

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

LAIS SOTTILI DE MATOS
Óxidos nanoestruturados e complexos de Re(I) para
dispositivos optoeletrônicos

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo
Data do Depósito na SPG:
17/06/2020

LAIS SOTTILI DE MATOS

**Óxidos nanoestruturados e complexos de Re(I) para
dispositivos optoeletrônicos**

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Doutora em
Química*

Orientadora: Profa. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação: Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

M425Ó Matos, Lais Sottili de
Óxidos nanoestruturados e complexos de Re(I)
para dispositivos optoeletrônicos / Lais Sottili de
Matos. - São Paulo, 2020.
180 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.
Orientadora: Murakami Iha, Neyde Yukie

1. Filmes finos. 2. Engenharia de fotoanodo. 3.
Complexos de Re(I). 4. Fotoisomerização trans-cis no
visível. I. T. II. Murakami Iha, Neyde Yukie,
orientadora.

Ao que resta e ao que vem...

AGRADECIMENTOS

À Profa. Neyde pela orientação e as correções críticas e fundamentais, mas principalmente pela amizade e compreensão; por não ter desistido de mim quando eu mesma já estava esgotada, por ser incrivelmente otimista e uma mulher admirável,

Ao Ronaldo, que é a melhor pessoa que a USP me deu, minha alma gêmea, um grande amigo que dividiu comigo: angústias, risadas, reações frustradas, limbo da fotofísica, RMNs de madrugada, mudanças e muitas vitórias. Você é a peça fundamental nesse doutorado, minha dupla perfeita, sem teu apoio certamente essa trajetória teria sido menos divertida,

À minha mãe, que é inspiração e fonte de amor incondicional, que me propiciou, com seu carinho e jeito italiano de ser, a formação e educação necessária para chegar nessa etapa por meio do seu trabalho como professora, da sua luta e da sua força,

Ao meu irmão, por me tirar da zona de conforto e fazer eu refletir sobre minhas escolhas. Por ser uma das pessoas mais dedicadas e inteligentes que já conheci. A toda minha família por torcer por mim sempre, em especial a minha vó Ema, por tentar me ensinar a ter calma e paciência.

À memória do meu pai que se preocupava com a educação dos seus filhos e tinha orgulho das pequenas conquistas destes... imagino o orgulho dele agora,

Aos meus tios Neiva, Clésio, Nelson, Márcia, Jair, Leo, Elias, Cassia, Carlinhos, Bel, aos meus primos e a minha mãedrastra, Ze, pelo afeto, carinho e boas histórias compartilhadas,

À Ana Cana, que foi a pessoa que implantou a ideia de vir a SP e que me deu todo suporte na mudança para cá, uma amiga inspiradora e corajosa, que me faz vencer meus medos.

A dos Anjos, por investir em mim quando iniciei o doutorado, por me incentivar e me apoiar, por sua amizade, uma doutora que me inspira,

Ao Jesus por ser meu companheiro nesse período, me ajudar em momentos cruciais e ser fundamental nessa etapa da minha vida. À Mariah, minha melhor amiga, por sua

amizade segura. Ao meu querido amigo Prof. Joussef, que me ensinou a ser crítica e gostar de ciência. Aos amigos de longa data: Isabela, Janh, Claudia, Renata, Sandro, Thais, Adrielle, Manu, Fran, Gian, Márcia, Júlia, Mel. Aos meus pais de coração: Adri e Edson,

Aos amigos da USP: Ronaldo, Kassio por todas as dicas, ajudas e ensinamentos, Danilo GoVegan e Rodolfo pela companhia no LFCE; Dema, Mônica, Xis, Alaninha, Dani, Henrique, Lucas e Nati; Andreza (Macha/Índia), Leods, Bruno, César Muso, Docinho, Ian, Lucca, Lucas, Sofá; Juan e Victor Cavalcante; Júlia e Higor; Carol, Denise, Mariana Diva e Vagner; Victor Divo; Marcos, Thais e Shirley; Bruno Servilha, Jéssica, Lucas, Maurício, Nathália; Ana Paula, Luísa e Rosana; Fer Carli; Leonardo, Luís, Patrick e Príncipe, André Bento. Aos Professores Atualpa, Alcindo, Hermi, Claudia e Lucas por me aceitarem como agregada. Aos técnicos Cida, César, ML, Alfredo, Janaina e Cris, por me ajudarem sempre quando foi preciso. Ao Milton e ao Jurandir por me ajudarem a vencer a burocracia,

A todos os brotos que contribuíram de alguma forma, mas que por razões místicas não foram citados aqui. Nenhum trabalho é feito sozinho e eu tive a sorte de encontrar pessoas dispostas a ajudar e partilhar de opiniões, críticas, macetes, ideias e experiências,

À moradia estudantil, CRUSP, que garantiu minha permanência na USP,

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de doutorado direto de 05/2015 a 09/2019 (processo nº 2014/19637-1),

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado de 10/2014 a 02/2015 (processo nº 165019/2014-0) e de doutorado de 03/2015 a 04/2015 (processo nº 141162/2015-5),

À Central analítica,

Ao Instituto de Química,

À USP.

SUMÁRIO

Engenharia de fotoanodo para o aperfeiçoamento de células solares sensibilizadas por corante	14
1.1. Introdução	15
1.2. Objetivos	18
1.3. Resultados e discussões	18
1.3.1. <i>Morfologia dos filmes</i>	18
1.3.2. <i>Propriedades ópticas dos filmes finos</i>	20
1.3.3. <i>Caracterização fotoeletroquímica das células solares sensibilizadas por corante</i>	21
1.4. Considerações finais	27
Reações fotoinduzidas em complexos de Re(I)	28
2.1. Introdução	29
2.2. Objetivos	32
2.3. Resultados e discussões	33
2.3.1. <i>Síntese e caracterização</i>	33
2.3.2. <i>Propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos fac-[Re(CO)₃(R₂Phen)(trans-stpyCOOMe)]⁺</i>	50
2.3.3. <i>Propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos fac-[Re(CO)₃(dcbH₂)(trans-L)]⁺</i>	69
2.4. Considerações finais	84
Seção experimental	85
3.1. Procedimentos experimentais referentes às células solares sensibilizadas por corante	86
3.2. Técnicas experimentais referentes às células solares sensibilizadas por corante	89
3.3. Tratamento de dados referente às células solares sensibilizadas por corante	91
3.4. Procedimentos experimentais referentes aos complexos de Re(I)	94
3.4.1. <i>Síntese dos ligantes ancilares</i>	94
3.4.2. <i>Síntese dos ligantes isomerizáveis</i>	96
3.4.3. <i>Síntese dos cloro-complexos – fac-[Re(CO)₃(NN)Cl]</i>	99
3.4.4. <i>Síntese dos triflato-complexos</i>	103

3.4.5. Síntese dos complexos finais	105
3.5. Técnicas experimentais referentes aos complexos de Re(I)	112
3.6. Tratamento de dados referente aos complexos de Re(I)	115
Referências	121
Apêndice	136
Apêndice A – Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C	137
Apêndice B – Espectros eletrônicos	151
Apêndice C – Tabelas de rendimentos quânticos	154
Apêndice D – adsorção do complexo em TiO_2	177
Apêndice E – Espectros de emissão	178

RESUMO

Matos, L. S., **Óxidos nanoestruturados e complexos de Re(I) para dispositivos optoeletrônicos**, 2020, 180 p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nessa tese foi realizada a implementação de camadas compactas em células solares sensibilizadas por corantes (*Dye-sensitized Solar Cells* - DSCs) para aumentar a eficiência dos dispositivos, bem como a investigação das propriedades fotoquímicas e fotofísicas de complexos de Re(I) para aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

Com base em princípios de engenharia de fotoanodo, um filme fino de TiO₂/ZnO foi desenvolvido e aplicado como camadas compactas em DSCs, resultando na melhora da conversão de energia (até 67%) em comparação às DSCs típicas, levando, assim, a fabricação de dispositivos mais eficientes.

Em paralelo, foram obtidos os complexos *fac*-[Re(CO)₃(R₂phen)(*trans*-stpyCOOMe)]⁺, em que R₂phen = 1,10-fenantrolina 4,7-dissubstituídas e *trans*-stpyCOOMe = *trans*-4-(2-(4-piridinil)vinil)benzoato de metila, que apresentam fotoisomerização reversíveis: *trans*→*cis* e *cis*→*trans*. As espécies *cis* são emissivas e possuem propriedades adequadas para fotossensores e fotochaveadores. Também foram sintetizados os complexos *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-L)]⁺, em que dcbH₂ = ácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina e *trans*-L = *trans*-4-estirilpiridina (*trans*-stpy) ou *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno (*trans*-bpe), que foram uns dos primeiros reportados na literatura a apresentaram fotoisomerização *trans*→*cis* no visível, até 436 nm, o que permite aplicação na conversão de energia. Em especial, o complexo *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ exibiu essa fotorreação quando adsorvido na superfície do TiO₂, apresentando boas perspectivas em aplicações.

Palavras-chave: filmes finos, engenharia de fotoanodo, complexo de Re(I), fotoisomerização *trans-cis* no visível.

ABSTRACT

Matos, L. S., **Nanostructured oxides and Re(I) complexes for optoelectronic devices**. 2020. 180 p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this thesis, compact layers were employed to increase the performance of dye-sensitized solar cells (DSCs), as well as the photochemical and photophysical properties of Re(I) complexes were investigated toward application in optoelectronic devices.

The TiO₂/ZnO thin film was judiciously engineered as compact layers for photoanodes in DSCs, resulting in a significant improvement (up to 67%) of the DSC energy conversion leading to efficient devices.

In parallel, *fac*-[Re(CO)₃(R₂phen)(*trans*-stpyCOOMe)]⁺ complexes were obtained, R₂phen = 1.10-phenanthroline 4,7-disubstituted and *trans*-stpyCOOMe = *trans*-4-(2-(4-pyridinyl)vinyl)methylbenzoate, which presents *trans*→*cis* and *cis*→*trans* reversible photoisomerization. *cis* species are emissive and can be exploited in photosensors and photoswitches. The novel *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-L)]⁺ complexes, dcbH₂ = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine and *trans*-L = *trans*-4-styrylpyridine (*trans*-stpy) or *trans*-1,2-bis (4-pyridyl)ethylene (*trans*-bpe), were strategically designed to show visible *trans*→*cis* photoisomerization under 436 nm irradiation for the first time, allowing application in energy conversion. In particular, the *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ complex also exhibited *trans*→*cis* photoreaction when adsorbed on the TiO₂ surface, presenting good prospects in applications.

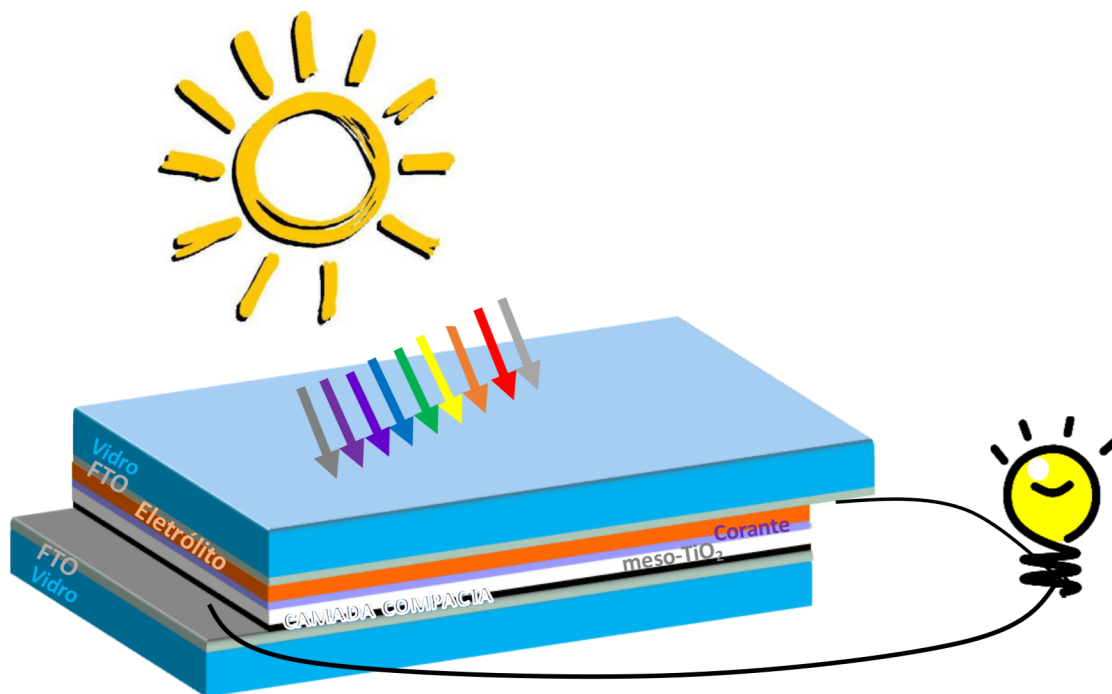
Keywords: thin film, photoanode engineering, Re(I) complexes, visible *trans*-to-*cis* photoisomerization.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

δ	deslocamento químico
$\Phi_{cis \rightarrow trans}$	rendimento quântico da fotorreação reversa <i>cis</i> → <i>trans</i>
Φ_{app}	rendimento quântico aparente para da reação de fotoisomerização <i>trans</i> → <i>cis</i>
$\Phi_{trans \rightarrow cis}$	rendimento quântico real para reação de fotoisomerização <i>trans</i> → <i>cis</i>
τ	tempo de vida do elétron fotoinjetado
ϕ	rendimento quântico de emissão
$\lambda_{excitação}$	comprimento de onda de excitação
$\lambda_{irradiação}$	comprimento de onda de irradiação
η	eficiência das DSCs
AFM	microscopia de força atômica (<i>atomic force microscopy</i>)
BL	bicamada (<i>bilayer</i>)
CB	banda de condução (<i>conduction band</i>)
CCD	cromatografia de camada delgada
CHN	análise elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio
d	duplete
dd	duploduplete
DSC	célula solar sensibilizada por corante (<i>dye-sensitized solar cell</i>)
EF	estado fundamental
EPA	mistura 5:5:2 de éter etílico/isopentano/etanol
<i>ff</i>	fator de preenchimento (<i>fill fator</i>)
FTO	óxido de estanho dopado com flúor (<i>fluorine-doped tin oxide</i>)
IL	intraligante (<i>intraligand</i>)
IPCE	eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente (<i>incident photon-to-current efficiency</i>)
<i>J</i>	constante de acoplamento
J_{sc}	densidade de corrente de curto circuito
LbL	automontagem (<i>layer-by-layer</i>)
meso-TiO ₂	óxido titânio mesoporoso
MLCT	transferência de carga do metal para o ligante (<i>metal-to-ligand charge transfer</i>)

MO	micro-ondas
OCVD	decaimento de potencial de circuito aberto (<i>open circuit voltage decay</i>)
P_{\max}	potência máxima da célula solar
PMMA	poli(<i>m</i> -acrilato de metila)
prop:but	mistura 5:4 de propilnitrila/butironitrila
RMN de ^{13}C	ressonância magnética nuclear de carbono-13
RMN de ^1H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1
rms	raiz média quadrática (<i>root mean square</i>)
s	simpleto
SEM	microscopia eletrônica de varredura (<i>scannig electron microscopy</i>)
t	triplete
td	triploduplete
UV-vis	espectro de absorção no ultravioleta-visível
VB	banda de valência (<i>valecy band</i>)
V_{oc}	potencial de circuito aberto

Engenharia de fotoanodo para o aperfeiçoamento de células solares sensibilizadas por corante



1.1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais tem despontado como umas das áreas que mais têm chamado a atenção da comunidade científica nas últimas décadas [1–7]. A concepção de novos materiais está no centro de uma revolução tecnológica, refletindo diretamente na produção constante de novas tecnologias ou mesmo no aperfeiçoamento das já existentes. Apesar de o termo não se referir necessariamente a materiais inéditos, estão inclusos nessa categoria também os materiais já conhecidos, mas que agora são produzidos com um conhecimento tecnológico aperfeiçoado [8].

Novos materiais têm despertado interesse em áreas distintas, como eletrônica, fotônica, espacial e energética [1,3,4,9–11]. No quesito energético, em virtude da crescente demanda, aliada à preocupação pelo uso racional dos recursos naturais, diversos esforços estão sendo realizados a fim de substituir e/ou complementar as matrizes energéticas tradicionais, como petróleo e carvão [12]. Nesse cenário, cabe à química de novos materiais a resolução ou mitigação da maioria desses problemas por meio da proposição de materiais alternativos de menor custo, menor impacto ambiental e maior eficiência.

Um exemplo disso é o desenvolvimento de materiais nanoestruturados, como óxidos metálicos para aplicação em catálise [13,14] e em dispositivos como fotossensores [15], células solares sensibilizadas por corantes (*Dye-sensitized Solar Cells* - DSCs) [16–19] e células fotoeletroquímicas sensibilizadas por corantes (*Dye-sensitized Photoelectrochemical Cells* - DSPECs) [20,21]. O uso de óxidos metálicos, especialmente os semicondutores, exerce papel fundamental em dispositivos optoeletrônicos, por executarem funções específicas como transporte de elétrons e/ou energia [3,10,20].

As DSCs são dispositivos que convertem a luz solar em energia elétrica por meio de processos químicos. Uma DSC típica é constituída por dois eletrodos: fotoanodo e contraeletrodo, os quais estão dispostos em um arranjo do tipo sanduíche, Figura 1, com uma solução mediadora contendo um par redox (por exemplo I^-/I_3^-). O fotoanodo consiste em um vidro condutor (como o óxido de estanho dopado com flúor - *fluorine-doped tin oxide* – FTO), sobre o qual um óxido semiconductor mesoporoso (comumente, óxido de titânio – meso-TiO₂) é depositado e o corante sensibilizador adsorvido na sua superfície (em geral, complexos de Ru(II)). O contraeletrodo é constituído por um filme fino de catalisador (como Pt) depositado sobre um vidro condutor. O mecanismo de funcionamento de uma DSC pode ser resumido em 5 etapas, Figura 1C [16,22]:

- 1) Com a absorção da luz, a espécie sensibilizadora S é promovida a um estado energeticamente excitado S*;
- 2) O corante no estado excitado, S*, fotoinjeta elétrons na banda de condução (*Conduction Band* – CB) do óxido semiconductor mesoporoso;
- 3) O elétron percola até o circuito externo;
- 4) O mediador oxidado, por sua vez, é reduzido no contraeletrodo estabelecendo o processo regenerativo;
- 5) O par redox regenera o corante sensibilizador oxidado, S⁺.

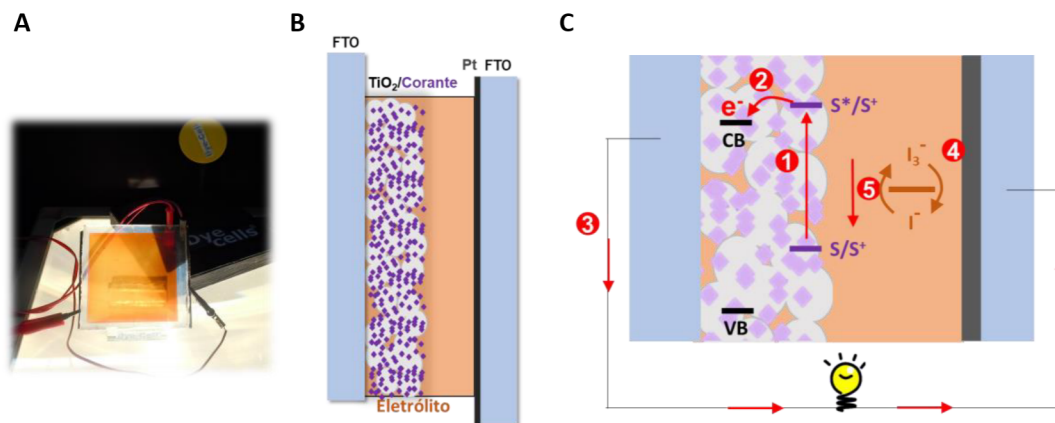


Figura 1. A) DSC fabricada no laboratório para demonstração, B) representação esquemática da arquitetura de uma DSC e C) mecanismo de funcionamento.

Muitos estudos têm sido conduzidos a fim de entender e controlar alguns processos que limitam a eficiência das DSCs, como por exemplo, dessorção do corante, perda do eletrólito, recombinação de cargas na interface meso-TiO₂/corante/eletrólito ou FTO/meso-TiO₂/eletrólito [16]. O desenvolvimento de camadas compactas nanoestruturadas para aplicação em DSCs tem se apresentado como uma das linhas de pesquisas mais promissoras para a melhoria da eficiência desses dispositivos [23–31]. Filmes finos de TiO₂ [30–33], Nb₂O₅ [25,34], ZnO [35–38], Al₂O₃ [39], Figura 2B, têm sido utilizados com sucesso como camada de contato e/ou bloqueio entre o FTO e o meso-TiO₂, a fim de diminuir a recombinação eletrônica na interface FTO/eletrólito.

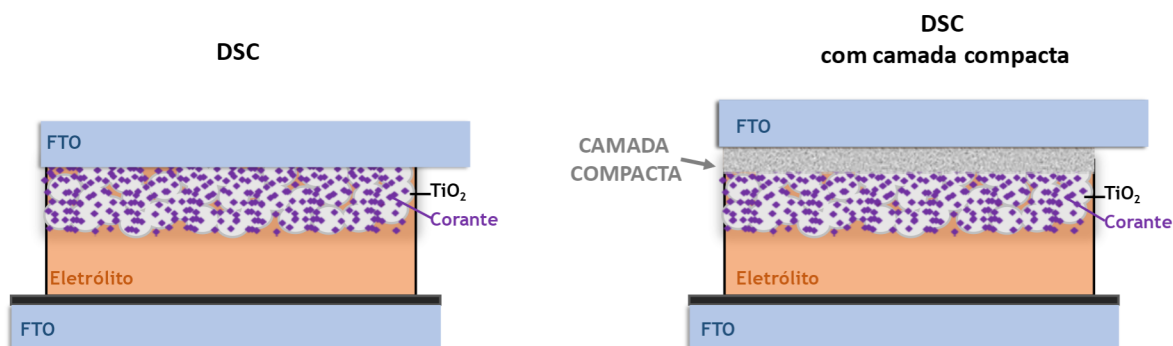


Figura 2. Arquitetura de uma DSC típica e com a implementação da camada compacta.

As deposições desses materiais em filmes finos podem ser realizadas por diversas técnicas, como *atomic layer deposition* – ALD [40,41], *chemical vapor deposition* – CVD [42,43], *sputtering* [32,44–46], *spin-coating* [47,48], *layer-by-layer* – LbL [25,26,29,31,49–51] e *spray pirólise* [52,53]. A técnica de deposição por LbL se destaca em relação às demais, devido sua simplicidade, baixo custo de fabricação e por permitir acurado controle morfológico [31,49].

Aqui serão apresentados os resultados obtidos por meio da engenharia de fotoanodo em DSCs com a implementação da camada compacta de TiO₂/ZnO entre o FTO e o meso-TiO₂ e o papel das mesmas na eficiência desses dispositivos.

1.2. OBJETIVOS

- Melhorar a eficiência de DSCs por meio da engenharia de fotoanodo;
- Obter óxidos metálicos e caracterizá-los em relação aos parâmetros morfológicos e optoeletrônicos;
- Desenvolver camadas compactas constituídas de óxidos por meio da técnica de LbL;
- Avaliar a eficiência das DSCs com e sem o uso da camada compacta.

1.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

1.3.1. Morfologia dos filmes

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy* – SEM) mostram que os filmes finos obtidos a partir de sóis de TiO₂ e ZnO pela técnica de LbL cobriram efetivamente a superfície do substrato vítreo de FTO, Figura 3. Entretanto a morfologia do filme contendo 15 bicamadas (*bilayer* – BLs)

ainda apresenta morfologia similar à do FTO, enquanto os filmes com 20 BL exibem morfologia própria.

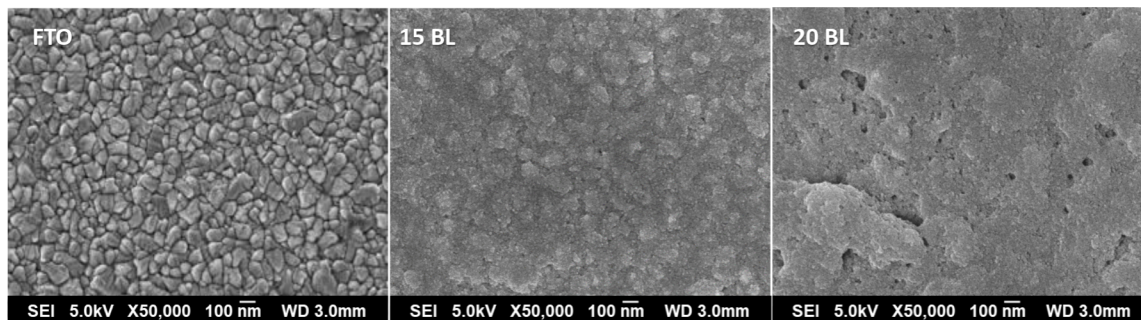


Figura 3. Imagens de SEM para o FTO sem BL e recoberto com 15 e 20 BL.

A Figura 4 apresenta as imagens topográficas bi e tridimensionais obtidas por microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy – AFM*) em função do número de BL. Por meio dessas imagens e dos valores de rugosidade em termos de raiz média quadrada (*root mean square – rms*), mostram que a superfície dos filmes é compacta e irregular, com formação de aglomerados. Os valores de rms, calculados pelo software WSxM [54], foram iguais a 50 e 125 nm para 15 e 20 BL, respectivamente. As espessuras dos filmes com 15 e 20 BL são, respectivamente, 127 ± 5 e 270 ± 5 nm. Esse aumento não-linear da espessura indica que o tamanho dos aglomerados se torna maior quando o número de BLs aumenta, corroborando com os valores de rms.

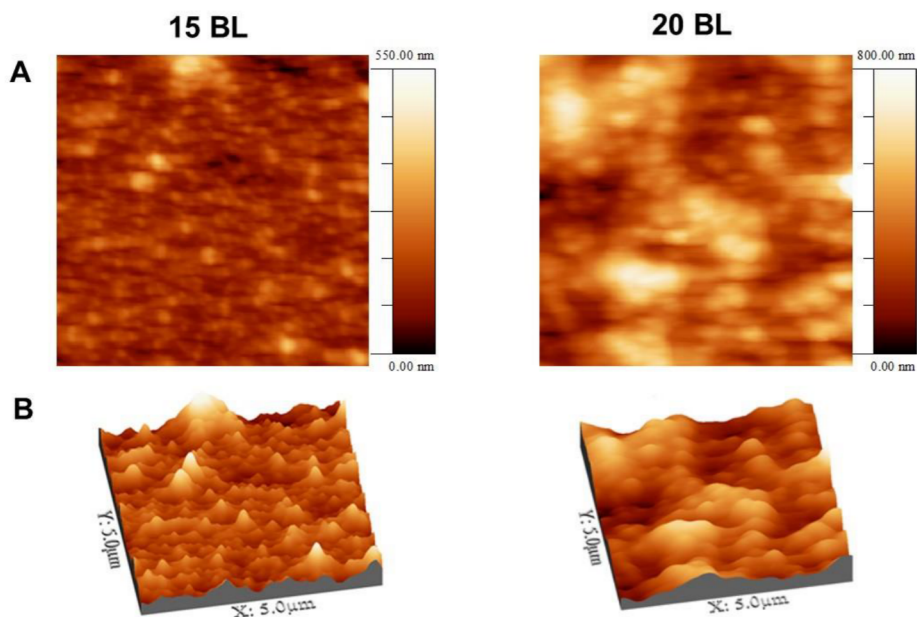


Figura 4. Imagens topográficas de AFM a) 2D e b) 3D de filmes com 15 e 20 BL depositados sobre a superfície de FTO. Área de varredura 5,0 μm x 5,0 μm e resolução de 512 x 512 pixels.

Por meio das caracterizações realizadas, depreende-se que os filmes apresentam características morfológicas adequadas para atuarem como camadas de contato [25,31,55]. Por exemplo, um filme compacto, de baixa porosidade, consegue evitar o contato direto entre o eletrólito e o FTO, atuando como uma barreira física. Outro parâmetro relevante é a rugosidade, visto que uma alta rugosidade garante melhor contato entre o FTO e o meso-TiO₂ [46,53,56–58].

1.3.2. Propriedades ópticas dos filmes finos

Um leve decréscimo da transmitância do substrato foi observado com o aumento do número de BL, Figura 5, devido ao espalhamento de luz promovido pelas partículas de óxido. Por exemplo, a transmitância do substrato com 20 BL decresce 20% em comparação ao substrato sem BL, monitorando-se em 530 nm, comprimento de onda de máxima absorção do corante N3 (*cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂]).

Comportamento similar foi observado em filmes compactos de TiO_2 e $\text{N}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ [25,31].

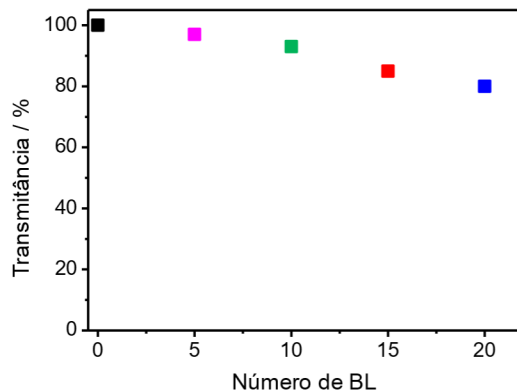


Figura 5. Mudanças da transmitância do FTO em função do número de BL depositadas sobre o substrato de FTO ($\lambda = 530 \text{ nm}$).

1.3.3. Caracterização fotoeletroquímica das células solares sensibilizadas por corante

Os parâmetros fotoeletroquímicos das DSCs com as camadas de TiO_2/ZnO depositadas entre o FTO e o meso- TiO_2 foram avaliados e comparados com os valores obtidos para a DSC sem a camada compacta. Os resultados estão apresentados na Tabela 1 e Figura 6A.

Tabela 1. Parâmetros fotoeletroquímicos de DSCs sensibilizadas por N3 em função do número de BL de TiO_2/ZnO ($\sim 100 \text{ mW cm}^{-2}$, AM 1,5 G).

BL	$T_{530\text{nm}} / \%$	$J_{\text{sc}} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	$\eta / \%$	Melhoria na eficiência
0	100	$9,6 \pm 0,1$	$0,67 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,01$	$4,9 \pm 0,1$	
15	85	$12,7 \pm 0,4$	$0,68 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,03$	$6,7 \pm 0,3$	37%
20	80	$15,6 \pm 0,3$	$0,70 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,02$	$8,2 \pm 0,2$	67%

O uso das camadas compactas levou a uma melhoria na eficiência global de 37% e 67% para as DSCs com 15 e 20 BL, respectivamente, em comparação às DSCs

sem camada compacta. Essa melhoria é corroborada pelo aumento na eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente (*Incident Photon-to-Current Efficiency - IPCE*) para as DSCs com camada compacta, Figura 6B.

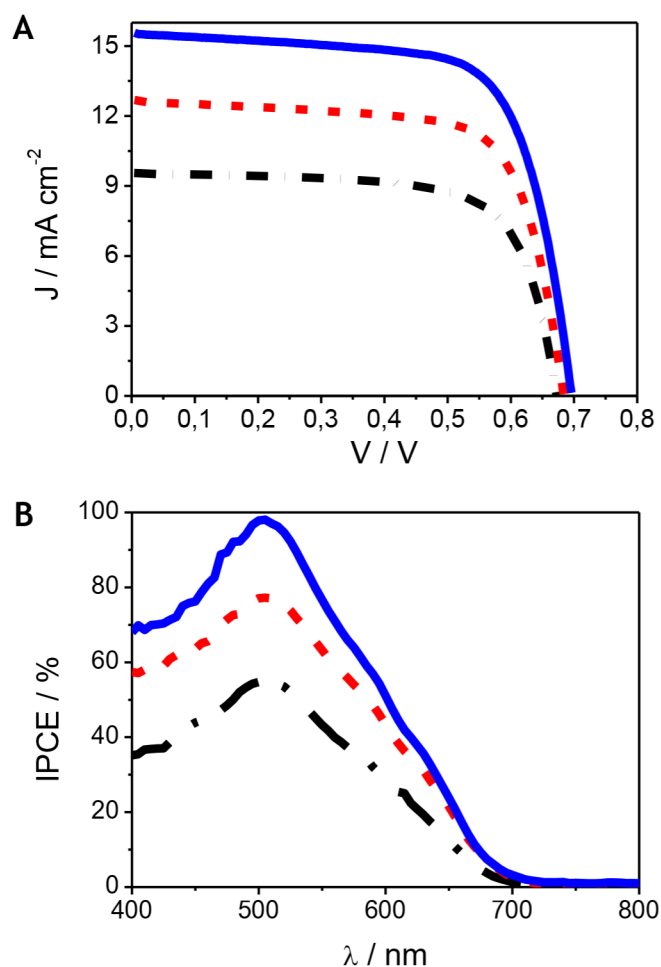


Figura 6. A) Curva de densidade de corrente por potencial sobre iluminação de AM 1,5G ($\approx 100 \text{ mW cm}^{-2}$) e B) o espectro de IPCE para das DSCs sensibilizadas por N3 com 0 BL(---), 15 BL(- - -) e 20 BL(—)

A densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) e o potencial de circuito aberto (V_{oc}) são parâmetros imprescindíveis para avaliar os efeitos causados pela introdução da camada compacta. A J_{sc} para as DSCs com 15 e 20 BL teve um aumento de 32% e 63%, respectivamente. Esse aumento é oriundo da melhora do contato do meso-TiO₂ com o FTO promovida pela implementação da camada compacta, resultando em

uma coleta eletrônica mais eficiente. Nesse sentido, pode-se concluir que a camada compacta atua como camada de contato.

O V_{oc} para as DSCs com filmes compactos aumentou 4,4% em relação às DSCs sem camada compacta. Esse parâmetro em DSCs corresponde à diferença entre o nível de Fermi do semiconductor e potencial redox do eletrólito [59]. A inserção da camada compacta entre o meso- TiO_2 e o FTO leva a um leve deslocamento negativo da CB do meso- TiO_2 e, como consequência, é observado um aumento no valor do V_{oc} , Figura 7. Isso indica que a camada compacta promove uma barreira energética que impede a volta de elétrons, bem como atua como uma barreira física prevenindo o contato entre o FTO e o eletrólito. Portanto, as camadas compactas atuam também como camada de bloqueio.

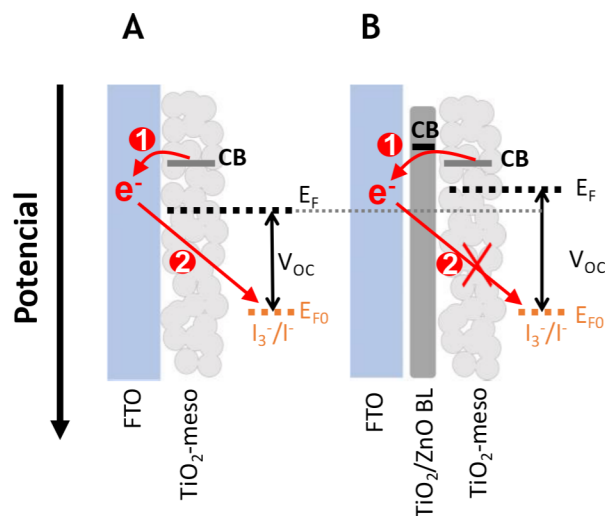


Figura 7. Esquema dos níveis de energia em DSCs com a) 0 BL e b) 20 BL. No diagrama: 1 representa o transporte eletrônico do meso- TiO_2 até o FTO e 2 corresponde a recombinação eletrônica na interface do FTO/eletrólito.

O efeito de bloqueio das camadas também foi observado na curva de densidade de corrente por potencial no escuro. A Figura 8 mostra a redução do triiodeto na superfície do TiO_2 em função do potencial aplicado no escuro. Maiores

potenciais são necessários para que ocorra a redução do I_3^- em DSC com filme fino, o que significa que as BLs diminuem a reação de volta, atuando como camada de bloqueio. Ademais, maiores potenciais são uma consequência direta da CB do meso-TiO₂ ser ligeiramente mais negativa após inserção da camada compacta.

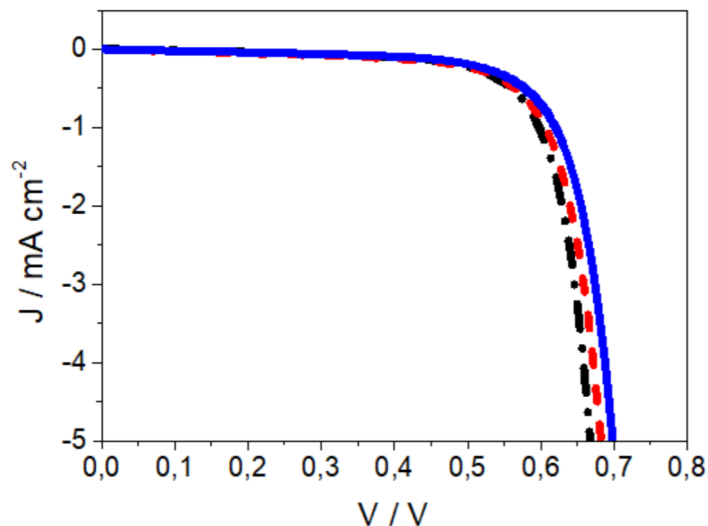


Figura 8. Curva de densidade de corrente por potencial no escuro para as DSCs sensibilizadas por N3 com 0 BL(---), 15 BL(- - -) e 20 BL(—).

O decaimento de potencial de circuito aberto (*Open-Circuit Voltage Decay* – OCVD) das DSCs com e sem os filmes de TiO₂/ZnO são apresentados na Figura 9A. O OCVD representa o decréscimo da densidade de elétrons na CB, principalmente devido à recombinação de carga nas interfaces FTO/eletrólito e meso-TiO₂/eletrólito, o que significa que o decaimento do V_{oc} é proporcional a taxa de recombinação.

O tempo de vida do elétron (τ), Figura 9B, foi obtido por meio da Equação 4 (Seção experimental) e é inversamente proporcional à taxa de recombinação, portanto a BL atuou como camada de bloqueio, visto que as DSCs com 20 BL apresentaram menor τ .

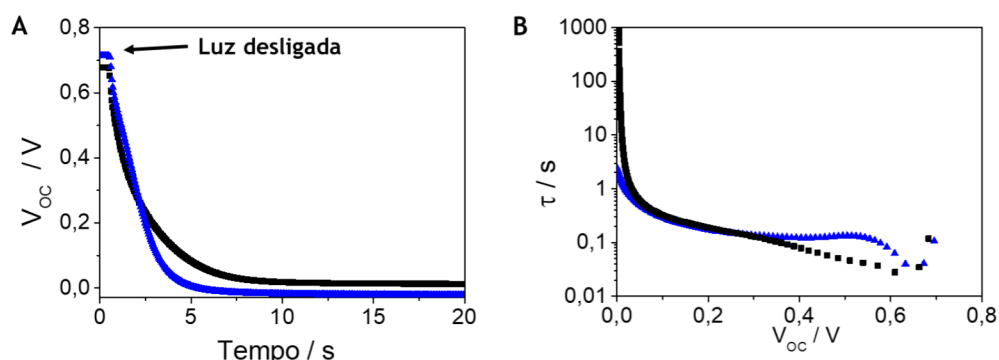


Figura 9. A) OCVD e B) tempo de vida do elétron da DSC sem (■) e com 20 BL(▲).

As propriedades elétricas interfaciais foram melhor analisadas por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* – EIS), que é uma ferramenta útil e amplamente utilizada na investigação de processos de transferência de carga em DSCs. Vale ressaltar que aplicar essa técnica em DSCs não é trivial, visto que essas células são compostas por muitas interfaces, tanto é que existem muitos modelos para descrever o sistema. A Figura 10A e 10B apresentam respectivamente os diagramas de Nyquist e Bode, obtidos para DSCs com 0 e 20 BL na mesma condição de iluminação das curvas de densidade de corrente por potencial.

Dois semicírculos são observados no diagrama de Nyquist, o menor deles em alta frequência foi nomeado de Z_1 e o maior em baixa frequência foi chamado de Z_2 . O Z_1 pode ser atribuído aos processos de transferência de carga que ocorrem nas interfaces Pt/eletrólito e FTO/meso-TiO₂ e Z_2 pode ser oriundo da interface fotoanodo/eletrólito. Z_1 e Z_2 são representados no circuito equivalente por uma resistência (R) e um elemento de fase constante (*Constant Phase Element* – CPE) em paralelos. (Figura 10C). O CPE foi utilizado ao invés da capacitância, visto que representa melhor as interfaces porosas do fotoanodo das DSCs.

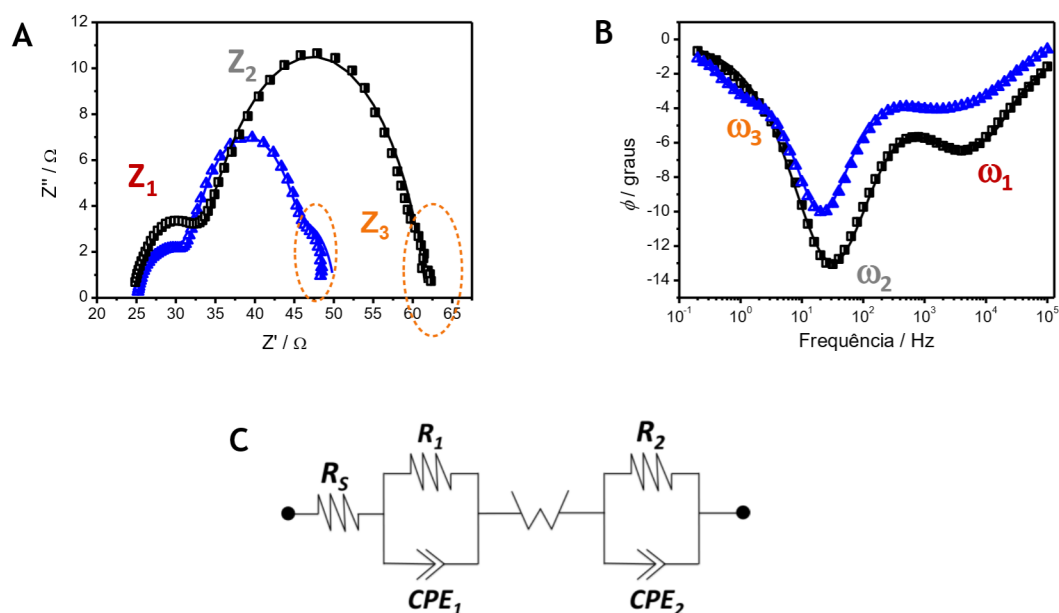


Figura 10. Diagrama de A) Nyquist e B) Bode das DSCs sensibilizadas por N3 com 0 BL (■) e 20 BL (▲) sob condições de circuito aberto e C) circuito equivalente

As DSCs com 20 BL apresentaram valores de R_1 e R_2 iguais a 5 e 15 Ω respectivamente, enquanto as DSCs sem BL apresentaram valores maiores (10 e 20 Ω , respectivamente). Essa diminuição das resistências ocasionada pelo uso da camada compacta é atribuída à melhora do contato do meso-TiO₂ e o FTO. Além disso, há um aumento dos valores de CPE_1 e CPE_2 das DSCs com 20 BL, devido à prevenção da volta do elétron nas interfaces FTO/meso-TiO₂ e FTO/eletrólito, em conformidade com o aumento dos valores de V_{oc} e J_{sc} . Um terceiro semicírculo, sobreposto com Z_2 em menor frequência, é atribuído à difusão Nernstiana do eletrólito, uma vez que nenhuma diferença é observada nas DSCs com e sem BL. Por fim, há uma resistência em série (R_s) no circuito equivalente referente a resistência intrínseca do FTO, que apresentam valores iguais para as DSCs com e sem 20 BL (25 Ω).

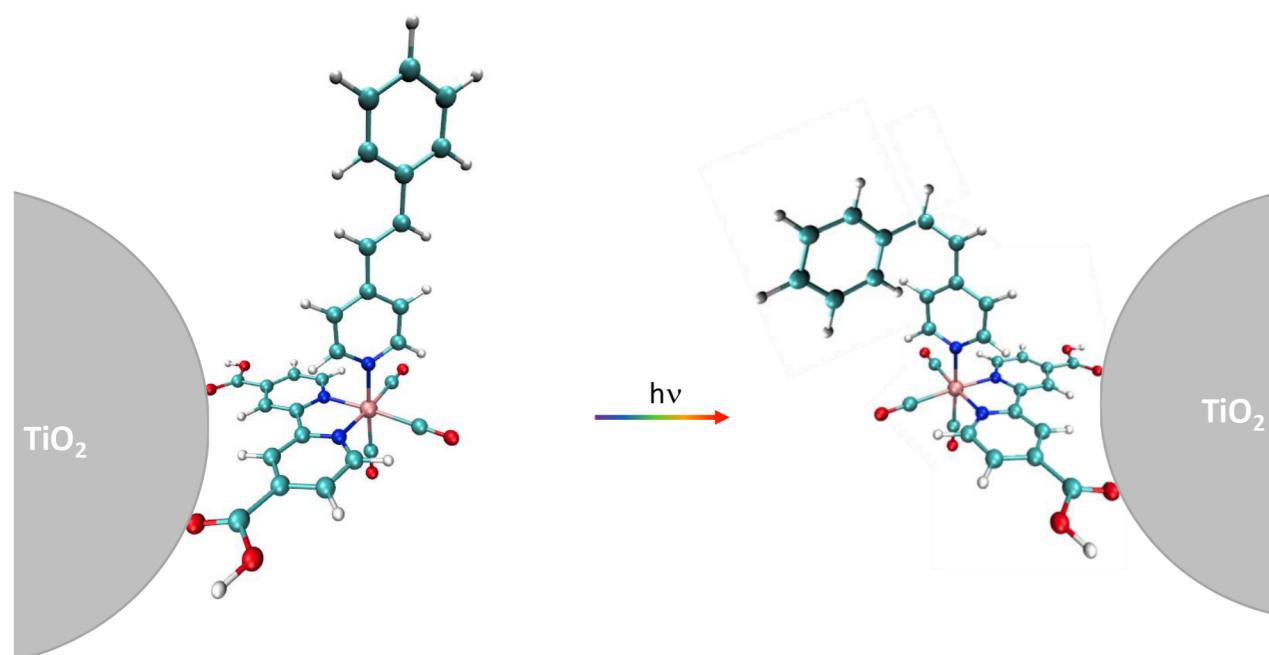
Portanto, por meio das caracterizações fotoeletroquímicas realizadas, fica claro que as camadas compactas investigadas atuam como camada de contato em

condições de circuito aberto e curto circuito (avaliado por J_{sc} , IPCE e EIS), bem como camadas de bloqueio em condições de circuito aberto (analisado por OCVD, τ e EIS).

1.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os filmes finos de TiO_2/ZnO foram obtidos por meio das soluções de TiO_2 ácido e ZnO básico, depositados por meio da técnica de LbL e aplicados com sucesso em DSCs, atuando como camada de contato e de bloqueio. O aumento da rugosidade nos filmes permitiu melhor interação na interface FTO/meso- TiO_2 , aumentando a coleta eletrônica. Como resultado os valores de J_{sc} e V_{oc} aumentaram e observou-se um impressionante aumento de 67% na eficiência de conversão usando apenas 20 BL. A simplicidade de fabricação das DSCs bem como poucos ciclos de LbL, levam a uma significativa redução nos custos de produção de energia solar com eficiências comparáveis.

Reações fotoinduzidas em complexos de Re(I)



2.1. INTRODUÇÃO

A engenharia molecular é um campo emergente da nanotecnologia e tem por intuito projetar moléculas e materiais com acurado controle de suas propriedades químicas e físicas [60]. Tal campo compreende a arquitetura e otimização de moléculas, supermoléculas, macromoléculas e materiais para funções específicas, por meio ajuste fino das suas propriedades pela mudança de átomos e/ou grupos funcionais [61]. Além disso, pode envolver a organização, quando necessário, de unidades moleculares em conjuntos maiores, promovendo propriedades relevantes da unidade molecular no nível macroscópico.

A ideia de criar máquinas moleculares, ou seja, sistemas multicomponentes capazes de moverem-se de maneira específica por meio de um sinal externo [62], permeia desde a metade do século XX e vem ganhando destaque nas últimas décadas [62–74]. Tanto que em 2016 os pesquisadores Sauvage, Stoddart e Feringa foram laureados com o prêmio Nobel de Química pelo design e síntese de máquinas moleculares [70–73]. Na Figura 11 estão apresentadas as principais moléculas estudadas por estes pesquisadores e que são incorporadas na estrutura de diversas máquinas moleculares [74].

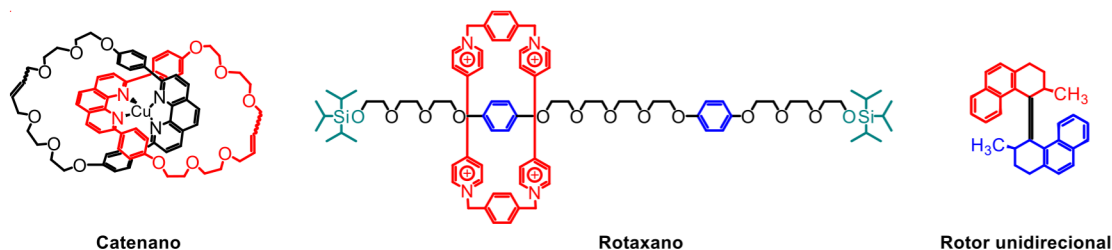


Figura 11. Moléculas que revolucionaram a área de máquina molecular.

Os rotores estão comumente presentes na estrutura de nanocarros: sistemas moleculares que imitam um carro possuindo “chassi” e “rodas”, Figura 12 [75]. Por meio da diferença de potencial entre a agulha do microscópio de tunelamento eletrônico e a estrutura do carro, há o movimento unidirecional dos rotores que resulta no movimento translacional do carro, Figura 12A. Existem diversos nanocarros [69,76,77] como por exemplo uma nanominhoca [78], em que o “chassi do carro” é constituído por uma dupla ligação e a isomeria *trans-cis* resulta em um movimento semelhante ao da minhoca, Figura 12B. Nesse caso, o movimento translacional é oriundo unicamente da isomerização.

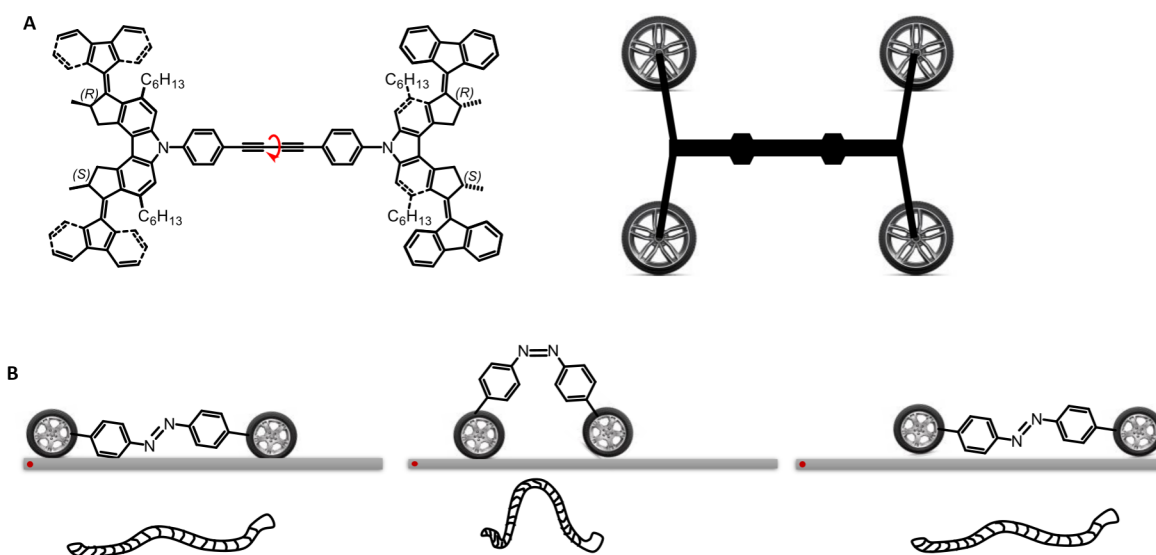


Figura 12. Nanocarro A) com rotores e B) com chassi de nanominhoca.

Compostos que apresentam fotoisomerização *trans-cis* são aplicados em diversas máquinas moleculares como tesouras [79,80], dobradiças [81], pedais [65,82] e elevadores [83,84]. Por exemplo, um azobenzeno conjugado contendo tiol ancorado na superfície de Au e uma gota de Hg usada como eletrodo [83] sob irradiação em 370 nm leva a fotoisomerização *trans*→*cis*. A irradiação em 450 nm resulta na reação

reversa *cis*→*trans* e a variação na distância dos eletrodos possibilita o seu uso como elevador de carga, conforme representado na Figura 13.

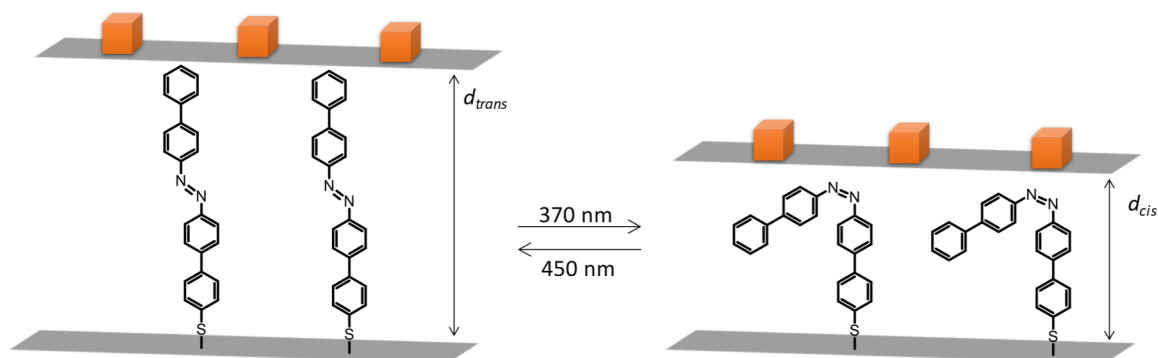


Figura 13. Elevador de carga molecular.

Os estilbenos, assim como os azo-benzenos, apresentam fotoisomerização *trans-cis*, por isso são grupos promissores a serem usados na estrutura de máquinas moleculares. Quando os estilbenos estão coordenados a um composto de coordenação, como por exemplo de rênio(I), $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-L)]^+$, em que NN = ligantes polipiridínicos e L = estilbeno, a reação de fotoisomerização pode ser sensibilizada para região do visível via novas transições eletrônicas como a transferência de carga do metal para o ligante (*metal-to-ligand charge transfer* - MLCT). Os estados $^1,^3MLCT_{Re \rightarrow NN}$ permitem a população do 3IL_L , sobretudo na região de menor energia em que o ligante estilbeno livre não absorve.

Aqui serão apresentados os resultados das investigações das propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos complexos $fac-[Re(CO)_3(R_2Phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$, em que *trans-stpyCOOMe* = *trans*-4-(2-(4-piridinil)vinil)benzoato de metila e R_2phen = 1,10-fenantrolina (phen), 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina (Me₂phen) e 4,7-fenil-1,10-fenantrolina (Ph₂phen), Figura 14A. O uso de tais ligantes polipiridínicos teve como objetivo modular a energia das transições $MLCT_{Re \rightarrow R_2phen}$ e avaliar seu papel nas propriedades fotoquímicas e fotofísicas peculiares desses complexos. Além disso, os

complexos $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-L)]^+$, em que $trans-L$ são ligantes fotoisomerizáveis: $trans$ -4-estirilpiridina ($trans$ -stpy) e o $trans$ -1,2-bis(4-piridil)etileno ($trans$ -bpe); e o $dcbH_2$, ácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina, podem ancorar na superfície de óxidos metálicos por conter ácidos carboxílicos, Figura 14B. A compreensão desse sistema e funcionalização dos óxidos visam a uma maior aplicabilidade desses complexos.

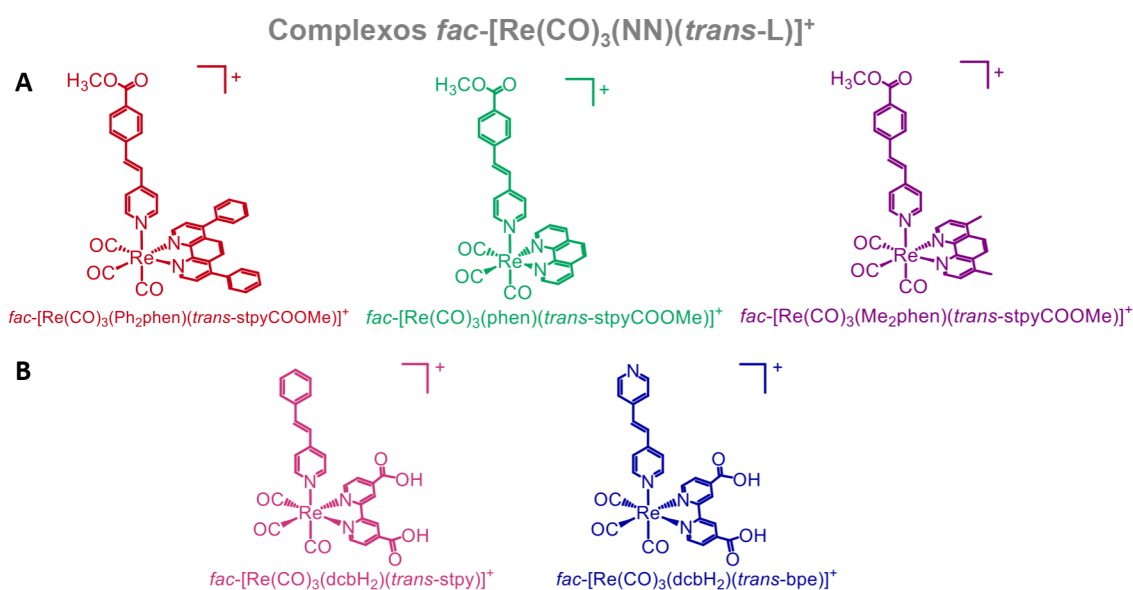


Figura 14. Estruturas dos complexos das séries A) $fac-[Re(CO)_3(R_2phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$ e B) $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-L)]^+$ sintetizadas.

2.2. OBJETIVOS

- Investigar a fotoquímica e a fotofísica de complexos de Re(I) para aplicação em máquinas/dispositivos moleculares;
- Sintetizar e caracterizar duas séries de complexos:
 1. $fac-[Re(CO)_3(R_2phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$, $R_2phen = Ph_2phen$, $phen$ e Me_2phen ;
 2. $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-L)]^+$, $trans-L = trans-stpy$ ou $trans-bpe$;

- Investigar os processos de fotoisomerizações *trans*→*cis* e *cis*→*trans* dos complexos obtidos em solução fluida, a 77K e em filmes finos;
- Adsorver os complexos de Re(I) na superfície de TiO₂-mesoporoso.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.3.1. Síntese e caracterização

Metodologia sintética

Para obtenção dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-L)]⁺ com ligantes fotoisomerizáveis foram inicialmente obtidos os complexos precursores *fac*-[Re(CO)₃(NN)Cl], Etapa 1, e *fac*-[Re(CO)₃(NN)(tfms)], Etapa 2, Figura 15. A Etapa 1 consiste na coordenação do ligante polipiridínico NN (dcbH₂ ou R₂Phen) ao Re(I) por meio de reação entre o [Re(CO)₅Cl] com o ligante NN em xileno a 140 °C. Tal reação segue um mecanismo dissociativo, em que há a ruptura da ligação Re-CO axial ao Cl⁻, em virtude da labilização *cis* [85–91]. O intermediário de 16 elétrons é estabilizado pelo ligante Cl⁻ e, assim, a entrada do ligante NN ocorre preferencialmente nessa posição [92], levando à formação do isômero facial, *fac*-[Re(CO)₃(NN)Cl].

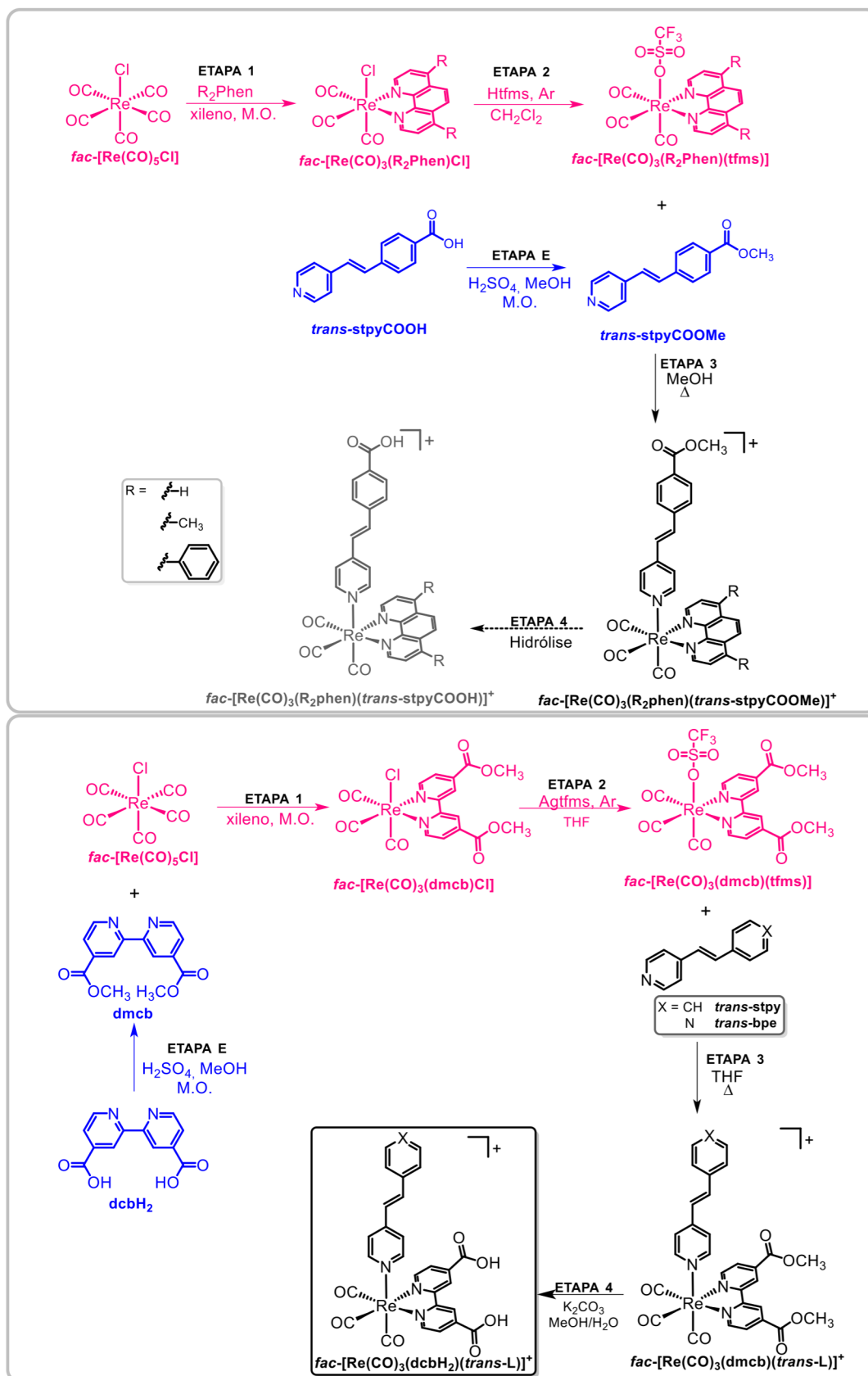


Figura 15. Esquema reacional para obtenção dos complexos fac-[Re(CO)₃(NN)(trans-L)]⁺.

O ligante Cl^- foi substituído por um grupo trifluorometanossulfonato (tfms-triflato), Etapa 2, com a formação de triflato-complexos, $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{tfms})]$. A ligação Re-tfms é mais lábil e facilita a entrada do ligante isomerizável, trans-L (trans-stpy , trans-bpe ou trans-stpyCOOMe), Etapa 3. A primeira condição reacional utilizada na Etapa 2 com o ácido trifluorometanossulfônico (Htfms) possibilitou isolar somente os complexos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{phen})(\text{tfms})]$, em que $\text{R}_2\text{phen} = \text{Ph}_2\text{phen}$, phen e Me_2phen .

Para o complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dmcb})\text{Cl}]$ optou-se em utilizar trifluorometanosulfonato de prata (Agtfms). Conforme o produto é formado há a precipitação de AgCl , que é facilmente removido do meio reacional por filtração. O filtrado foi usado na Etapa 3, com adição do ligante trans-stpy ou trans-bpe . No caso do ligante trans-bpe , é necessário adicioná-lo em grande excesso para desfavorecer a formação do complexo bimetálico de Re(I) , em que o bpe pode atuar como um ligante em ponte.

A síntese de complexos do tipo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{trans-L})]^+$ mostrou-se nada trivial quando os ligantes apresentam um grupamento de ácido carboxílico, como os ligantes dcbH_2 ou trans-stpyCOOH . Ao se usar a metodologia convencional, que consiste na reação direta entre $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{tfms})]^+$ e o ligante trans-L (Etapa 3), detectou-se, por meio de RMN de ^1H , a formação minoritária dos produtos de interesse. Por esse motivo, utilizou-se a estratégia de proteger o grupo ácido na forma de éster (Etapa E, Figura 15) e, na etapa final, realizar a hidrólise do complexo (Etapa 4, Figura 15).

A obtenção dos complexos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-L})]^+$, $\text{L} = \text{bpe}$ ou stpy , só foi possível por meio de hidrólise básica. Inicialmente, o precursor $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dmcb})(\text{trans-stpy})]^+$ foi hidrolisado a $50\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando KOH como base, no

entanto observou-se a descoordenação do ligante *trans*-stpy e foi necessário uma condição mais branda: base fraca (K_2CO_3) e temperatura ambiente. Metanol foi adicionado ao meio para aumentar a solubilidade do complexo precursor e do ligante *trans*-stpy, sendo a proporção metanol/água 6/1 (v/v) a melhor condição encontrada. Com o protocolo experimental bem definido, os complexos *fac*- $[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-L)]^+$, L = bpe ou stpy, foram obtidos com bons rendimentos e tempo reacional de 30 min, mostrando que a hidrólise, após otimizada, é prática e rápida.

Ressonância magnética nuclear de hidrogênio – RMN de 1H

A obtenção dos complexos *fac*- $[Re(CO)_3(R_2phen)Cl]$, em que $R_2phen = Ph_2phen$, phen e Me_2phen , foi confirmada por RMN de 1H , Figura 16B-D. Os deslocamentos químicos (δ) e as constantes de acoplamento (J) dos ligantes R_2phen e dos cloro-complexos estão apresentados na Tabela 2.

Os sinais referentes ao ligante Ph_2phen aparecem em δ maior no *fac*- $[Re(CO)_3(Ph_2phen)Cl]$ confirmando a coordenação. O Re(I) atrai densidade eletrônica do ligante, desblindando os núcleos de 1H , e por isso os sinais são deslocados, como observa-se na Figura 16A e 16B.

Além disso, os quatro sinais referentes aos hidrogênios do ligante polipiridínico R_2phen (H_{1-7}), Figura 16 e Tabela 2, são condizentes com a simetria C_s e, conseqüentemente, com a isomeria facial esperadas para esses complexos, confirmando a obtenção dos complexos tão somente nessa forma.

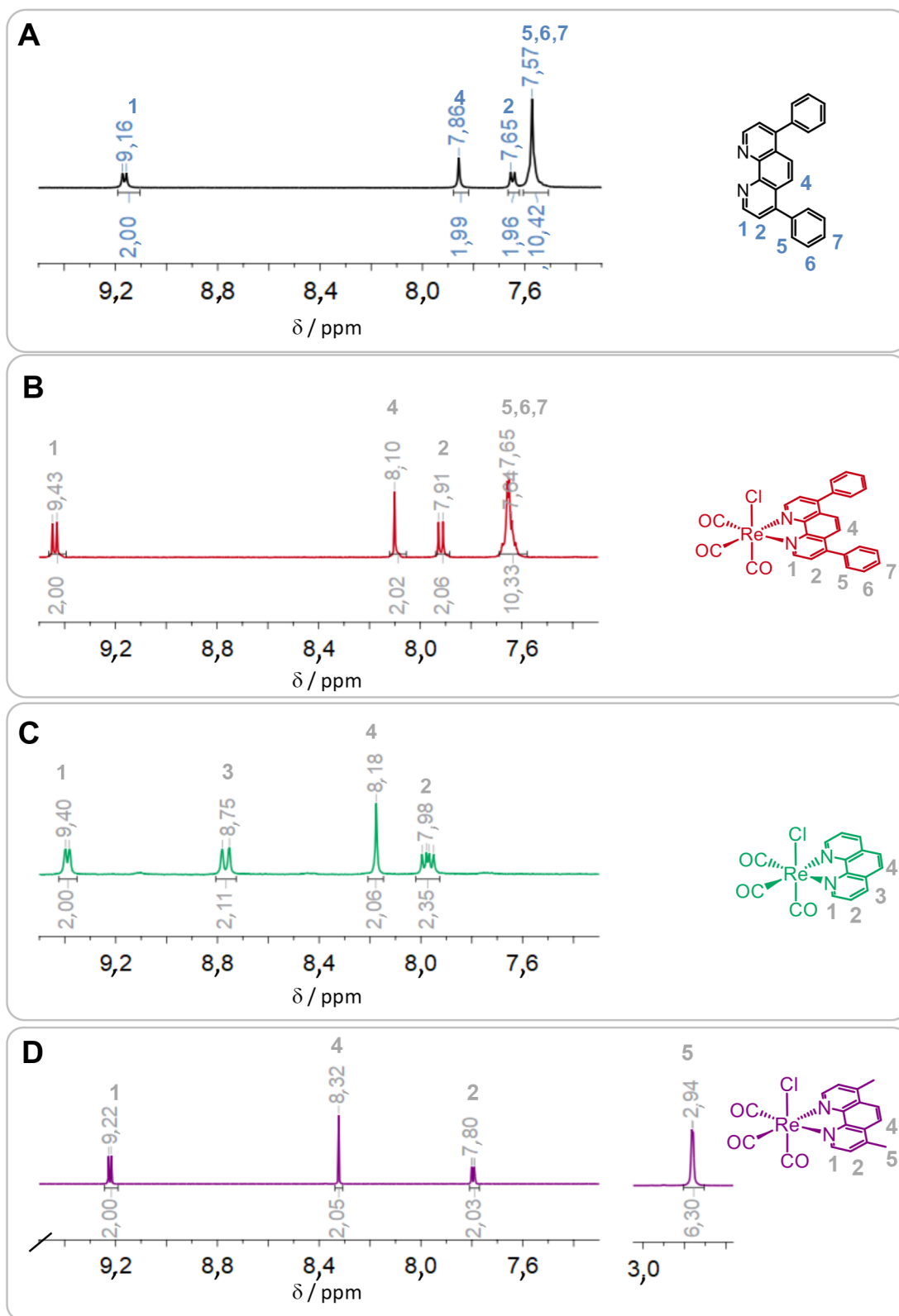
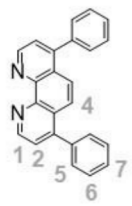
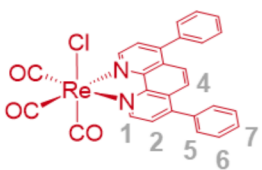
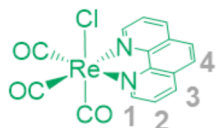
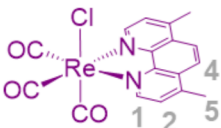


Figura 16. Espectros de RMN de ^1H (CD_3CN , 300 MHz) do A) ligante livre Ph_2phen e dos complexos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{phen})\text{Cl}]^+$, C) $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Cl}]^+$ e D) $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{phen})\text{Cl}]^+$ a 298 K.

Tabela 2. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento do ligante Ph₂phen e dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂phen)Cl], *fac*-[Re(CO)₃(phen)Cl] e *fac*-[Re(CO)₃(Me₂phen)Cl].

Composto	Hidrogênio	δ / ppm	J / Hz
 Ph ₂ phen	1	9,16 (d, 2H)	$J^\beta = 4,5$
	4	7,86 (s, 2H)	-
	2	7,65 (d, 2H)	$J^\beta = 4,5$
	5,6,7	7,57 (m, 10H)	-
 <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Ph ₂ phen)Cl]	1	9,45 (d, 2H)	$J^\beta = 5,3$
	4	8,10 (s, 2H)	-
	2	7,93 (d, 2H)	$J^\beta = 5,3$
	5,6,7	7,66 (m, 10H)	-
 <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)Cl]	1	9,40 (dd, 2H)	$J^\beta = 5,1; J^A = 1,2$
	3	8,79 (dd, 2H)	$J^\beta = 8,1; J^A = 1,2$
	4	8,18 (s, 2H)	-
	2	8,00 (dd, 2H)	$J^\beta = 8,1; J^B = 5,1$
 <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Me ₂ phen)Cl]	1	9,26 (d, 2H)	$J^\beta = 3,0$
	4	8,35 (s, 2H)	-
	2	7,83 (dd, 2H)	$J^\beta = 3,0; J^A = 0,3$
	5	2,97 (d, 6H)	$J^A = 0,3$

A coordenação do *trans*-stpyCOOMe ao *fac*-[Re(CO)₃(R₂phen)] foi confirmada por meio de RMN de ¹H, Figura 17, em que os sinais dos hidrogênios *a* e *b* do ligante *trans*-stpyCOOMe são deslocados para δ maiores em relação aos hidrogênios *a* e *b* do ligante não-coordenado, em virtude da anisotropia. Quando o campo magnético é aplicado, os elétrons π do anel fenantrolínico são induzidos a circular ao redor do anel

e, com isso, geram corrente [93,94]. Esse movimento de elétrons, por sua vez, resulta em um campo magnético interno que afeta os hidrogênios *a* e *b* de maneira a blindá-los. Já os hidrogênios *1* e *2* no ligante 1,10-fenantrolina são desblindados, devido ao efeito anisotrópico magnético oriundo do ligante *trans*-stpyCOOMe, e, portanto, deslocados para δ menor, conforme já relatado para complexos similares, *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-L)]⁺ [15,95,96].

Vale ressaltar que os complexos foram obtidos tão somente na forma *trans*, visto que os dupletos *c* e *d* apresentam *J* em torno de 16,5 Hz, sinal típico de isômero *trans* [93,94], Tabela 3, similar ao observado para o ligante *trans*-stpyCOOMe não-coordenado.

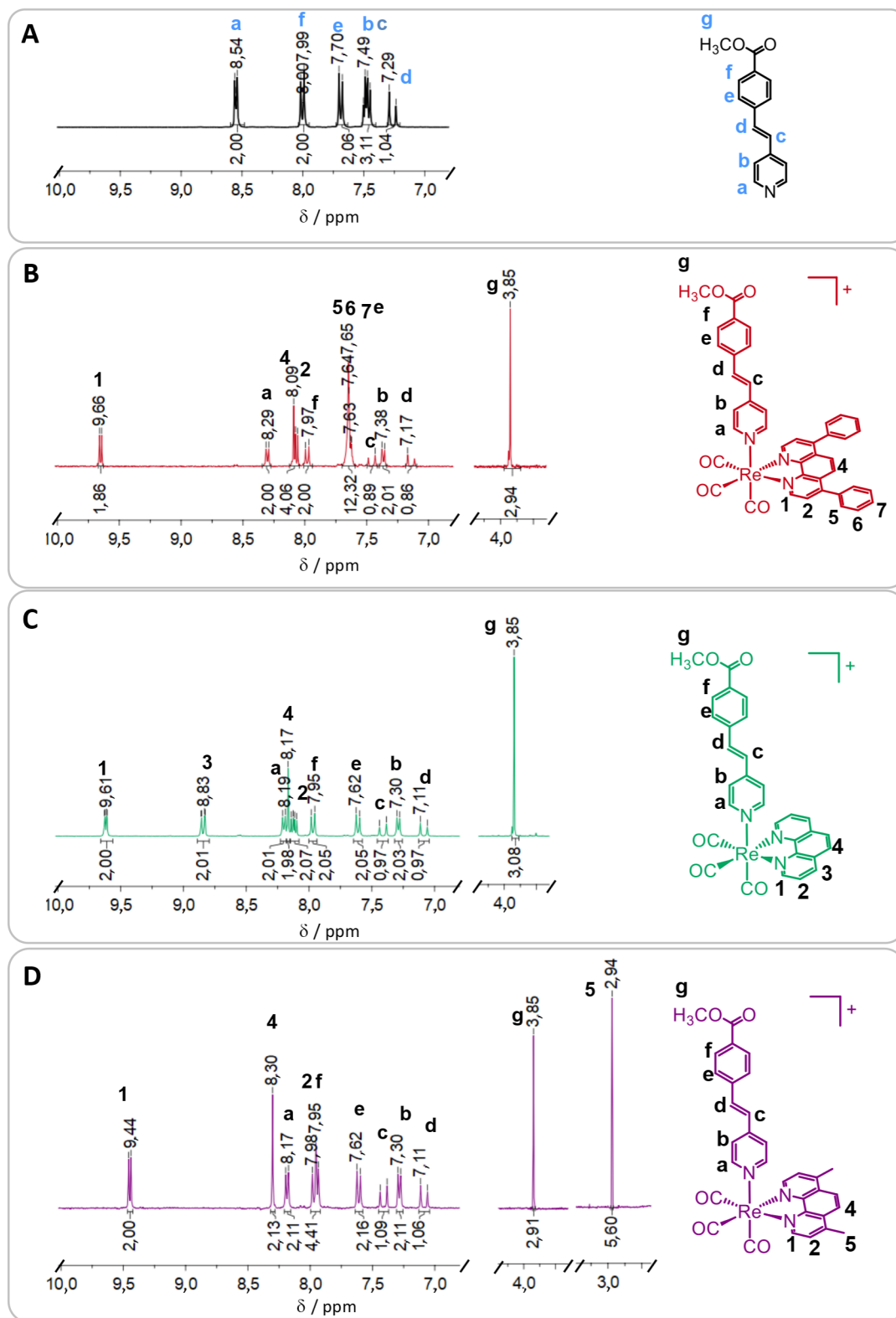
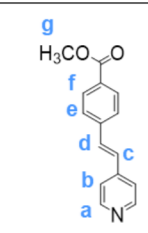
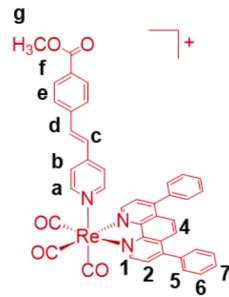
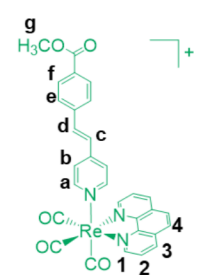
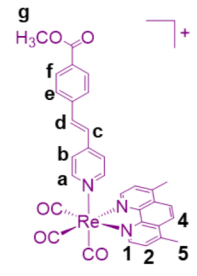


Figura 17. Espectros de RMN de ^1H (CD_3CN , 300 MHz) do A) ligante livre stpyCOOMe e dos complexos B) *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{trans-stpyCOOMe})]^+$, C) *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-stpyCOOMe})]^+$ e D) *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{phen})(\text{trans-stpyCOOMe})]^+$ a 298 K.

Tabela 3 Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento do ligante *trans*-stpyCOOMe e dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(R₂phen)(*trans*-stpyCOOMe)]⁺, em que R₂phen = Ph₂phen, phen e Me₂phen.

Composto	H	δ / ppm	J / Hz
 <i>trans</i> -stpyCOOMe	a	8,55 (dd, 2H)	$J^{\beta} = 4,5; J^{\alpha} = 1,5$
	f	8,01 (d, 2H)	$J^{\beta} = 8,5$
	e	7,69 (d, 2H)	$J^{\beta} = 8,5$
	b,c	7,50-7,45 (m, 3H)	-
	d	7,26 (d, 1H)	$J^{\beta} = 16,5$
	g	3,87 (s, 3H)	-
	 <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Ph ₂ phen)(<i>trans</i> -stpyCOOMe)] ⁺	1	9,65 (d, 2H)
a		8,30 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,6$
4		8,09 (s, 2H)	-
2		8,06 (d, 2H)	$J^{\beta} = 5,1$
f		7,98 (d, 2H)	$J^{\beta} = 8,1$
5,6,7,e		7,65-7,60 (m, 12H)	-
c		7,46 (d, 1H)	$J^{\beta} = 16,5$
b		7,36 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,6$
d		7,15 (d, 1H)	$J^{\beta} = 16,5$
g	3,85 (s, 3H)	-	
 <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>trans</i> -stpyCOOMe)] ⁺	1	9,62 (dd, 2H)	$J^{\beta} = 5,1; J^{\alpha} = 1,2$
	3	8,45 (dd, 2H)	$J^{\beta} = 8,4; J^{\alpha} = 1,2;$
	a	8,20 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,9$
	4	8,17 (s, 2H)	-
	2	8,12 (dd, 2H)	$J^{\beta} = 5,1; J^{\beta} = 8,4$
	f	7,97 (d, 2H)	$J^{\beta} = 8,4$
	e	7,61 (d, 2H)	$J^{\beta} = 8,4$
	c	7,41 (d, 1H)	$J^{\beta} = 16,5$
	b	7,29 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,9$
d	7,09 (d, 1H)	$J^{\beta} = 16,5$	
g	3,85 (s, 3H)	-	
 <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Me ₂ phen)(<i>trans</i> -stpyCOOMe)] ⁺	1	9,45 (d, 2H)	$J^{\beta} = 5,4$
	4	8,30 (s, 2H)	-
	a	8,19 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,6$
	2, f	7,98-7,93 (m, 4H)	-
	e	7,62 (d, 2H)	$J^{\beta} = 8,4$
	c	7,41 (d, 1H)	$J^{\beta} = 16,2$
	b	7,29 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,9$
	d	7,09 (d, 1H)	$J^{\beta} = 16,5$
	g	3,88 (s, 3H)	-
5	2,94 (s, 6H)	-	

A obtenção dos complexos $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-L})]^+$, L = stpy e bpe foi confirmada por RMN de ^1H , o espectro expandido está apresentado na Figura 18 e espectro completo nas Figuras A22 e A24, Apêndice A . Na Tabela 4 estão listados os valores de δ e J desses complexos e dos seus respectivos precursores $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dmcb})(\text{trans-L})]^+$. A ausência do sinal em δ 4,02 ppm referente aos hidrogênios da metila de éster indica que a hidrólise foi bem-sucedida.

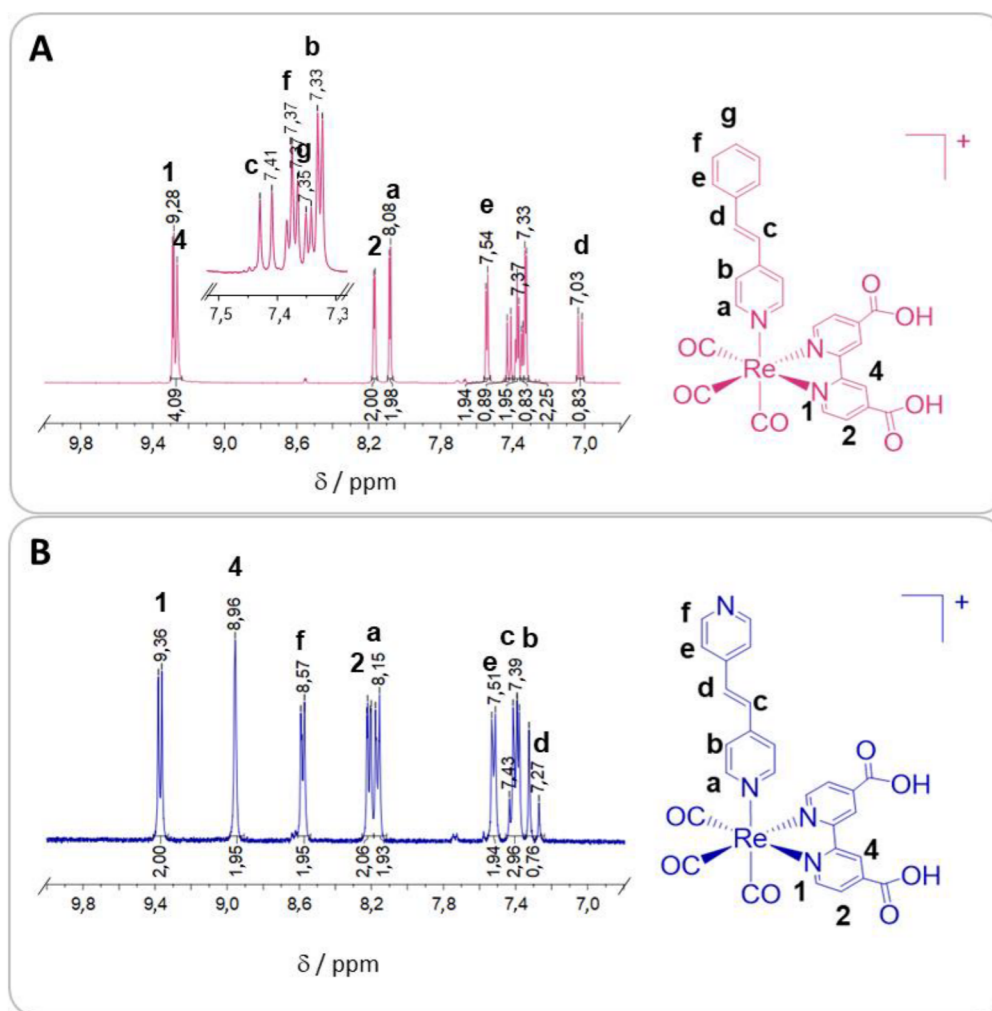
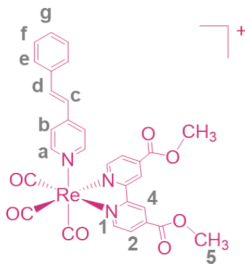
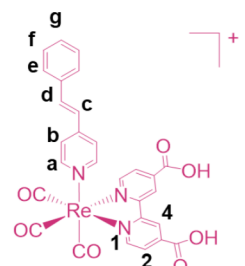
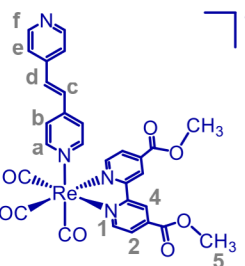
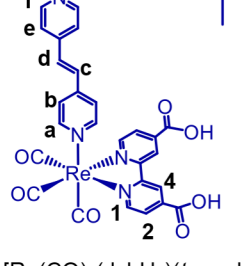


Figura 18. Espectros de RMN de ^1H (CD_3CN) dos complexos A) $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-stpy})]^+$ (800 MHz) e B) $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-bpe})]^+$ (300 MHz).

Tabela 4. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-L)]⁺ NN = dmcb ou dcbH₂, L = stpy ou bpe.

Composto	Hidrogênio	δ / ppm	J / Hz
 ^a <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (dmcb)(<i>trans</i> -stpy)] ⁺	1	9,40 (d, 2H)	$J^{\beta} = 5,8$
	4	8,90 (s, 2H)	
	2	8,22 (dd, 2H)	$J^{\beta} = 5,8, J^{\alpha} = 1,6$
	a	8,12 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,8$
	e	7,59-7,55 (m, 2H)	
	c	7,46 (d, 1H)	$J^{\beta} = 16,4$
	b, f, g	7,42-7,34 (m, 5H)	-
	d	7,06 (d, 2H)	$J^{\beta} = 16,4$
	5	4,02 (s, 6H)	
	 ^b <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (dcbH ₂)(<i>trans</i> -stpy)] ⁺	1	9,29 (d, 2H)
4		9,26 (s, 2H)	-
2		8,17 (d, 2H)	$J^{\beta} = 5,3$
a		8,08 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,7$
e		7,54 (d, 2H)	$J^{\beta} = 7,4$
c		7,42 (d, 1H)	$J^{\beta} = 16,3$
f		7,36 (t, 2H)	$J^{\beta} = 7,4$
g		7,35 (d, 1H)	$J^{\beta} = 7,4$
b		7,33 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,7$
d		7,02 (d, 1H)	$J^{\beta} = 16,3$
 ^c <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (dmcb)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺	1	9,40 (dd, 2H)	$J^{\beta} = 5,7; J^{\alpha} = 1,0$
	4	8,41 (d, 2H)	$J^{\alpha} = 1,0$
	f	8,57 (dd, 2H)	$J^{\beta} = 4,6; J^{\alpha} = 1,6$
	2	8,22 (dd, 2H)	$J^{\beta} = 5,7; J^{\alpha} = 1,7$
	a	8,16 (dd, 2H)	$J^{\beta} = 5,3; J^{\alpha} = 1,5$
	e	7,44 (dd, 2H)	$J^{\beta} = 4,6; J^{\alpha} = 1,6$
	b,c	7,41-7,34 (m, 3H)	-
	d	7,26 (d, 1H)	$J^{\beta} = 5,3; J^{\alpha} = 1,5$
	5	4,02 (s, 6H)	-
	 ^d <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (dcbH ₂)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺	1	9,37 (d, 2H)
4		9,26 (s, 2H)	
f		8,58 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,0$
2		8,21 (dd, 2H)	$J^{\beta} = 5,7; J^{\alpha} = 1,7$
a		8,17 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,6$
e		7,52 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,0$
c,b		7,43-7,38(m, 3H)	-
d		7,30 (d, 1H)	$J^{\beta} = 16,5$

^a200 MHz ^b800 MHz ^c500 MHz ^d300 MHz

Utilizou-se a correlação bidimensional ¹H-¹H (COSY) do complexo *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-bpe)]⁺, Figura 19, para confirmar a atribuição dos hidrogênios.

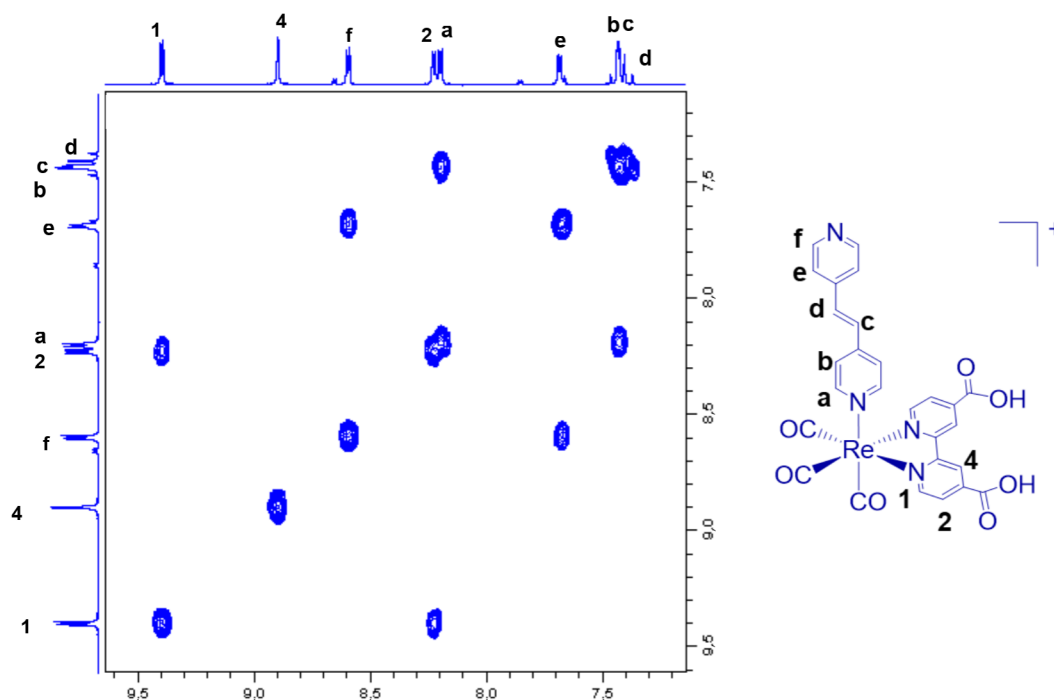


Figura 19. Espectro bidimensional ^1H - ^1H (CD_3CN , 500 MHz) do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-bpe})]^+$

Espectros eletrônicos

Os complexos polipiridínicos de rênio do tipo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{trans-L})]^+$ apresentam, em geral, intensas transições $d_{\text{Re(I)} \rightarrow \pi(\text{NN})}$ atribuídas a estados $^1\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{NN}}$, dependendo da natureza do ligante e do solvente utilizado [95–103]. Em especial, os complexos com $\text{NN} = \text{dcbH}_2$ são os que se destacam por absorverem até $\sim 500 \text{ nm}$.

Os espectros eletrônicos dos complexos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)(\text{trans-L})]^+$, $\text{L} = \text{stpy}$ e bpe , e dos seus respectivos precursores $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)\text{Cl}]$ e ligantes trans-L livre e protonado estão apresentados na Figura 20 e os parâmetros espectrais listados na Tabela 5.

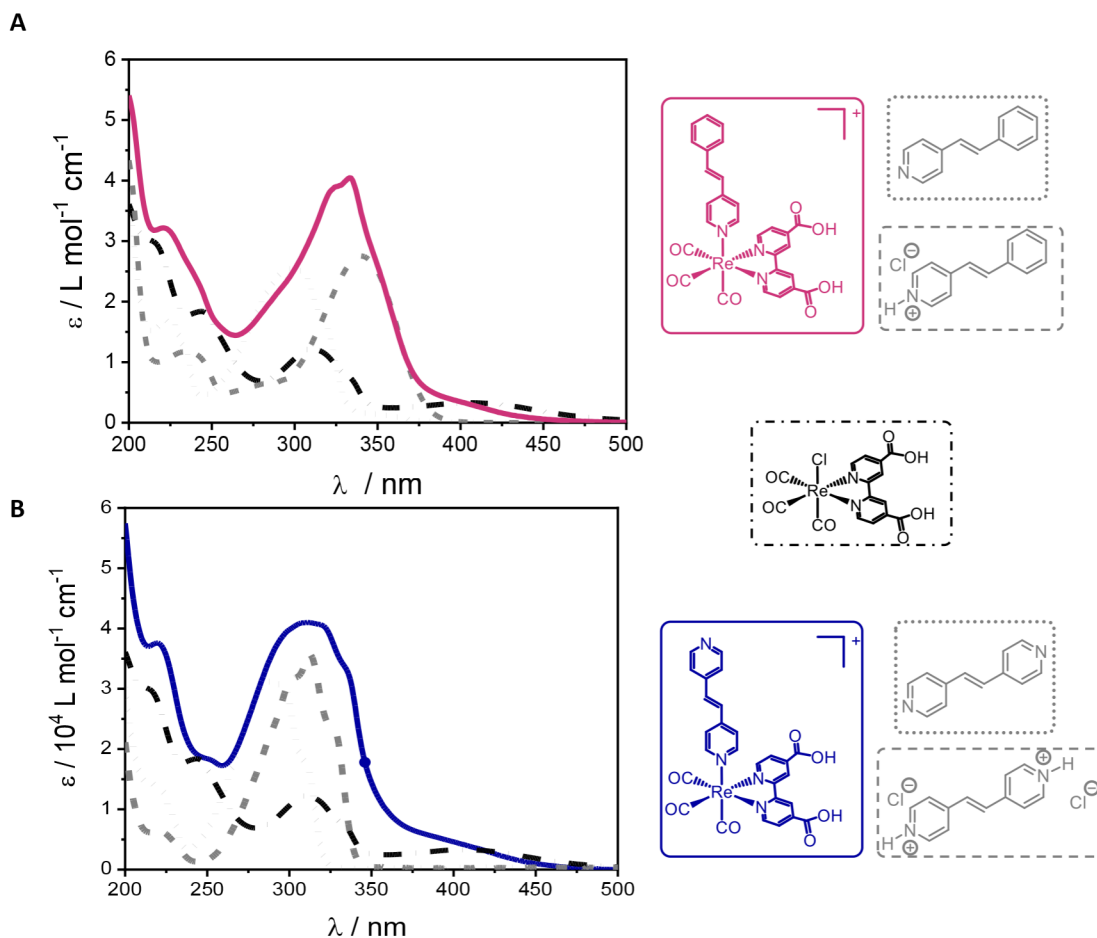


Figura 20. Espectros eletrônicos do A) $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$ (—), $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)Cl]$ (— • —), $trans-stpy$ na forma livre (• • • •) e protonada (— — —) e B) $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-bpe)]^+$ (—), $trans-bpe$ na forma livre (••••) e protonada (— — —) em CH_3CN a 298 K.

Tabela 5 Parâmetros espectrais para os complexos $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-L)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)Cl]$ e para os ligantes $trans-L$ na forma não-coordenada e protonada em CH_3CN a 298 K.

Compostos	λ_{max} / nm ($\epsilon / 10^4 L mol^{-1} cm^{-1}$)
$fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-stpy)]^+$	221 (3,2), 325 (3,9) ^a , 330 (4,2), 410 (0,27)
$fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-bpe)]^+$	220 (3,7), 311 (4,1), 336 (3,2) ^a , 410 (0,39)
$fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)Cl]$	211 (2,6), 244 (1,6), 310 (1,1), 332 (0,67) ^a , 420 (0,31)
$trans-stpy$	199 (2,4), 222 (1,3), 227 (1,3), 318 (1,6)
$trans-stpy$ protonado	200(4,3), 236 (1,2), 274 (0,6), 341 (2,7)
$trans-bpe$	203(1,3), 223(1,0), 288(2,6), 298 (2,6), 311 (1,6) ^a
$trans-bpe$ protonado	203(1,3), 223(0,7), 302(2,5), 312 (2,7), 326 (1,9) ^a

a = ombro.

As atribuições das bandas de absorção dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-L)]⁺ foram realizadas por meio da comparação com os espectros eletrônicos do ligantes livres e do *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)Cl], bem como pelos valores de absorvidade molar típicos para cada transição. A protonação do ligante livre fotoisomerizável *trans*-L tem por intuito estabelecer uma aproximação da condição de coordenação ao Re(I) [15,96,104,105], uma vez que a protonação estabiliza o estado excitado do *trans*-L, o que leva a absorção para região de menor energia.

As bandas observadas na região entre 200 a 260 nm podem ser atribuídas às transições singlete de π para π^* , referentes às transições internas do ligante dcbH₂ ($\epsilon > 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹), ¹I_{L_{dcbH₂}. As bandas intensas entre 260 e 380 nm são atribuídas predominantemente às transições internas $^1\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante *trans*-L, ¹I_{L_{*trans*-L}}. Comparando os espectros dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-bpe)]⁺ e *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ é possível inferir que estado ¹I_{L_{*trans*-bpe}} é mais desestabilizado que o ¹I_{L_{*trans*-stpy}}, visto que o máximo da banda atribuída ao ¹I_{L_{*trans*-bpe}} para o complexo *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-bpe)]⁺ aparece em menor comprimento de onda (~ 310 nm) em relação ao *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(*trans*-stpy)]⁺ (~ 330 nm). O mesmo comportamento é observado para o *trans*-bpe e o *trans*-stpy não-coordenados. Isso ocorre em virtude da presença do heteroátomo, que, conseqüentemente, desestabiliza a transição $^1\pi \rightarrow \pi^*$.}

As bandas na região de 350 a 500 nm são referentes, predominantemente, às transições singlete de transferência de carga de orbitais d do Re(I) para os π^* do ligante polipiridínico, ¹MLCT_{Re→dcbH₂}, com absorvidade molar na ordem de 10³ L mol⁻¹ cm⁻¹ [95,96].

A absorção nesses complexos $fac-[Re(CO)_3(dcbH_2)(trans-L)]^+$ é deslocada para região do visível comparativamente aos complexos similares $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-L)]^+$, NN = 4,4-bipiridina e seus derivados, sendo o $fac-[Re(CO)_3(dmcb)(trans-stpy)]^+$ o primeiro complexo reportado a apresentar absorção até 500 nm [99]. Os substituintes ácidos no dcbH₂ e ésteres no dmcb são grupos retiradores de elétrons, deixando o anel 4,4'-bipiridina deficiente em elétrons, estabilizando assim o estado $^1MLCT_{Re \rightarrow NN}$ e, portanto, a absorção é deslocada para região de menor energia. Vale ressaltar que esses complexos apresentam $MLCT_{Re \rightarrow dcbH_2}$ bem definida, diferentemente do que é observado para os complexos $fac-[Re(CO)_3(R_2phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$, em que a $^1MLCT_{Re \rightarrow R_2phen}$ está sobreposta com a $^1L_{trans-stpyCOOMe}$, Figura 21. Os parâmetros espectrais dos complexos $fac-[Re(CO)_3(R_2phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$ estão listados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros espectrais obtidos para os complexos $fac-[Re(CO)_3(R_2phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$, e $fac-[Re(CO)_3(R_2phen)Cl]$ e para os ligantes R₂phen, $trans-stpyCOOMe$ livre e protonado e em CH₃CN a 298 K.

Composto	λ_{max} / nm (ϵ / 10^4 L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
$fac-[Re(CO)_3(Ph_2phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$	220 (4,9), 295 (5,61), 331 (5,32), 400 (0,60) ^a
$fac-[Re(CO)_3(Ph_2phen)Cl]$	219 (4,44), 287 (3,79) ^a , 380 (0,68)
Ph ₂ phen	220 (3,86), 240 (2,97), 272 (4,15), 307 (1,25) ^a
$fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$	225 (4,15), 276 (3,10), 331 (4,66), 388 (0,43) ^a
$fac-[Re(CO)_3(phen)Cl]$	216 (4,54), 266 (2,72) ^a , 291 (1,30), 375 (0,41)
phen	230 (4,90), 263 (3,05), 280 (1,22) ^a
$fac-[Re(CO)_3(Me_2phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$	228 (3,53), 275 (3,40), 330 (4,43), 388 (0,44) ^a
$fac-[Re(CO)_3(Me_2phen)Cl]$	206 (4,72), 266 (2,83), 290 (1,19) ^a , 363 (0,47)
Me ₂ phen	238 (3,47), 264 (3,37), 300 (0,67) ^a
$trans-stpyCOOMe$	227 (1,17), 303 (3,84), 313 (4,15), 327 (2,63)
$trans-stpyCOOMe$ protonado	234 (0,79), 317 (2,80), 329 (3,09), 345 (2,23) ^a

^aOmbro

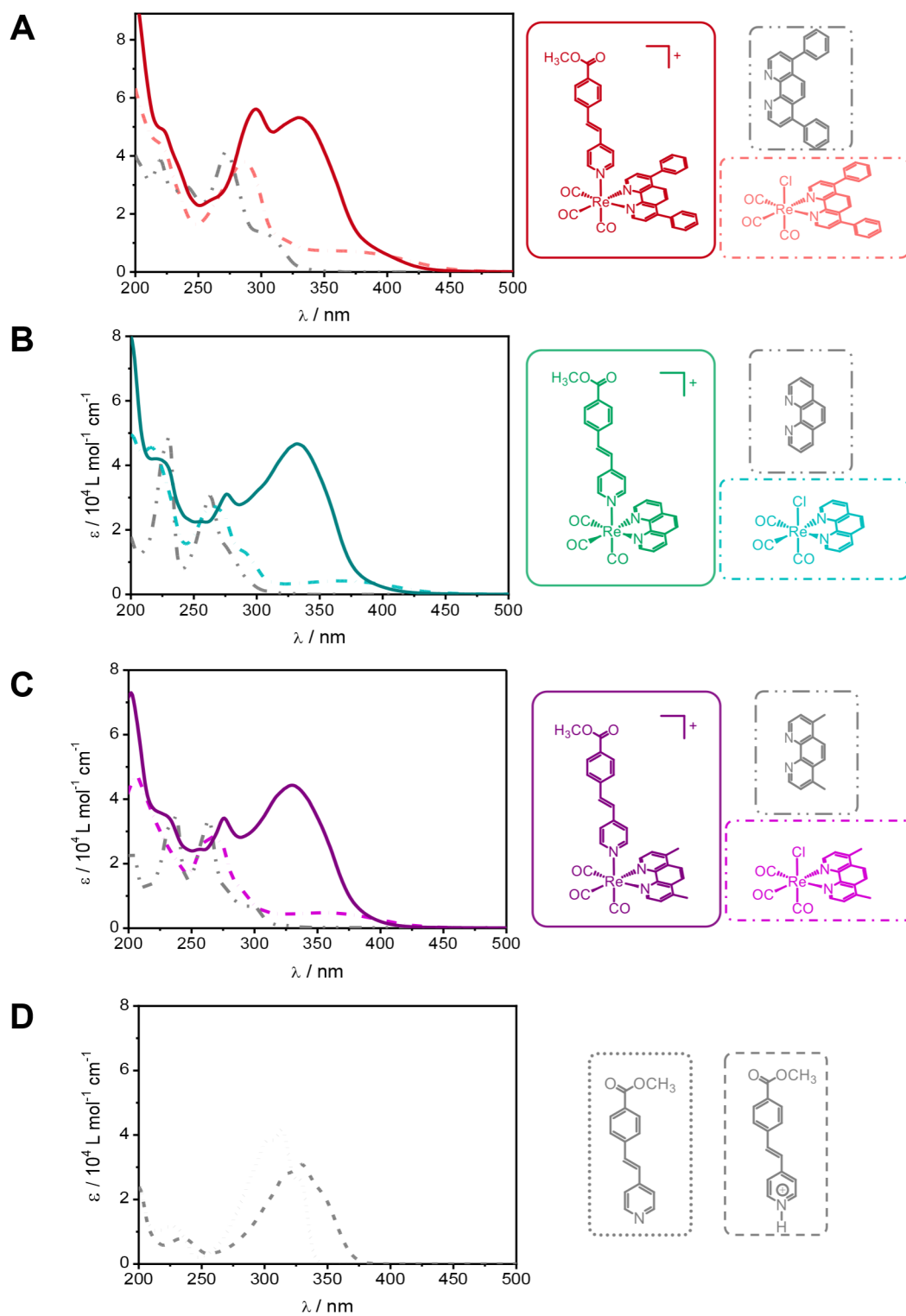


Figura 21. Espectros eletrônicos dos compostos $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{phen})(\text{trans}\text{-stpyCOOMe})]^+$, $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{phen})\text{Cl}]$ e R_2phen , sendo $\text{R}_2\text{Phen} = \text{A) Ph}_2\text{phen}$, B) phen , $\text{C) Me}_2\text{phen}$ e $\text{D) do ligante trans-stpyCOOMe na forma livre e protonada em CH}_3\text{CN a 298 K}$.

As bandas de absorção da série $fac-[Re(CO)_3(R_2phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$ foram atribuídas por meio da comparação com os espectros eletrônicos dos ligantes livres, R_2phen e $trans-stpyCOOMe$, e dos cloro-complexos $fac-[Re(CO)_3(R_2phen)Cl]$.

A modulação da energia do estado $^1MLCT_{Re \rightarrow R_2phen}$ nos $fac-[Re(CO)_3(R_2phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$ pode ser melhor visualizada nos espectros eletrônicos dos cloro-complexos. O uso de ligantes polipiridínicos retiradores de elétrons no anel fenantrolínico, como o fenil no Ph_2phen , leva à estabilização do estado $^1MLCT_{Re \rightarrow Ph_2phen}$ do complexo $fac-[Re(CO)_3(Ph_2phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$ com absorção deslocada para a região do visível (até $\sim 450nm$). Por outro lado, substituintes doadores de elétrons, com a metila no Me_2phen , desestabilizam o estado $^1MLCT_{Re \rightarrow Me_2phen}$ do complexo $fac-[Re(CO)_3(Me_2phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$, deslocando a absorção para o UV (até $\sim 428 nm$).

O estado 1MLCT nos $fac-[Re(CO)_3(R_2phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$ apresenta a seguinte ordem de energia: $^1MLCT_{Re \rightarrow Ph_2phen} < ^1MLCT_{Re \rightarrow phen} < ^1MLCT_{Re \rightarrow Me_2phen}$, conforme esquematizado na Figura 22.

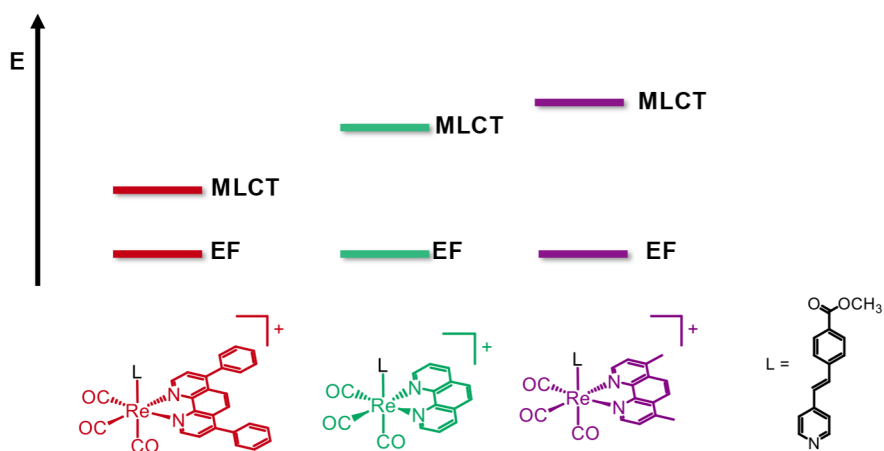


Figura 22. Esquema simplificado das energias da $MLCT_{Re \rightarrow R_2phen}$ para os complexos $fac-[Re(CO)_3(R_2phen)(trans-stpy)]^+$. EF = estado fundamental.

2.3.2. Propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos $fac-[Re(CO)_3(R_2Phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$

Fotoisomerização *trans-cis*

A irradiação das soluções de $fac-[Re(CO)_3(R_2phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$, em que $R_2Phen = Ph_2phen$, $phen$ ou Me_2phen em 313, 334, 365 e 404 nm em acetonitrila a 298 K resulta em mudanças espectrais em função do tempo de fotólise devido à fotoisomerização *trans-cis*, Figura 23. A irradiação contínua resulta em um estado fotoestacionário, em que as espécies *cis* e *trans* coexistem em uma proporção definida e não são mais observadas alterações espectrais. Observa-se um ponto isobéptico bem definido, indicativo de que não há outros processos fotoquímicos competitivos com a isomerização *trans*→*cis*. Os pontos isobépticos foram 285, 288 e 286 nm para os complexos $fac-[Re(CO)_3(Ph_2phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$, $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$ e $fac-[Re(CO)_3(Me_2Phen)(trans-stpyCOOMe)]^+$, respectivamente.

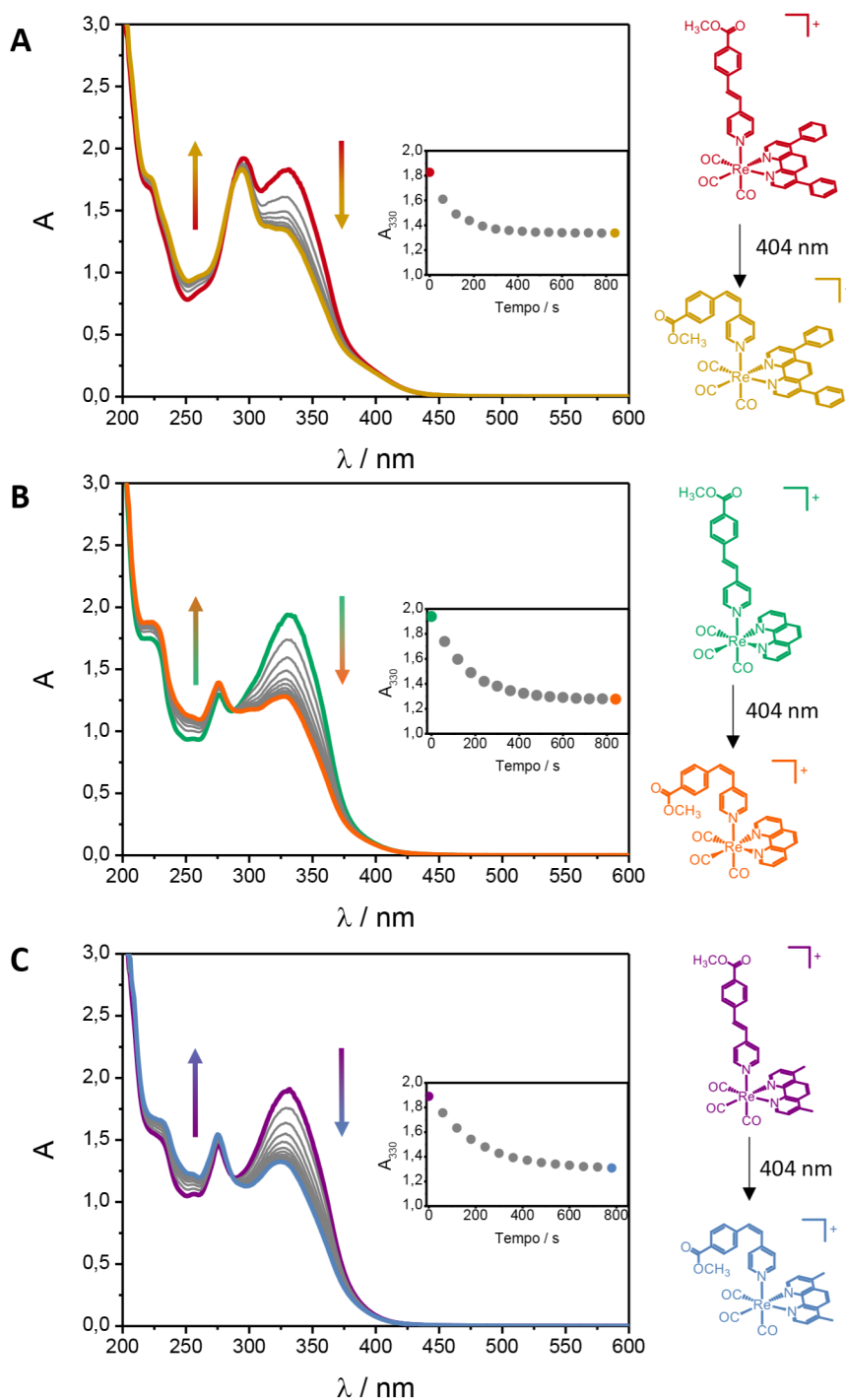


Figura 23. Variações espectrais em função do tempo de irradiação dos complexos A) fac - $[Re(CO)_3(Ph_2phen)(trans\text{-}stpyCOOMe)]^+$ (—), B) fac - $[Re(CO)_3(phen)(trans\text{-}stpyCOOMe)]^+$ (—) e C) fac - $[Re(CO)_3(Me_2phen)(trans\text{-}stpyCOOMe)]^+$ (—), até os respectivos estados fotoestacionários (—), (—) e (—). ($\lambda_{irrad} = 436 \text{ nm}$, $\Delta t = 60 \text{ s}$, CH_3CN , $T = 298 \text{ K}$). No *inset* da absorvância em 330 nm em função do tempo de irradiação para os respectivos complexos. No Apêndice B são apresentadas as variações espectrais sob radiação em 313, 334, 365 e 404 nm.

Após irradiação, observa-se um decaimento na intensidade de absorção na região de 285 a 380 nm, devido a uma menor contribuição das transições ${}^1L_{cis-stpyCOOMe}$ dos *cis*-complexos, similarmente ao observado para o ligante livre, Figura B3 do Apêndice B. Isso ocorre devido à perda de planaridade observada para estilbenos na forma *cis*. Por exemplo, para o *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpe)]⁺, o ângulo diedro formado entre os carbonos assinalados como *c*, *d*, *e* e *f* no *trans*-bpe é de 15,5° enquanto para a espécie *cis*-bpe é de 51,0°, Figura 24.^{34,41}

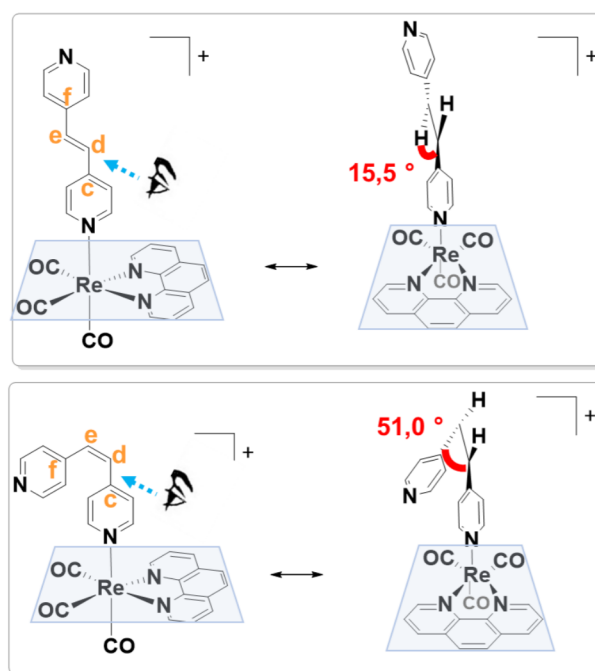


Figura 24. Representação do ângulo diedro dos isômeros *trans* e *cis* do *fac*-[Re(CO)₃(phen)(bpe)]⁺.

O monitoramento de reações fotoquímicas por meio da técnica de UV-vis permite avaliar sua ocorrência, no entanto, se os reagentes e produtos absorverem na mesma região, os valores determinados por essa técnica são considerados aparentes [15,104]. No caso dos complexos obtidos, os isômeros *trans* e *cis* absorvem na mesma região, por isso os Φ determinados por essa técnica são denominados de aparentes (Φ_{app}). A utilização de diferentes comprimentos de onda (λ) de

acompanhamento tem como intuito minimizar essa influência dos isômeros *cis* nos valores de Φ .

Para determinação dos valores de rendimento quântico real (Φ_{real}) é necessário usar uma outra técnica que permita diferenciar a proporção de isômeros *trans* e *cis*. Para tanto, o Φ_{real} de fotoisomerização foi determinado por meio de RMN de ^1H e calculado pela Equação 14 ou 15 (Seção Experimental). Os sinais relativos às espécies *trans* e *cis* possuem deslocamentos químicos (δ) e constantes de acoplamento distintos (J), permitindo determinar a proporção dos isômeros no estado fotoestacionário por meio dessa técnica [103,104].

Os espectros de RMN de ^1H dos complexos obtidos antes e após a irradiação até o respectivo estado fotoestacionário são apresentados nas Figuras 25 a 27. Os δ e os valores das J determinados para os *cis*-complexos estão sumarizados na Tabela 7.

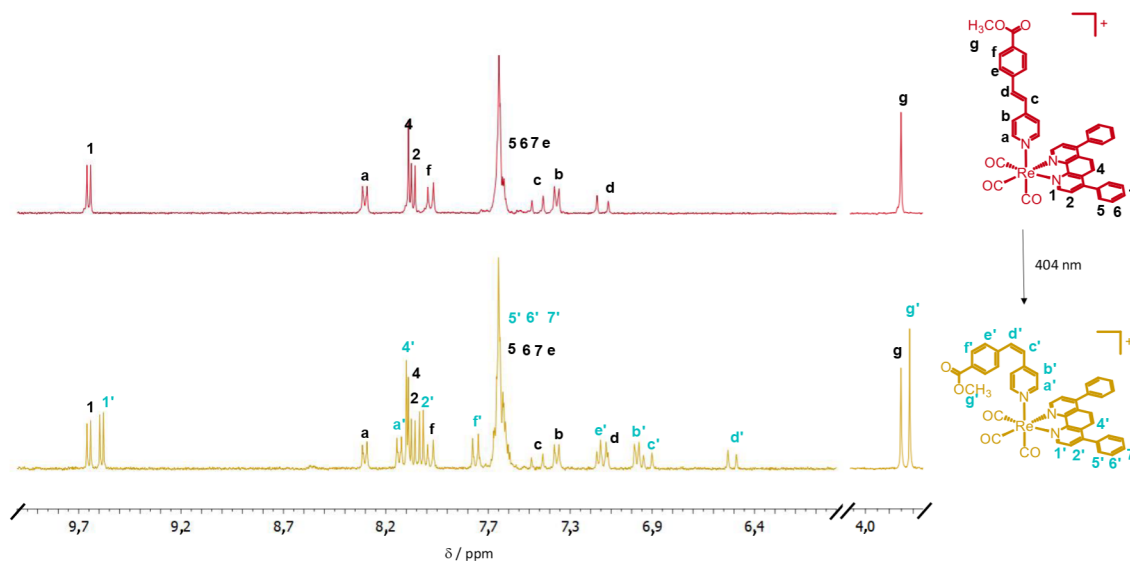


Figura 25. Espectros de RMN de ^1H (CD_3CN , 300 MHz) do composto $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{trans-stpyCOOMe})]^+$ e da solução fotoestacionária a 298 K.

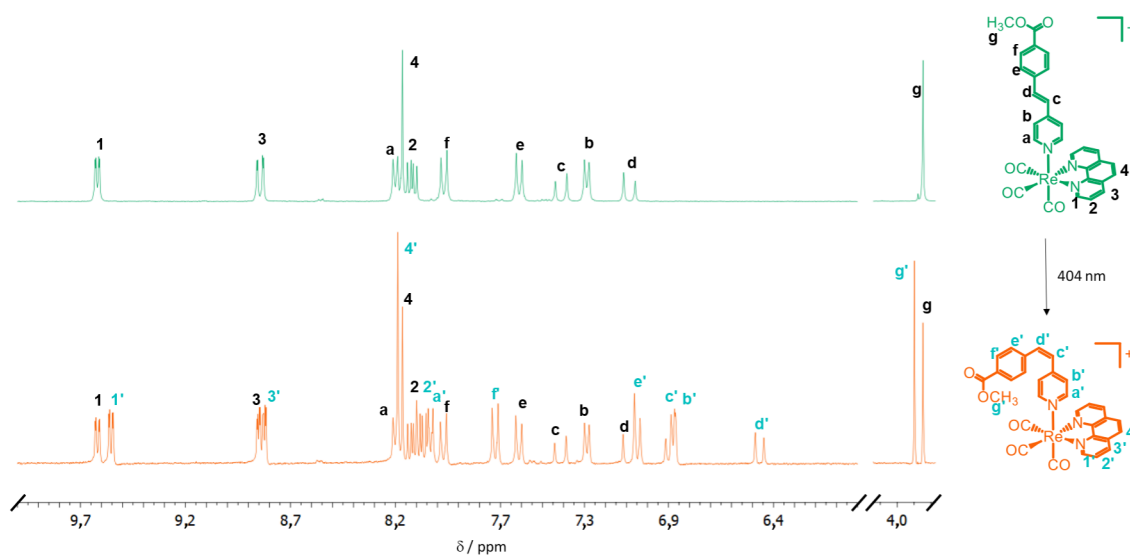


Figura 26. Espectros de RMN de ^1H (CD_3CN , 300 MHz) do composto $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-stpyCOOMe})]^+$ e da solução fotoestacionária a 298 K.

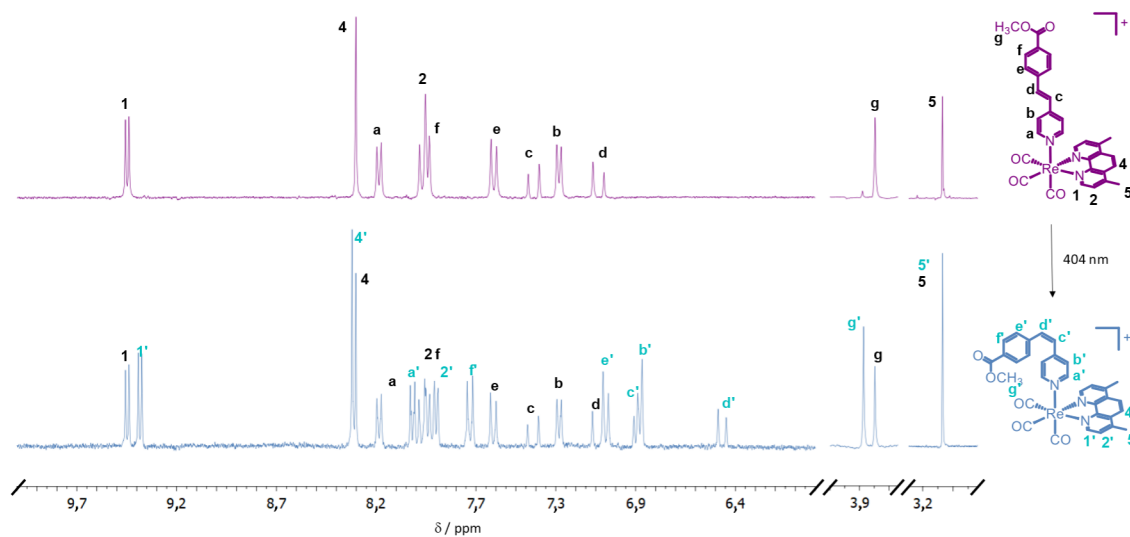
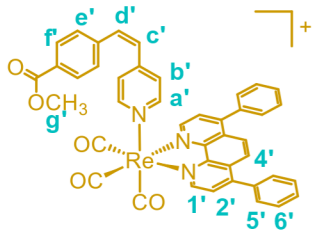
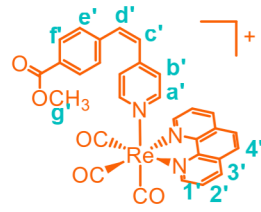
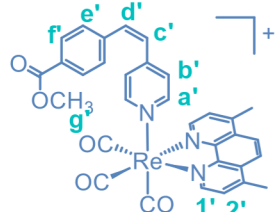


Figura 27. Espectros de RMN de ^1H (CD_3CN , 300 MHz) do composto $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{phen})(\text{trans-stpyCOOMe})]^+$ e da solução fotoestacionária a 298 K.

Tabela 7. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento da solução fotoestacionária dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(R₂phen)(stpyCOOMe)]⁺.

Composto	H	δ / ppm	J / Hz
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Ph ₂ phen)(<i>trans</i> -stpyCOOMe)] ⁺	ver Tabela 3		
	1	9,58 (d, 2H)	$J^{\beta} = 5,4$
	a'	8,13 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,6$
	4'	8,10 (s, 2H)	-
	5',6',7'	7,65 (m, 10H)	-
	e'	7,14 (d, 2H)	$J^{\beta} = 8,1$
	b'	6,97 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,6$
	c'	6,92 (d, 1H)	$J^{\beta} = 12,3$
	d'	6,50 (d, 1H)	$J^{\beta} = 12,6$
	g'	3,80 (s, 3H)	-
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Ph ₂ phen)(<i>cis</i> -stpyCOOMe)] ⁺			
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>trans</i> -stpyCOOMe)] ⁺	ver Tabela 3		
	1'	9,55 (dd, 2H)	$J^{\beta} = 5,1; J^{\alpha} = 1,2$
	3'	8,83 (dd, 2H)	$J^{\beta} = 8,2; J^{\alpha} = 1,5$
	4'	8,19 (s, 2H)	-
	2'	8,08 (dd, 2H)	$J^{\beta} = 8,4; J^{\beta} = 5,1$
	a'	8,03 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,6$
	f'	7,72 (d, 2H)	$J^{\beta} = 8,1$
	e'	7,05 (d, 2H)	$J^{\beta} = 8,1$
	b'	6,87 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,0$
	c'	6,86 (d, 1H)	$J^{\beta} = 12,6$
	d'	6,46 (d, 1H)	$J^{\beta} = 12,3$
g'	3,90 (s, 3H)	-	
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>cis</i> -stpyCOOMe)] ⁺			
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Me ₂ phen)(<i>trans</i> -stpyCOOMe)] ⁺	ver Tabela 3		
	1'	9,38 (d, 2H)	$J^{\beta} = 5,4$
	4'	8,32 (s, 2H)	-
	a'	8,02 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,9$
	2'	7,90 (d, 2H)	$J^{\beta} = 5,1$
	f'	7,73 (d, 2H)	$J^{\beta} = 8,1$
	e'	7,05 (d, 2H)	$J^{\beta} = 7,8$
	c'	6,89 (d, 1H)	$J^{\beta} = 12,0$
	b'	6,88 (d, 2H)	$J^{\beta} = 6,3$
	d'	6,47 (d, 1H)	$J^{\beta} = 12,9$
	g'	3,89 (s, 3H)	-
5'	2,94 (s, 6H)	-	

Nota-se que os sinais referentes aos *cis*-complexos aparecem em δ menor em relação aos isômeros *trans*, indicando que os núcleos de hidrogênio das espécies *cis* estão mais blindados. Isso ocorre devido à perda de planaridade observado para estilbenos na forma *cis*, que diminui a deslocalização dos elétrons π do stpyCOOMe [104,106], conforme discutido anteriormente. É possível comprovar também a formação dos complexos na forma *cis* pelos valores de J^{β} dos hidrogênios olefínicos *c'* e *d'* em torno de 12 Hz, Tabela 7. Durante o período de análise não foi observado a formação de outros fotoprodutos, assim no estado fotoestacionário somente estão presentes os isômeros *trans* e *cis*, confirmando as observações feitas a partir das variações dos espectros de absorção.

A proporção de isômeros *cis* e *trans* presentes no estado fotoestacionário foi determinada utilizando RMN de ^1H por meio da razão entre as integrais dos isômeros *trans* e *cis*, sendo 54%, 52% e 53% de *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂phen)(*cis*-stpyCOOMe)]⁺, *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*cis*-stpyCOOMe)]⁺ e *fac*-[Re(CO)₃(Me₂phen)(*cis*-stpyCOOMe)]⁺, respectivamente. Por meio desses valores pode-se obter as absorvidades molares dos *cis*-complexos (Equação 12, Seção Experimental). Pelos espectros eletrônicos dos *trans*- e dos *cis*-complexos, Figura 28, depreende-se que, de fato, ambos absorvem significativamente na mesma região, Tabela 8.

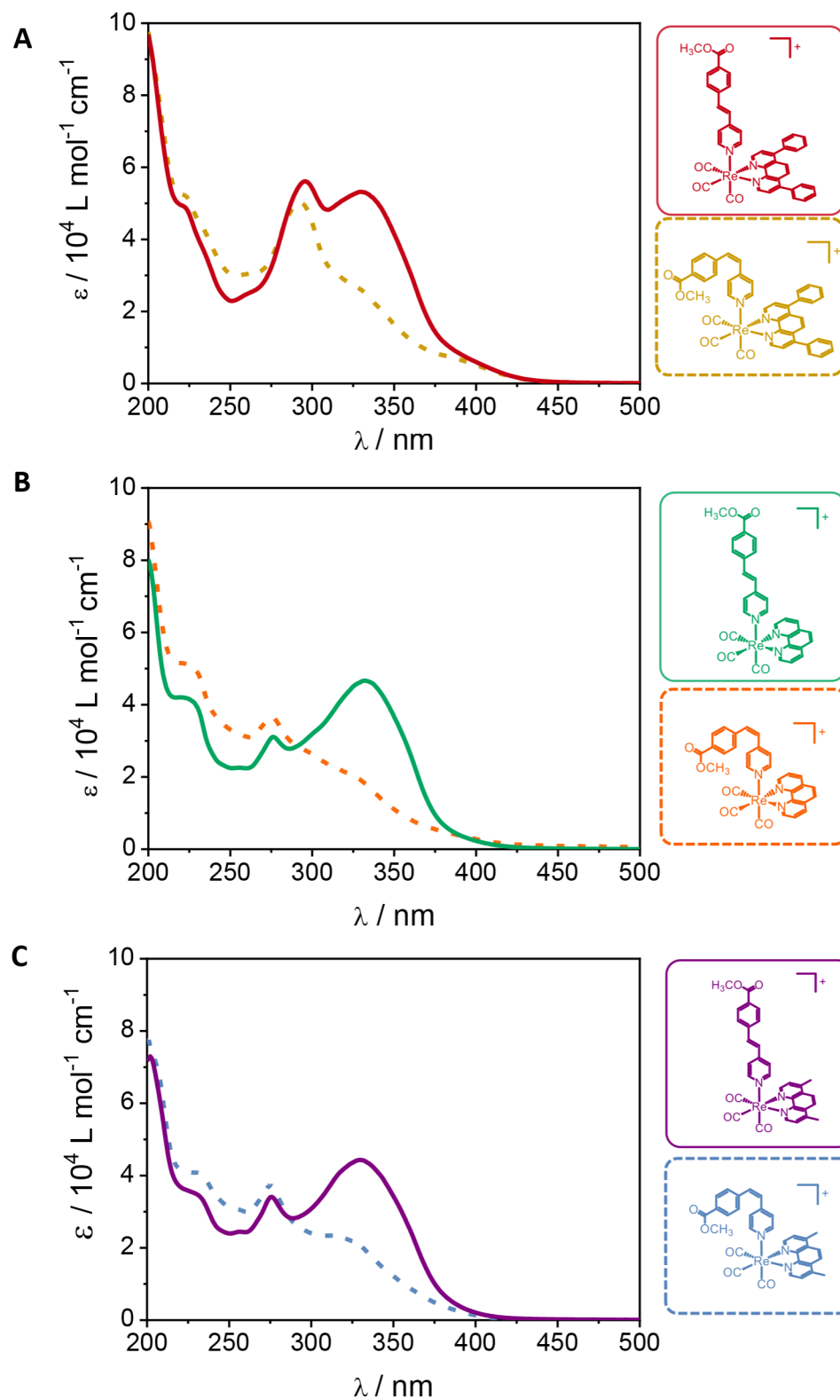


Figura 28. Espectros eletrônicos em CH_3CN a 298 K dos isômeros A) *trans* (—) e *cis* (---) do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{stpy})]^+$, B) *trans* (—) e *cis* (---) do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{stpy})]^+$ e *trans* (—) e *cis* (---) do $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{phen})(\text{stpy})]^+$

Tabela 8. Parâmetros espectrais obtidos para os isômeros *cis*-stpyCOOMe dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*cis*-stpyCOOMe)]⁺ em CH₃CN a 298 K.

Composto	λ_{\max} / nm (ϵ / 10 ⁴ L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Ph ₂ phen)(<i>cis</i> -stpyCOOMe)] ⁺	222 (5,23), 235 (4,18)*, 295 (5,02), 330 (2,59), 390 (0,66)
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>cis</i> -stpyCOOMe)] ⁺	225 (5,10), 275 (5,66), 325 (2,02), 380 (0,49)*
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Me ₂ phen)(<i>cis</i> -stpyCOOMe)] ⁺	230 (4,08), 275 (3,74), 320 (2,27), 380 (0,40)*

*Ombro

A banda ¹MLCT_{Re→NN} na região de 380-430 nm para o complexo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂Phen)(*cis*-stpyCOOMe)]⁺ é mais definida em relação aos demais *cis*-complexos, em decorrência da maior estabilização da transição ¹MLCT_{Re→Ph₂phen}, de maneira similar ao observado nos respectivos cloro-complexos, Figura 21. Por outro lado, a banda ¹MLCT_{Re→Me₂phen} do complexo *fac*-[Re(CO)₃(Me₂phen)(*cis*-stpyCOOMe)]⁺ é a mais desestabilizada, de modo que o ¹MLCT_{Re→Me₂phen} fica sobreposto ao ¹IL_{*cis*-stpyCOOMe}.

Os valores de Φ_{app} foram corrigidos por meio da Equação 13 (Seção Experimental), obtendo-se assim os valores Φ_{reais} . Os valores médios de rendimento quânticos reais e aparentes dos *trans*-complexos estão apresentados na Tabela 9 e os dados individuais nas tabelas C12 a C23 do Apêndice C.

Tabela 9. Rendimentos quânticos aparentes e reais de fotoisomerização *trans-cis* dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(R₂phen)(*trans*-stpyCOOMe)]⁺ e do ligante *trans*-stpyCOOMe em diferentes comprimentos de onda de irradiação (CH₃CN, 298 K)

Composto		$\lambda_{\text{irradiação}}$			
		313 nm	334 nm	365 nm	404 nm
<i>trans</i> -stpyCOOMe		0,35±0,05	0,39±0,04	Não absorve	Não absorve
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Ph ₂ phen)(<i>trans</i> -stpyCOOMe)] ⁺	Φ_{app}	0,16±0,01	0,23±0,03	0,22±0,03	0,16±0,02
	Φ_{real}	0,32±0,01	0,45±0,05	0,42±0,06	0,28±0,04
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>trans</i> -stpyCOOMe)] ⁺	Φ_{app}	0,23±0,04	0,26±0,03	0,28±0,04	0,25±0,03
	Φ_{real}	0,38±0,06	0,43±0,05	0,48±0,07	0,35±0,04
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Me ₂ phen)(<i>trans</i> -stpyCOOMe)] ⁺	Φ_{app}	0,23±0,02	0,24±0,04	0,24±0,04	0,21±0,03
	Φ_{real}	0,42±0,03	0,44±0,06	0,44±0,07	0,30±0,06

Os Φ_{reais} obtidos são aproximadamente o dobro que os Φ_{app} , Tabela 9, e estão relacionados com fato dos valores de ϵ das espécies *cis*, na região de 320 a 350 nm, serem cerca de metade dos valores obtidos para os respectivos *trans*-complexos na mesma região. Sendo assim, é evidente a importância da correção dos valores de Φ_{app} determinados pela variação espectral por uma técnica que identifique a proporção dos isômeros, como RMN de ^1H , de maneira a determinar a eficiência real desse fotoproceto. Daqui por diante a discussão irá se referir apenas aos valores de Φ_{reais} e serão chamados apenas de $\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$.

Além disso, observa-se que os valores de $\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ sob irradiação em 313 a 365 nm para os complexos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{phen})(\text{trans}\text{-stpyCOOMe})]^+$ são semelhantes aos $\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ do *trans*-stpyCOOMe não-coordenado, o que indica que o estado excitado responsável pela isomerização *trans-cis* é populado por canais semelhantes[96,105,107].

Os $\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ são menores sob irradiação em 404 nm, região em que o ligante fotoisomerizável *trans*-stpyCOOMe não absorve. Nessa região, o estado $^1\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{R}_2\text{phen}}$ exerce um papel fundamental para população do estado excitado $^3\text{IL}_{\text{stpyCOOMe}}$, responsável pela isomerização do ligante *trans*-stpyCOOMe coordenado [101,103–105,108–112].

Fotoisomerização reversa cis-trans

A irradiação em 255 nm das soluções fotoestacionárias dos complexos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{phen})(\text{trans}\text{-stpyCOOMe})]^+$ resulta em mudanças espectrais, Figura 29, atribuídas à fotoisomerização do isômero *cis* para o *trans*. Observou-se a presença do ponto isobético no mesmo comprimento de onda que o da reação *trans* \rightarrow *cis* (\sim 285 nm), indicando, assim, alta estabilidade fotoquímica dos compostos investigados.

O rendimento quântico real de fotoisomerização *cis*→*trans* ($\Phi_{cis\rightarrow trans}$) foi determinado por meio da variação espectral e os valores médios estão listados na Tabela 10. Os dados completos com os valores determinados para cada amostra da triplicata em diferentes tempos de irradiação são apresentados na Tabela C24-26 do Apêndice C.

Tabela 10. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *cis-trans* dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(R₂phen)(stpyCOOMe)]⁺ em 255 nm (CH₃CN, 298 K).

Composto	$\lambda_{irradiação} = 255 \text{ nm}$
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Ph ₂ phen)(stpyCOOMe)] ⁺	0,22 ± 0,03
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(stpyCOOMe)] ⁺	0,26 ± 0,02
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Me ₂ phen)(stpyCOOMe)] ⁺	0,23 ± 0,02

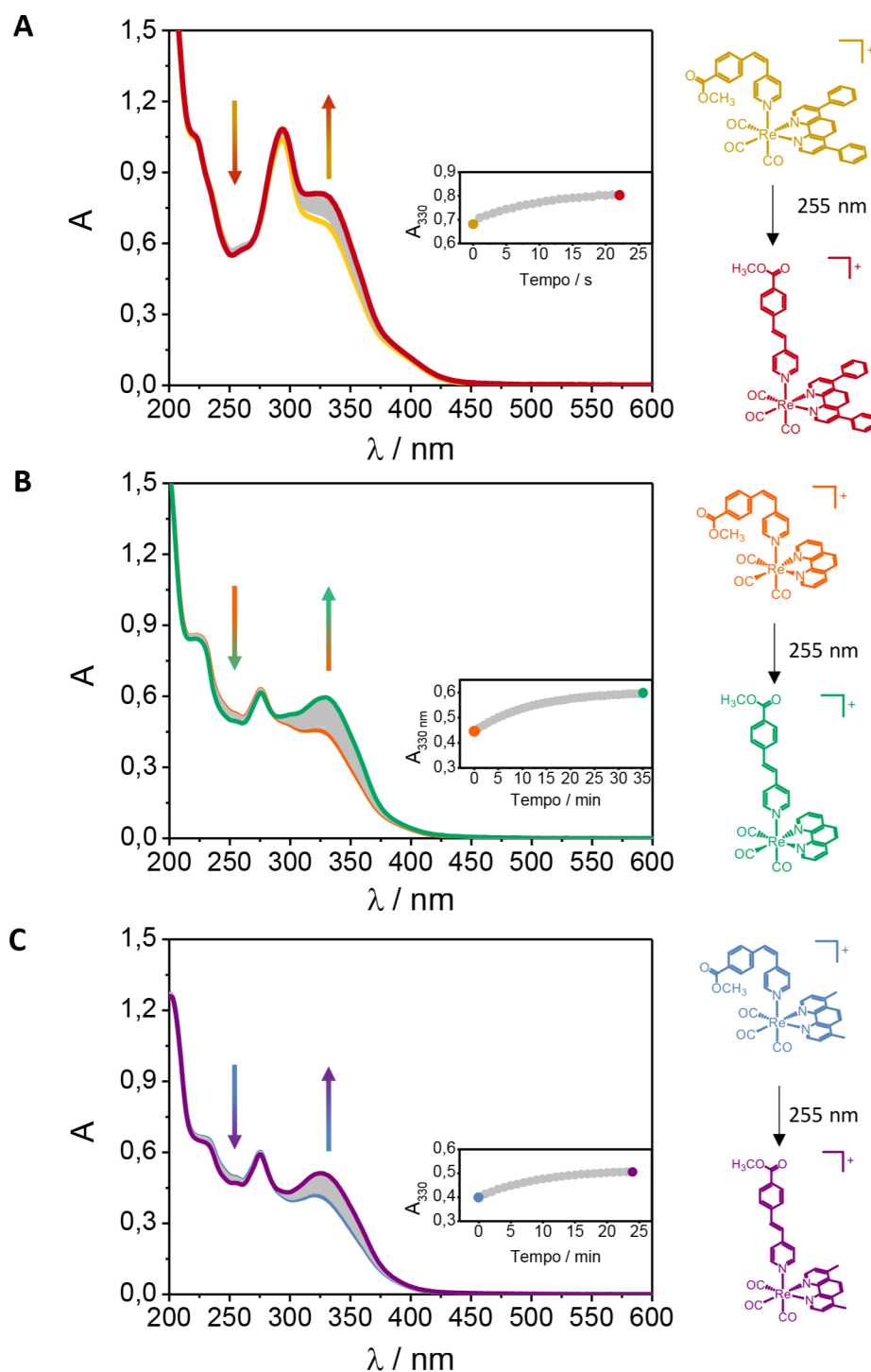


Figura 29. Variações espectrais em função do tempo de irradiação da solução fotoestacionária dos complexos A) $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{trans}\text{-stpyCOOMe})]^+$, B) $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans}\text{-stpyCOOMe})]^+$ (—) e C) $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{phen})(\text{trans}\text{-stpyCOOMe})]^+$ ($\lambda_{\text{irradiação}} = 255 \text{ nm}$, $\Delta t = 1 \text{ min}$, CH_3CN , $T = 298 \text{ K}$). No inset da absorbância em 330 nm em função do tempo de irradiação para os respectivos complexos.

Um impressionante $\Phi_{cis \rightarrow trans}$ foi observado para os complexos da série *fac*-[Re(CO)₃(R₂phen)(stpyCOOMe)]⁺, Tabela 10, comparativamente a outros fotoisomerizáveis de Re(I) [96,105,107,117,120]. Esses elevados valores haviam sido reportados somente para complexo da série *fac*-[Re(CO)₃(NN)(stpyCN)]⁺ [98,99,102,104]. Além disso, os complexos *fac*-[Re(CO)₃(R₂phen)(stpyCOOMe)]⁺ possuem valores de Φ para fotoisomerização *trans*→*cis* e *cis*→*trans* comparáveis. Isso é bastante evidente por meio da determinação da razão $\Phi_{trans \rightarrow cis}(404 \text{ nm})/\Phi_{cis \rightarrow trans}(255 \text{ nm})$, no qual obteve-se 1,27, 1,34 e 1,30 para o *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂phen)(stpyCOOMe)]⁺, *fac*-[Re(CO)₃(phen)(stpyCOOMe)]⁺ e *fac*-[Re(CO)₃(Me₂phen)(stpyCOOMe)]⁺, respectivamente, indicando assim, um eficiente movimento molecular *trans*⇌*cis* fotorresponsivo que pode ser convenientemente explorado em máquinas, motores ou engrenagens moleculares.

É importante frisar que os valores de $\Phi_{cis \rightarrow trans}$ foram determinados a partir de soluções fotoestacionárias, em que tanto o isômero *trans* quanto o isômero *cis* estão competindo fortemente pela luz absorvida. Desse modo, o rendimento quântico real para a fotorreação *cis*-*trans* deve ser maior se calculada a partir de uma solução contendo 100% de isômeros *cis*.

Comportamento fotofísico

A fotoisomerização *trans*→*cis* também foi acompanhada pela variação da emissão em função do tempo de irradiação. Para tanto realizou-se a fotólise dos complexos sob irradiação em 334 nm e os espectros de absorção e emissão foram registrados a cada 15 segundos até o ponto fotoestacionário, Figura 30.

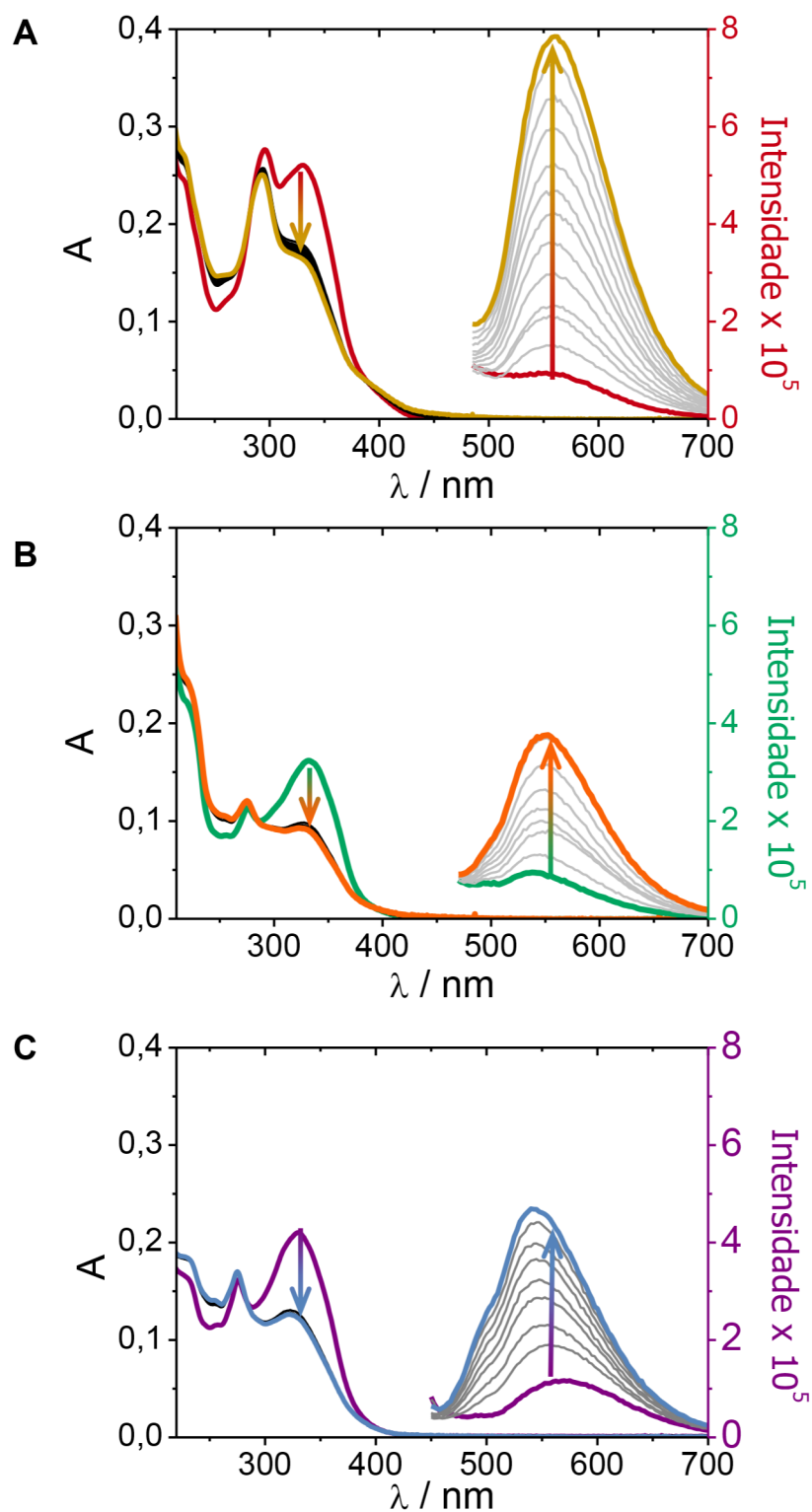


Figura 30. Acompanhamento da fotólise pelas variações no espectro de absorção e da emissão dos complexos A) fac -[Re(CO)₃(Ph₂phen)(*trans*-stpyCOOMe)]⁺ B) fac -[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpyCOOMe)]⁺ e C) fac -[Re(CO)₃(Me₂phen)(*trans*-stpyCOOMe)]⁺ até os respectivos estados fotoestacionários em CH₃CN (T = 298 K, $\lambda_{irradiação}$ = 334 nm, $\lambda_{excitação}$ = 300 nm, Δt = 15 s).