa ampla faixa da radiação visível do espectro, são adsorvidos na superfície do TiO_2 , sensibilizando-o à região visível do espectro, e promovem a injeção de carga na banda de condução do semicondutor.

O uso do íon cianoboroidreto como ligante ancilar resultou em um desempenho melhor que o dos compostos com os ligantes ancilares Cl^- ou H_2O , mas não foi superior ao desempenho de outros compostos preparados pelo grupo, ou mesmo do sensibilizador padrão N3.

A utilização do novo grupo de ancoramento, ácido hidroxâmico, nos corantes sensibilizadores mostrou que ele é capaz de adsorver à superfície do TiO_2 , sensibilizando o óxido à luz visível. Desempenhos superiores aos reportados para os compostos análogos com dcbH_2 utilizando os ligantes ancilares Cl^- e H_2O foram obtidos com esse novo ligante, embora o desempenho tenha sido menor para os compostos com isotiocianato. A similaridade dos resultados obtidos para essa série com o ácido hidroxâmico indica que o grupo de ancoramento não possui um acoplamento eletrônico corante-semicondutor tão eficiente quanto o do composto com dcbH_2 .

O emprego de extratos naturais mostrou que as antocianinas presentes são capazes de adsorver à superfície do TiO_2 , sensibilizando-o à luz visível, e de injetar carga na banda de condução desse óxido, convertendo a luz em eletricidade. A

eficiência de conversão de fóton incidente em corrente, IPCE, de até 19% ao utilizar os extratos naturais mostra o potencial do sistema. As células solares sensibilizadas por corantes naturais podem ser uma ferramenta bastante valiosa no ensino, assim como uma alternativa para os corantes sintéticos, principalmente para o uso em dispositivos descartáveis.

Os resultados obtidos com os compostos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-stpy)]^+$ mostram que o complexo metálico sensibiliza a reação de isomerização do ligante *trans-stpy*. A utilização dos espectros de ressonância magnética nuclear para o acompanhamento da reação de fotoisomerização permitiu determinar o Φ_{real} , uma vez que por essa técnica os sinais do reagente e do produto são observados em regiões distintas, o que não acontece no acompanhamento por espectrofotometria.

O uso de diferentes ligantes polipiridínicos mostrou que a presença de grupos doadores de elétrons diminui a eficiência do processo, enquanto que o aumento da nuvem eletrônica não o influencia. Esse comportamento indica que o processo de isomerização fotoassistida pelo complexo metálico está relacionado com as diferentes eficiências de cruzamento intersistemas, que devem ser menores no caso do composto com 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e muito parecidas para o 2,2'-bipiridina e dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina.

O processo de isomerização do composto $fac-[Re(CO)_3(bpy)(trans-stpy)]^+$ também foi observado em poli(metacrilato de metila), PMMA, que apresenta rigidez maior que a solução fluida, mostrando a viabilidade do processo para ser convenientemente explorado em dispositivos moleculares.

A relação entre as propriedades fotofísicas para cada um dos isômeros do 4-estirilpiridina presentes no composto é outro fator que contribui para a utilização em

dispositivos moleculares. O complexo com ligante *cis*-stpy é luminescente, enquanto que o complexo com o isômero *trans* não. O estado excitado de energia mais baixa $^3\text{MLCT}$ para o *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{cis}\text{-stpy})]^+$ e as diferentes características da emissão observadas em meios com rigidez distintas confirmam a sensibilidade do estado à rigidez do meio.

A diferença nas propriedades fotofísicas (passar de espécie não-emissiva para emissiva) pode ser convenientemente explorada no desenvolvimento de dispositivos moleculares como fotossensores. Já as alterações no espectro de emissão relacionadas à variação da rigidez do meio permitem que os compostos sejam utilizados como nanossondas de polimerização e/ou para avaliar/comparar a rigidez de diversos meios distintos.

6. Outras atividades desenvolvidas

Durante o período em que o trabalho de doutorado foi desenvolvido, outras atividades relacionadas ao trabalho, como divulgação da tecnologia e participação nas negociações com empresas, também foram conduzidas e são aqui brevemente apresentadas

6.1. *Exposições*

6.1.1. Mostra Energia-Brasil

Participação do evento denominado “Mostra de Produtos/Serviços com Tecnologias Inovadoras na Área de Energia”, apresentando o Projeto “Dye-Cells – Células Solares Sensibilizadas por Corantes”, desenvolvido no Laboratório de Fotoquímica Inorgânica e Conversão de Energia do IQ – USP, durante os seguintes eventos no ano de 2002: Feira do Empreendedor em Cuiabá (MT) e XV Seminário Nacional de Distribuição de Energia Elétrica - SENDI 2002 em Salvador (BA).

6.1.2. Brasiltec - Fórum de Inovação Tecnológica - 2003

Colaboração na preparação do projeto enviado à Pró-Reitoria de Pesquisa da Universidade de São Paulo para representar o Laboratório de Fotoquímica Inorgânica e Conversão de Energia do IQ-USP no evento “BRASILTEC - Fórum de Inovação Tecnológica-2003”. Após a aprovação do mesmo, houve a participação nos preparativos além da apresentação do projeto “Célula Solar do Século XXI” durante o período de 29 de julho a 02 de agosto de 2003 nesse evento, em São Paulo (SP).

6.1.3. Nanotec Expo

Colaboração nos preparativos para a Nanotec Expo - 2005 além da apresentação do projeto sobre as células solares sensibilizadas por corantes no dia 05 de julho. O evento foi realizado no ITM Expo Center de 05 a 08 de julho de 2005 em São Paulo (SP). No ano de 2006 o grupo participou novamente do evento e foi incluída a apresentação do projeto sobre os fotossensores baseado em compostos de rênio(I).

6.2. Entrevistas

Participação na reportagem para a Agência USP de notícias sobre as células solares sensibilizadas por corantes obtidos de frutas (2006).

Entrevista concedida para a Rádio USP sobre a utilização de extratos naturais em células solares sensibilizadas por corantes (2006).

Participação na reportagem feita para o programa Repórter Eco (TV Cultura) sobre as células solares sensibilizadas por corantes naturais (2006).

7. Referência

- [1] Ministério de Minas e Energia; “Balanço energético nacional”, 2006
- [2] M. Grätzel; *Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells*; Prog. Photovolt. Res. Appl., 2000, 8, 171-185.
- [3] M. Grätzel; *Photoelectrochemical cells*; Nature, 2001, 414, 338- 344.
- [4] M. Grätzel; *Molecular photovoltaics that mimic photosynthesis*; Pure Appl. Chem., 2001, 73, 459-467.
- [5] D.Y. Goswami, S. Vijayaraghavan, S. Lu, G. Tamm, *New and emerging developments in solar energy*; Solar Energy, 2004, 76, 33-43.
- [6] J. Johnson; *Power surge for lab*; Chem. Eng. News, 2006, 84, 35, 13-17.
- [7] A.H. Tullo; *Solar revolution*; Chem. Eng. News, 2006, 84, 27, 25-28.
- [8] N.S. Lewis (chairman) “Basic research needs for solar energy utilization - Report of the basic energy sciences workshop on solar energy utilization, April 18-21, 2005” Departmente of Energy, Washington, USA, 2006.
- [9] M. Grätzel; *Mesoscopic solar cells for electricity and hydrogen production from sunlight*; Chem. Lett., 2005, 34, 8-13.
- [10] M.S. Reisch; *Fuels of the future*; Chem. Eng. News, 2006, 84, 47, 30-32.
- [11] N. Armaroli, V. Balzani; *The future of energy supply: Challenges and opportunities*; Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, 52-66.
- [12] P.V. Kamat; *Meeting the clean energy demand: nanostructure architectures for solar energy conversion*; J. Phys. Chem. C 2007, 111, 2834-2860.
- [13] Atlas de Energia elétrica do Brasil - Agência nacional de energia elétrica - ANEEL- 2002.
- [14] National Renewable Energy Laboratory; <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra>.
- [15] M. Krishnan, J.R. White, M.A. Fox, A.J. Bard; *Integrated chemical systems: Photocatalyst at semiconductors incorporated into polymer (nafion)/mediator systems*; J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 7002-7003.

- [16] A.J. Lees; *Organometallic complexes as luminescence probes in monitoring thermal and photochemical polymerizations*; *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 177, 3-35.
- [17] D.J. Stufkens, A. Vlček Jr.; *Ligand-dependent excited state behaviour of Re(I) and Ru(II) carbonyl-diimine complexes*; *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 177, 127-179.
- [18] A.I. Baba, J.R. Shaw, J.A. Simon, R.P. Thummel, R.H. Schmechl; *The photophysical behavior of d^6 complexes having nearly isoenergetic MLCT and ligand localized excited states*; *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 171, 43-59.
- [19] J.C. Vites, M.M. Lynam; *Rhenium 1996*; *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 172, 357-388.
- [20] C.G. Garcia, J.F. de Lima e N.Y. Murakami Iha; *Energy conversion: From the ligand field photochemistry to solar cells*; *Coord. Chem. Rev.*, 2000, 196, 219-247.
- [21] N.Y. Murakami Iha, A.K. Nakano, C.G. Garcia; *Fotoquímica inorgânica na conversão de energia solar*; *Anais Assoc. Bras. Quim.*, 1998, 47, 46-56.
- [22] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel; *Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices*; *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 177, 347-414.
- [23] D. Cummins, G. Boschloo, M. Ryan, D. Corr, S.N. Rao, D. Fitzmaurice; *Ultrafast electrochromic windows based on redox-chromophore modified nanostructured semiconducting and conducting films*; *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 11449-11459.
- [24] P. Bonhôte, E. Gogniac, M. Grätzel, P. V. Ashrit; *Novel electrochromic devices based on complementary nanocrystalline TiO_2 and WO_3 thin films*; *Thin Solid Films*, 1999, 350, 269-275.
- [25] F. Campus, P. Bonhôte, M. Grätzel, S. Heinen, L. Walder; *Electrochromic devices based on surface-modified nanocrystalline TiO_2 thin-film electrodes*, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 1999, 56, 281-297.
- [26] R.D. Rauh; *Electrochromic windows: an overview*; *Eletochim. Acta*, 1999, 44, 3165-3176.
- [27] M. Biancarlo, P.F.H. Schwab, R. Argazzi, C.A. Bigozzi; *Electrochromic Devices Based on Binuclear Mixed Valence Compounds Adsorbed on Nanocrystalline Semiconductors*; *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 3966-3968.

- [28] G.B. Porter; *Introduction to inorganic photochemistry*; J. Chem. Educ., 1983, 60, 785-790.
- [29] A.W. Adamson; *Properties of excited states*; J. Chem. Educ., 1983, 60, 797-802.
- [30] J.N. Demas; *Photophysical Pathways in metal complexes*; J. Chem. Educ., 1983, 60, 803-808.
- [31] P.Liska, N. Vlachopoulos, M.K. Nazeeruddin, P. Comte, M. Grätzel; *cis-diaquabis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)-ruthenium(II) sensitizes wide band gap oxide semiconductors very efficiently over a broad spectral range in the visible*; J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 3686-3687.
- [32] V. Balzani, F. Scandola, "Supramolecular Photochemistry", Ellis Horwood, 1990.
- [33] L. Sacksteder, A.P. Zipp, E.A. Brown, J. Streich, J.N. Demas, B.A. DeGraff; *Luminescence studies of pyridine α -diimine rhenium(I) tricarbonyl complexes*; Inorg. Chem., 1990, 29, 4335-4340.
- [34] S.V. Wallendael, R.J. Shaver, D.P. Rillema, B.J. Yoblinski, M. Stathis, T.F. Guarr; *Ground-state and excited-state properties of monometallic and bimetallic complexes based on rhenium(I) tricarbonyl chloride: effect of an insulating vs a conducting bridge*; Inorg. Chem., 1990, 29, 1761-1767.
- [35] J.R. Shaw, R.H. Schmechl; *Photophysical properties of Re(I) diimine complexes: observation of room-temperature intraligand phosphorescence*; J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 389-394.
- [36] L.A. Worl, R. Duesing, P. Chen, L.D. Ciana, T.J. Meyer; *Photophysical properties of polypyridyl carbonyl complexes of rhenium(I)*; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1991, 849-858.
- [37] 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., 1992, 13, 359-385.
- [38] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel; *Conversion of light to electricity by cis- X_2 Bis-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers ($X = Cl, Br, I, CN, and SCN$) on nanocrystalline TiO_2 electrodes*; J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 6382-6390.

- [39] R. Argazzi, C.A. Bignozzi, T.A. Heimer, F.N. Castellano, G.J. Meyer; *Enhanced spectral sensitivity from Ruthenium(II) polypyridyl based photovoltaic devices*; Inorg. Chem. 1994, 33, 5741-5749.
- [40] 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.
- [41] T.A. Oriskovich, P.S. White, H.H. Thorp; *Luminescent Labels for Purine Nucleobases: Electronic Properties of Guanine Bound to Rhenium(I)*; Inorg. Chem. 1995, 34, 1629-1631.
- [42] R. Argazzi, C.A. Bignozzi, T.A. Heimer, G.J. Meyer; *Remote interfacial electron transfer from supramolecular sensitizers*; Inorg. Chem., 1997, 36, 2-3.
- [43] H. Hori, J. Ishihara, K. Koike, K. Takeuchi, T. Ibusuki, O. Ishitani; *Photocatalytic reduction of carbon dioxide using [fac-Re(bpy)(CO)₃(4-Xpy)]⁺ (Xpy= pyridine derivatives)*; J. Photochem Photobiol. A: Chem., 1999, 120, 119-124.
- [44] B. O'Regan, M. Grätzel; *A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*; Nature, 1991, 353, 737-740.
- [45] A.S. Polo, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha; *Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells*; Coord. Chem. Rev., 2004, 248, 1343-1361.
- [46] N.Y. Murakami Iha, C.G. Garcia, C.A. Bignozzi; *"Dye-Sensitized Photoelectrochemical Solar Cells"* in: H. S. Nalwa (ed.) *"Handbook of Photochemistry and Photobiology"*; vol. 1, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, USA, 2003, pp 49-82.
- [47] <http://www.sta.com.au>.
- [48] <http://www.konarka.com>
- [49] N.Y. Murakami Iha; *Supramolecular photochemistry and solar cells*; An. Acad. Bras. Cienc., 2000, 72, 68-73.
- [50] C.G. Garcia, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha; *Fruit extracts and ruthenium polypyridinic dyes for sensitization of TiO₂ in photoelectrochemical solar cells*; J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2003, 160, 87-91.
- [51] www.iq.usp.br/geral/dyecell

- [52] M. Grätzel, *The magic world of nanocrystals, from batteries to solar cells*, Curr. Appl. Physics, 2006, 6, e2-e7.
- [53] B.A. Gregg; *Excitonic solar cells*; J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 4688-4698.
- [54] G. Kron, U. Rau, J.H. Werner; *Influence of the built-in voltage on the fill factor of dye-sensitized solar cells*; J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 13258-13261.
- [55] J. Nelson, R.E. Chandler; *Random walk models of charge transfer and transport in dye sensitized systems*; Coord. Chem. Rev., 2004, 248, 1181-1194.
- [56] R. Katoh, A. Furube, A.V. Barzykin, H. Arakawa, M. Tachiya; *Kinetics and mechanism of electron injection and charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline semiconductors*; Coord. Chem. Rev., 2004, 248, 1195-1213.
- [57] B.A. Gregg; *Interfacial processes in the dye-sensitized solar cell*; Coord. Chem. Rev., 2004, 248, 1215-1224.
- [58] M.K. Nazeeruddin (ed.), Volume especial do Coordination Chemistry Reviews, 2004, 248, 1161-1530.
- [59] K. Tennakone, P. V. V. Jayaweera, P. K. M. Bandaranayake; *Dye-sensitized photoelectrochemical and solid-state solar cells: charge separation, transport and recombination mechanisms*; J. Photochem. Photobiol. A., 2003, 158, 125-130.
- [60] M.J. Cass, F.L. Qiu, A.B. Walker, A.C. Fisher, L.M. Peter; *Influence of grain morphology on electron transport in dye sensitized nanocrystalline solar cells*; J. Phys. Chem. B., 2003, 107, 113-119.
- [61] E.C. Hao, N.A. Anderson, J.B. Asbury, T.Q. Lian; *Effect of trap states on interfacial electron transfer between molecular absorbates and semiconductor nanoparticles*; J. Phys. Chem. B., 2002, 106, 10191-10198.
- [62] A.V. Barzykin, M. Tachiya; *Mechanism of charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline semiconductors: random flight model*; J. Phys. Chem. B., 2002, 106, 4356-4363.
- [63] M. Grätzel; *Mesoporous oxide junctions and nanostructured solar cells*; Curr. Op. Col. Int. Sci., 1999, 4, 314-321.

- [64] A. Solbrand, H. Lindstrom, H. Rensmo, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist, S. Sodergren,; *Electron transport in the nanostructured TiO_2 -electrolyte system studied with time-resolved photocurrents*; J. Phys. Chem. B., 1997, 101,2514-2518.
- [65] H. Nusbaumer, J.E. Moser, S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel; *$\text{Co}^{II}(\text{dbbip})_2^{2+}$ complex rivals tri-iodide/iodide redox mediator in dye-sensitized photovoltaic cells*; J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 10461-10464.
- [66] H. Kusama, Y. Konishi, H. Sugihara, H. Arakawa; *Influence of alkylpyridine additives in electrolyte solution on the performance of dye-sensitized solar cell*; Sol. Energy. Mater. Sol. Cells, 2003, 80, 167-179.
- [67] F. Aiga, T. Tada; *Molecular and electronic structures of black dye; an efficient sensitizing dye for nanocrystalline TiO_2 solar cells*; J. Mol. Struct., 2003, 658, 25-32.
- [68] C.G. Garcia, A.K. Nakano, C.J. Kleverlaan, N.Y. Murakami Iha, *Electron injection versus charge recombination in photoelectrochemical solar cells using cis- $[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ as a nanocrystalline TiO_2 sensitizer*, J. Photochem. Photobiol. A. Chem, 2002, 151, 165-170.
- [69] H.G. Agrell, J. Lindgren, A. Hagfeldt; *Degradation mechanisms in a dye-sensitized solar cell studied by UV-Vis and IR spectroscopy*, Solar Energy, 2003, 75, 169-180.
- [70] J.J. Lagref, Md.K. Nazeeruddin, M. Grätzel; *Molecular engineering on semiconductor surfaces: design, synthesis and application of new efficient amphiphilic ruthenium photosensitizers for nanocrystalline TiO_2 solar cells*; Synth. Metals, 2003, 138, 333-339.
- [71] Q.H. Yao, Y.Y. Huang, L.Q. Song, B.W. Zhang, C.H. Huang, Z.S. Wang, F.Y. Li, X.S. Zhao; *Structure and photoelectrochemical properties of ruthenium(II) polypyridyl complexes as sensitizers for nanocrystalline TiO_2 electrodes*; Sol. En. Mater. Sol. Cells, 2003, 77, 319-330.
- [72] H. Yi, J.A. Crayston, J.T.S. Irvine; *Ruthenium complexes of 2-(2-pyridyl)benzimidazole as photosensitizers for dye-sensitized solar cells*; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2003, 685-691.
- [73] T. Renouard, R.A. Fallahpour, Md.K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, S.I. Gorelsky, A.B.P. Lever, M. Grätzel; *Novel ruthenium sensitizers containing*

functionalized hybrid tetradentate ligands: synthesis, characterization, and INDO/S analysis; Inorg. Chem., 2002, 41, 367-378.

[74] S. Ruile, O. Kohle, P. Péchy, M. Grätzel; *Novel sensitizers for photovoltaic cells. Structural variations of Ru(II) complexes containing 2,6-bis-(1-methylbenzimidazol-2-yl)pyridine*; Inorg. Chim. Acta, 1997, 261, 129-140.

[75] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, A.R. Kumarasinghe, P.M. Sirimanne, K.G.U. Wijayantha; *Efficient photosensitization of nanocrystalline TiO₂ films by tannins and related phenolic substances*; J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 1996, 94, 217-220.

[76] K. Tennakone, A.R.Kumarasinghe, G.R.R.A. Kumara, K.G.U. Wijayantha, P.M. Sirimanne; *Nanoporous TiO₂ photoanode sensitized with the flower pigment cyanidin*; J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 1997, 108, 193-195.

[77] A.B. Kashyout, M. Soliman, M. El Gamal, M. Fathy; *Preparation and characterization of nano particles ZnO films for dye-sensitized solar cells*; Mater. Chem. Phys., 2005, 90, 230-233.

[78] P.M. Sirimane, M.K.I. Senevirathana, E.V.A. Premalal, P.K.D.D.P. Pitigala, V. Sivakumar, K. Tennakone; *Utilization of natural pigment extracted from pomegranate fruits as sensitizer in solid-state solar cells*; J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 2005,

[79] S. Hao, J. Wu, Y. Huang, J. Lin; *Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell*; Solar Energy, 2006, 80, 209-214.

[80] Q. Dai, J. Rabani; *Unusually efficient photosensitization of nanocrystalline TiO₂ films by pomegranate pigments in aqueous medium*; New J. Chem, 2002, 26, 421-426.

[81] Q. Dai, J. Rabani; *Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ films by pomegranate pigments with unusually high efficiency in aqueous medium*; Chem. Commun., 2001, 2142-2143.

[82] Q. Dai, J. Rabani; *Photosensitization of nanocrystalline tio₂ films by anthocyanin dyes*; J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 2002, 148, 17-24.

[83] G.P. Smestad, M. Grätzel; *Demonstrating electron transfer and nanotechnology: A natural dye-sensitised nanocrystalline energy converter*; J. Chem. Educ., 1998, 75, 752-756.

- [84] G.P. Smestad; *Education and solar conversion: Demonstrating electron transfer*; Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 1998, 55, 157-178.
- [85] N.Y. Murakami Iha, C.G. Garcia, A.S. Polo; *Célula solar fotoeletroquímica utilizando extratos naturais como sensibilizador de semicondutores*; P.I. 0203334-1 depósito em 14/06/2002.
- [86] N.Y. Murakami Iha, C.G. Garcia, M.K. Itokazu, A.S. Polo; *Energy conversion: from photosensors to dye-sensitized solar cells*; em: CRC International Symposium on photochemistry @ interfaces, Sapporo, Japão, 2002, 20-24.
- [87] N.Y. Murakami Iha; *Energia renovável através de células solares sensibilizadas por corantes - Dye-Cells*; em: Simpósio química e meio ambiente, IQ-USP, São Paulo, Brasil, 2002.
- [88] N.Y. Murakami Iha, C.G. Garcia, A.S. Polo; *Natural extracts vs ruthenium polypyridinic dyes for sensitization of TiO₂ in photoelectrochemical solar cells*; em: 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy IPS-14, Tóquio, Japão, 2002, Wa-P-54.
- [89] N.Y. Murakami Iha, A.S. Polo, C.G. Garcia, K.P. Morelli, M.K. Itokazu, V.M. Kono; *Dye-Cells[®]: Energia renovável e limpa através de células solares de concepção química*; em: Encontro Brasileiro sobre Tecnologia na Indústria Química, I ENBTEQ, São Paulo, Brasil, 2003, T 12.
- [90] A.S. Polo, C.G. Garcia, N.Y. Murakami Iha; *Uso de extratos naturais na geração de energia elétrica*; em: Encontro Brasileiro sobre Tecnologia na Indústria Química, I ENBTEQ, São Paulo, Brasil, 2003, T 54.
- [91] A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha; *Clean and renewable energy from dye-sensitized solar cells using fruit extracts*; em: RIO 3 World Climate and Energy Event, Rio de Janeiro, Brasil, 2003, 91-96.
- [92] A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha; *Blue sensitizers for solar cells: Natural dyes from calafate and Jaboticaba*; em: 15th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, IPS-15, Paris, França, 2004, W4-P-19.
- [93] A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha; *Dye-sensitized solar cells using extracts of Java Plum, Jaboticaba and Calafate*; em: VIII Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología, La Plata, Argentina, 2004, P 133.

- [94] A.S. Polo, A.N. Silva, N.Y. Murakami Iha; *Espectro de ação de Dye-Cells[®] sensibilizadas por corantes naturais de Jaboticaba, Jambolão e Maria preta*; em: 28^a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Brasil, 2005, FT 003.
- [95] A.O.T. Patrocínio, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha; *Dye-Cells[®] obtidas com extratos naturais de Framboesa e Mirtilo como fontes de energia limpa e renovável*; em: 29^a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2006, FT 020.
- [96] A.O.T. Patrocínio, A.S. Polo, C.V. Guimarães, N.Y. Murakami Iha; *Raspberry and blueberry anthocyanins as sensitizers in dye-cells*; 17th Interamerican photochemical society winter conference, Salvador, Brasil, 2006, P57.
- [97] C.G. Garcia, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha; *Photoelectrochemical solar cell using extract of Eugenia jambolana Lam as a natural sensitizer*; Anais Acad. Bras. Ciênc., 2003, 75, 163-165.
- [98] A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha; *Blue sensitizers for solar cells: Natural dyes from Calafate and Jaboticaba*; Sol. En. Mater. Sol. Cells, 2006, 90, 1936-1944.
- [99] T.J. Meyer; *Chemical approaches to artificial photosynthesis*; Acc. Chem. Res., 1989, 22, 163-170.
- [100] J.H. Alstrum-Acevedo, M.K. Brennaman, T. J. Meyer; *Chemical approaches to artificial photosynthesis. 2*; Inorg. Chem., 2005, 44, 6802-6827.
- [101] S. Abanades, G. Flamant; *Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides*; Solar Energy, 2006, 80, 1611-1623.
- [102] H. Ozawa, M. Haga, K. Sakai; *A photo-hydrogen-evolving molecular device driving visible-light-induced EDTA-reduction of water into molecular hydrogen*; J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 4926-4927.
- [103] J.A. Gilbert, D.S. Eggleston, W.R. Murphy, D.A. Gelesowitz, S.W. Gersten, D.J. Hodgson, T.J. Meyer; *Structure and redox properties of the water-oxidation catalyst $[(bpy)_2(OH_2)RuORu(OH_2)(bpy)_2]^{4+}$* ; J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 3855-3864.

- [104] R.A. Binstead, C.W. Chronister, J. Ni, C.M. Hartshorn, T.J Meyer; *Mechanism of water oxidation by the μ -oxo dimer $[(bpy)_2(H_2O)Ru^{III}ORu^{III}(OH_2)(bpy)_2]^{4+}$* ; J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 8464-8473.
- [105] F. Liu, T. Cardolaccia, B.J. Hornstein, J.R. Schoonover, T.J. Meyer; *Electrochemical oxidation of water by an adsorbed μ -oxo-bridged Ru complex*; J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 2446-2447.
- [106] D.H. Waldeck; *Photoisomerization dynamics of stilbenes*; Chem. Rev., 1991, 91, 415-436.
- [107] H. Görner, H.J. Kuhn; *Advances in photochemistry*; John Wiley & sons, vol. 19, 1995.
- [108] J. Wachtveitl, T. Nägele, B. Puell, W. Zinth, M. Krüger, S. Rudolph-Böhner, D. Osterhelt, L. Moroder; *Ultrafast photoisomerization of azobenzene compounds*; J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 1997, 105, 283-288.
- [109] N.R. King, E.A. Whale, F.J. Davis, A. Gilbert, G.R. Mitchell; *Effect of media polarity on the photoisomerisation of substituted stilbene, azobenzene and imine chromophores*; J. Mater. Chem., 1997, 7, 625-630.
- [110] Z.F. Liu, K. Hashimoto, A. Fujishima; *Photoelectrochemical information storage using an azobenzene derivative*; Nature, 1990, 347, 658-660.
- [111] M. Wrighton, D.L. Morse; *Nature of the lowest excited state in tricarbonylchloro-1,10-phenanthroline-rhenium(I) and related complexes*; J. Am. Chem. Soc., 1974, 96, 998-1003.
- [112] M.S. Wrighton, D.L. Morse, L. Pdungsap; *Intra ligand lowest excited states in tricarbonylhalobis(styrylpyridine)rhenium(I) complexes*; J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 2073-2079.
- [113] M.K. Itokazu, A.S. Polo, D.L. Araújo de 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, 2001, 313, 149-155.
- [114] A.S. Polo, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha; *Photoinduced luminescence of fac-[Re(CO)₃(phen)(stpy)]⁺ in CH₃CN and PMMA*; J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 2006, 181, 73-78.

- [115] A.S. Polo, M.K. Itokazu, K.M. Frin, A.O.T. Patrocínio, N.Y. Murakami Iha; *Light driven trans-to-cis isomerization of stilbene-like ligands in fac-[Re(CO)₃(NN)(trans-L)]⁺ and luminescence of their photoproducts*; *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 1669-1680.
- [116] G. Geoffroy, M.S. Wrigthon, "Organometallic Photochemistry", Academic Press, 1979.
- [117] J.R. Shaw, R.H. Schmechl; *Photophysical properties of Re(I) diimine complexes: observation of room-temperature intraligand phosphorescence*; *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 389-394.
- [118] S.V. Wallendael, R.J. Shaver, D.P. Rillema, B.J. Yoblinski, M. Stathis, T.F. Guarr; *Ground-state and excited-state properties of monometallic and bimetallic complexes based on rhenium(I) tricarbonyl chloride: effect of an insulating vs a conducting bridge*; *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 1761-1767.
- [119] T.G. Kotch, A.J. Lees, S.J. Fuerniss, K.I. Papatomas, 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.*, 1993, 32, 2570-2575.
- [120] 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.*, 2002, 230, 170-192.
- [121] G.M. Tsivgoulis, J.M. Lehn; *Photonic molecular devices: reversibly photoswitchable fluorophores for nondestructive readout for optical memory*; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 1119-1122.
- [122] J. Otsuki, K. Sato, M. Tsujino, N. Okuda, K. Araki, M. Seno; *Ruthenium complexes containing an azobipyridine ligand as redox-responsive molecular switches*; *Chem. Lett.*, 1996, 847-848.
- [123] A. Beyeler, P. Belser, L. de Cola; *Rhenium complexes with a photochemically variable anthracene subunit: a molecular switch*; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, 36, 2779-2781.

- [124] A. Credi, V. Balzani, S.J. Langford, J.F. Stoddart; *Logic operations at the molecular level. An XOR gate based on a molecular machine*; J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 2679-2681.
- [125] L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini; *Transition metals as switches*; Acc. Chem. Res., 1999, 32, 846-853.
- [126] A. Prasanna de Silva, D.B. Fox, A.J.M. Huxley, N.D. McClenaghan, J. Roiron; *Metal complexes as components of luminescent signalling systems*; Coord. Chem. Rev., 1999, 185-186, 297-306.
- [127] M.H. Keefe, K.D. Benkstein, J.T. Hupp; *Luminescent sensor molecules based on coordinated metals: a review of recent developments*; Coord. Chem. Rev., 2000, 205, 201-228.
- [128] M.K. Itokazu, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha; *Light driven isomerization of coordinated ligand and modulation of fac-[Re(CO)₃(phen)(t-bpe)]PF₆ photoluminescence in rigid media*; Int. J. Photoenergy, 2001, 3, 143-146.
- [129] C.L. Donnici, D.H. Maximo Filho, L.L.C Moreira, G.T. dos Reis, E.F. Cordeiro, I.M.F. de Oliveira, S. Carvalho, E.B. Paniago; *Synthesis of the novel 4,4'- and 6,6'-dihydroxamic 2,2'-bipyridines and improved routes to 4,4'- and 6,6'-substituted 2,2'-bipyridines and mono-N-oxide-2,2'-bipyridine*; J. Braz. Chem. Soc., 1998, 9, 455-460.
- [130] W. Paw, R. Eisenberg; *Synthesis, characterization, and spectroscopy of dipyrrocatecholate complexes of platinum*; Inorg. Chem., 1997, 36, 2287-2293.
- [131] J.E. Dickeson, L.A. Summers; *Derivatives of 1,10-phenanthroline-5,6-quinone*; Aust. J. Chem., 1970, 23, 1023-1027.
- [132] M.C. Chiang, W.H. Hartung; *Synthesis of some stilbazole derivatives*; J. Org. Chem., 1945, 10, 21-25.
- [133] B.P. Sullivan, T.J. Meyer; *Photoinduced irreversible insertion of CO₂ into a metal-hydride bond*; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, 1244-1245.
- [134] A.S. Polo, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha; *Photoinduced luminescence of fac-[Re(CO)₃(phen)(stpy)]⁺ in CH₃CN and PMMA*; J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 2006, 181, 73-78.

- [135] K. Sat, Y. Gotoh, Y. Wakayama, Y. Hayashi, K. Adachi, H. Nishimura; *Highly textured SnO₂:F TCO films for a-Si Solar Cells*; Reports of the Research Laboratory, Asahi Glass Co., 1992, 42, 129-137.
- [136] C.G. Garcia; *Desenvolvimento de célula solar fotoeletroquímica com TiO₂ sensibilizado por corantes*, Tese de doutorado, IQ-USP, 2002.
- [137] C.G. Hatchard, C.A. Parker; *A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer*, Proc. Roy. Soc., 1956, A235, 518.
- [138] 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. A. Chem., 2003, 160, 27-32.
- [139] S.K. Deb; *Dye-sensitized TiO₂ thin-film solar cell research at the national renewable energy laboratory*; Sol. En. Mater. Sol. Cells, 2005, 88, 1-10.
- [140] V. Shklover, Y.E.Ovchinnikov, L.S. Braginsky, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel; *Structure of organic/inorganic interface in assembled materials comprising molecular components. crystal structure of the sensitizer bis[(4,4'-carboxy-2,2'-bipyridine)(thiocyanato)]ruthenium(II)*; Chem. Mater., 1998, 10, 2533-2541.
- [141] K. Rajeshwar, N.R. de Tacconi, C.R. Chemthamarakshan; *Semiconductor-based composite materials: preparation, properties, and performance*; Chem. Mater., 2001, 13, 2765-2782.
- [142] Z.S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa; *Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell*; Coord. Chem. Rev., 2004, 248, 1381-1389.
- [143] Y.V.Zubavichus, Yu. L. Slovokhotov, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, V. Shklover; *Structural characterization of solar cell prototypes based on nanocrystalline TiO₂ anatase sensitized with Ru complexes. X-ray diffraction, XPS, and XAFS spectroscopy study*; Chem. Mater. 2002, 14, 3556-3563.
- [144] A.M Tonejc, A. Turković, M. Goteć, S. Musić, M. Vuković, R. Trojko, A. Tonejc; *HREM, TEM and XRD observation of nanocrystalline phases in TiO₂ obtained by the sol-gel method*; Mater. Lett., 1997, 31, 127-131.

- [145] Md.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.H. Fischer, M. Grätzel; *Acid-base equilibria of (2,2' bipyridyl-4,4' dicarboxylic acid)ruthenium (II) complexes and the effect of protonation on charge-transfer sensitization of nanocrystalline titania*; Inorg. Chem., 1999, 38, 6298-6305.
- [146] K. Kilså, E.I. Mayo, B.S. Brunshwig, H.B. Gray, N.S. Lewis, J.R. Winkler; *Anchoring group and auxiliary ligand effects on the binding of ruthenium complexes to nanocrystalline TiO₂ photoelectrodes*; J. Phys. Chem. B., 2004, 108, 15640-15651.
- [147] R. Argazzi, C.A. Bignozzi, M. Yang, G.M. Hasselmann, G.J. Meyer; *Solvatochromic dye-sensitized nanocrystalline solar cells*; Nano Lett., 2002, 2, 625-628.
- [148] N.A. Anderson, T. Lian; *Ultrafast electron injection from metal polypyridyl complexes to metal-oxide nanocrystalline thin films*; Coord. Chem. Rev., 2004, 248, 1231-1246.
- [149] J.B. Asbury, N.A. Anderson, E. Hao, X. Ai, T. Lian; *Parameters affecting electron injection dynamics from ruthenium dyes to titanium dioxide nanocrystalline thin film*; J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 7376-7386.
- [150] N.A. Anderson, X. Ai, T.Q. Lian; *Electron injection dynamics from Ru polypyridyl complexes to ZnO nanocrystalline thin films*; J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 14414-14421.
- [151] A.B. Pomilio; *Anthocyanins in fruits of berberis-buxifolia*; Phytochem., 1973, 12, 218-220.
- [152] D.B.L. Terci, A.V. Rossi; *Indicadores naturais de pH: usar papel ou solução?*; Quim. Nova, 2002, 25, 684-688.
- [153] N.J. Cherepy, G.P. Smestad, M. Grätzel, J. Z. Zang; *Ultrafast electron injection: implications for a photoelectrochemical cell utilizing an anthocyanin dye-sensitized tio₂ nanocrystalline electrode*; J. Phys. Chem. B, 1997, 101, 9342-9351.
- [154] N. Murakami Iha, G. Ferraudi; *Photochemical and photophysical properties of fac-[Re(CO)₃(L)₂Cl] (L = quinoline or isoquinoline)*; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1994, 2565-2571.

- [155] G. Ferraudi, N. Murakami Iha, G. Ruiz, E. Wolcan, M.E. Feliz; *Exchange of azine ligands in fac-Re(CO)₃(4cyanopyridine)₂Cl*; Inorg. Chim. Acta, 1994, 221, 161-164.
- [156] A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha; *Synthesis, characterization and photochemical studies of tricarbonylchloro2-(2-pyridyl)benzimidazole)rhenium(I)*; IX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 129-130, Angra dos Reis, 1998.
- [157] V.W.W. Yam, V.C.Y. Lan, L.X.Wu; *Synthesis, photophysical, photochemical and electrochemical properties of rhenium(I) diimine complexes with photoisomerizable pyridyl-azo, -ethenyl or -ethyl ligands*; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1998, 1461-1468.
- [158] V.W.W. Yam, Y. Yang, J. Zhang, B.W.K. Chu, N. Zhu; *Synthesis, characterization and photoisomerization studies of azo- and styrene- containing surfactant rhenium(I) complexes*; Organometallics, 2001, 20, 4911-4918.
- [159] M.K. Itokazu, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha & C.A. Bigozzi. "Photochemical Properties of trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene Coordinated to Tricarbonyl(phenantroline)Rhenium" 12th International Symposium on Photochemical and Photophysics of Coordination Compounds, p 59, Vermont, EUA – 1997.
- [160] M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha; *Synthesis, Characterization and photoisomerization of the coordinated ligand in the fac-[Re(CO)₃(phen)(t-bpe)]PF₆*; IX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 139-140, Angra dos Reis, 1998.
- [161] M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha; *Photoresponsive structural change and modulation of the photoluminescence of fac-[Re(CO)₃(phen)(bpe)]PF₆*; 13th International symposium on photochemistry and photophysics of coordination compounds, P53, 173-174, Isle of Lipari, Italy, 1999.
- [162] M.K. Itokazu, S.K. Sakata, M. Uemi, N.Y. Murakami Iha; *Probing a photoswitchable isomerization of coordinated ligand by ¹NMR spectroscopy*. VI encontro Latino-Americano de Fotoquímica e Fotobiologia, P-116, Teresópolis, Brasil, 1999.
- [163] M.K. Itokazu; *Comportamento fotofísico e fotoquímico de complexos de rênio*, Dissertação de mestrado, IQ-USP, 1999.

- [164] M.K. Itokazu; *Reações fotoinduzidas em alguns complexos de rênio e desenvolvimento de dispositivos moleculares*, Tese de doutorado, IQ-USP, 2005.
- [165] 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.*, 2001, 40, 6885-6891.
- [166] M.K. Itokazu, K.P. Morelli, N.Y. Murakami Iha; *Photoinduced trans to cis isomerization of the bpe ligand coordinated to Re(I) polypyridyl complexes*, XX IUPAC symposium on photochemistry, XX IUPAC, P138, Granada, Espanha, 2004.
- [167] K.M. Frin, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha; *Photoassisted isomerization in the fac-[Re(CO)₃(NN)(trans-bpe)]⁺ complexes followed by ¹NMR spectroscopy*, XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 187, São Carlos, Brasil, 2004.
- [168] K.M. Frin, N.Y. Murakami Iha; *Rigidochromic effect on photoluminescence of fac-[Re(CO)₃(ph₂phen)(trans-bpe)]⁺*, VIII Encuentro Latino Americano de Fotoquímica y Fotobiología, P96, La Plata, Argentina, 2004.
- [169] K.M. Frin, N. Y. Murakami Iha; *Photoinduced isomerization and luminescence of fac-[Re(CO)₃(ph₂phen)(bpe)]⁺*; *J. Braz. Chem. Soc.*, 2006, 17, 1664-1671.
- [170] M.K. Itokazu, Y.R.A. Gomes, S.K. Sakata, N.Y. Murakami Iha; *Photoassisted isomerization of the coordinated ligand in the fac-[Re(CO)₃(phen)(t-4-stpy)]⁺ complex*, X Brazilian Meeting in Inorganic Chemistry, 105-106, Florianópolis, 2000.
- [171] M.K. Itokazu, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha; *Photoinduced luminescence of coordinated ligand 4-styrylpyridine in CH₃CN and PMMA*; XIX IUPAC symposium on photochemistry, XIX IUPAC, P105, Budapeste, Espanha, 2002.
- [172] The Sadtler standard spectra: NMR, Published by Sadtler research labs, 1968, Philadelphia, PA, USA, 3247M.
- [173] O.S. Wenger, L.M. Henling, M.W. Day, J.R. Winkler, H.B. Gray; *Photoswitchable luminescence of rhenium tricarbonyl diimines*; *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 2043-2048.
- [174] The Sadtler standard spectra: NMR, Published by Sadtler research labs, 1970, Philadelphia, PA, USA, 8219M.

- [175] 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^I(phen)(CO)₃(1,2-bpe)]⁺ cation*; J. Phys. Chem. A, 2003, 107, 4092-4095.
- [176] M. Busby, P. Matousek, M. Towrie, A. Vlček; *Ultrafast excited-state dynamics preceding a ligand trans-cis isomerization of fac-[Re(Cl)(CO)₃(t-4-styrylpyridine)₂] and fac-[Re(t-4-styrylpyridine)(CO)₃(2,2' bipyridine)]⁺*; J. Phys. Chem. A, 2005, 109, 3000-3008.
- [177] D.R. Striplin, G.A. Crosby; *Nature of the emitting ³MLCT manifold of rhenium(I)(diimine)(CO)₃Cl complexes*; Chem. Phys. Letters, 1994, 221, 426-430.
- [178] J.K. Hino, L.D. Ciana, W.J. Dressick; B.P. Sullivan; *Substituent constant correlations as predictors of spectroscopic, electrochemical, and photophysical properties in ring-substituted 2,2'-bipyridine complexes of rhenium(I)*, Inorg. Chem., 1992, 31, 1072-1080.
- [179] K. Walters, Y.J. Kim, J.T. Hupp; *Experimental studies of light-induced charge transfer and charge redistribution in (X₂-bipyridine)Re^I(CO)₃Cl complexes*; Inorg. Chem. 2002, 41, 2909-2919.
- [180] J.V. Caspar, T.J. Meyer; *Application of the energy-gap law to nonradiative, excited-state decay*; J. Phys. Chem., 1983, 87, 952-957.
- [181] 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. A, 1998, 102, 5577-5584.
- [182] Imai Y, Naka K, Chujo Y; *Isomerization behavior of azobenzene chromophores attached to the side chain of organic polymer in organic-inorganic polymer hybrids*; Macromolecules, 1999, 32, 1013-1017.
- [183] K. Tawa, K. Kamada, T. Sakaguchi, K. Ohta; *Photoinduced anisotropy in a polymer doped with azo dyes in the photostationary state studied by polarized FT-IR spectroscopy*; Appl. Spectrosc., 1998, 52, 1536-1540.
- [184] K. Yoshii, S. Machida, K. Horie; *Local free volume and structural relaxation studied with photoisomerization of azobenzene and persistent spectral hole burning in Poly(Alkyl Methacrylate)s at low temperatures*; J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2000, 38, 3098-3105.

- [185] P.Y. Chen, T.J. Meyer; *Medium effects on charge transfer in metal complexes*; Chem. Rev., 1998, 98, 1439-1477.
- [186] R.A. Marcus; *Theory of charge transfer spectra in frozen media*; J. Phys. Chem., 1990, 94, 4963-4966.
- [187] L. Sacksteder, A.P. Zipp, E.A. Brown, J. Streich, J.N. Demas, B.A. DeGraff; *Luminescence studies of pyridine α -diimine rhenium(i) tricarbonyl complexes*; Inorg. Chem., 1990, 29, 4335-4340.
- [188] P. Chen, T.J. Meyer; *Electron transfer in frozen media*; Inorg. Chem., 1996, 35, 5520-5524.
- [189] 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., 1996, 35, 273-274.
- [190] J.R. Schoonover, G. F. Strouse; *Time-resolved vibrational spectroscopy of electronically excited inorganic complexes in solution*; Chem. Rev., 1998, 98, 1335-1355.