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

RONALDO COSTA AMARAL

Desenvolvimento e aperfeiçoamento de sistemas moleculares fotofuncionais

Versão corrigida da tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
08/09/2020

RONALDO COSTA AMARAL

Desenvolvimento e aperfeiçoamento de sistemas moleculares fotofuncionais

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

A485d

Amaral, Ronaldo Costa
Desenvolvimento e aperfeiçoamento de sistemas moleculares fotofuncionais / Ronaldo Costa Amaral. - São Paulo, 2020.
244 p.

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

1. fotossensibilização. 2. complexos polipiridínicos de rênio(I). 3. fotoisomerização *trans*⇌*cis*. 4. corantes naturais. 5. célula solar sensibilizada por corantes. I. T. II. Murakami Iha, Neyde Yukie, orientadora.

Universidade de São Paulo
Instituto de Química

"Desenvolvimento e aperfeiçoamento de sistemas moleculares fotofuncionais"

RONALDO COSTA AMARAL

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - no Programa de Química.

_____

Profa. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha
(Orientadora e Presidente)

APROVADO(A) POR:

_____

Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader
IQ - USP

_____

Prof. Dr. Arthur Eugen Kummerle
UFRRJ

_____

Profa. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho
UFC

SÃO PAULO
08 de outubro de 2020

Dedico esta tese a todos que acreditam na educação

AGRADECIMENTOS

Todos os meus agradecimentos e gratidão passam necessariamente pela mãe, Risoleta Loureiro da Costa, que com toda sua garra, persistência e força da mulher marajoara e amazônida, permitiu as melhores condições possíveis para que esse momento fosse possível – te amo mãe. Ao meu pai, Deodato de Lima Amaral (*in memoriam*), por transmitir tanta alegria e entusiasmo às pessoas em sua volta. Também registro meus agradecimentos às minhas irmãs Regina Carla Amaral e Rafaela Costa Amaral.

À Prof. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha pela orientação, inspiração, dedicação e paciência comigo. Obrigado pelas correções minuciosas, pelos conhecimentos compartilhados, pelos conselhos e sugestões sempre com muita preocupação com a minha formação científica e pessoal. Muitas vezes nossa relação extrapolou a de orientador e orientando, contudo, hoje tenho certeza que levo também uma amiga.

Aos amigos do Laboratório de Fotoquímica e Conversão de Energia do IQ-USP: Lais S. Matos, chegou assim fazendo todo o barulho possível ("porque lá na uuuufsc..."), conquistando meu coração, minha alma gêmea, uma amizade que já extrapola as linhas que delimitam o fim dessa tese; Kassio P.S. Zanoni, "mexe, mexe, mexe com as mãos chiquitinhas... Não!!! é pequeninas! tooodo mundo sabe", o que todos sabem agora é que sou muito grato por todos os conhecimentos, angustias e discussões compartilhados desde o início; Danilo R.M. Barbosa, o que dizer desse cara, que não conhecia nada e agora considero pacas?! Dos e-mails ultra formais, passando pelos rodízios (que não eram de pizza) aos helps sempre urgentes, que honra em ter te conhecido; Bruna K. Kariazaki, grande amiga; Rodolfo L. Coppo por todas as frutíferas discussões sobre telenovelas e Chaves.

À Maria Aparecida (Cida) por toda ajuda, dedicação e disponibilidade no laboratório. Além de sempre lembrar de mim com uma lembrancinha em cada viagem.

Aos técnicos da central analítica do IQ-USP, em especial Marcio, Janaína e Cristina, pela disponibilidade e auxílio nas dificuldades em operar o RMN e pelo excelente trabalho conduzido.

Ao longo da minha jornada tive a sorte de encontrar pessoas incríveis que contribuíram para minha formação acadêmica, cientifica e pessoal: Profa. Regina, Prof.

Carlos Roberto Miranda de Oliveira (*in memorian*), Profa. Aparecida Cayoco Ikuhara Ponzoni, Prof. Arthur Eugen Kümmerle e, claro, Profa. Neyde Yukie Murakami Iha.

Dizem que amigos são a família que agente escolhe, e creio que em muitos casos fui escolhido, como pela Milena dos Reis, Aline Craveiro, Lais S. Matos, Silvana Santos (Sila Sousa), Anne Keron Oliveira, Mariana Morena, Danilo Pereira, Valfredo Chaves, Thiago Wender Ferreira, Flávio Mendes, Juvenal Galdino Jr., Marilac Moura, Adriano das Neves, Verônica Nascimento, Daniela Vieira, Roberta Franca (*in memoriam*), Juliana Gonçalves, Rafael Sampaio, Ana Carolina, Yara Morena, Lenine Brasileiro e Célia Boregas, vocês fazem parte da minha história, de quem eu sou e nem todos os caracteres desta tese podem dimensionar meu carinho e admiração por vocês.

Estendo os meus agradecimentos aos amigos da USP, dos quais vivemos muitos momentos marcantes: Jesus Marcelo, Gizele Celante, Julia Couto, Leonnan Merisio, Maria Rosana, Maria Luiza Pereira e Ana Paula Mangoni.

Agradeço imensamente às políticas de permanência estudantis (moradia, alimentação e bolsas), das quais tive o privilégio de ter acesso ao longo de minha formação, e que permitiram que um jovem saísse de Muaná-Marajó-PA para se tornar doutor pelo IQ-USP. Minha eterna gratidão à antiga Escola Agrotécnica Federal de Castanhal-Pará (EAFC-PA) (em especial à queridíssima Cristina, à tia Maria José, à tia Antônia, ao Edivaldo Moura, a Gilsara Rodrigues, aos colegas de república de Muaná e aos moradores do alojamento B-1), à Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) (em especial aos moradores do alojamento M1-133, colegas do PIBID, de laboratório e de militância) e à Universidade de São Paulo (USP) (em especial aos moradores do bloco G apartamento 411, Cleu Fernandes e Edigar Apaza).

Ao Instituto Federal de São Paulo (IFSP) pela licença capacitação concedida (portaria nº 3.949 de 22 de outubro de 2019) e aos servidores do câmpus Sorocaba pela ótima acolhida (em especial à Erivânia Nogueira e à Profa. Alexandra Paulino Aguiar). À todos os estudantes do curso técnico em Administração integrado ao ensino médio do IFSP câmpus Sorocaba que tão bem me receberam.

Por fim, e não menos importante, agradeço aos órgãos de fomento CAPES (processo nº 33002010191P0) e CNPq (processo nº 1386558/2012-9) pelo suporte financeiro, que possibilitaram/viabilizaram o desenvolvimento das pesquisas que resultaram nesta tese.

Se eu tenho a cara do Pará, o calor do tarubá
Um uirapuru que sonha
Sou muito mais...
Eu sou, Amazônia!
Nilson Chaves

RESUMO

Amaral, R. C. **Desenvolvimento e aperfeiçoamento de sistemas moleculares fotofuncionais**. 2020. 244p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Esta tese apresenta os resultados de duas frentes de trabalho que visaram o desenvolvimento e aperfeiçoamento de sistemas moleculares fotofuncionais, com foco na compreensão da fotorreatividade de ligantes estilbenos coordenados a complexos tricarbonisbipiridínicos de rênio(I) e no papel de filmes compactos de TiO_2 no desempenho de células solares sensibilizadas por corantes naturais.

Na primeira frente, foram investigadas as propriedades fotoquímicas e fotofísicas de complexos mononucleares de rênio(I), *fac*-$[Re(CO)_3(R_2bpy)(trans\text{-}stpyR')]^+$, R_2bpy = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (dmb), 2,2'-bipiridina (bpy) ou 4,4'-dimetoxicarbonil-2,2'-bipiridina (dmcb) e *trans*-stpyR' = *trans*-4-(4-ciano)-estirilpiridina (*trans*-stpyCN), *trans*-4-estirilpiridina (*trans*-stpy) ou *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno (*trans*-bpe). Também foram investigados os complexos binucleares de rênio(I), *fac*-$[\{Re(CO)_3(R_2bpy)\}_2\mu(trans\text{-}bpe)]^{2+}$, R_2bpy = dmb, bpy ou dmcb.

A série de complexos *fac*-$[Re(CO)_3(NN)(trans\text{-}stpyCN)]^+$ apresentou uma interconversão fotoinduzida entre as formas moleculares *trans* e *cis*. Os complexos *fac*-$[Re(CO)_3(R_2bpy)(trans\text{-}stpyCN)]^+$ apresentaram rendimentos quânticos da fotorreação *trans*→*cis* na mesma ordem de grandeza que os da fotorreação reversa *cis*→*trans*. Os estados excitados e mecanismos fotodinâmicos envolvidos no fotoprocesso foram investigados.

Os complexos *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-}stpyR')]^+$ foram os que melhor sensibilizaram a fotoisomerização *trans*→*cis* do *trans*-stpyR' coordenado, permitindo inclusive determinar pela primeira vez o rendimento quântico sob irradiação em 436 nm.

Já o processo de fotoisomerização reverso *cis*→*trans* sob irradiação em 255 nm foi observado apenas para os complexos *fac*-[$Re(CO)_3$(dmcb)(*cis*-stpyCN)]$^+$ e *fac*-[$Re(CO)_3$(dmcb)(*cis*-stpy)]$^+$, não havendo sido observado para *fac*-[$Re(CO)_3$(dmcb)(*cis*-bpe)]$^+$. Ademais, os complexos *fac*-[$Re(CO)_3$(dmcb)(*cis*-stpy)]$^+$ e *fac*-[$Re(CO)_3$(dmcb)(*cis*-bpe)]$^+$ apresentaram emissão e sua fotofísica foi investigada.

Os complexos binucleares investigados, *fac*-[{$Re(CO)_3(R_2bpy)\}_2\mu$(*trans*-bpe)]$^{2+}$, exibiram valores elevados de rendimentos quânticos, maiores que dos seus respectivos análogos mononucleares *fac*-[$Re(CO)_3(R_2bpy)$(*trans*-bpe)]$^+$, embora os isômeros *cis* não apresentarem o fotoprocesso reverso *cis*→*trans*.

Na segunda frente de trabalho, células solares sensibilizadas por corantes naturais foram aprimoradas por meio da aplicação de filmes compactos constituídos exclusivamente por nanopartículas de TiO_2. Esses filmes foram depositados via automontagem sobre a superfície do FTO sobre os quais foi depositado um filme mesoporoso de TiO_2. Tal filme mesoporoso foi sensibilizado por extratos de frutas que apresentam antocianinas em sua composição, tais como amora (*Morus alba* L.), casca de jaboticaba (*Myrtus cauliflora* Mart), jambolão (*Eugenia jambolana* Lam) e romã (*Punica granatum*).

As DSCs sensibilizadas por esses extratos apresentaram características fotoeletroquímicas únicas relacionadas com a composição das diferentes antocianinas nos mesmos. O uso de filmes compactos em uma das interfaces dessas DSCs resultou na melhoria do seu desempenho, levando a aumentos nas densidades de corrente de curto-circuito, no potencial de circuito aberto e nas eficiências de conversão de fótons incidentes em corrente. A obtenção de curvas de corrente versus potencial, iluminadas e em escuro, bem como de decaimentos de potencial de circuito aberto, tempos de vida do

elétron fotoinjetado e espectros de impedância foram fundamentais para a compreensão do papel do filme compacto nesses dispositivos. Esses resultados indicaram que o filme compacto foi eficaz para melhorar a coleta de elétrons no circuito externo e impedir a recombinação eletrônica interfacial, aumentando a eficiência global em até 66%.

Palavras-chave: fotossensibilização, complexos polipiridínicos de rênio(I), fotoisomerização *trans*⇌*cis*, corantes naturais, célula solar sensibilizada por corantes, filme compacto.

ABSTRACT

Amaral, R. C. **Development and improvement of photofunctional molecular systems.** 2020. 244p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This thesis focus on the development and improvement of photofunctional molecular systems with emphasis on understanding molecular-level photocontrolled motions of *trans*-stilbene like ligands coordinated to tricabonyl bipyridil rhenium(I) complexes and the role of TiO_2 compact films in the performance of natural sensitized solar cells.

The first investigation is based on the photochemistry and photophysics of mononuclear rhenium(I) complexes, *fac*-[$Re(CO)_3(R_2bpy)$(*trans*-stpyR')]$^+$, R_2bpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (dmb), 2,2'-bipyridine (bpy) or 4,4′-dimethoxycarbonyl-2,2′-bipyridine (dmcb) and *trans*-stpyR' = *trans*-4-(4-cyano)styrylpyridine (*trans*-stpyCN), *trans*-4-styrylpyridine (*trans*-stpy) or *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (*trans*-bpe). Photobehavior of binuclear rhenium(I) complexes are also investigated (*fac*-[{$Re(CO)_3(R_2bpy)$}$_2\mu$(*trans*-bpe)]$^{2+}$, R_2bpy = dmb, bpy or dmcb).

The *fac*-[$Re(CO)_3$(NN)(*trans*-stpyCN)]$^+$ series presented a truly reversible (*trans*→*cis* and *cis*→*trans)* photoresponsive molecular motion, with *trans*→*cis* quantum yields of the same magnitude to the reverse *cis*→*trans* ones. The excited states and photodynamic mechanisms involved in the photoprocess were elucidated.

The novel *fac*-[$Re(CO)_3$(dmcb)(*trans*-stpyR')]$^+$ series was judiciously engineered to absorb in lower energies and efficiently sensitize the *trans*-stpyR' photoisomerization up to 436 nm irradiations for the first time. The *cis*→*trans* reverse photoisomerization process was observed under 255 nm irradiation at only for *fac*-[$Re(CO)_3$(dmcb)(*cis*-stpyCN)]$^+$ and *fac*-[$Re(CO)_3$(dmcb)(*cis*-stpy)]$^+$ complexes, but not for *fac*-[$Re(CO)_3$(dmcb)(*cis*-bpe)]$^+$. In

addition, *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpy)]$^+$ and *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-bpe)]$^+$ complexes presented emission and their photophysics were investigated.

The binuclear complexes, *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2\mu$(*trans*-bpe)]$^{2+}$, exhibited high photoisomerization quantum yields in comparison to their respective mononuclear *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-bpe)]$^+$ analogous, while the reverse *cis*→*trans* photoprocess was not observed.

In the second part of this thesis, natural-sensitized solar cells were improved by application of an innovative ultrathin self-assembled all-nano-TiO_2 compact film. The nano-TiO_2 compact layer was employed in between the conducting glass surface and the mesoporous-TiO_2 film aiming further enhancements on the efficiency of solar cells sensitized by extracts of mulberry (*Morus alba* L.), jaboticaba's skin (*Mirtus cauliflora* Mart), java plum (*Eugenia jambolana* Lam) and pomegranate (*Punica granatum*).

Natural sensitized solar cells showed unique photoelectrochemical characteristics due to presence of different anthocyanin pigments in each extract. The use of compact films in natural DSCs, led to increased current densities and photon-to-current efficiencies. Current-voltage curves, both lighted and dark, as well as open circuit potential decays, electron lifetime and electrochemical impedance spectra were fundamental for understanding the role of the compact layer in these devices. These results indicated that the compact layer was effective to improve the electron harvesting at the external circuit and to prevent the interfacial electronic recombination, enhancing global efficiencies up to 66%.

Keywords: photosensitization, polypyridinic rhenium(I) complexes, *trans*⇌*cis* photoisomerization, natural sensitizer, dye-sensitized solar cell, compact film.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\Phi_{cis \rightarrow trans}$	rendimento quântico da reação de fotoisomerização reversa *cis→trans*
$\Phi_{trans \rightarrow cis}^{aparente}$	rendimento quântico aparente da reação de fotoisomerização *trans→cis*
$\Phi_{trans \rightarrow cis}^{real}$	rendimento quântico real da reação de fotoisomerização *trans→cis*
τ_{we}	tempo de vida do elétron fotoinjetado
CCD	cromatografia de camada delgada
CHN	análise elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio
CT	transferência de carga (*charge transfer*)
d	dupleto
dd	duplodupleto
ddd	duploduplodupleto
DFT	teoria do funcional da densidade (*density functional theory*)
DSC	célula solar sensibilizada por corante (*dye-sensitized solar cell*)
EPA	mistura 5:5:2 de éter etílico/isopentano/etanol
ff	fator de preenchimento (*fill fator*)
FTO	óxido de estanho dopado com flúor (*fluorine-doped tin oxide*)
HOMO	orbital molecular ocupado de mais alta energia (*highest occupied molecular orbital*)
IL	intraligante (*intraligand*)
IPCE	eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente (*incident photon-to-current efficiency*)
J	constante de acoplamento
J_{SC}	densidade de corrente de curto circuito
J-V	densidade de corrente-potencial
LbL	automontagem (*layer-by-layer*)
LUMO	orbital molecular desocupado de baixa energia (*lowest unoccupied molecular orbital*)
MLCT	transferência de carga do metal para o ligante (*metal-to-ligand charge transfer*)
MO	micro-ondas
OCVD	decaimento de potencial de circuito aberto (*open circuit voltage decay*)

P.F.	ponto de fusão
PAA	ácido poliacrílico
P_{max}	potência máxima da célula solar
PMMA	poli(*m*-acrilato de metila)
prop:but	mistura 5:4 de propilnitrila/butironitrila
PSS	poliestireno sulfonato de sódio
RMN de ^{13}C	ressonância magnética nuclear de carbono-13
RMN de ^{1}H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1
s	simpleto
SL	lignina sulfonada
SOC	acoplamento spin-órbita (*spin-orbit coupling*)
t	tripleto
T	temperatura
td	triplodupleto
TD-DFT	teoria do funcional da densidade dependente do tempo (*time-dependent density functional theory*)
TRIR	infravermelho resolvido no tempo (*time-resolved infrared*)
UV-vis	espectro de absorção no ultravioleta-visível
V_{OC}	potencial de circuito aberto
Δt_{irr}	intervalo de tempo de irradiação
δ	deslocamento químico
ϕ	rendimento quântico de emissão
λ_{exc}	comprimento de onda de excitação
λ_{irr}	comprimento de onda de irradiação
τ_{em}	tempo de vida de emissão
η	eficiência das DSCs

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 15
2. OBJETIVOS 22
3. PARTE EXPERIMENTAL: 23
3.1. OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS 23
3.1.1. Síntese dos ligantes 23
3.1.2. Síntese dos complexos de Re(I) 27
3.1.3. Síntese do actinômetro químico 39
3.1.4. Obtenção de TiO_2 nanocristalino para fabricação de filme compacto 39
3.2. APARELHAGENS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS 40
3.3. TRATAMENTO DE DADOS 48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 57
4.1. COMPLEXOS DE RÊNIO(I) 57
4.1.1. Sistemas mononucleares fac-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(trans-stpyR')]$^+$ 59
4.1.1.1. Síntese e caracterização 59
4.1.1.2. Propriedades fotoquímicas em meio fluido de acetonitrila 76
Fotoisomerização trans→cis 76
Fotoisomerização reversa cis→trans 91
4.1.1.3. Propriedades fotoquímicas em meio rígido de PMMA 96
4.1.1.4. Propriedades fotofísicas 98
4.1.1.5. Infravermelho resolvido no tempo 107
4.1.2. Sistemas binucleares fac-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2\mu$(trans-bpe)]$^{2+}$ 115
4.1.2.1. Síntese e caracterização 115
4.1.2.2. Propriedades fotoquímicas 121
Fotoisomerização trans→cis 121
Fotoisomerização reversa cis→trans 129
4.1.2.4. Propriedades fotofísicas 132
4.2. CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES NATURAIS 135
4.4.1. Espectro eletrônico 137
4.4.2. Caracterização fotoeletroquímica das DSCs 141
4.4.3. Aplicação do filme compacto 143
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS 150
5.1. COMPLEXOS DE RÊNIO(I) 150
5.2. CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES NATURAIS 153
6. APÊNDICE 156
7. REFERÊNCIAS 222

1. Introdução

O aumento do bem-estar proporcionado pelo acelerado crescimento econômico e tecnológico do último século tem sido ameaçado por crescentes alterações ambientais [1,2]. Essas alterações são consequência direta da intervenção humana na natureza, causando mudanças em escala global [3,4]. O desenvolvimento científico e tecnológico, nesse contexto, está diante de um novo paradigma, observável no número crescente de tecnologias que visam mitigar os impactos ambientais de forma a manter o padrão de consumo e o desenvolvimento da sociedade.

A manipulação da matéria em escala molecular é uma poderosa ferramenta para o desenvolvimento de novas tecnologias ou mesmo para o aperfeiçoamento das já existentes [5,6]. A nanotecnologia compreende o desenvolvimento de novos materiais, moléculas e/ou supermoléculas/supramoléculas em nível atômico/molecular para executarem funções específicas como transporte, sinalização, automontagem, reconhecimento molecular ou ainda transferência de elétrons/energia fotoinduzida por meio da conversão de energia (por exemplo, a conversão da luz solar em energia química ou elétrica) [7,8]. A concepção de sistemas moleculares funcionais com capacidade de identificar e responder a estímulos/sinais poderá levar ao desenvolvimento de novas tecnologias sustentáveis [9–11].

A utilização de compostos de coordenação em sistemas de conversão de energia, em especial os de configuração d^6, como os de rênio(I), vem se destacando devido à sua elevada estabilidade e versatilidade, com propriedades distintas aos seus ligantes constituintes quando estes não estão coordenados [12–16]. Em geral, esses complexos exibem intensa absorção na região do visível atribuída principalmente às transições de transferência de carga do metal ao ligante (*metal-to-ligand charge transfer* - MLCT)

[17,18]. Também podem apresentar intensa luminescência à temperatura ambiente favorecidos pelo acoplamento spin-órbita (*spin-orbit coupling* – SOC) exercido pelo centro metálico [19,20]. Além disso, suas propriedades redox podem ser convenientemente aproveitadas em processos de transferência de elétrons e/ou de energia [12,21–24]. Os complexos metálicos ainda apresentam como vantagem a possibilidade de modulação controlada das propriedades fotoeletroquímicas por meio da engenharia molecular, permitindo uma vasta aplicação em diversas áreas, como em catálise [25,26], eletroluminescência [27,28], sensoriamento [29,30], entre outras. Portanto, a compreensão das propriedades fotofísicas e fotoquímicas de complexos metálicos é de fundamental importância para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de dispositivos moleculares fotoinduzidos [31].

Nesse contexto, os complexos organometálicos tricarbonilpolipidinicos *faciais* de Re(I), *fac*-[$Re(CO)_3(NN)(L)$] (em que NN pode ser um ligante polipiridínico bidentado, como a 2,2'-bipiridina (bpy) ou a 1,10-fenantrolina (phen), ou dois ligantes monodentados, como duas piridinas, e L pode ser ligantes monodentados como halogenetos, fosfinas ou derivados de piridinas), ocupam uma posição de destaque na fotoquímica e fotofísica de metais de transição, visto que são sistemas organometálicos que apresentam grande estabilidade química [14,32,33]. A elevada constante de SOC (ξ) exercido pelo centro metálico de rênio(I) ($\xi_{Re(I)}$ ~ 700 - 900 cm^{-1} [34]) facilita a população eficiente do estado $^3MLCT_{Re\rightarrow NN}$ e, consequentemente, é possível observar a emissão por fosforescência à temperatura ambiente e com tempo de vida longo, na ordem de centenas de nanosegundos [9]. Essas características podem ser convenientemente moduladas pela troca do ligante NN e/ou do ligante L, conferindo, assim, uma enorme versatilidade de aplicações desses sistemas em sensores biológicos [35–41], dispositivos emissores de

luz [42–44], fotocatálise do CO_2 a CO [45,46], fotossensibilização do $^1O_2$ [47,48] e sensores de polimerização [33].

Em especial, os complexos de Re(I) têm sido explorados na sensibilização da fotoisomerização *trans*→*cis* de ligantes L derivados do estilbeno, conforme ilustrado na Figura 1. Para os ligantes não coordenados, a fotorreação é limitada à irradiação ultravioleta (UV) (Figura 1A), enquanto que, para os complexos, o fotoprocesso também pode ser observado na região do visível (Figura 1B) [14,17,49–74]. O interesse nessa reação fotoquímica reside na possibilidade do controle da geometria molecular por meio de irradiação de luz [75,76], permitindo o aproveitamento da fotoisomerização *trans*⇌*cis* em máquinas, engrenagens e motores moleculares com respostas lógicas do tipo *sim-não* ou *on-off* visando à aplicação em sistemas biológicos, como na tradução/transcrição do DNA [77] e regulação de cátions em membranas [78–80].

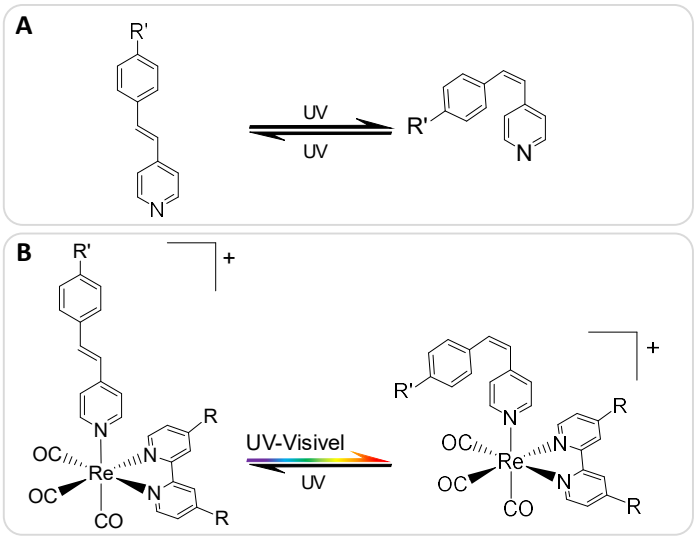


Figura 1. Fotoisomerização *trans*⇌*cis* para o composto estilbeno (A) não coordenado ou (B) como ligante L em complexos *fac*-$[Re(CO)_3(NN)(L)]^+$.

Os mecanismos da fotoisomerização *trans*⇌*cis* para estilbenos (não coordenados) são bastante estudados e normalmente ocorrem via estados excitados singletos (S_0→S_1

ou $S_0 \rightarrow S_n$, $\pi \rightarrow \pi^*$) como no caso do *trans*-stilbeno em solventes polares e apolares [81,82]. No estado fundamental (S_0) existe uma elevada barreira de ativação entre os isômeros *trans* e *cis*, correspondente ao estado de transição p (na qual a geometria da molécula é perpendicular com ângulo diedro de 90^0), evitando assim a torção em torno da ligação dupla etilênica (Ph-CH=CH-Ph), Figura 2. Portanto, essa reação tende a não ocorrer no estado fundamental à temperatura ambiente, mas pode acontecer fotoquimicamente via estado excitado S_1, que apresentam energia mais alta que o estado de transição p [81,83,84]. Os estados tripletos (T_1) para esse composto não estão acessíveis devido a regra de seleção por spin.

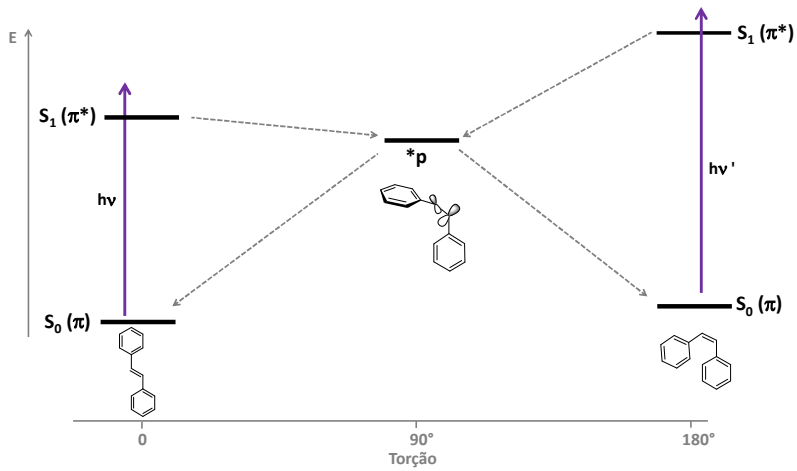


Figura 2. Diagrama de energia e mecanismos simplificado da fotoisomerização *trans*⇌c*is* de estilbenos (torção em torno da ligação etilênica Ph-CH=CH-Ph). A seta pontilhada corresponde a decaimentos não radiativos.

Os rendimentos quânticos fotoquímicos para a isomerização *trans*⇌*cis* em estilbenos não apresentam dependência com o comprimento de onda de irradiação, entretanto são suscetíveis a outros fatores como grupos substituintes, temperatura, viscosidade, polaridade do solvente, além do uso de sensibilizadores/supressores tripletos [85].

A coordenação de ligantes estilbenos, como o *trans*-4-estitrilpiridina (*trans*-stpy), a complexos *fac*-$[Re(CO)_3(NN)]^+$, permite que a fotorreação *trans*→*cis* seja sensibilizada para a região do visível, Figura 1B [17,34,68]. Os mecanismos de fotoisomerização para esses complexos não são simples, se comparados aos estilbenos não coordenados, e têm sido objeto de diversos estudos, empíricos e teóricos, visando a elucidação dos aspectos cinéticos envolvidos nesse fotoprocesso [49,50,52,60,73]. Contudo, a transferência de energia intramolecular de estados $^1MLCT_{Re\rightarrow NN}/^3MLCT_{Re\rightarrow NN}$ para estados tripleto intraligante do ligante estilbeno ($^3IL_{estilbeno}$) exerce um papel fundamental para ocorrência da fotoisomerização *trans*→cis, sobretudo sob irradiação na região onde o ligante estilbeno na sua forma livre não absorve [17,54,68]. Adicionalmente, o produto desse fotoprocesso pode ser luminescente, o que também permite o desenvolvimento de dispositivos capazes de atuar como fotossensores, fotochaveadores de emissão e/ou sensores de polimerização [17,52,55,56,58,63,70].

Na seção 4.1 desta tese, são apresentados os resultados da caracterização estrutural, fotoquímica e fotofísica dos sistemas mononucleares *fac*-$[Re(CO)_3(R_2bpy)(stpyR')]^+$ e binucleares *fac*-$[\{Re(CO)_3(R_2bpy)\}_2\mu(bpe)]^{2+}$, em que R_2bpy = dmb (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina), bpy (2,2'-bipiridina) ou dmcb (4,4'-dimetoxicarbonil-2,2'-bipiridina) e stpyR' = stpyCN (4-(4-ciano)-estirilpiridina), stpy (4-estirilpiridina) ou bpe (1,2-bis(4-piridil)etileno).

Um outro sistema fotofuncional que tem recebido bastante destaque consiste no uso de corantes sensibilizadores, com propriedades químicas e fotoeletroquímicas adequadas, em células solares sensibilizadas por corantes (*dye-sensitized solar cells* – DSCs) [86,86–88]. Diferentemente das demais tecnologias fotovoltaicas tradicionais fundamentadas em conceitos físicos - por exemplo, as células solares convencionais de

SiO_2 - as DSCs são células solares fotoeletroquímicas, ou seja, a conversão de luz em eletricidade ocorre por meio de reações químicas [88–93]. Esses dispositivos são formados por um fotoanodo e um contraeletrodo dispostos em um arranjo tipo sanduiche, conforme esquematizado na Figura 3. O fotoanodo é constituído por um substrato condutor transparente, geralmente óxido de estanho dopado com flúor (*fluorine-doped tin oxide* - FTO) sobre o qual é depositado um filme de óxido semicondutor mesoporoso, normalmente TiO_2, sensibilizado por um corante. Um exemplo de sensibilizador é o complexo *cis*-$[Ru(dcbH_2)_2(NCS)_2]$, conhecido como N3, em que $dcbH_2$ = ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina, conforme monstrado na Figura 3. O contraeletrodo é constituído por um substrato condutor transparente sobre o qual é depositada uma camada de catalisador, comumente platina. Entre os dois eletrodos é inserido uma solução mediadora, sendo o par redox I_2/I_3^- o eletrólito mais empregado [94,95].

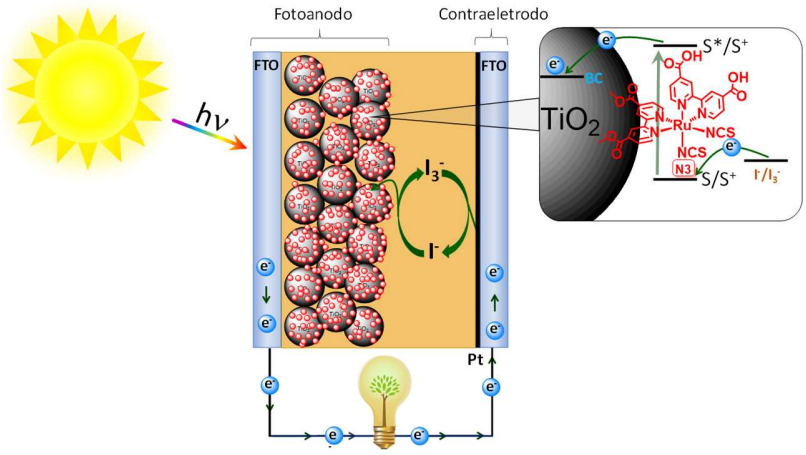


Figura 3. Esquema simplificado do funcionamento das DSCs.

O princípio de operação desse dispositivo consiste na absorção da luz visível pelo corante sensibilizador (S) [96]. O estado excitado formado (S*) injeta um elétron na banda de condução (BC) do semicondutor, que, consequentemente, percola até o circuito externo. O elétron ao alcançar o contraeletrodo reduz o mediador presente no eletrólito,

que em contrapartida regenera o corante foto-oxidado, fechando o processo cíclico [89,94]. Dessa forma, a luz é convertida em eletricidade sem que haja consumo dos reagentes, ou seja, não há geração de resíduos durante o processo de conversão.

As DSCs podem apresentar elevada transparência e ser desenvolvidas com uma variedade de cores, o que torna atrativo seu uso na arquitetura em diversos ambientes como janelas, fachadas de construções ou tetos solares de veículos automotivos [97,98]. Atualmente já foram reportadas DSCs com eficiência acima de 13% [99–101].

O uso de corantes sensibilizadores sintéticos, como os complexos metálicos e moléculas orgânicas levam a DSCs com as melhores eficiências [102–105]. No entanto, a aplicação de certos tipos de corantes naturais como sensibilizadores em DSC é uma alternativa ambientalmente amigável, devido à facilidade de obtenção e preparo, além de apresentarem custos de produção ainda menores [106–112]. Apesar de apresentarem eficiências menores, extratos de amora (*Morus alba* L.) [113–119], casca de jaboticaba (*Myrtus cauliflora* Mart) [113,120,121], jambolão (*Eugenia jambolana* Lam) [121–124], romã (*Punica granatum*) [116,123,125–139] e calafate (*Berberis buxifolia* Lam) [120], dentre outras, têm sido aplicados com sucesso como sensibilizadores em DSCs.

Na seção 4.2 desta tese, são apresentados os resultados da aplicação e caracterização fotoeletroquímica de DSCs sensibilizadas por extratos de amora (*Morus alba* L.), casca de jaboticaba (*Myrtus cauliflora* Mart), jambolão (*Eugenia jambolana* Lam) e romã (*Punica granatum*), com e sem a implementação de filmes compactos de TiO_2 nanocristalino.

2. Objetivos

O objetivo geral desta tese consistiu na compreensão das propriedades fotofísicas e fotoquímicas de compostos de rênio(I) e do papel de filmes compactos em células solares sensibilizadas por corantes naturais.

Os objetivos específicos foram:

i) síntese de complexos de rênio(I) com propriedades fotofísicas e fotoquímicas adequadas para aplicação em dispositivos moleculares fotoinduzidos;

ii) caracterização fotofísica e fotoquímica dos compostos sintetizados em solução fluida, filmes finos e/ou meios rígidos a 77 K;

iii) desenvolvimento de filmes finos de poli(*m*-acrilato de metila) (PMMA) e ou TiO_2 para aplicação em sensores luminescentes e/ou DSCs;

iv) caracterização optoeletrônica dos filmes obtidos;

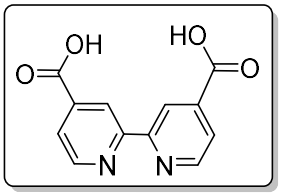
v) aperfeiçoamento de DSCs sensibilizadas por corantes naturais, por meio da aplicação de filmes compactos;

3. Parte Experimental:

3.1. Obtenção dos compostos

3.1.1. Síntese dos ligantes

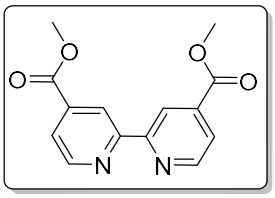
3.1.1.1. Ácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina – $dcbH_2$



O composto foi obtido com modificações no procedimento descrito na literatura para o ácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina [140]. Foram adicionados 40,0 mL (734 mmol) de H_2SO_4 (98%, Mallinckrodt) a 9,70 g (33,0 mmol) de $K_2Cr_2O_4$ (CRQ), a mistura foi mantida sob agitação constante. Em seguida, foi adicionado lentamente 3,02 g (16,4 mmol) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, dmb, (Aldrich). A mistura reacional permaneceu sob agitação constante por 30 minutos. Ao término da reação, foram adicionados 100,0 mL de água, seguido de filtração a vácuo. A purificação foi realizada suspendendo-se o sólido em 30,0 mL de água, seguido de adição de NaOH (Aldrich) 40% até pH = 12,0, levando à formação do precipitado verde, $Cr(OH)_3$, o qual foi removido por filtração a vácuo. Ao filtrado adicionou-se HCl (Synth) 2,0 mol L^{-1} até pH= 2,0, em que há formação de um precipitado. Por fim, o sólido formado foi filtrado, lavado com éter etílico (Synth) e seco em estufa a vácuo. Obtiveram-se 3,51 g (14,4 mmol) correspondente a um rendimento de 88%.

IV (KBr / cm^{-1}): 2446 (O-H), 1721 (C=O), 1290. RMN de ^1H (ND_4OD, 300 MHz) δ / ppm: 8,98 (d, ^3J = 4,9 Hz, 2H); 8,61 (s, 2H); 7,69 (dd, ^3J = 4,9 Hz, ^4J = 1,5 Hz, 2H). RMN de ^{13}C (ND_4OD, 75 MHz) δ ppm: 172,59; 155,66; 149,81; 146,52; 123,53; 121,23. CHN ($C_{12}H_8N_2O_4.1/4H_2O$) calculado: C = 57,95%; H = 3,44%; N = 11,26%, experimental: C = 57,88%; H = 3,45%; N = 11,37%.

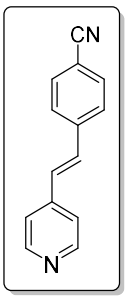
3.1.1.2. 4,4'-dimetoxicarbonil-2,2'-bipiridina - dmcb



O composto foi sintetizado por meio da esterificação de Fisher [141], adaptando-se para o uso em micro-ondas (MO). 3,11 g (12,5 mmol) de $dcbH_2$ foram suspensos em 60,0 mL de metanol (Synth) e, em seguida, adicionaram-se 10,0 mL (183 mmol) de H_2SO_4 (98%, Mallinckrodt). A reação foi realizada em um aparato de MO por 4 horas (*reflux mode*, 25 W). O acompanhamento reacional foi realizado por cromatografia de camada delgada (CCD), usando hexano (Synth): acetato de etila (Synth) 1:1 (v/v) como eluente. Ao final da reação foram adicionados 100,0 mL de água gelada e o pH foi ajustado para 10,0 com auxílio de uma solução de NaOH (Aldrich) 4,0 mol L^{-1}. O sólido formado foi filtrado, lavado com água e éter etílico (Synth), seco em estufa a vácuo, perfazendo 97% de rendimento (3,31 g, 12,2 mmol).

IV (KBr / cm^{-1}): 1733 (C=O), 1295 (C-O). RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz) δ / ppm: 8,93 (s, 2H); 8,84 (d, ^{3}J = 5,0 Hz, 2H); 7,88 (dd, ^{3}J = 5,0 Hz, ^{4}J = 1,5 Hz, 2H); 3,97 (s, 6H). RMN de ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz) δ / ppm: 165,82; 156,57; 150,35; 138,79; 123,46; 120,77; 52,98. CHN ($C_{14}H_{12}N_2O_4$) calculado: C = 61,73%; H = 4,44%; N = 10,29%, experimental: C = 61,61%; H = 4,33%; N = 10,03%.

3.1.1.3. *trans*-4-(4-ciano)-estirilpiridina - *trans*-stpyCN

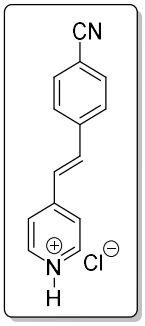


O composto foi sintetizado conforme procedimento descrito na literatura para o *trans*-4-(4-ciano)-estirilpiridina [72]. Foram adicionados 9,0 mL (94 mmol) de anidrido acético (Mallinckrodt) a 9,99 g (94,2 mmol) de 4-cianobenzaldeido (TCI Chemicals). Em seguida adicionaram-se 9,7 mL de 4-picolina (98 mmol) (Aldrich), previamente destilada. A mistura reacional foi mantida em refluxo por 8 h e

acompanhada por espectroscopia UV-vis e CCD, utilizando a mistura hexano (Synth): acetato de etila (Synth) 1:1 (v/v) como eluente. Ao fim da reação, efetuou-se uma destilação simples para remoção do anidrido acético residual, até a formação de um óleo marrom, o qual foi vertido em água. O sólido amarelo formado foi filtrado. O produto foi purificado pela solubilização em etanol (Synth), seguido de precipitação com água. Após seco em estufa a vácuo, obtiveram-se 13,0 g (63,1 mmol), correspondente a um rendimento de 67%.

P.F. 122-124 ^{0}C. IV (KBr / cm^{-1}): 2221 (C≡N), 974 (C-H$_{trans}$). RMN de ^{1}H (CD_3CN, 300 MHz) δ / ppm: 8,54 (dd, ^{3}J = 4,6 Hz, ^{4}J = 1,5 Hz, 2H); 7,70 (s, 4H); 7,45 (dd, ^{3}J = 4,6 Hz, ^{4}J = 1,5 Hz, 2H); 7,42 (d, ^{3}J = 16,6 Hz, 1H); 7,23 (d, J^{3} = 16,6 Hz, 1H). RMN de ^{13}C (CD_3CN, 75 MHz) δ / ppm: 151,43; 145,19; 142,20; 133,95; 132,46; 130,76; 128,80; 122,41; 120,02; 112,50. CHN ($C_{14}H_{10}N_2$) calculado: C = 81,53%; H = 4,89%; N = 13,58%, experimental: C = 81,56%; H = 4,84%; N = 13,57%.

3.1.1.4. Cloreto de *trans*-4-(4-ciano)-estirilpiridínio – [*trans*-HstpyCN]Cl

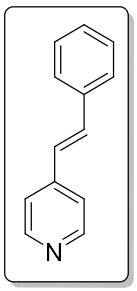


A forma protonada do *trans*-stpyCN foi obtida por meio da solubilização de 0,480 g (2,33 mmol) de *trans*-stpyCN em 40,0 mL de acetonitrila (Aldrich), seguido da adição de 300 μL (2,59 mmol) de HCl (37%, Synth) até pH = 3,0. A suspensão foi mantida em agitação por 2 h e acompanhada por espectroscopia UV-vis e CDD, usando acetato de etila (Synth) como eluente. O sólido formado ao fim da reação foi filtrado e, em seguida, seco em estufa a vácuo. Obtiveram-se 0,499 g (2,04 mmol), equivalente a um rendimento de 88%.

P.F. 301-304 ^{0}C. IV (KBr / cm^{-1}): 2220 (C≡N), 975 (C-H$_{trans}$). RMN de ^{1}H (CD_3CN, 300 MHz) δ / ppm: 8,60 (dd, ^{3}J = 6,7 Hz, ^{4}J = 1,5 Hz, 2H); 7,45 (dd, ^{3}J = 6,7 Hz, ^{3}J = 1,5 Hz,

2H); 7,80 (s, 4H); 7,72 (d, ^{3}J = 16,5 Hz, 2H); 7,44 (d, ^{3}J = 16,5 Hz, 2H). CHN ($C_{14}H_{11}ClN_2.1/3H_2O$) calculado: C = 67,61%; H = 4,73%; N = 11,26%, experimental: C = 67,62%; H = 4,68%; N = 11,42%.

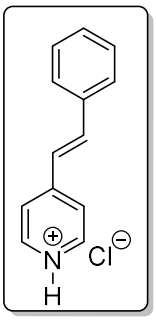
3.1.1.5. *trans*-4-estirilpiridina - *trans*-stpy



O composto foi sintetizado conforme procedimento descrito na literatura para o *trans*-4-estirilpiridina [55]. Foram adicionados 7,0 mL de benzaldeído (40 mmol) (CRQ), 4,0 mL (41 mmol) de 4-picolina (Aldrich), ambos previamente destilados, a 4,3 mL (46 mmol) de anidrido acético (Mallinckrodt). A mistura reacional foi mantida em refluxo por 12 h e acompanhada por espectroscopia UV-vis e CCD, utilizando a mistura hexano (Synth): acetato de etila (Synth) 3:4 (v/v) como eluente. Ao fim da reação, a solução foi destilada e o óleo residual precipitado com água. O produto foi purificado pela solubilização em etanol, seguido de precipitação com água, obtendo-se 3,7 g (21 mmol), correspondente a um rendimento de 51%.

IV (KBr / cm^{-1}): 973 (C-H_{trans}). RMN de ^{1}H (CD_3CN, 300 MHz) δ / ppm: 8,53 (dd, 2H, ^{3}J = 6,7 Hz), 7,62 (d, 2H, ^{3}J = 6,7 Hz), 7,40 (m, 6H), 7,16 (d, 1H, ^{3}J = 16,4 Hz). RMN de ^{13}C (CD_3CN, 75 MHz) δ / ppm: 150,12; 14,50; 136,06; 133,07; 128,77; 128,67; 126,93; 125,91; 120,76. CHN ($C_{13}H_{11}N.1/10H_2O$) calculado: C = 85,31%; H = 6,17%; N = 7,65%, experimental: C = 85,41%; H = 5,90%; N = 7,49%.

3.1.1.6. Cloreto de *trans*-4-estirilpiridínio – [*trans*-Hstpy]Cl

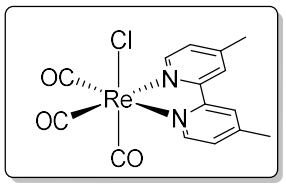


A forma protonada do *trans*-stpy foi obtida por meio da solubilização de 0,38 g (2,1 mmol) de *trans*-stpy em 15,0 mL de acetonitrila (Aldrich), seguido da adição de 0,40 mL (4,8 mmol) de HCl (37%, Synth). A suspensão foi mantida em agitação por 2 h e acompanhada por espectroscopia UV-vis e CDD, usando acetato de etila (Synth) como eluente. O sólido formado ao fim da reação foi filtrado e, em seguida, seco em estufa a vácuo. Obtiveram-se 0,34 g (1,8 mmol), equivalente a um rendimento de 76%.

IV (KBr / cm^{-1}): 979 (C-H_{trans}). RMN de ^1H (CD_3CN, 300 MHz) δ / ppm: 8,56 (d, ^3J = 6,8 Hz, 2H); 8,00 (d, ^3J = 6,8 Hz, 2H); 7,90 (d, ^3J = 16,4 Hz, 1H); 7,70 (d, ^3J = 7,8 Hz, ^4J = 2,3 Hz, 2H); 7,46 (m, 3H); 7,23 (d, ^3J = 16,4 Hz, 2H). CHN ($C_{13}H_{12}ClN.5/7H_2O$) calculado: C = 67,72%; H = 5,87%; N = 6,08%, experimental: C = 67,74%; H = 5,70%; N = 5,81%.

3.1.2. Síntese dos complexos de Re(I)

3.1.2.1. *fac*-tricarbonilcloro(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)rênio(I) – *fac*-[$Re(CO)_3$(dmb)Cl]

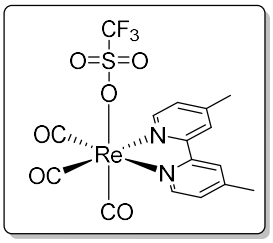


O composto foi obtido segundo procedimento descrito na literatura para o *fac*-[$Re(CO)_3$(phen)Cl] [62]. 1,76 g (9,55 mmol) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipirina, dmb, (Aldrich) e 2,30 g (6,36 mmol) de [$Re(CO)_5Cl$] (Aldrich) foram suspendidos em 50,0 mL de xileno (Synth). A mistura reacional foi mantida em agitação constante e refluxo por 6 h e seu acompanhamento foi realizado por espectroscopia UV-vis e CDD, usando etanol (Synth) como eluente. O sólido amarelo obtido foi filtrado e lavado com xileno à frio. A purificação foi realizada pela dissolução do sólido em CH_2Cl_2 (Synth) e adição de hexano (Nuclear) até precipitação.

O sólido foi filtrado, lavado com hexano e seco na estufa a vácuo. A massa obtida foi de 2,65 g (5,37 mmol), correspondente a 85% de rendimento.

IV (KBr / cm^{-1}): 1920, 1985, 1865 (C≡O). RMN de ^{1}H (300 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 8,82 (d, ^{3}J = 5,8 Hz, 2H); 8,27 (dd, ^{4}J = 5,8 Hz, ^{5}J = 0,7 Hz, 2H); 7,44 (ddd, ^{3}J = 5,8 Hz, ^{4}J = 0,7 Hz, 2H); 2,55 (s, 6H). CHN ($C_{15}H_{12}ClN_2O_3Re$) calculado: C = 36,77%; H = 2,47%; N = 5,72%, experimental: C = 36,74%; H = 2,38%; N = 5,50%

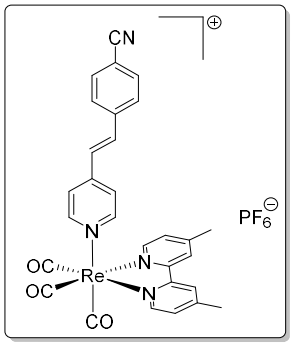
3.1.2.2. *fac*-tricarbonil(trifluorometanossulfonato)(4,4'dimetil-2,2'-bipiridina)rênio(I) - *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(tfms)]



O composto foi obtido segundo procedimento descrito na literatura para o *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(tfms)] [62]. 2,00 g (4,08 mmol) de *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)Cl] foram adicionados em 80,0 mL de CH_2Cl_2 (Synth). A suspensão foi mantida em agitação e atmosfera de argônio por cerca de 1 h. Em seguida, foram adicionados 3,70 mL (40,8 mmol) de ácido trifluorometanossulfônico (Aldrich) e a suspensão foi mantida sob agitação por mais 1 h à temperatura ambiente. O produto foi precipitado pela adição de 100,0 mL de éter etílico (Synth), em seguida, o sólido obtido foi filtrado, lavado com éter etilico (Synth) e seco em estufa à vácuo. A massa obtida foi de 2,10 g (3,48 mmol), correspondente a um rendimento de 85%.

CHN ($C_{16}H_{12}N_2O_6ReS$) calculado: C = 31,84%; H = 2,00%; N = 4,64%, experimental: C = 31,89%; H = 1,75%; N = 4,59%.

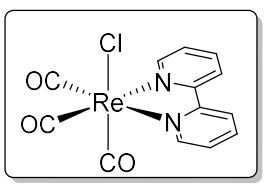
3.1.2.3. Hexafluorofosfato de *fac*-tricarbonil(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)(*trans*-4-(4-ciano)-estirilpiridina)rênio(I) – *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]PF$_6$



O composto foi sintetizado com modificações no procedimento reportado na literatura para o *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(*trans*-stpy)]PF$_6$ [55,62]. 1,05 g (1,74 mmol) do *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(tfms)] e 1,07 g (4,97mmol) do *trans*-stpyCN foram dissolvidos em 50,0 mL de metanol (Synth). A solução reacional foi mantida sob refluxo por 9 h e acompanhada por espectroscopia UV-vis e CDD, usando etanol (Synth) como eluente. Ao fim da reação, após atingir temperatura ambiente, adicionaram-se 1,42 g (8,70 mmol) de NH_4PF_6 previamente dissolvidos em 5 mL de metanol levando a formação de um precipitado. O sólido obtido foi suspendido em etanol (Synth), em seguida, filtrado, lavado com água e éter etílico (Synth) e seco em estufa a vácuo. Obtiveram-se 0,592 g (0,734 mmol), correspondente a um rendimento de 42%.

IV (KBr / cm^{-1}): 3078 (C-H), 2228 (C≡N), 1931, 1915 (C≡O), 1613 (C=C), 842, 558 (P-F), 977 (C-H$_{trans}$). RMN de ^{1}H (300 MHz, CD_3CN) δ / ppm: : 9,03 (d, ^3J = 5,7 Hz, 2H); 8,23 (d, ^4J = 0,7 Hz, 2H); 8,16 (d, ^3J = 6,8 Hz, 2H); 7,72 (m, 4H); 7,60 (ddd, ^3J = 5,7 Hz; J = 1,7 Hz; ^4J = 0,7 Hz, 2H); 7,47 (d, ^3J = 16,5 Hz, 1H); 7,40 d, ^3J = 6,8 Hz, 2H); 7,20 (d, ^3J = 16,5 Hz, 1H); 2,55 (s, 6H). CHN ($C_{29}H_{22}F_6N_4O_3PRe$) calculado: C = 43,23%; H = 2,75%; N = 6,95%, experimental: C = 43,32%; H = 2,81%; N = 7,04%.

3.1.2.4. *fac*-tricarbonilcloro(2,2'-bipiridina)rênio(I) – *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)Cl]

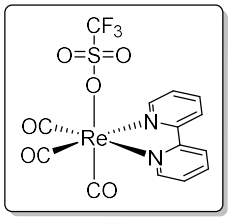


O composto foi obtido segundo procedimento descrito na literatura para o *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)Cl] [62]. 1,51 g (9,67 mmol) de 2,2'-bipiridina, bpy, (Aldrich) e 2,30 g (6,36 mmol) de [Re(CO)$_5$Cl] (Aldrich) foram suspendidos em 50,0 mL de xileno (Synth). A mistura reacional foi mantida sob

agitação constante e refluxo por 6 h e seu acompanhamento foi realizado por espectroscopia UV-vis e CDD, usando etanol (Synth) como eluente. O sólido obtido foi filtrado, lavado com xileno a frio, n-pentano (Nuclear) e seco em estufa a vácuo, obtendo-se 2,89 g (6,26 mmol), perfazendo um rendimento de 98%.

IV (KBr / cm^{-1}): 1920, 1980 (C≡O). RMN de ^1H (300 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 9,01(ddd, ^3J = 5,5 Hz, ^3J = 2,3 Hz, ^4J = 0,75 Hz, 2H); 8,42 (d, ^3J = 7,9 Hz); 8,20 (d, ^3J = 7,9 Hz, ^3J = 1,5 Hz, ^4J = 0,81 Hz 2H); 7,63 (d, ^3J = 5,5 Hz, ^3J = 1,5 Hz, 2H). CHN ($C_{13}H_8ClN_2O_3Re$) calculado: C = 33,81%; H = 1,75%; N = 6,07%, experimental: C = 33,84%; H = 1,85%; N = 6,04%.

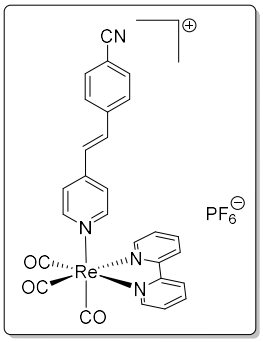
3.1.2.5. *fac*-tricarbonil(trifluorometanossulfonato)(2,2'-bipiridina)rênio(I) - *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(tfms)]



O composto foi obtido segundo procedimento reportado na literatura para o *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(tfms)] [62]. 2,00 g (4,33 mmol) de *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)Cl] foram adicionados a 80,0 mL de CH_2Cl_2 (Synth). A suspensão foi mantida em agitação e borbulhamento de argônio por cerca de 1 h. Em seguida, foram adicionados 4,00 mL (45,0 mmol) de ácido trifluorometanossulfônico (Aldrich) e a suspensão foi mantida em agitação constante e refluxo por mais 1 h à temperatura ambiente. O produto foi precipitado pela adição de 100,0 mL de éter etílico, em seguida, o sólido obtido foi filtrado, lavado com éter etílico (Synth) e seco em estufa a vácuo. A massa obtida foi de 2,14 g (3,72 mmol), correspondente à 86% de rendimento.

CHN ($C_{14}H_8F_3N_2O_6ReS$) calculado: C = 29,22%; H = 1,40%; N = 4,87%, experimental: C = 29,32%; H = 1,48%; N = 4,92%.

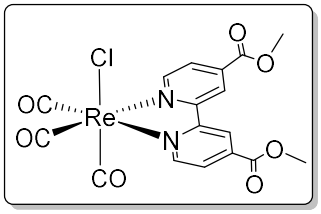
3.1.2.6. Hexafluorofosfato de *fac*-tricarbonil(2,2'-bipiridina)(*trans*-4-(4-ciano)-estirilpiridina)rênio(I) – *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]PF$_6$



O composto foi sintetizado com modificações no procedimento reportado na literatura para o *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(*trans*-stpy)]PF$_6$ [55,62]. 1,66 g (8,05 mmol) do *trans*-stpyCN e 1,54 g (2,68 mmol) do *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(tfms)] foram dissolvidos em 30,0 mL de metanol (Synth). A solução reacional foi mantida sob refluxo por 9 h e monitorada por espectroscopia UV-vis e CDD, usando etanol (Synth) como eluente. Ao fim da reação, após atingir temperatura ambiente, adicionaram-se 1,11 g (6,81 mmol) de NH_4PF_6 para precipitação. A purificação foi realizada suspendendo o composto obtido em etanol (Synth). Em seguida, o sólido foi filtrado e lavado com água e éter etílico (Synth). Após seco em estufa a vácuo, a massa de sólido obtida foi de 0,771 g (0,991 mmol), correspondente a 38% de rendimento.

IV (KBr / cm^{-1}): 2227 (C≡N), 1931, 1915 (C≡O), 842, 558 (P-F), 975 (C-H$_{trans}$). RMN de ^{1}H (300 MHz, CD_3CN, δ / ppm): 9,23 (dd, ^3J = 5,5 Hz; ^4J = 1,5 Hz); 8,38 (dd, ^3J = 7,8 Hz; ^4J = 1,5 Hz, 2H); 8,26 (td, ^3J = 7,8 Hz; ^4J = 1,5 Hz, 2H); 8,18 (d, ^3J = 6,7 Hz, 2H); 7,79 (dd, ^3J = 5,5 Hz; ^4J = 1,5 Hz, 2H); 7,72 (m, 4H); 7,47 (d, ^3J = 16,5 Hz, 1H); 7,39 (d, ^3J = 6,7 Hz, 2H); 7,19 (d, ^3J = 16,5 Hz, 1H). CHN ($C_{27}H_{18}F_6N_4O_3PRe$) calculado: C = 41,70%; H = 2,33%; N = 7,20%, experimental: C = 41,84%; H = 2,39%; N = 7,15%.

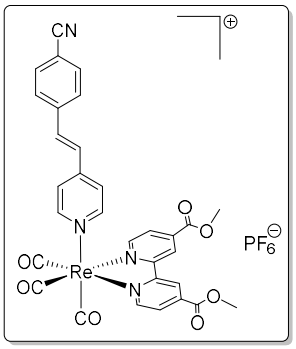
3.1.2.7. *fac*-tricarbonilcloro(4,4'-dimetoxicarbonil-2,2'-bipiridina)rênio(I) - *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)Cl]



O composto foi obtido por meio de adaptações seguindo o procedimento descrito na literatura para o *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)Cl] [62]. 1,60 g (5,87 mmol) de dmcb e 2,12 g (5,87 mmol) de [Re(CO)$_5$Cl] (Aldrich) foram suspendidos em 70,0 mL de xileno (Synth). A mistura reacional foi mantida em agitação constante e refluxo por 6 h e o acompanhamento reacional foi realizado por espectroscopia UV-vis e CDD, usando etanol (Synth) como eluente. O sólido vermelho obtido foi filtrado, lavado com xileno à frio, éter etílico (Synth) e seco em estufa a vácuo, obtiveram-se 3,22 g (5,57 mmol), portanto, 95 % de rendimento.

IV (KBr / cm^{-1}): 2032, 1907 (C≡O), 1734 (C=O), 1267 (C-O). RMN de ^{1}H (300 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 9,19 (dd, ^3J = 5,7 Hz, ^5J = 0,8 Hz, 2H); 8,95 (dd, ^4J = 1,7 Hz, ^5J = 0,7 Hz, 2H); 8,07 (dd, ^3J = 5,7 Hz, ^4J = 1,7 Hz, 2H); 4,02 (s, 6H). CHN ($C_{17}H_{11}ClN_2O_7Re$) calculado: C = 35,33%; H = 2,09%; N = 4,85%, experimental: C = 35,39%; H = 2,09%; N = 4,65%.

3.1.2.8. Hexafluorofosfato de *fac*-tricarbonil(4,4'-dimetoxicarbonil-2,2'-bipiridina)(*trans*-4-(4-ciano)-estirilpiridina)rênio(I) – *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]PF$_6$

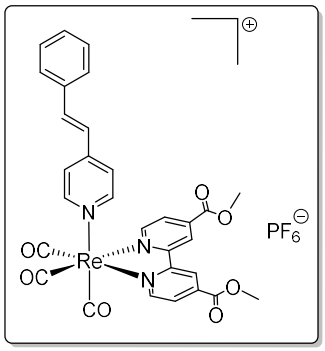


O composto foi sintetizado com adaptações do procedimento reportado na literatura para o composto *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(etpy)](tfms) (etpy = 4-etilpiridina) [142]. Na primeira etapa da reação, 0,39 g (0,67 mmol) do *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)Cl] foram adicionados em 30,0 mL de tetrahidrofurano, THF (Synth). A suspensão foi mantida sob agitação e em atmosfera de argônio por cerca de 1 h. Em seguida, foram adicionados 0,17 g (0,67 mmol) de trifluorometanossulfonato de prata, Agtfms, (Aldrich) e suspensão foi mantida sob refluxo e agitação constante por 4 h. O precipitado formado, AgCl, foi filtrado. Na segunda etapa, a solução filtrante foi mantida em agitação e atmosfera de argônio por cerca de 30 min, e em seguida foram adicionados 0,43 g (2,0 mmol) de *trans*-stpyCN. A mistura reacional permaneceu sob refluxo por 12 h e acompanhada por espectroscopia UV-vis e CDD, usando hexano:acetato de etila 1:1 (v/v) como eluente. Ao fim da reação, após atingir temperatura ambiente, adicionaram-se 565 mg (3,47 mmol) de NH_4PF_6 (Aldrich), não havendo precipitação, a mistura reacional foi rotaevaporada até a formação de um óleo vermelho e, em seguida, foram adicionados 50,0 mL de etanol até a precipitação. A suspensão foi filtrada e o precipitado, lavado com água, éter etílico (Synth) e seco em estufa a vácuo. A massa de sólido obtida foi de 0,31 g (0,35 mmol), correspondente a um rendimento de 52%.

IV (KBr / cm^{-1}): 2227 (C≡N), 2036, 1932 (C≡O), 1735 (C=O), 1265 (C-O), 980 (C-H$_{trans}$), 842, 558 (P-F). RMN de ^{1}H (500 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 9,40 (d, ^3J = 5,7 Hz, 2H); 8,91 (s, 2H); 8,22 (dd, ^3J = 5,7 Hz, ^4J = 1,5 Hz, 2H); 8,15 (d, ^3J = 6,7 Hz, 2H); 7,73 (d, ^3J = 8,5 Hz,

2H); 7,69 (d, ^{3}J = 8,5 Hz, 2H); 7,45 (d, ^{3}J = 16,5 Hz, 1H); 7,38 (d, ^{3}J = 6,7 Hz, 2H); 7,18 (d, ^{3}J = 16,5 Hz, 1H), 4,02 (s, 6H). CHN ($C_{31}H_{25}F_6N_4O_7PRe$) calculado: C = 41,52%; H = 2,81%; N = 6,25%, experimental: C = 41,32%; H = 2,62%; N = 6,38%.

3.1.2.9. Hexafluorofosfato de *fac*-tricarbonil(4,4'-dimetoxicarbonil-2,2'-bipiridina)(*trans*-estirilpiridina)rênio(I) – *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]PF$_6$

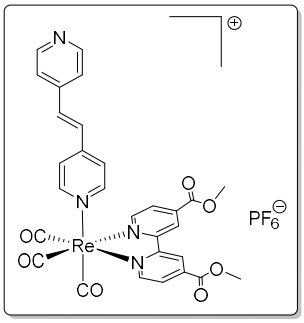


O composto foi sintetizado com modificações do procedimento 3.1.2.8. Na primeira etapa da reação, 0,75 g (1,3 mmol) do *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)Cl] foram adicionados a 40,0 mL de THF (Synth). A suspensão foi mantida sob agitação em atmosfera de argônio por cerca de 1 h. Em seguida, foram adicionados 0,33 g (1,3 mmol) de Agtfms (Aldrich). A suspensão foi mantida em refluxo e agitação constante por 4 h. O precipitado formado, AgCl, foi filtrado. Na segunda etapa, a solução filtrante foi mantida em agitação constante e atmosfera de argônio por cerca de 30 min, em seguida foram adicionados 0,36 g (2,0 mmol) de *trans*-stpy. A mistura reacional permaneceu em refluxo por 12h e foi acompanhada por espectroscopia UV-vis e CDD, usando hexano:acetato de etila 1:1 (v/v) como eluente. Ao fim da reação, a mistura reacional foi rotaevaporada e o sólido foi solubilizado em 50,0 mL de etanol (Synth). Em seguida, adicionaram-se 1,06 g (6,48 mmol) de NH_4PF_6 (Aldrich) para precipitação. O sólido obtido foi filtrado, lavado com água, éter etílico (Synth) e seco em estufa a vácuo. A massa de sólido obtido foi de 0,62 g (0,72 mmol), correspondente a um rendimento de 55%.

IV (KBr / cm^{-1}): 2036, 1943 (C≡O), 1734 (C=O), 1267 (C-O), 975 (C-H$_{trans}$), 842, 558 (P-F). RMN de ^{1}H (300 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 9,40 (dd, ^{3}J = 5,7 Hz, ^{5}J = 0,7 Hz, 2H); 8,90 (dd, ^{4}J = 1,6 Hz, ^{5}J = 0,7 Hz, 2H); 8,22 (dd, ^{3}J = 5,7 Hz, ^{4}J = 1,6 Hz, 2H); 8,10 (d, ^{3}J = 6,8

Hz, 2H); 7,56 (d, ^{3}J = 6,8 Hz, 2H); 7,45 (d, ^{3}J = 16,4 Hz, 1H), 7,37 (m, 5H); 7,05 (d, ^{3}J = 16,4 Hz, 1H); 4,02 (s, 6H). CHN ($C_{30}H_{26}F_6N_3O_7PRe$) calculado: C = 41,33%; H = 3,01%; N = 4,82%, experimental: C = 41,50%; H = 2,70%; N = 4,59%.

3.1.2.10. Hexafluorofosfato de *fac*-tricarbonil(4,4'-dimetoxicarbonil-2,2'-bipiridina)(*trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno)rênio(I) – *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]PF$_6$

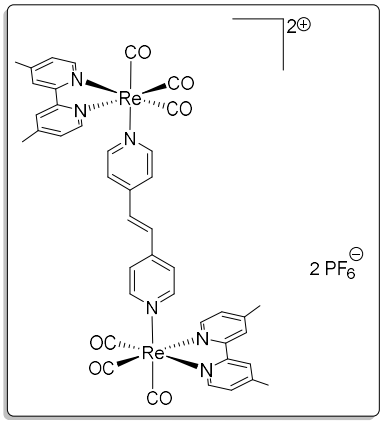


O composto foi sintetizado com modificações do procedimento 3.1.2.8. Na primeira etapa da reação, 0,41 g (0.71 mmol) do *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)Cl] foram adicionados a 20,0 mL de metanol (Synth), ao qual foram adicionados 0,18 g (0.71 mmol) de Agtfms (Aldrich). A suspensão foi mantida em refluxo e agitação constante por 4 h. O precipitado formado, AgCl, foi filtrado. Na segunda etapa, a solução filtrante foi adicionada lentamente à solução de 2,6 g (14 mmol) de *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno, *trans*-bpe, (Aldrich) em 30,0 mL de metanol. A mistura reacional permaneceu sob agitação à temperatura ambiente por 17 h e foi acompanhada por espectroscopia UV-vis e CDD, usando acetato de etila como eluente. Ao fim da reação, o volume da mistura reacional foi reduzido por rotaevaporação. Em seguida, adicionaram-se 2,1 g (14 mmol) de NH_4PF_6 (Aldrich) para precipitação. O sólido obtido foi purificado utilizando a mistura hexano:acetato de etila 1:1. Após seco em estufa a vácuo, a massa de sólido obtido foi de 0,45 g (0,51 mmol), correspondente a um rendimento de 72%.

RMN de ^{1}H (500 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 9,40 (dd, ^{3}J = 5,7 Hz, ^{5}J = 0,6 Hz, 2H); 8,91 (d, ^{5}J = 1,5 Hz, 2H); 8,57 (d, ^{3}J = 4,6 Hz, 2H); 8,22 (dd, ^{3}J = 5,7 Hz, ^{4}J = 1,5 Hz, 2H); 8,16 (d, ^{3}J = 5,3 Hz, 2H); 7,44 (d, ^{3}J = 4,6 Hz, 2H), 7,39 (m, 3H); 7,26 (d, ^{3}J = 16,4 Hz, 1H); 4,02

(s, 6H). CHN ($C_{29}H_{22}F_6N_4O_7PRe$) calculado: C = 40,05%; H = 2,55%; N = 6,44%, experimental: C = 40,08%; H = 2,70%; N = 6,32%.

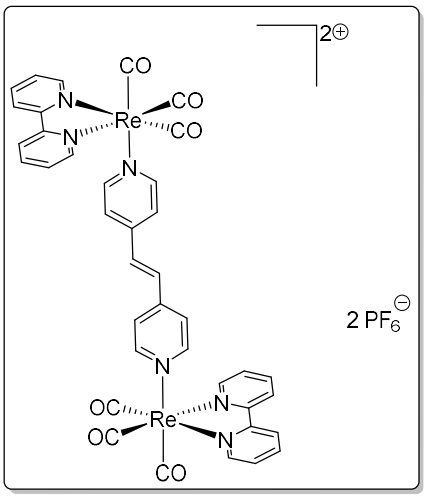
3.1.2.11. Hexafluorofosfato de *fac*-bis[tricarbonil(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)rênio(I)]μ(*trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno) – *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*trans*-bpe)](PF$_6$)$_2$



O composto foi sintetizado com modificações no procedimento reportado na literatura para o *fac*-[{Re(CO)$_3$(phen)}$_2$μ(*trans*-bpe)](PF$_6$)$_2$ [62]. 0,646 g (1,07 mmol) do *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(tfms)] e 0,0932 g (0,51 mmol) de *trans*-bpe foram dissolvidos em 20,0 mL de metanol (Synth). A solução reacional foi mantida sob refluxo por 8 h e monitorada por espectroscopia UV-vis e CDD, usando etanol (Synth) como eluente. Ao fim da reação, após atingir temperatura ambiente, adicionaram-se 0,954 g (5,85 mmol) de NH_4PF_6 para precipitação. A purificação foi realizada suspendendo o composto obtido em etanol (Synth). Em seguida, o sólido foi filtrado e lavado com água e éter etílico (Synth). Após seco em estufa a vácuo, a massa de sólido obtida foi de 0,459 g (0,332 mmol), correspondente a 65% de rendimento.

RMN de ^{1}H (500 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 9,01 (d, ^3J = 5,7 Hz, 4H); 8,22 (s, 4H); 8,18 (d, ^3J = 5,4 Hz, 4H); 7,59 (d, ^3J = 5,7 Hz, 4H); 7,37 (d, ^3J = 5,4 Hz, 4H); 7,27 (s, 2H), 3,54 (s, 12H). CHN ($C_{42}H_{34}F_{12}N_6O_6P_2Re_2$) calculado: C = 36,53%; H = 2,48%; N = 6,09%, experimental: C = 36,48%; H = 2,48%; N = 6,04%.

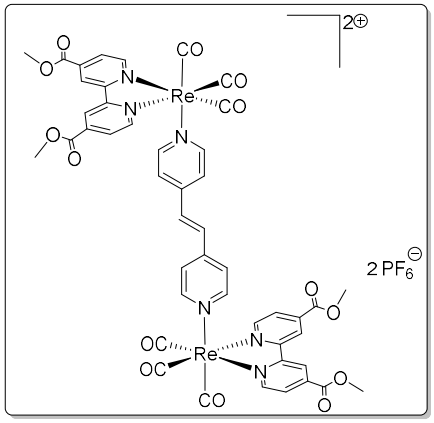
3.1.2.12. Hexafluorofosfato de *fac*-bis{tricarbonil(2,2'-bipiridina)rênio(I)}μ(*trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno) – *fac*-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)](PF$_6$)$_2$



O composto foi sintetizado conforme procedimento 3.1.2.11. 0,612 g (1,06 mmol) do *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(tfms)] e 0,0961 g (0,53 mmol) de *trans*-bpe foram dissolvidos em 35,0 mL de metanol (Synth). A solução reacional foi mantida sob refluxo por 8 h e monitorada por espectroscopia UV-vis e CDD, usando etanol (Synth) como eluente. Ao fim da reação, após atingir temperatura ambiente, adicionaram-se 0,891 g (5,45 mmol) de NH_4PF_6 para precipitação. A purificação foi realizada suspendendo o composto obtido em etanol (Synth). Em seguida, o sólido foi filtrado e lavado com água e éter etílico (Synth). Após seco em estufa a vácuo, a massa de sólido obtida foi de 0,469 g (0,354 mmol), correspondente a 67% de rendimento.

RMN de ^{1}H (500 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 9,21 (d, J^3 = 5,5 Hz, 4H); 8,36 (d, J^3 = 8,2 Hz, 4H); 8,25 (td, ^3J = 8,2 Hz, ^4J = 1,5 Hz, 4H); 8,19 (d, ^3J = 5,5 Hz, 4H); 7,78 (ddd, ^3J = 5,5 Hz, ^3J = 1,5 Hz, 4H); 7,36 (d, ^3J = 5,5 Hz, 4H); 7,25 (s, 2H). CHN ($C_{38}H_{26}F_{12}N_6O_6P_2Re_2$) calculado: C = 34,45%; H = 1,98%; N = 6,34%, experimental: C = 34,30%; H = 1,82%; N = 6,33%.

3.1.2.13. Hexafluorofosfato de *fac*-bis[tricarbonil(4,4'-dimetoxicarbonil-2,2'-bipiridina)rênio(I)]μ(*trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno) – *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)](PF$_6$)$_2$



O composto foi sintetizado conforme procedimento 3.1.2.11. Na primeira etapa da reação, 0,201 g (0,348 mmol) do *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)Cl] foram suspendidos em 20,0 mL de metanol (Synth), ao qual foram adicionados 0,089 g (0,35 mmol) de Agtfms (Aldrich). A suspensão foi mantida em refluxo e agitação constante por 4 h. O precipitado formado, AgCl, foi filtrado. Na segunda etapa, à solução filtrante foram adicionados 0,025 g (0,14 mmol) de *trans*-bpe. A mistura reacional permaneceu em refluxo por 8 h e foi acompanhada por espectroscopia UV-vis e CDD, usando acetato de etila como eluente. Ao fim da reação, adicionaram-se 0,284 g (1,74 mmol) de NH_4PF_6 (Aldrich) para precipitação. O sólido obtido foi filtrado, lavado com água, éter etílico (Synth) e seco em estufa a vácuo. A massa de sólido obtido foi de 0,14 g (0,091 mmol), correspondente a um rendimento de 65%.

RMN de ^{1}H (500 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 9,37 (d, ^3J = 5,6 Hz, 4H); 8,88 (s, 4H); 8,20 (d, ^3J = 5,6 Hz, 4H); 8,15 (d, ^3J = 6,8 Hz, 4H); 7,34 (d, ^3J = 6,8 Hz, 4H); 7,24 (s, 2H), 4,01 (s, 12H). CHN ($C_{46}H_{44}F_{12}N_6O_{14}P_2Re_2$) calculado: C = 35,48%; H = 2,22%; N = 5,40%, experimental: C = 35,54%; H = 2,26%; N = 5,37%.

3.1.3. Síntese do actinômetro químico

3.1.3.1. tris(oxalato)ferrato(III) de potássio – $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$

O actinômetro químico $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$ foi sintetizado de acordo com a metodologia descrita por Hatchard e Parker [143], com as adaptações que se fizeram necessárias. 27,8 g (151 mmol) de $K_2(C_2O_4)\cdot H_2O$ (Merck) foram adicionados a 50,0 mL de água e mantidos em agitação a 40 °C até dissolução completa. Em seguida, foram adicionados 11,2 g (41,6 mmol) de $FeCl_3.6H_2O$ (Merck) à solução e manteve-se em agitação por 30 minutos. A solução resultante foi mantida em repouso e banho de gelo até a formação de cristais verdes que foram separados por filtração. A purificação do composto se deu por recristalização em água. Os cristais obtidos foram secos em estufa à vácuo. A massa de sólido obtido foi de 15,3 g (31,2 mmol) correspondendo a um rendimento de 75%.

CHN ($C_6FeK_3O_{12}.3H_2O$) calculado: C = 14,67%; H = 1,23%, experimental: C = 14,62%; H = 1,31%.

3.1.4. Obtenção de TiO_2 nanocristalino para fabricação de filme compacto

3.1.4.1. Sol de TiO_2 nanocrislalino a partir da hidrólise ácida e básica do isopropóxido de titânio(IV).

Sóis de nanoparticulas de TiO_2 foram obtidos via rota sol-gel, conforme o procedimento reportado na literatura [144]. 24 mL de isopropóxido de titânio(IV) (Aldrich) foram gotejados lentamente a 140 mL de solução de HNO_3 0,10 mol L^{-1} ou solução de NH_4OH 0,10 mol L^{-1}, para obter respectivamente os sóis ácido e básico. A reação foi mantida em agitação vigorosa a 80 °C por 8h. Somente o sol básico foi filtrado, pois apresentava aglomerados maiores. A concentração dos sóis ácidos e básicos foi estimada por gravimetria e ajustada para 25 mg mL^{-1} diluindo os respectivos sóis com soluções de HNO_3 0,10 mol L^{-1} ou NH_4OH 0,10 mol L^{-1}

3.2. Aparelhagens e técnicas experimentais

3.2.1. Espectros eletrônicos na região do visível e do ultravioleta – UV-Vis

Os espectros eletrônicos foram obtidos em um espectrofotômetro 8453 (Agilent Technologies) *diode array,* capaz de medir na região entre 190-1100 nm do espectro em 1,5 s. Foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 0,100, 0,200 ou 1,000 cm. As medidas de filmes finos foram feitas posicionando-se as amostras diretamente no feixe de luz.

3.2.2. Ressonância magnética nuclear – RMN

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, RMN de ^{1}H, e de carbono, RMN de ^{13}C, foram obtidos nos equipamentos disponíveis na Central Analítica do IQ-USP: Varian Unity Inova (300 MHz), Bruker DPX - 300 (300 MHz) ou DRX - 500 Bruker Avance (500 MHz). Utilizaram-se solventes deuterados como clofórmio-*d1* (Aldrich), hidróxido de amônio-*d4* (Aldrich) ou acetonitrila-*d3* (Aldrich).

3.2.3. Infravermelho – IV

Os espectros de absorção no infravermelho, IV, foram obtidos usando um módulo de ATR (*Attenuated Total Reflectance*) com auxílio de um espectrômetro Bruker Alpha disponível na Central Analítica do IQ-USP. As medidas foram realizadas em pastilhas de KBr.

3.2.4. Ponto de Fusão – PF

Os pontos de fusão dos ligantes foram determinados em um Büchi *melting point apparatus* B-545. Os resultados obtidos representam a média, de pelo menos, três medidas.

3.2.5. Análise elementar

As análises elementares foram realizadas pela Central Analítica do IQ-USP em um Elemental Analyzer CHN modelo 2400 (Perkin-Elmer) para a determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

3.2.6. Fotólises estacionárias

As fotólises estacionárias foram realizadas em um sistema fotoquímico da Oriel conforme ilustrado na Figura 4. Esse sistema é constituído por uma Lâmpada de Hg(Xe) de 500 W, alimentada por uma fonte modelo 68811. Ele conta com um filtro de água para eliminar a radiação infravermelha. A seleção do comprimento de onda de irradiação (λ_{irr}) foi realizada pelo uso de filtros de interferência apropriados (Oriel), 255, 313, 334, 365, 404 ou 436 nm, correspondentes às raias espectrais do mercúrio. Quando necessário, utilizou-se um filtro de atenuação da Schott glass, modelo NG4. O controle do tempo de irradiação (Δt) foi efetuado por meio da interrupção do feixe de luz com auxílio de um obturador conectado a um *shutter control*, modelo 6347.

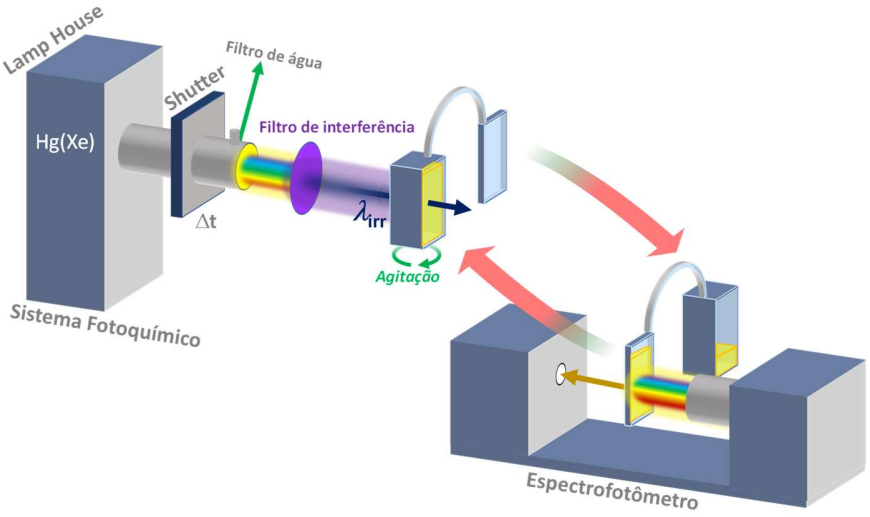


Figura 4. Ilustração das aparelhagens utilizadas nos experimentos de fotólises estacionárias.

As fotólises foram realizadas em sistema especial constituído por cubetas de quartzo de caminho óptico de 1,000 cm acoplada a uma outra de caminho óptico de 0,100 cm para acompanhamento do processo fotoquímico diretamente via variação espectral no UV-visível com auxílio de um espectrofotômetro. Durante os experimentos, as soluções dos complexos foram homogeneizadas usando o agitador magnético da Thomas Magne-Matic Stirrer, modelo 14. As fotorreações também foram acompanhadas por meio de variações nos espectros de RMN de ^{1}H.

O rendimento quântico fotoquímico para as reações de fotoisomerização *trans*→*cis* e *cis*→*trans* dos complexos *fac*-$[Re(CO)_3(R_2bpy)(stpyR')]^+$ foram determinados conforme descrito na seção 3.3.3.

3.2.7. Actinometria com o tris(oxalato)ferrato(III) de potássio - $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$

Soluções aquosas do actinômetro foram preparadas dissolvendo-se em H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} os cristais de $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$, previamente triturados, conforme descrito na literatura [17]. As concentrações das soluções foram ajustadas para que a absorbância no comprimento de onda de irradiação fosse similar àquela da solução do composto a ser investigado. A solução de actinômetro foi irradiada durante um intervalo de tempo estabelecido para cada comprimento de onda de irradicação e, ao final, uma alíquota foi transferida para um balão volumétrico contendo 1,10-fenantrolina 0,1% e solução de tampão acetato (pH = 4,5). As soluções de actinômetro irradiadas e não irradiadas permaneceram ao abrigo da luz por 1 h. A intensidade de luz incidente foi determinada conforme descrito na seção 3.3.2 a partir de medidas de absorbância.

3.2.8. Medidas de emissão

As medidas estacionárias de emissão foram obtidas em um espectrofluorômetro *photoncounting* PC1 (ISS), que realiza leituras na região de 200-800 nm. Utilizaram-se fendas de 0,25, 0,5, 1,0 ou 2,0 mm no monocromador de excitação e/ou emissão, sendo que cada milímetro de fenda corresponde a 8 nm na largura de meia-banda. Os sinais provenientes do efeito de segunda ordem foram removidos utilizando-se filtros de corte adequados (SCHOTT Glass).

Os experimentos de emissão resolvidos no tempo foram realizados utilizando um espectrômetro Chronos (ISS) com resolução temporal de nanossegundos. O sistema é composto por um laser (ISS) que gera pulsos em 378 nm, com frequência de 20 kHz.

Os espectros emissão das soluções fluidas foram obtidos utilizando-se cubeta retangular de quartzo com as quatro faces lapidadas de caminho óptico igual a 1,000 cm. Os espectros dos filmes finos dos compostos em PMMA foram obtidos utilizando-se um arranjo *front face* em que a amostra foi posicionada a 34º em relação ao feixe de excitação. As medidas a 77 K foram realizadas em um frasco de *Dewar* com nitrogênio líquido dissolvendo-se as amostras em soluções 5:5:2 de éter etílico/isopentano/etanol (EPA) ou 5:4 de propilnitrila/butironitrila (prop:but) com amostras em um tubo de quartzo.

As concentrações dos compostos estudados foram ajustadas para que apresentassem uma absorbância entre 0,1 e 0,2 nos comprimentos de onda de excitação. Todas as soluções foram previamente desaeradas com borbulhamento de argônio saturado com solvente e monitoradas por espectro eletrônico antes e depois de cada experimento para garantir a identidade da espécie. O rendimento quântico de emissão foi determinado por método relativo com uso de um composto padrão com rendimento quântico conhecido, conforme descrito na seção 3.3.4. desta tese. As

medidas de emissão dos *trans*-complexos em acetonitrila foram realizadas em um sistema de fluxo contínuo a fim de minimizar a ocorrência da reação de fotoisomerização. As fendas de emissão e excitação utilizadas foram 2,00 e 0,25, respectivamente.

3.2.9. Infravermelho resolvido no tempo (TRIR)

As medidas de TRIR foram realizadas no Brookhaven National Laboratory, Nova York - EUA, em colaboração com a Profa. Dra. Etsuko Fujita, Dr. David Grills e Dr. Renato N. Sampaio, conforme descrito detalhadamente na literatura [145]. As amostras foram preparadas em CH_3CN e os espectros de TRIR utilizando um CW *external-cavity quantum cascade laser* (EC-QCL model 21049-MHF). Para a excitação no UV em 355 nm foi empregado um laser pulsado de Nd:YAG. As excitações na região do visível (415 nm ou 430 nm) foram realizadas com auxílio de um OPO (*SpectraPhysics VersaScan*).

3.2.10. Deposição dos filmes compactos de TiO_2

O filme compacto de TiO_2 foi depositado pela técnica de automontagem (*Layer-by-Layer - LbL*) utilizando-se sóis de TiO_2 com cargas opostas, Figura 5, conforme procedimento descrito na literatura [144,146]. Os sóis foram obtidos pela hidrólise ácida ou básica do isopropóxido de titânio(IV), seguindo procedimento descrito na seção 3.1.4. Substratos condutores de FTO, TEC15 (15 Ω/□, Pilkington), foram deixados imersos no sol de $TiO_{2(ácido)}$ por 5 minutos, seguido de lavagem via imersão em água com agitação vigorosa por 2 minutos e secagem com jato direcionado de ar comprimido. Em seguida, os substratos vítreos foram deixados imersos no sol de $TiO_{2(básico)}$ por mais 5 minutos, precedido novamente dos procedimentos de lavagem e secagem. Cada repetição desse ciclo corresponde à deposição de uma bicamada (BC).

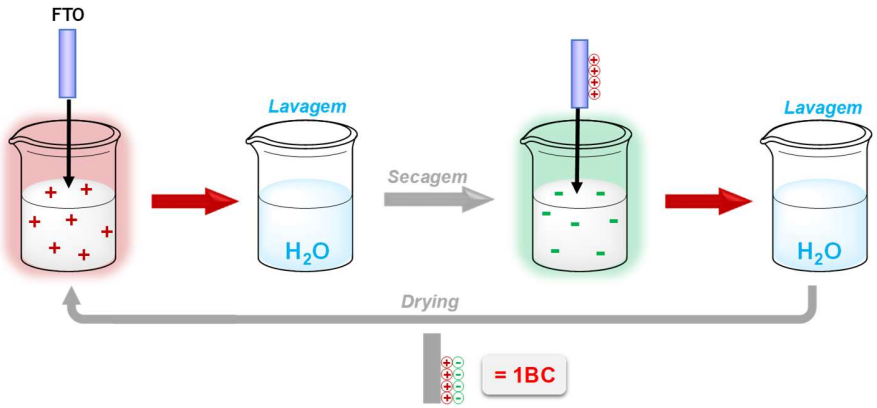


Figura 5. Procedimento de automontagem utilizado na deposição do filme compacto de TiO_2 na superfície de substratos condutores.

Por meio de estudos prévios conduzidos pelo grupo [144,147], foram determinadas as melhores condições para obtenção das bicamadas de TiO_2. Por isso, foram depositados filmes compactos de TiO_2 na superfície do FTO com 15 bicamadas, correspondente a uma transmitância de 86% (em 530 nm, próximo ao máximo de absorção dos corantes sensibilizadores investigados).

3.2.11. Fabricação das DSCs

A pasta de TiO_2 mesoporoso (Dyesol – 18NR-T) foi depositada sobre os substratos condutores de FTO (15 Ω/□, Pilkington) ou sobre a superfície dos filmes compactos de TiO_2 pela técnica de serigrafia. As deposições foram realizadas com uso de uma tela 43 mesh de abertura (43 fios/cm, 43Ø) com área de deposição à 0,20 cm^2. Foram depositadas 2 camadas de TiO_2 mesoporoso, entre cada deposição, as células foram secas por 6 min a 120 °C. A sinterização do filme de TiO_2 mesoporoso foi realizada programando-se quatro temperaturas: 325 °C por 5 min, 375 °C por 5 min, seguido de 450 °C por 15 min e 500 ºC por 15 min, com rampas de aquecimento de 30 °C/minuto. Os filmes de TiO_2 mesoporoso apresentaram 14 μm de espessura, determinado com uso

de um Perfilômetro Alpha Step IQ (KLA-Tencor) e dados do perfil topográfico foram obtidos pelo software profiler 7.35.

Os frutos de amora (*Morus alba* L.), casca de jaboticaba (*Myrtus cauliflora* Mart), jambolão (*Eugenia jambolana* Lam) e romã (*Punica granatum*) foram lavados com água e os extratos foram obtidos em um mini processador de frutas HC31T (Black&Decker), após a remoção dos caroços. Os extratos foram ajustados na faixa de pH 3 a 3,5 durante todo o processo de adsorção. Para a preparação das DSCs sensibilizadas por corantes naturais, os filmes de TiO_2 mesoporoso foram imersos nos extratos e mantidos entre 4 e 6 °C ao abrigo da luz por 3,0 horas. As células padrão foram sensibilizadas imergindo os filmes de TiO_2 mesoporoso em uma solução de concentração 8,0 x 10^{-4} g mL^{-1} do complexo N3, *cis*-[$Ru(dcbH_2)_2(NCS)_2$] (DyeSol), em etanol absoluto (Synth).

Os contraeletrodos foram preparados pulverizando uma solução 0,10 mol/L de ácido hexacloroplatínico (Strem) em álcool isopropílico (Merck) sobre a superfície condutora condutor do FTO, seguido de aquecimento a 350 °C por 15 minutos com rampa de aquecimento de 30 °C/minuto.

Foi empregado como solução mediadora uma mistura contendo 0,5 mol/L de iodeto de lítio (Aldrich), 0,05 mol/L de iodo (Merck) em uma mistura 85:51 v/v de acetonitrila (Tedia) e valeronitrila (Aldrich). Nos experimentos preliminares para avaliação do papel piridina em DSCs sensibilizadas por extratos de frutas contendo antocianinas da seção 4.4.2 foram utilizados um mediador contendo a composição supracitada, além do uso de 0,5 mol/L de piridina (Aldrich).

As DSCs foram montadas em um arranjo tipo sanduiche. O fotoanodo e o contraeletrodo foram selados utilizando um termoplástico (Surlyn®, Dupont) e entre esses eletrodos foi inserido o mediador.

3.2.12. Caracterização fotoeletroquímica de DSCs

As curvas densidade de corrente-potencial, J-V, de DSCs foram obtidas utilizando-se um potenciostato Gamry Interface 1000. As células foram expostas à irradiação do simuladore solar 94043A (Newport), equipado com uma lâmpada de Xe de até 450 W e filtro AM 1,5 global. A intensidade de luz sobre a célula foi determinada por um medidor de potência 70260 (Oriel) conectado a um sensor de intensidade luminosa 70268 (Oriel) posicionado perpendicularmente ao feixe, sendo mantida em 100 mW cm^{-2} em todos os experimentos. Os ensaios foram realizados em quadruplicatas.

Os espectros de eficiência de conversão de luz incidente em corrente (*incident photon-to-current efficiency* – IPCE) foram obtidos em um sistema constituído por uma lâmpada de xenônio de 400 W (Oriel) acoplada a um monocromador 0,25 m (Czemy-Turner). As fendas de entrada e saída foram ajustadas em 2,0 mm, garantindo uma irradiação homogênea em toda a área ativa das células. A intensidade de luz incidente foi determinada por meio do medidor de potência modelo 70260 (Oriel), conectado a um sensor de intensidade luminosa, modelo 70261 (Oriel).

As curvas de decaimento do potencial de circuito aberto (V_{OC}) foram obtidas com um potenciostato Gamry Interface 1000, realizando-se experimentos de cronopotenciometria. As células solares foram iluminadas ao início do experimento (t = 0 s) e a irradiação foi interrompida após 5 s de medição.

Espectros de impedância eletroquímica das DSCs iluminadas foram obtidos com um potenciostato Gamry Interface 1000 em uma faixa de frequências entre 5×10^{-1} até 1×10^{5} Hz, sob um sinal com 10 mV ac de amplitude e aplicando-se um potencial equivalente ao V_{OC} da amostra. Os dados foram coletados utilizando-se um software de análises Echem (Gamry).

3.3. Tratamento de Dados

3.3.1. Determinação da absortividade molar dos *cis*- complexos por meio de espectros de RMN de ^{1}H.

Para a determinação da absortividade molar dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*cis*-stpyR')]$^+$ sem a necessidade de isolá-los, uma solução de *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$ de concentração conhecida em solvente deuterado foi submetida à fotólise por 15-30 minutos. Foram obtidos espectros de absorção e RMN de ^{1}H antes e após a irradiação. Por meio das intensidades relativas dos sinais correspondentes às espécies *trans* e *cis* no espectro RMN de ^{1}H, obtiveram-se as porcentagens espécies *trans* e *cis* presentes após a fotólise. A absortividade molar do *cis*- complexo foi determinada a partir da Equação 1.

$$\varepsilon_{cis}(\lambda) = \varepsilon_{trans}(\lambda) \times \frac{\left(A_{irr}(\lambda) - A_{trans}(\lambda).\%_{trans}^{\mathrm{RMN\ H^1}}\right)}{A_{tran}\ (\lambda).\%_{cis}^{\mathrm{RMN\ H^1}}} \qquad (1)$$

Em que,

$\varepsilon_{trans}(\lambda)$ = absortividade molar do isômero *trans* (L mol^{-1} cm^{-1});

$\%_{trans}^{\mathrm{RMN\ H^1}}$ e $\%_{cis}^{\mathrm{RMN\ H^1}}$ = porcentagens de isômeros *trans* e *cis* na solução irradiada, obtida por meio da relação entre as integrais dos sinais referentes a cada isômero no espectro de RMN de ^{1}H;

$A_{trans}(\lambda)$ = absorbância do isômero *trans* antes da irradiação;

$A_{irr}(\lambda)$ = absorbância da solução irradiada.

3.3.2. Determinação da intensidade da luz incidente nas fotólises

A intensidade da luz do sistema lâmpada-filtro utilizado nas fotólises foi calibrado em cada experimento, no início e no fim, utilizando-se actinômetro químico tris(oxalato)ferrato(III) de potássio triidatado, mediante o uso da Equação 2.

$$\mathrm{I}_0 = \frac{n_a}{\Phi_a t(1 - 10^{-\varepsilon[act]l})} \quad (2)$$

Em que,

I_0 = intensidade de luz incidente (quanta s^{-1});

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

Φ_a = rendimento quântico do actinômetro no comprimento de onda de irradiação (λ_{irr});

t = tempo de irradiação (s);

$1 - 10^{-\varepsilon[act]l}$ = fração da luz absorvida pelo actinômetro;

ε = absortividade molar no comprimento de onda de irradiação (L mol^{-1} cm^{-1});

$[act]$ = concentração molar do actinômetro (mol L^{-1});

l = caminho óptico percorrido (cm).

Em condições nas quais a luz incidente absorvida pelo actinômetro é praticamente igual a uma unidade (A > 2), a Equação 2 pode ser simplificada para a Equação 3.

$$\mathrm{I}_0 = \frac{n_a}{\Phi_a t} \quad (3)$$

O número de íons Fe^{2+},n_a, formados na solução do actinômetro foi determinado espectrofotometricamente a partir da complexação com 1,10-fenantrolina na presença de tampão acetato. O número de íons formados é dado pela Equação 4.

$$n_a = \frac{NV_1V_3A_{510nm}}{\varepsilon_{510nm}V_2 l} \quad (4)$$

Em que,

V_1 = volume irradiado da solução do actinômetro (L);

V_2 = volume da alíquota tomada para análise (L);

V_3 = volume final para o qual a alíquota V_2 é diluída (L);

A_{510nm} = absorbância da solução em 510 nm;

ε_{510nm} = absortividade molar do $[Fe(phen)_3]^{2+}$ em 510 nm ($1{,}10\times10^4$ L mol^{-1} cm^{-1}).

3.3.3. Determinação do rendimento quântico da reação fotoquímica

O rendimento quântico de isomerização em cada comprimento de onda de irradiação, com exceção de 404 nm e 436 nm, foi determinado por meio da Equação simplificada 5, para o caso em que a fração da luz incidente absorvida pela amostra pode ser considerada igual à unidade (A > 2).

$$\Phi_x = \frac{n_x}{I_0 t_x} \tag{5}$$

Em que,

Φ_x = rendimento quântico de isomerização da espécie *x*;

t_x = tempo de irradiação da amostra (s);

n_x = número de espécies que sofreram reação fotoquímica no tempo t_x;

Para determinar os rendimentos quânticos sob irradiação em comprimentos de onda em que a absorção da luz é menor que uma unidade (A < 2), isto é, em 404 nm e 436 nm, levou-se em consideração a fração de luz absorvida pelo complexo nesse comprimento de onda por meio da Equação 6.

$$\Phi_x = \frac{n_x}{I_0 t_x\left(1 - 10^{-A_{irr(\lambda)}}\right)} \tag{6}$$

Em que,

$A_{irr(\lambda)}$ = absorbância da solução do complexo no comprimento de onda de irradiação

O número aparente de espécies que sofreram reação fotoquímica, n_x^{apar}, foi determinado por espectrofotometria UV-vis, com auxílio da Equação 7.

$$n_x^{apar}(\lambda) = \frac{[A_0(\lambda) - A_{irr}(\lambda)]}{\varepsilon(\lambda)} \frac{V_{irr} N_A}{b} \tag{7}$$

Em que,

$A_0(\lambda)$ = absorbância inicial da solução de reagente;

A_{irr} = absorbância da solução irradiada;

$\varepsilon(\lambda)$ = absortividade molar do reagente (L mol^{-1} cm^{-1});

b = caminho óptico percorrido (cm);

V_{irr} = volume irradiado da solução (L);

N_A = número de Avogrado (6,023 10^{23} mol L^{-1}).

O número real de espécies *cis* formadas durante a reação fotoquímica (n_x^{real}) foi determinado com auxílio da Equação 8, corrigindo-se os espectros eletrônicos, obtidos durante a fotólise, pela absortividade molar das espécies *cis*, seção 3.3.1. desta tese)

$$n_x^{real}(\lambda) = C_{cis}^{t}.V_{irr}.N_A \quad (8)$$

Em que,

C_{cis}^{t} = concentração molar do *cis*- complexo após irradiação por um tempo *t*;

3.3.3.1. Rendimento quântico aparente para a fotoisomerização *trans*→*cis*

O rendimento quântico aparente para da reação de fotoisomerização *trans*→*cis* ($\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$) dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$ e *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ sob irradiação em 313, 334 ou 365 nm foi determinado por meio da variação do espectro de absorção em função do tempo de fotólise, segundo procedimento descrito pelo grupo [74,148], por meio da substituição da Equação 5 na Equação 7.

$$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente} = \frac{1}{I_0 \,.\, t_{irr}} \times \frac{(A_{trans} - A_{irr}).N_A.V_{irr}}{\varepsilon_{trans}.b} \quad (9)$$

Em que:

t_{irr} = tempo de irradiação (s);

I_0 = intensidade de luz incidente (quanta s^{-1});

b = caminho óptico percorrido (cm);

V_{irr} = volume irradiado da solução (L);

N_A = número de Avogrado (6,023 10^{23} mol L^{-1})

Para irradiação em 404 ou 436 nm, comprimentos de onda, em que a fração de luz absorvida pelos complexos é menor que 100% (A < 2), o $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$ dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$ e *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ foi determinado pela substituição da Equação 6 na Equação 7.

$$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente} = \frac{1}{I_0 \,.\, t_{irr}.\left(1 - 10^{-A_{irr(\lambda)}}\right)} \times \frac{(A_{trans} - A_{irr}).\, N_A.\, V_{irr}}{\varepsilon_{trans}.\, b} \qquad (10)$$

3.3.3.2. Rendimento quântico real para a fotoisomerização *trans*→*cis*

O rendimento quântico real para reação de fotoisomerização *trans*→*cis* ($\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$) foi determinado por meio da correção do rendimento quântico aparente ($\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$) com a absortividade molar das espécies *cis* ($\varepsilon_{cis}(\lambda)$ / L mol^{-1} cm^{-1}), segundo procedimento desenvolvido pelo grupo [74,148]. O $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$ e *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ sob irradiação em 313, 334 ou 365 nm foram determinados por meio da Equação 11.

$$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real} = \frac{1}{I_0 \,.\, t_{irr}} \times \frac{(A_{irr} - A_{trans}).\, N_A.\, V_{irr}}{(\varepsilon_{cis} - \varepsilon_{trans}).\, b} \qquad (11)$$

Para determinar o $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ sob irradiação em 404 ou 436 nm, foi necessário levar em consideração a fração de luz absorvida pelos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$ e *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$, para tanto, utilizou-se a Equação 12.

$$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real} = \frac{1}{I_0 \,.\, t_{irr}.\,(1 - 10^{-A_{irr(\lambda)}})} \times \frac{(A_{irr} - A_{trans}).\, N_A.\, V_{irr}}{(\varepsilon_{cis} - \varepsilon_{trans}).\, b} \qquad (12)$$

3.3.3.3. Rendimento quântico para a fotoisomerização reversa *cis→trans*

O rendimento quântico da fotorreação reversa *cis→trans* ($\Phi_{cis\rightarrow trans}$) foi determinado a partir da solução fotoestacionária (PS) sob irradiação em 255 nm, usando a Equação 13.

$$\Phi_{cis\rightarrow trans} = \frac{1}{I_0 \,.\, t_{irr}} \times \frac{(A_{PS} - A_{irr}).\, N_A.\, V_{irr}}{(\varepsilon_{cis} - \varepsilon_{trans}).\, b} \qquad (13)$$

Em que:

A_{PS} = absorção inicial da solução fotoestacionária.

3.3.4. Determinação do rendimento quântico de emissão

O rendimento quântico de emissão (ϕ) foi determinado pelo método relativo, para tanto utiliza-se um padrão com rendimento quântico de emissão conhecido [27], conforme a Equação 14.

$$\phi = \phi_p \frac{\int I}{\int I_p} \frac{A_p}{A} \qquad (14)$$

Em que:

ϕ = rendimento quântico de emissão da amostra;

ϕ_p = área da banda de emissão da amostra padrão;

$\int I$ = área da banda de emissão do composto padrão no mesmo solvente;

$\int I_p$ = absorbância da solução do composto padrão no mesmo solvente;

A_p = absorbância da solução da amostra padrão;

A = rendimento quântico de emissão do composto padrão no mesmo solvente.

O rendimento quântico de emissão dos complexos *fac*-[$Re(CO)_3(R_2bpy)(stpyR')]^+$ e *fac*-[$\{Re(CO)_3(R_2bpy)\}_2\mu(bpe)]^{2+}$ foram determinados em acetonitrila, utilizando como

referência o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)Cl] (ϕ = 0,006 em acetonitrila [149]). As concentrações foram ajustadas para que $A \approx A_p$ no comprimento de onda de excitação.

3.3.5. Determinação das coordenadas CIE(x,y)

A determinação das coordenadas CIE(x,y) de fotoluminescência foi feita a partir dos espectros de emissão dos compostos com auxílio das Equações 15 e 16, normalizando-se os espectros em função das três curvas espectrais baseadas nos estímulos tricromáticos do córtex visual [150,151].

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \qquad (15a)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \qquad (15b)$$

$$X = \int_{380nm}^{780nm} [I(\lambda) \times \bar{x}(\lambda)]\, d\lambda \qquad (16a)$$

$$Y = \int_{380nm}^{780nm} [I(\lambda) \times \bar{y}(\lambda)]\, d\lambda \qquad (16b)$$

$$Z = \int_{380nm}^{780nm} [I(\lambda) \times \bar{z}(\lambda)]\, d\lambda \qquad (16C)$$

Em que,

x e y = coordenadas x e y;

$I(\lambda)$ = espectro de eletro ou fotoluminescência;

$\bar{x}(\lambda)$ = curva de sensibilidade da cor vermelha;

$\bar{y}(\lambda)$ = curva de sensibilidade da cor verde;

$\bar{z}(\lambda)$ = curva de sensibilidade da cor azul.

As funções utilizadas para o cálculo das coordenadas estão disponíveis online no site da CIE [152].

3.3.6. Determinação dos parâmetros fotoeletroquímicos de DSCs

Os parâmetros fotoeletroquímicos das DSCs foram determinados por meio da obtenção das curvas densidade de corrente-potencial (J-V) (seção 3.2.12 desta tese). Os valores de densidade de corrente de curto circuito, J_{SC}, e potencial de circuito aberto, V_{OC}, foram determinados diretamente a partir da interseção da curva experimental com os eixos de corrente e potencial, respectivamente, Figura 6. A potência máxima da célula solar, P_{max}, foi obtida a partir da multiplicação das coordenadas do ponto de inflexão máximo da curva (J_{pm}, V_{pm}). O fator de preenchimento, ***ff***, é dado pela Equação 17. A eficiência das DSCs (η) foram determiandas com auxilio da equação 18.

$$ff = \frac{P_{max}}{V_{OC}\, J_{SC}} \tag{17}$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{irr}} \tag{18}$$

Em que,

P_{max} = potência máxima (mW cm^{-2});

P_{irr} = potência irradiada (mW cm^{-2});

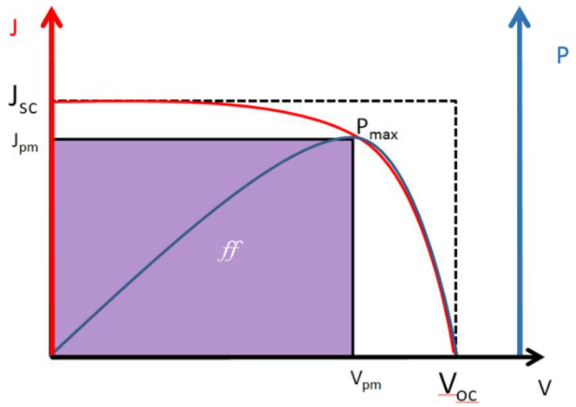


Figura 6. Determinação dos parâmetros fotoeletroquímicos por meio da curva J-V.

3.3.7. Determinação do IPCE das DSCs

Os valores de eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente (*incident photon-to-current efficiency* - IPCE) para as células solares foram determinados por meio da Equação 19.

$$PCE(\lambda) = \frac{hc}{\lambda e}\frac{J_{SC}}{P_{irr}} \quad (19)$$

Em que,

P_{irr} = intensidade de luz incidente (mW cm^{-2});

λ = comprimento de onda de irradiação (nm);

h = constante de Planck (6,626 × 10^{-34} m^2 kg s^{-1});

c = velocidade da luz (2,998 × 10^8 m s^{-1});

e = carga elementar (1,602 × 10^{-19} C).

3.3.8. Determinação do tempo de vida do elétron fotoinjetado nas DSCs

Os valores de tempo de vida do elétron fotoinjetado (τ_{we}) foram determinados por meio dos decaimentos de potencial de circuito aberto (*open circuit voltage decays* – OCVD) utilizando a Equação 20.

$$\tau_{we} = -\frac{k_B T}{e}\left(\frac{dV_{OC}}{dt}\right)^{-1} \quad (20)$$

Em que,

k_B = constante de Boltzmann (8,617 × 10^{-15} eV K^{-1});

e = carga elementar (1,602 × 10^{-19} C);

T = temperatura (K);

dV_{OC}/dt = derivada do decaimento de potencial de circuito aberto (V s^{-1}).

4. Resultados e Discussão

4.1. Complexos de Rênio(I)

No intuito de estender a compreensão e elucidação dos processos envolvidos na fotoisomerização *trans*⇌*cis* do ligante *trans*-4-(4-ciano)-estirilpiridina (*trans*-stpyCN) coordenado a complexos polipiridínicos de Re(I), foi obtida a série de complexos *fac*-[$Re(CO)_3(R_2bpy)$(*trans*-stpyCN)]$^+$, em que R_2bpy são ligantes bipiridínicos, como o 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (dmb), a 2,2'-bipiridina (bpy) e o 4,4'-dimetoxicarbonil-2,2'-bipiridina (dmcb), Figura 7. O uso de tais ligantes polipiridínicos teve como objetivo a elucidação dos estados excitados e mecanismos envolvidos nas propriedades fotoquímicas e fotofísicas peculiares desses complexos.

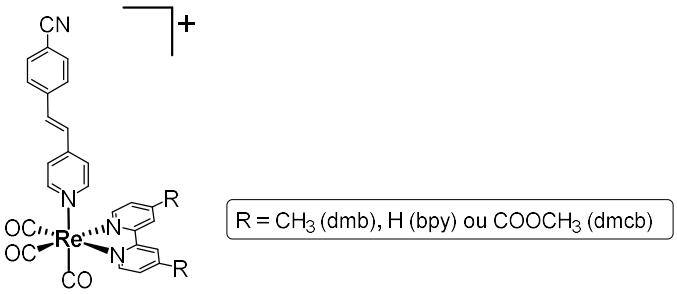


Figura 7. Complexos *fac*-[$Re(CO)_3(R_2bpy)$(*trans*-stpyCN)]$^+$ investigados.

Com o prosseguimento dos estudos da nova série *fac*-[$Re(CO)_3$(NN)(*trans*-stpyCN)]$^+$, percebeu-se o grande potencial dos complexos *fac*-[$Re(CO)_3$(dmcb)(*trans*-stpyR')]$^+$, que são os compostos que melhor sensibilizam a fotoisomerização *trans*→*cis* para a região do visível. Por isso, foram obtidos os complexos *fac*-[$Re(CO)_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$, em que *trans*-stpy é o *trans*-4-estirilpiridina, e *fac*-[$Re(CO)_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$, em que *trans*-bpe é o *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno, Figura 8. Nesses complexos, a mudança do ligante isomerizável teve por propósito modular a energia dos estados $^3IL_{stpyR'}$ (i.e. $^3IL_{stpyCN}$, $^3IL_{stpy}$ e $^3IL_{bpe}$), e consequentemente, investigar a influência do $^1MLCT_{Re\rightarrow dmcb}/^3MLCT_{Re\rightarrow dmcb}$ nos processos de fotoisomerizações *trans*→*cis* e *cis*→*trans*.

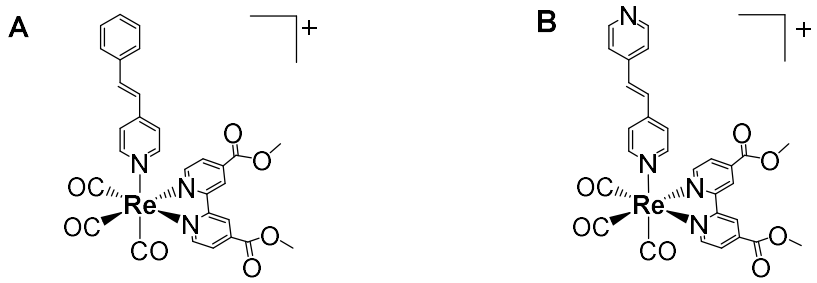


Figura 8. Complexos (A) *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ e (B) *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$ investigados.

Na seção 4.1.1 desta tese são apresentadas as propriedades espectrais, fotoquímicas e fotofísicas de tais sistemas mononucleares *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$, Figuras 7 e 8.

Ainda foram investigados os comportamentos fotoquímicos e fotofísicos de complexos binucleares *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2\mu$(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em que R$_2$bpy são ligantes bipiridínicos, como o dmb, a bpy, e o dmcb, Figura 9. A compreensão das propriedades fotoquímicas de tais complexos binucleares é uma etapa importante para o desenvolvimento de sistemas moleculares fotofuncionais que podem ser incorporados em estruturas mais complexas.

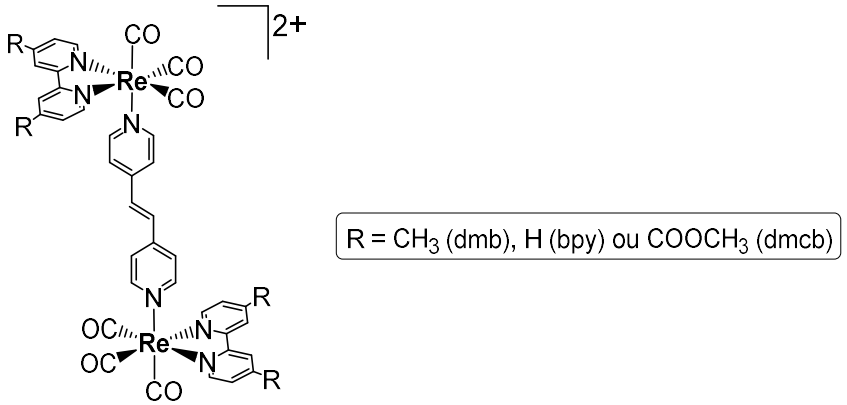


Figura 9. Complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2\mu$(*trans*-bpe)]$^{2+}$. investigados.

Os resultados obtidos na investigação dos sistemas binucleares *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2\mu$(*trans*-bpe)]$^{2+}$ são apresentados na seção 4.1.2. desta tese.

4.1.1. Sistemas mononucleares *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$

4.1.1.1. Síntese e caracterização

Os complexos precursores *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)Cl], em que R$_2$bpy é o ligante dmb, bpy ou dmcb, foram obtidos pela reação do [Re(CO)$_5$Cl] com o ligante diíminico (R$_2$bpy) em xileno em temperaturas elevadas. Essa síntese, de complexos metálicos de configuração d^6 *spin* baixo, requer em geral ligantes que sejam capazes de aceitar a densidade eletrônica do centro metálico rico em elétrons. Assim, frequentemente são encontrados complexos de rênio(I) contendo fosfinas, heterociclos, carbonis, isocianetos ou imínas, com especial destaque aos derivados da piridina [9,153–155]. Os complexos obtidos são pseudo-octaédricos e as sínteses apresentaram elevados rendimentos (85-95%), como reportado para outros *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)Cl] [156–158]. Tais complexos apresentam elevada estabilidade termodinâmica e inércia cinética, como é esperado para um sistema de 18 elétrons-d^6 com elevado 10 Dq [159].

A reação para a obtenção de complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)Cl] segue um mecanismo dissociativo, em que a eliminação do CO ocorre preferencialmente na posição *cis* em relação ao ligante Cl$^-$, Figura 10 [160]. Tal fenômeno é conhecido como labilização *cis* e explica a elevada regiossetividade dessa reação, resultando, em geral, na formação do isômero *facial* [161–164]. A labilização *cis* está relacionada ao fato dos C≡O em posição *cis* em relação ao Cl$^-$ competirem fortemente entre si pela ligação π com os orbitas d$_{xz}$, d$_{yz}$, e d$_{xy}$ do Re(I) [161]. A perda do CO leva a formação de um intermediário pentacoordenado, de natureza ainda não completamente elucidada que pode ter geometria bipiramidal trigonal (com simetria C_{3v}) ou pirâmide de base quadrada (com simetria C_{4v}) [161]. Esse intermediário é susceptível ao ataque nucleofílico pelo ligante

diíminico (R_2bpy). Os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R_2bpy)Cl] são altamente estáveis ainda devido ao efeito quelato relacionado ao ligante diíminico [154].

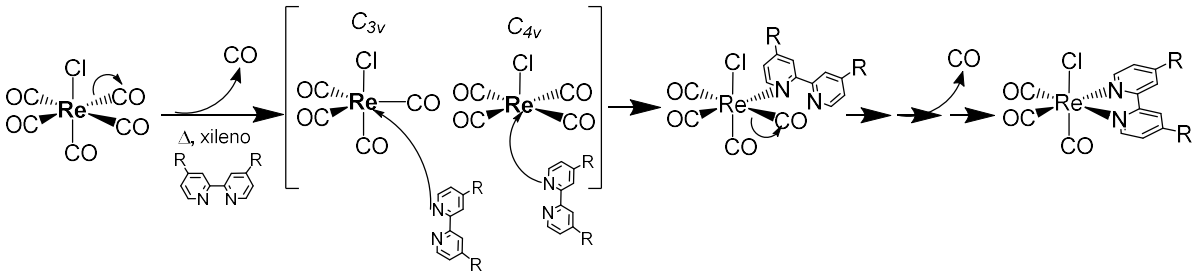


Figura 10. Formação do precursor *fac*-[Re(CO)$_3$(R_2bpy)Cl].

A obtenção dos complexos fotoisomerizáveis, *fac*-[Re(CO)$_3$(R_2bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$ (em que *trans*-stpyR' é o *trans*-stpyCN, *trans*-stpy ou *trans*-bpe), por meio da reação direta do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(R_2bpy)Cl] com o ligante *trans*-stpyR' é extremante desfavorável, uma vez que os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)Cl] são cineticamente inertes [165,166]. Assim, essa reação requer o uso de reagente capaz de promover a remoção de Cl^- e sua substituição por um ligante mais lábil.

Para tanto, foram empregados dois procedimentos: o primeiro consistiu em promover a remoção do Cl^- na forma de HCl, com o auxílio do ácido trifluorometanossulfônico, Htfms, em diclorometano e meio inerte, Figura 11. Esse procedimento foi empregado para obter os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(tfms)] e *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(tfms)].

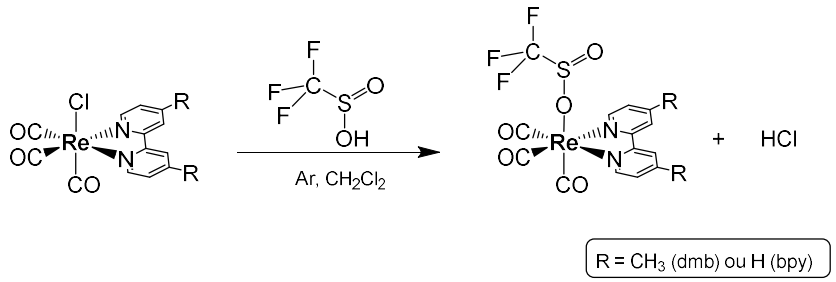


Figura 11. Formação do *fac*-[Re(CO)$_3$(R_2bpy)(tfms)].

O segundo procedimento foi realizado com uso do trifluorometanosulfonato de prata, Agtfms, em tetrahidrofurano (THF) e meio inerte e, consequente, remoção do Cl^- na forma de AgCl, Figura 12. Essa metodologia foi empregada para obter o complexo *fac*-[$Re(CO)_3$(dmcb)(tfms)], uma vez que o uso de Htfms mostrou-se pouco eficaz, visto que ácidos devem levar à protonação da carbonila do ligante dmcb, dificultando a coordenação do ligante *trans*-stpyR'.

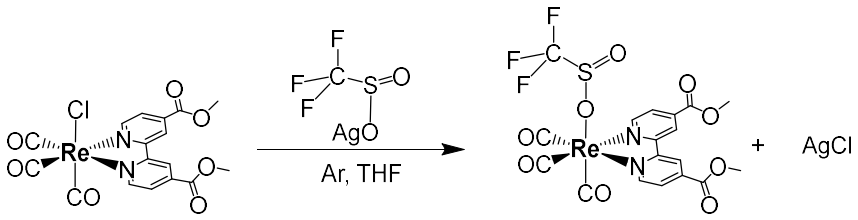


Figura 12. Formação do *fac*-[$Re(CO)_3$(dmcb)(tfms)].

Em qualquer dos casos, o complexo precursor com tfms, *fac*-[$Re(CO)_3(R_2bpy)$(tfms)], é facilmente substituído pelo ligante *trans*-stpyR', Figura 13. O tfms é amplamente conhecido por ser um ligante muito lábil, sendo assim, sua substituição por outros ligantes é altamente favorecida devido à presença de grupos fortemente retiradores de elétrons, CF_3 e SO_2-, que o tornam um ligante pouco coordenante [167,168]. Os complexos *fac*-[$Re(CO)_3(R_2bpy)$(*trans*-stpyR')]$^+$ foram isolados na forma de sal de PF_6^-.

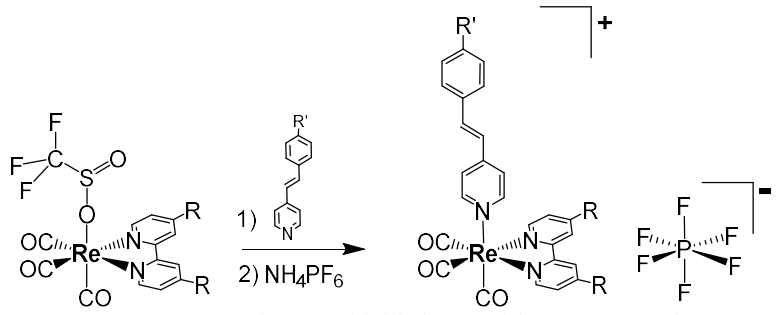


Figura 13. Obtenção dos complexos *fac*-[$Re(CO)_3(R_2bpy)$(*trans*-stpyR')]PF_6.

Especificamente para a síntese do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$, a reação foi realizada em temperatura ambiente e uso de grande excesso do ligante *trans*-bpe (20 equivalentes), uma vez que que o uso de temperatura e pouco excesso de *trans*-bpe resultou na mistura entre o monômero, *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$, e o dímero, *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2\mu$(*trans*-bpe)]$^{2+}$. O emprego de temperaturas mais baixas que a ambiente também se mostrou ineficaz na síntese desse complexo.

Em termos de rendimento de síntese, o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$ apresentou um maior rendimento (72%) em relação aos demais complexos sintetizados (*fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ (42%), *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$ (38%), *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ (52%) e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ (55%)).

Espectros de RMN de ^1H

Conforme apresentado na Figura 14 e sumarizado Tabela 1, os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{1}H (RMN de ^{1}H) dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$ apresentam cinco sinais relativos aos hidrogênios do ligante fotoisomerizável *trans*-stpyR' (H$_a$, H$_{e,f}$, H$_b$, H$_c$ e H$_d$ para os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$, H$_a$, H$_{e,f,g}$, H$_b$, H$_c$ e H$_d$ para o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ e H$_f$, H$_a$, H$_e$, H$_{b,c}$ e H$_d$ para o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$) e quatro sinais referentes ao hidrogênios do ligante polipiridínico R$_2$bpy (H$_\alpha$, H$_\beta$, H$_\gamma$ e H$_\theta$), condizentes com a simetria C_s e, consequentemente, com a isomeria *facial* desses complexos [169]. Compostos que pertencem ao grupo de ponto C_s apresentam, além da identidade (E), somente um plano de simetria (σ) [159].

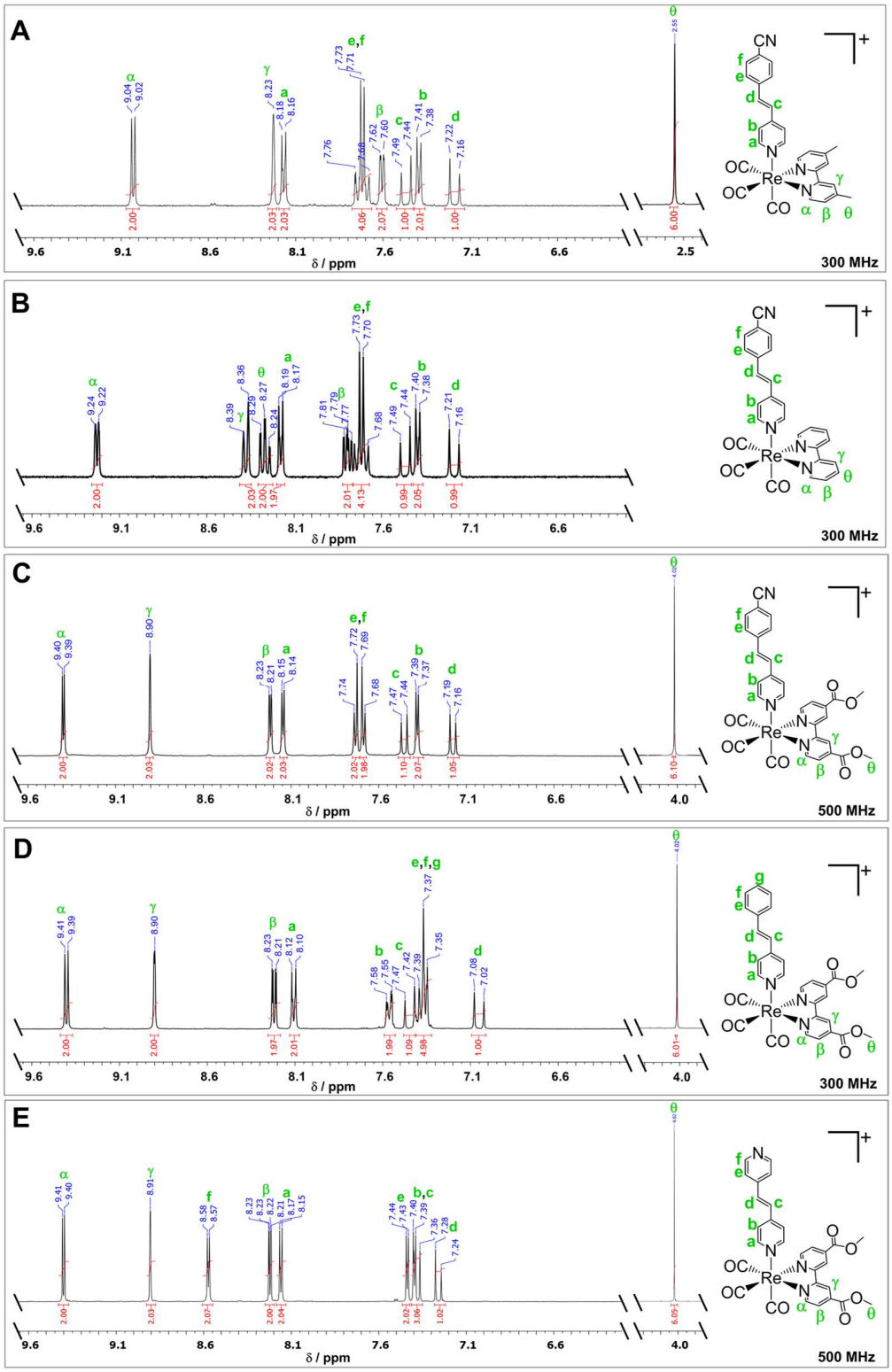
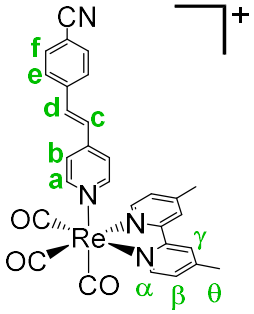
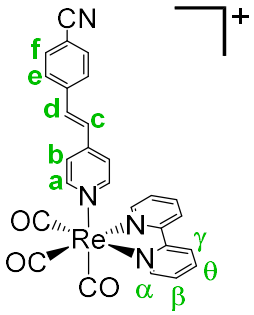
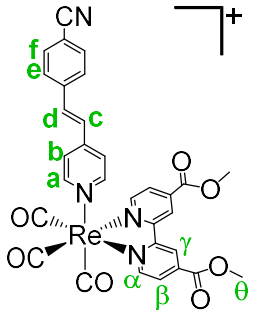
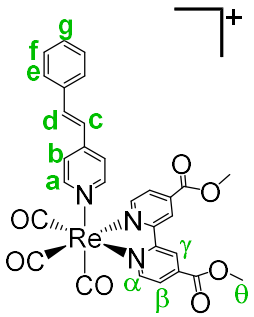
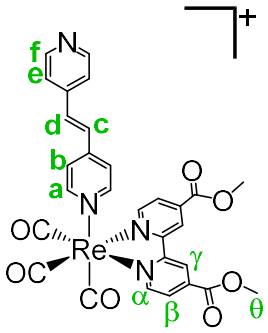


Figura 14. Espectros de RMN de ^{1}H (300 ou 500 MHz) dos complexos (A) *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$, (B) *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$, (C) *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$, (D) *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ e (E) *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$, em CD_3CN a 298 K.

Tabela 1. Atribuição dos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento dos hidrogênios dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$ no espectro de RMN de ^{1}H (300 ou 500 MHz) em CD$_3$CN a 298 K.

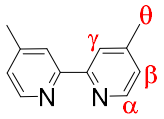
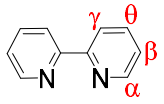
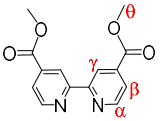
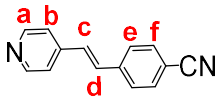
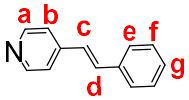
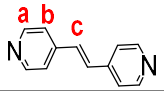
Complexo	Hidrogênio	δ / ppm	*J* / Hz
fac-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ [a]	a	8,16 (d, 2H)	^3J = 6,8
	b	7,40 (d, 2H)	^3J = 6,8
	c	**7,47 (d, 1H)**	**^3J = 16,5**
	d	**7,20 (d, 1H)**	**^3J = 16,5**
	e,f	7,72 (m, 4H)	
	γ	8,23 (d, 2H)	^4J = 0,7
	β	7,60 (ddd, 2H)	^3J = 5,7; *J* = 1,7; ^4J = 0,7
	α	9,03 (d, 2H)	^3J = 5,7
	θ	2,55 (s, 6H)	
fac-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$ [a]	a	8,18 (d, 2H)	^3J = 6,7
	b	7,39 (d, 2H)	^3J = 6,7
	c	**7,47 (d, 1H)**	**^3J = 16,5**
	d	**7,19 (d, 1H)**	**^3J = 16,5**
	e,f	7,72 (m, 4H)	
	γ	8,38 (dd, 2H)	^3J = 7,8; ^4J = 1,5
	θ	8,26 (td, 2H)	^3J = 7,8; ^4J = 1,5
	β	7,79 (dd, 2H)	^3J = 5,5; ^4J = 1,5
	α	9,23 (dd, 2H)	^3J = 5,5; ^4J = 1,5
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ [b]	a	8,15 (d, 2H)	^3J = 6,7
	b	7,38 (d, 2H)	^3J = 6,7
	c	**7,45 (d, 1H)**	**^3J = 16,5**
	d	**7,18 (d, 1H)**	**^3J = 16,5**
	e,f	7,70 (m, 4H)	
	γ	8,91 (s, 2H)	
	β	8,22 (dd, 2H)	^3J = 5,7; *J* = 1,5
	α	9,40 (d, 2H)	^3J = 5,7
	θ	4,02 (s, 6H)	
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ [a]	a	8,10 (d, 2H)	^3J = 6,8
	b	7,56 (d, 2H)	^3J = 6,8
	c	**7,45 (d, 1H)**	**^3J = 16,4**
	d	**7,05 (d, 1H)**	**^3J = 16,4**
	e,f,g	7,37 (m, 5H)	
	γ	8,90 (dd, 2H)	^4J = 1,6; ^5J = 0,7
	β	8,22 (dd, 2H)	^3J = 5,7; ^4J = 1,6
	α	9,40 (dd, 2H)	^3J = 5,7; ^5J = 0,7
	θ	4,02 (s, 6H)	

[a] = 300MHz; [b] = 500 MHz

Complexo	Hidrogênio	δ / ppm	*J* / Hz
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^{+}$ [b]	a	8,16 (d, 2H)	^3J = 5,3
	b,c	7,39 (m, 3H)	
	e	7,44 (d, 2H)	^3J = 4,6
	d	**7,26 (d, 1H)**	**^3J = 16,4**
	f	8,57 (d, 2H)	^3J = 4,6
	γ	8,91 (d, 2H)	^4J = 1,5
	β	8,22 (dd, 2H)	^3J = 5,7; ^4J = 1,5
	α	9,40 (dd, 2H)	^3J = 5,7; ^5J = 0,6
	θ	4,02 (s, 6H)	

[a] = 300MHz; [b] = 500 MHz

Tabela 2. Atribuição dos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento dos hidrogênios dos ligantes R$_2$bpy e *trans*-stpyR' não coordenados no espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz) em CD_3CN a 298 K.

Ligantes	Hidrogênio	δ / ppm	*J* / Hz
dmb	γ	8,23 (dd, 2H)	^4J = 1,6; *J* = 0,7
	β	7,20 (ddd, 2H)	^3J = 5,0; ^4J = 1,6; *J* = 0,7
	α	8,49 (d, 2H)	^3J = 5,0
	θ	2,42 (s, 6H)	
bpy	γ	8,41 (dt, 2H)	^3J = 7,9; ^4J = 1,2
	θ	7,87 (ddd, 2H)	^3J = 7,9; ^3J = 6,5; ^4J = 1,8
	β	7,37 (ddd, 2H)	^3J = 6,5; ^3J = 4,8; ^4J = 1,2
	α	8,65 (ddd, 2H)	^3J = 4,8; ^4J = 1,8; ^5J = 0,9
dmcb [a]	γ	8,93 (s, 2H)	
	β	7,88 (dd, 2H)	^3J = 5,0; ^4J = 1,5
	α	8,84 (d, 2H)	^3J = 5,0
	θ	3,97 (s, 6H)	
trans-stpyCN	a	8,54 (dd, 2H)	^3J = 4,6; ^4J = 1,5
	b	7,45 (dd, 2H)	^3J = 4,6; ^4J = 1,5
	**c**	**7,42 (d, 1H)**	**^3J = 16,6**
	d	**7,23 (d, 1H)**	**^3J = 16,6**
	e,f	7,70 (s, 4H)	
trans-stpy	a	8,53 (d, 2H)	^3J = 6,7
	b	7,62 (d, 2H)	^3J = 6,7
	d	**7,16 (d, 1H)**	**^3J = 16,4**
	c,e,f,g	7,40 (m, 6H)	
trans-bpe [b]	a	8,58 (dd, 4H)	^3J = 4,5
	b	7,50 (dd, 4H)	^3J = 4,5
	c	7,39 (s, 2H)	

a = em $CDCl_3$; b = ref. [62,170]

Para esses complexos, os sinais atribuídos aos hidrogênios do ligante polipiridínico R_2bpy são deslocados para maiores deslocamentos químicos (δ) após a sua coordenação ao centro metálico de Re(I), ou seja, estão mais desblindados, Tabelas 1 e 2. Esse comportamento está relacionado com o forte efeito retirador de elétrons exercido pelo centro metálico de Re(I) e também foi reportado para outros complexos polipiridínicos de rênio(I) [17,56,61,62,74]. A coordenação do ligante estilbeno *trans*-stpyR' ao Re(I) provoca o efeito inverso do observado para núcleos de ^{1}H do ligante polipiridínico R_2bpy, ou seja, há um deslocamento dos sinais dos hidrogênios do *trans*-stpyR' para menores δ. Neste caso, o efeito anisotrópico exercido pelos anéis do ligante R_2bpy sobre o ligante *trans*-stpyR' prevalece sobre o efeito retirador de elétrons do centro metálico, sendo esse um comportamento característico de complexos *fac*-$[Re(CO)_3(NN)(trans\text{-}L)]^+$ [17,74].

O RMN de ^{1}H da solução não-irradiada dos complexos *fac*-$[Re(CO)_3(R_2bpy)(trans\text{-}stpyR')]^+$ confirma a obtenção tão somente dos isômeros *trans*, uma vez que a constante de acoplamento entre os hidrogênios *c* e *d* (^3J), em torno de 16 Hz, Tabela 1, é típica de isômeros *trans*-olefínicos [63,74].

Dentre os complexos da série *fac*-$[Re(CO)_3(R_2bpy)(trans\text{-}stpyCN)]^+$, os sinais dos ^{1}H aromáticos α, β e γ do ligante bipiridínico dmcb no complexo *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-}stpyCN)]^+$ aparecem deslocados para δ maiores em relação aos demais complexos, uma vez que o substituinte $COOCH_3$ na posição 4,4' do ligante 2,2'-bipiridina provoca uma maior desblindagem dos núcleos de ^{1}H. Por outro lado, os sinais α, β e γ do ligante bipiridínico dmb no complexo *fac*-$[Re(CO)_3(dmb)(trans\text{-}stpyCN)]^+$ aparecem deslocados para δ menores, condizente com o fato do grupo CH_3 ocasionar uma maior blindagem dos núcleos. No entanto, tais substituintes têm pouca influência

nos núcleos dos hidrogênios do ligante *trans*-stpyCN, portanto os valores de δ dos sinais H_a, H_b, H_c, H_d, H_e e H_f são praticamente constantes para todos os compostos da série.

Espectro de absorção no infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho (IV) dos complexos precursores *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)Cl] (Figuras XIX a XXI do Apêndice A) e dos seus respectivos complexos fotoisomerizáveis *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$, Figura 15, apresentam duas bandas intensas atribuídas aos estiramentos ν(C≡O), Tabela 3, características de complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(L)] com simetria C_s [60,62,64,171,172]. Tais estiramentos correspondem aos três modos vibracionais dos C≡O nesses complexos: sendo dois ν(C≡O) simétricos, atribuído ao modo vibracional A' (um com o ligante carbonil axial em fase, denominado por A'(1), e outro com o ligante carbonil axial fora de fase, denominado por A'(2)), e um terceiro ν(C≡O) assimétrico, atribuído ao modo vibracional A'' (sendo que os sinais de A'(2) e A'' se sobrepõem no espectro IV), ilustrados na Figura 16 [172]. A troca do ligante Cl$^-$ dos complexos precursores *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)Cl] pelo ligante fotoisomerizável *trans*-stpyR' leva ao decréscimo da retroligação do Re-CO, resultando no deslocamento dos sinais de ν(C≡O) para altas frequências, Tabela 3.

Tabela 3. Estiramentos da ligação C≡O no espectro de IV para os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)Cl]

Complexos	$\tilde{\nu}$(C≡O) / cm^{-1}	$\Delta\tilde{\nu}$(C≡O) / cm^{-1}
fac-[Re(CO)$_3$(dmb)Cl]	1920, 1885	-
fac-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$	2031, 1915	11, 30
fac-[Re(CO)$_3$(bpy)Cl]	1920, 1885	-
fac-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$	2031, 1915	11, 30
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)Cl]	2029, 1907	-
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$	2036, 1932	7, 25
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$	2036, 1943	7, 36

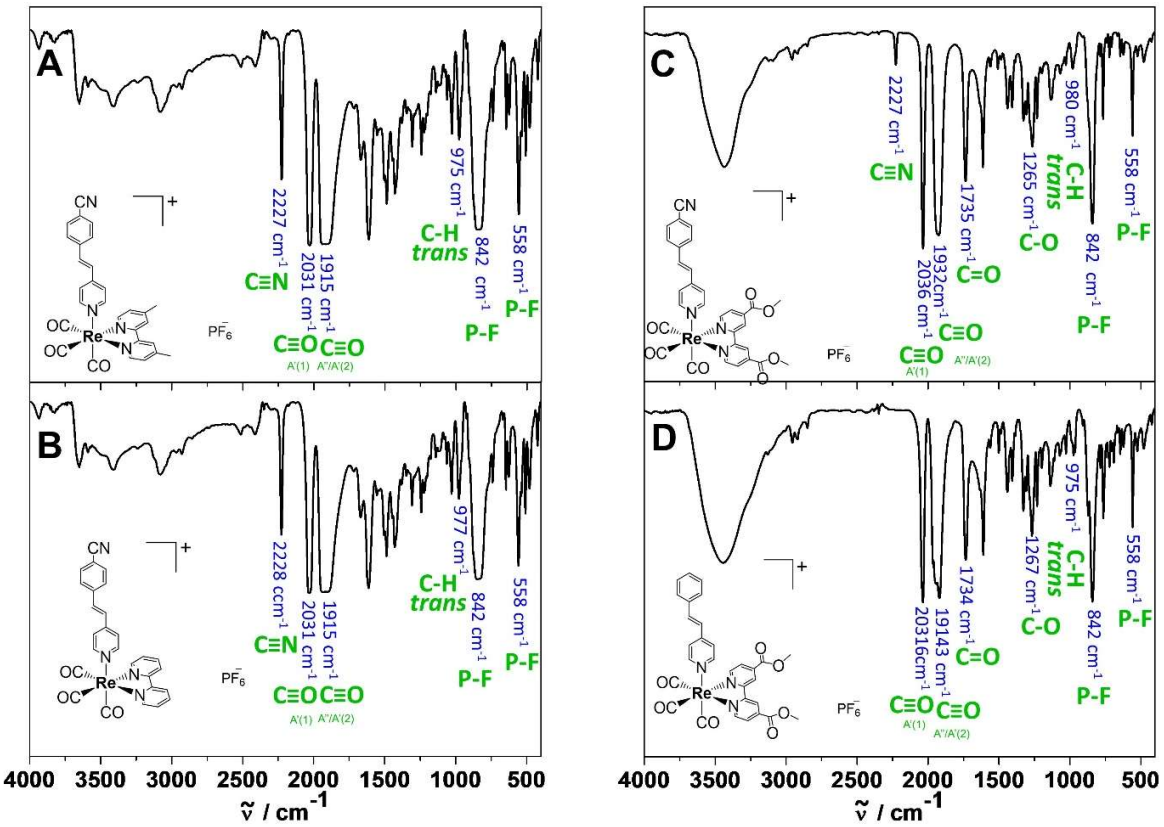


Figura 15. Espectro de IV dos complexos (A) *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$, (B) *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$, (C) *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ e (D) *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ em KBr.

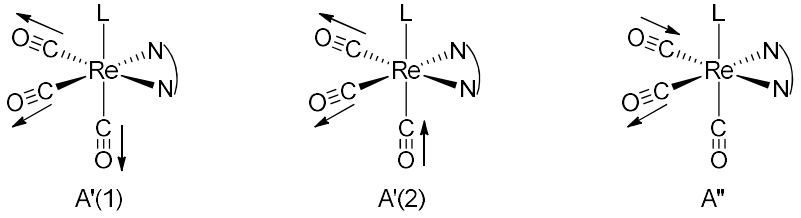


Figura 16. Modos vibracionais no IV para a simetria C_s.

A deformação da ligação C-H fora do plano, δ(C-H), característica de compostos *trans*-etilênicos, Py–CH=CH–Ph, é observado em torno de 975 cm^{-1} nos compostos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$, como previamente reportado para a *trans*-4-estirilpiridina e seus derivados [173]. A banda em torno de 2225 cm^{-1} observada para os

complexos com o ligante *trans*-stpyCN é atribuída ao estiramento simétrico ν(C≡N) e apresenta energia similar à observada para o ligante *trans*-stpyCN não coordenado (Figura XI do Apêndice A). Os estiramentos ν(C=O) e ν(C-O), característicos de ésteres, são observados respectivamente próximos de 1735 e 1265 cm^{-1} tanto para os complexos *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-}stpyR')]^+$ e *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)Cl]$ (Figura XXI do Apêndice A) quanto para o ligante dmcb não coordenado (Figura VIII do Apêndice A)

As bandas em 842 e 558 cm^{-1} são características do contraíon PF_6^- [62,64]. A simetria local do PF_6^- é aproximadamente O_h, sendo assim, somente duas bandas são observadas no IV, relativas aos dois modos F_{1u} [174,175]. O estiramento ν(P-F) é observado em alta frequência (842 cm^{-1}) e a deformação fora do plano δ(P-F) é observada em baixa frequências (558 cm^{-1}).

Espectro de absorção eletrônica

Os espectros eletrônicos em acetonitrila dos complexos precursores, *fac*-$[Re(CO)_3(R_2bpy)Cl]$, e dos seus respectivos ligantes R_2bpy não coordenados são apresentados na Figura 17, e seus parâmetros espectrais estão listados na Tabela 4.

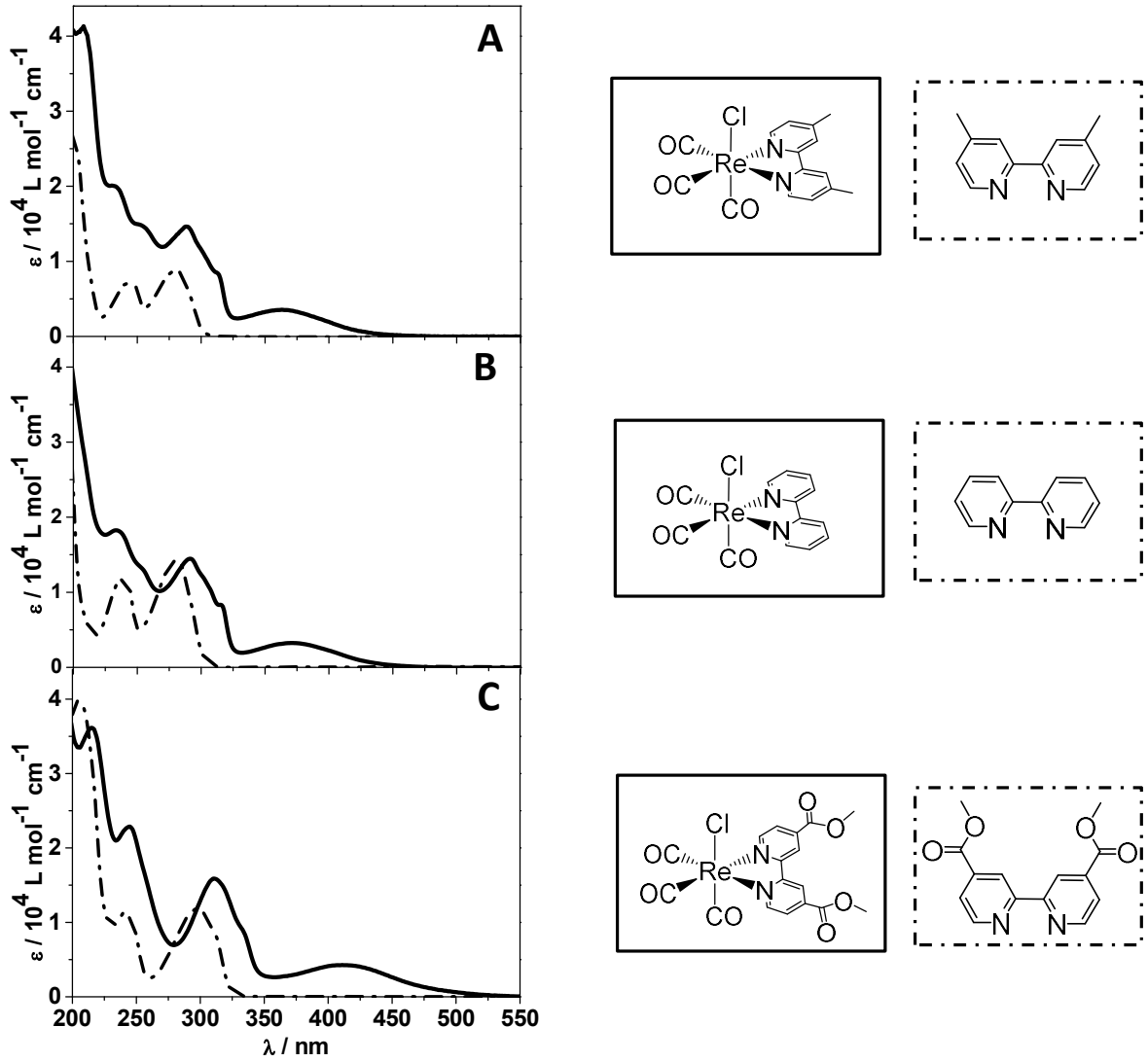


Figura 17. Espectros eletrônicos dos compostos (A) *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)Cl] (——), dmb (—•—•—), (B) *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)Cl] (——), bpy (—•—•—), (C) *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)Cl] (——) e dmcb (—•—•—) em CH_3CN a 298 K.

Tabela 4. Parâmetros espectrais dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)Cl] e dos ligantes R$_2$bpy em CH_3CN a 298 K.

Composto	λ_{max} / nm (ε / 10^4 L mol^{-1} cm^{-1})
fac-[Re(CO)$_3$(dmb)Cl]	208(4,1); 232(2,0)[a]; 255(1,5)[a]; 289(1,5); 313(0,84)[a]; 366(0,35)
fac-[Re(CO)$_3$(bpy)Cl]	234(1,8); 254(1,3)[a]; 291(1,4); 315(0,83); 371(0,32)
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)Cl]	215(3,6); 245(2,9); 310(1,6); 333(0,90)[a]; 415(0,42)
dmb	241(0,70); 249(0,66)[a]; 280(0,88)
bpy	237(1,2); 244(1,1)[a]; 281(1,4)
dmcb	205 (4,0); 242 (1,1); 249 (0,9)[a]; 299 (1,9); 311(0,8)[a]

[a] = ombro.

As atribuições das bandas dos complexos *fac*-[$Re(CO)_3(R_2bpy)Cl$] foram realizadas de acordo com os valores de ε, além da comparação com os espectros eletrônicos dos seus respectivos ligantes polipiridínicos não coordenados, R_2bpy. De modo geral, é possível inferir que as bandas de 200-330 nm, na região de maior energia, com $\varepsilon \sim 10^4$ L mol^{-1} cm^{-1}, são atribuídas às transições internas do ligante polipiridínico R_2bpy, $\pi \rightarrow \pi^*$ ($^1IL_{R2bpy}$) [17]. Ao passo que a banda de 330 a 525 nm, na região de menor energia, com $\varepsilon \sim 10^3$ L mol^{-1} cm^{-1}, são atribuídas às transições de transferência de carga $d_{Re(I)} \rightarrow \pi^*_{(R2bpy)}$ ($^1MLCT_{Re \rightarrow R2bpy}$) [22,24,42,142,176], típicas de complexos *fac*-[$Re(CO)_3(NN)Cl$] [33,53]. As bandas $^1MLCT_{Re \rightarrow R2bpy}$ do complexo de Re(I) com o ligante dmcb se estendem mais na região do visível em consequência da estabilização das transições ^{1}MLCT ocasionadas pelo grupo retirador de elétrons $COOCH_3$. Para o complexo com o ligante dmb, com grupo doador de elétrons CH_3, observa-se o efeito inverso devido à desestabilização das transições ^{1}MLCT, com deslocamento das bandas $^1MLCT_{Re \rightarrow R2bpy}$ para a região do azul.

A substituição do ligante Cl^- dos *fac*-[$Re(CO)_3(R_2bpy)Cl$] pelo ligante estilbeno *trans*-stpyR' (*trans*-stpyCN, *trans*-stpy ou *trans*-bpe), introduz as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ internas do *trans*-stpyR' ($^1IL_{trans\text{-}stpyR'}$) aos espectros dos complexos *fac*-[$Re(CO)_3(R_2bpy)$(*trans*-stpyR')]$^+$ na região de 200 a 385 nm, conforme é possível observar pela comparação com os espetros de absorção do ligante *trans*-stpyR' livre e do mesmo coordenado ao Re(I), Figuras 18 a 22. Com o intuito de estabelecer uma aproximação das condições de coordenação ao centro metálico de Re(I) e melhorar a comparação, também foram obtidos os espectro eletrônicos da forma protonada dos ligantes *trans*-stpyR', i.e. [*trans*-

HstpyR']$^+$, que apresentam um deslocamento da absorção para menores energias em decorrência do aumento da conjugação π ocasionado pela protonação do anel piridínico que simula a coordenação. Os parâmetros espectrais obtidos a partir dos espectros eletrônicos das Figuras 18–22 estão listados nas Tabelas 5 e 6.

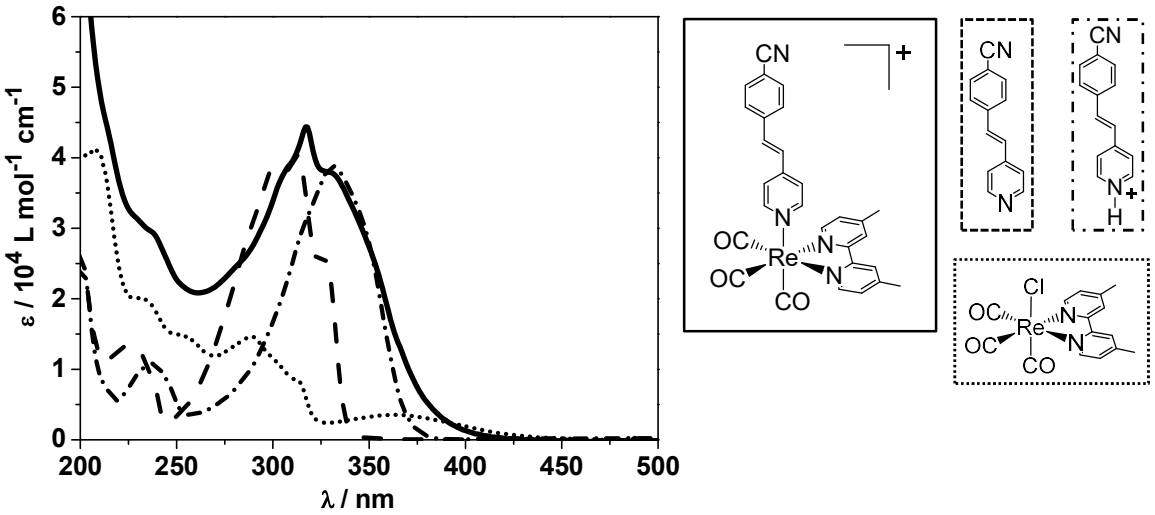


Figura 18. Espectros eletrônicos dos compostos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ (——), *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)Cl] (•••), *trans*-stpyCN (— — —) e [*trans*-HstpyCN]Cl (—•—•—) em CH_3CN a 298 K.

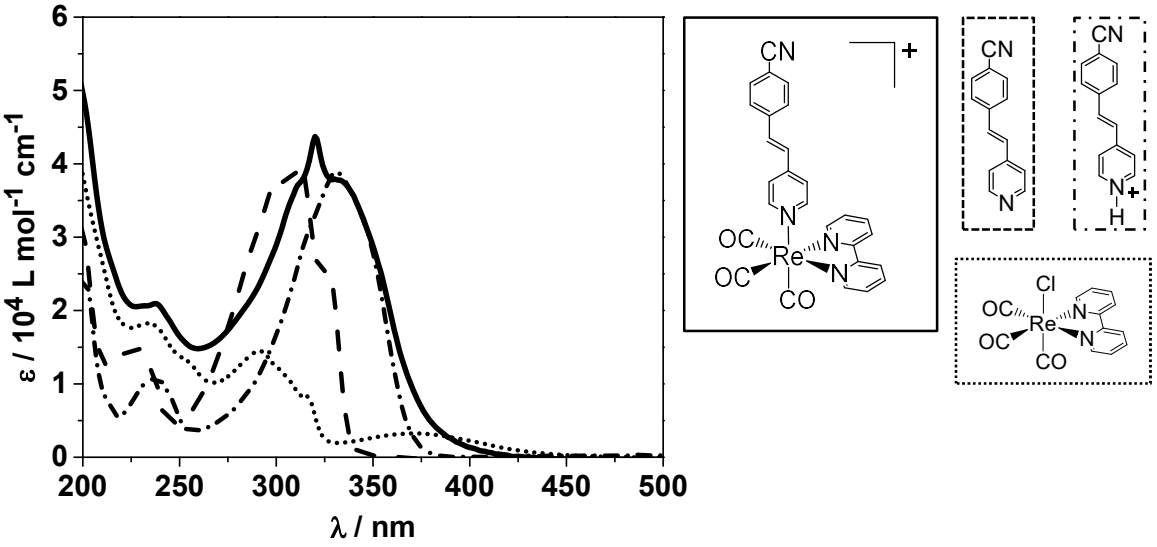


Figura 19. Espectros eletrônicos dos compostos *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$ (——), *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)Cl] (•••), *trans*-stpyCN (— — —) e [*trans*-HstpyCN]Cl (—•—•—) em CH_3CN a 298 K.

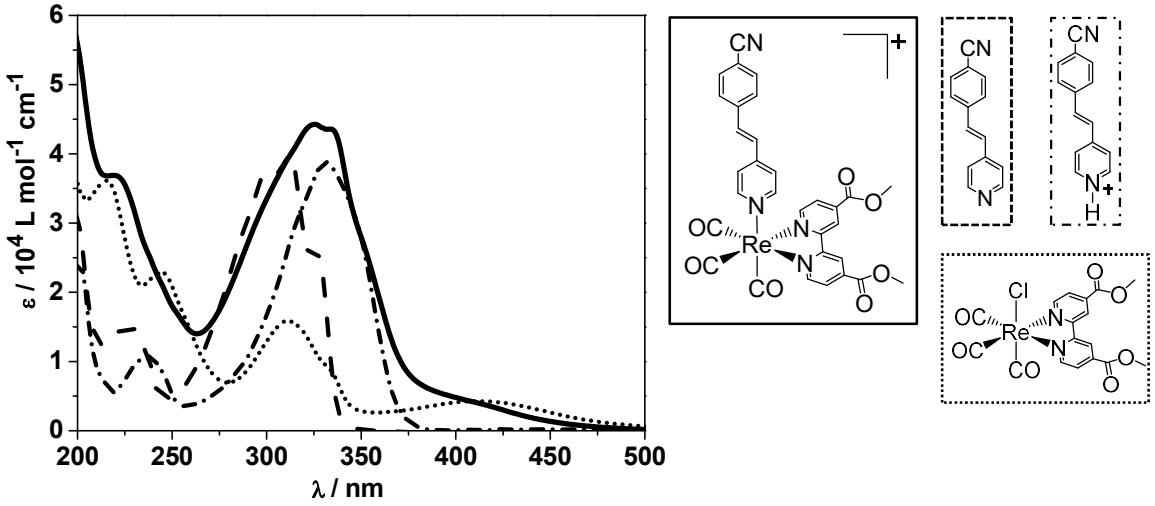


Figura 20. Espectros eletrônicos dos compostos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ (——), *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)Cl] (•••), *trans*-stpyCN (— — —) e [*trans*-HstpyCN]Cl (—•—•—) em CH_3CN a 298 K.

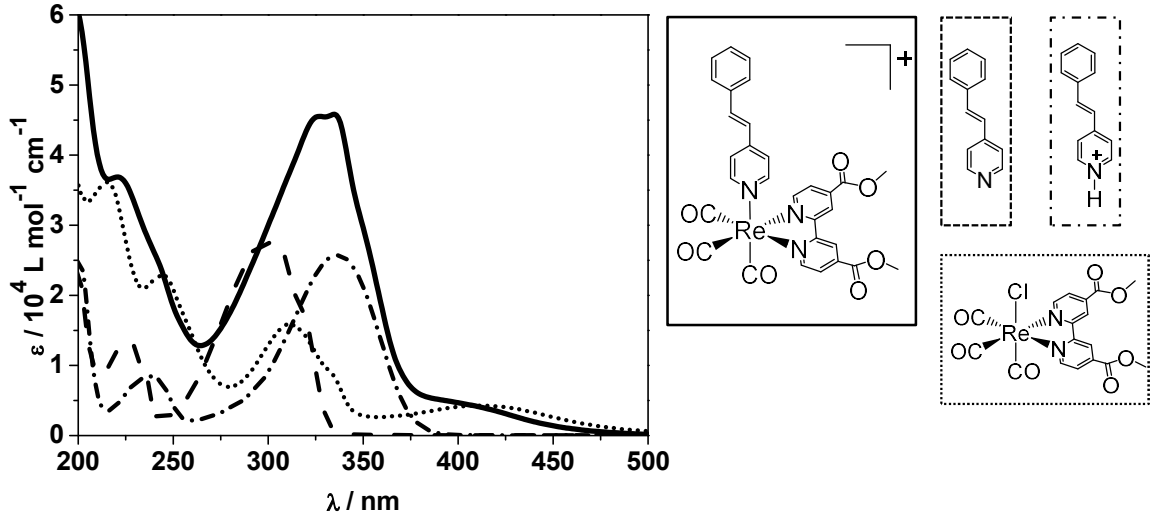


Figura 21. Espectros eletrônicos dos compostos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ (——), *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)Cl] (•••), *trans*-stpyCN (— — —) e [*trans*-HstpyCN]Cl (—•—•—) em CH_3CN as 298 K.

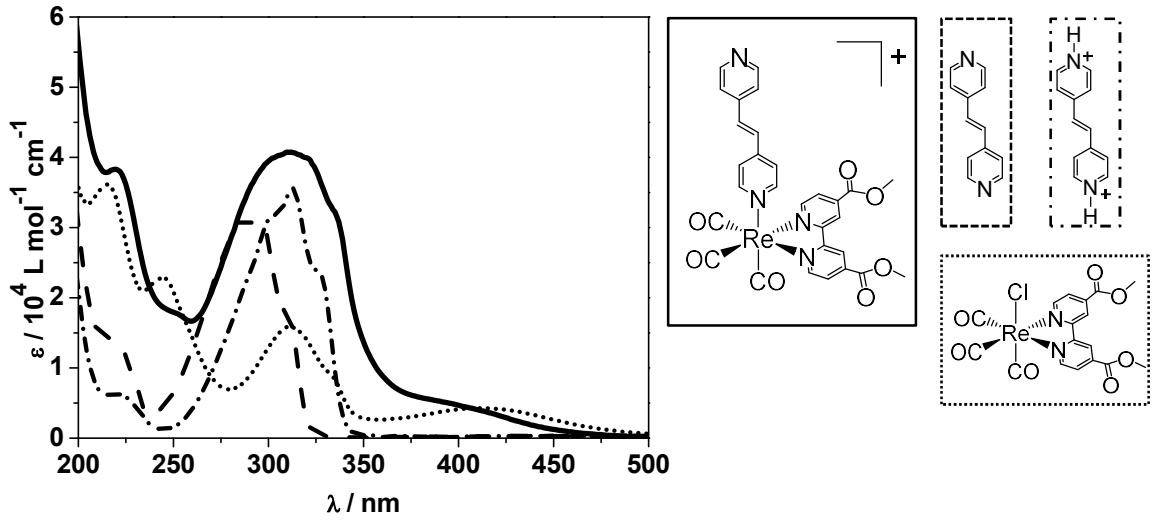


Figura 22. Espectros eletrônicos dos compostos *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-bpe})]^+$ (——), *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)Cl]$ (•••), *trans*-bpe (— — —) e $[trans\text{-}H_2bpe]Cl_2$ (—•—•—) em CH_3CN a 298 K.

Tabela 5. Parâmetros espectrais dos complexos *fac*-$[Re(CO)_3(R_2bpy)(trans\text{-stpyR'})]^+$ em CH_3CN a 298 K.

Composto	λ_{max} / nm (ε / 10^4 L mol^{-1} cm^{-1})
fac-$[Re(CO)_3(dmb)(trans\text{-stpyCN})]^+$	237(2,9)[a]; 317(4,4); 330(3,8)[a]
fac-$[Re(CO)_3(bpy)(trans\text{-stpyCN})]^+$	238(2,1); 320(4,4); 334(3,8)[a]
fac-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-stpyCN})]^+$	220(3,7); 325(4,4); 334(4,4); 350(2,8)[a]; 410(0,41)
fac-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-stpy})]^+$	220(3,7); 325(4,5); 335(4,6); 410(0,41)
fac-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-bpe})]^+$	220(3,8); 310(4,1); 335(3,2)[a]; 410(0,41)

a = ombro.

Tabela 6. Parâmetros espectrais dos compostos *trans*-stpyR' e $[trans\text{-HstpyR'}]^+$ em CH_3CN a 298 K.

Composto	λ_{max} / nm (ε / 10^4 L mol^{-1} cm^{-1})
trans-stpyCN	228(1,5); 300(3,9); 312(4,0); 327(2,6)[a]
[*trans*-HstpyCN]Cl	200(2,4); 238(1,1); 332(3,9)
trans-stpy	199(2,4); 222(1,2)[a]; 227(1,4); 234(1,0)[a]; 301(2,7); 319(1,7)
[*trans*-Hstpy]Cl	199(2,5); 237(0,84); 335(2,6)
trans-bpe	220(1,4)[a]; 290(3,0); 310(1,7)[a]
$[trans\text{-}H_2bpe]Cl_2$	220(0,6)[a]; 301(3,2)[a]; 312(3,6); 327(2,4)[a]

a = ombro.

A inserção do ligante *trans*-stpyR' em substituição ao Cl^- nos complexos *fac*-$[Re(CO)_3(R_2bpy)Cl]$ acarreta também em um alargamento e aumento da intensidade da absorção na região de 280 a 380 nm ($\varepsilon > 4\ 10^4$ L mol^{-1} cm^{-1}), atribuído a uma maior

contribuição das transições $^1IL_{trans\text{-}stpyR'}$ na absorção dos complexos *fac*-$[Re(CO)_3(R_2bpy)(trans\text{-}stpyR')]^+$. Comparando-se os espectros de absorção da série de complexos *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-}stpyR')]^+$, com ligante dmcb, e os espectros dos seus respectivos ligantes *trans*-stpyR' não coordenados, é possível inferir que a ordem energia dos estados intraligante dos *trans*-stpyR' é $^1IL_{trans\text{-}bpe} > {}^1IL_{trans\text{-}stpy} > {}^1IL_{trans\text{-}stpyCN}$.

Além disso, a incorporação dos ligantes *trans*-stpyR' tem como consequência um leve deslocamento das transições $^1MLCT_{Re\rightarrow R2bpy}$ para a região de maior energia. Esse comportamento é bastante característico de substituição de ligantes halogenetos por ligantes piridínicos em complexos *fac*-$[Re(CO)_3(NN)L]$ [9,14,142]. Estudos teóricos utilizando a teoria do funcional da densidade (*density functional theory* - DFT) e a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (*time-dependent density functional theory* - TD-DFT) comparando os complexos *fac*-$[Re(CO)_3(bpy)Cl]$ e *fac*-$[Re(CO)_3(bpy)py]$ (py = piridina) revelaram que, para ambos, o orbital molecular desocupado de baixa energia (*lowest unoccupied molecular orbital* – LUMO), consiste de 80% ou mais da característica do ligante diíminico (bpy). No entanto, a diferença reside no orbital molecular ocupado de mais alta energia (*highest occupied molecular orbital* – HOMO), que predominantemente é composto por um orbital d t_{2g} do centro metálico Re (~50%), contudo há uma contribuição adicional de ~20% de orbitais π do CO mais 20% de orbitais π Cl^- para o complexo *fac*-$[Re(CO)_3(bpy)Cl]$, ao passo que *fac*-$[Re(CO)_3(bpy)py]$ apresenta contribuição adicional de ~20% apenas do orbital π do CO [33].

Os complexos *fac*-$[Re(CO)_3(dmb)(trans\text{-}stpyCN)]^+$, Figura 18, e *fac*-$[Re(CO)_3(bpy)(trans\text{-}stpyCN)]^+$, Figura 19, apresentam as respectivas bandas $^1MCLT_{Re\rightarrow dmb}$ e $^1MCLT_{Re\rightarrow bpy}$ sobrepostas à banda $^1IL_{trans\text{-}stpyCN}$. Esse comportamento

também foi observado nos demais complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(*trans*-L)]$^+$ reportados [17,49,52,54,58–60,65,72,73,177]. Ao passo que nos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$, Figura 20, *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$, Figura 21, e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$, Figura 22, observa-se uma clara distinção entre as bandas ^{1}IL$_{trans\text{-stpyR'}}$ e ^{1}MLCT$_{Re\rightarrow dmcb}$: a banda de 280-330 nm é atribuída predominantemente às transições ^{1}IL$_{trans\text{-stpyR'}}$, enquanto que a região de 380 a 480 nm é atribuída às transições ^{1}MLCT$_{Re\rightarrow dmcb}$. O efeito estabilizador da transição ^{1}MLCT$_{Re\rightarrow NN}$ ocasionado pelo grupo retirador de elétrons COOCH$_3$ é o mais pronunciado dentre todos os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(*trans*-stpyR')]$^+$ reportados até o momento, [17,50,52,54–58,60,63,64,66,72–74,177–179], permitindo, assim, um melhor aproveitamento do espectro visível.

4.1.1.2. Propriedades fotoquímicas em meio fluido de acetonitrila

Fotoisomerização trans→cis

A irradiação tanto no UV (313, 334, 365 nm) quanto no visível (404 e/ou 436 nm) dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$ em acetonitrila resulta em variações espectrais, Figuras 23A a 27A, atribuídas ao processo de fotoisomerização *trans→cis* do ligante estilbeno *trans*-stpyR' coordenado.

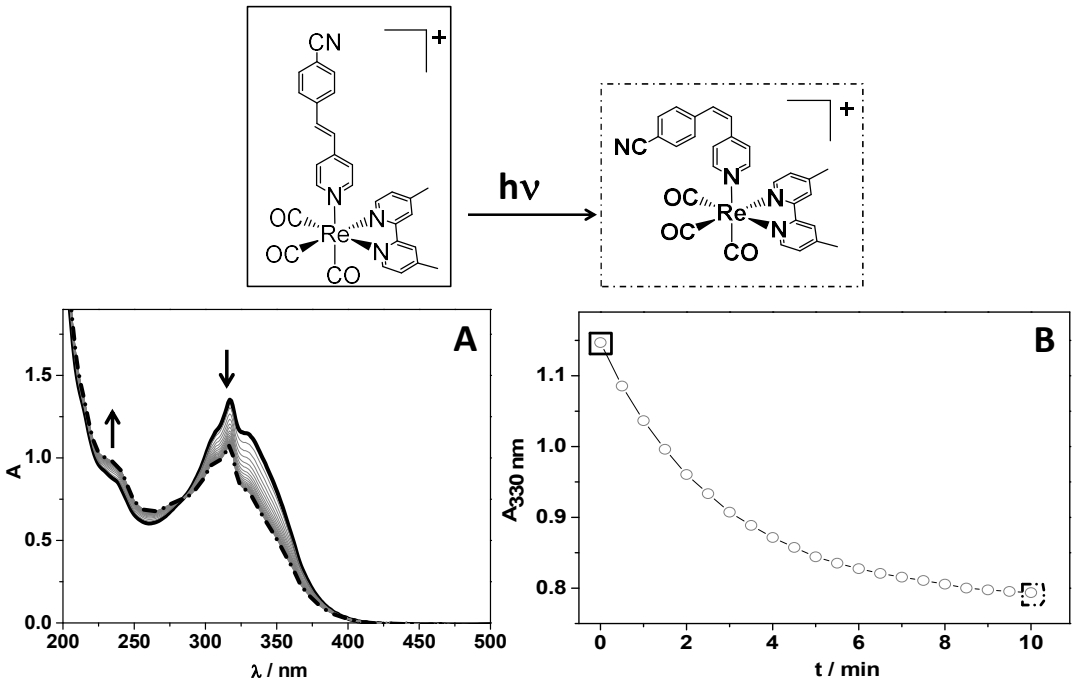


Figura 23. (A) Variações no espectro de absorção em função do tempo de fotólise até estado fotoestacionário, (B) absorção em 330 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-$[Re(CO)_3(dmb)(trans\text{-}stpyCN)]^+$ em CH_3CN (λ_{irr} = 404 nm, Δt_{irr} = 30 s, T = 298 K).

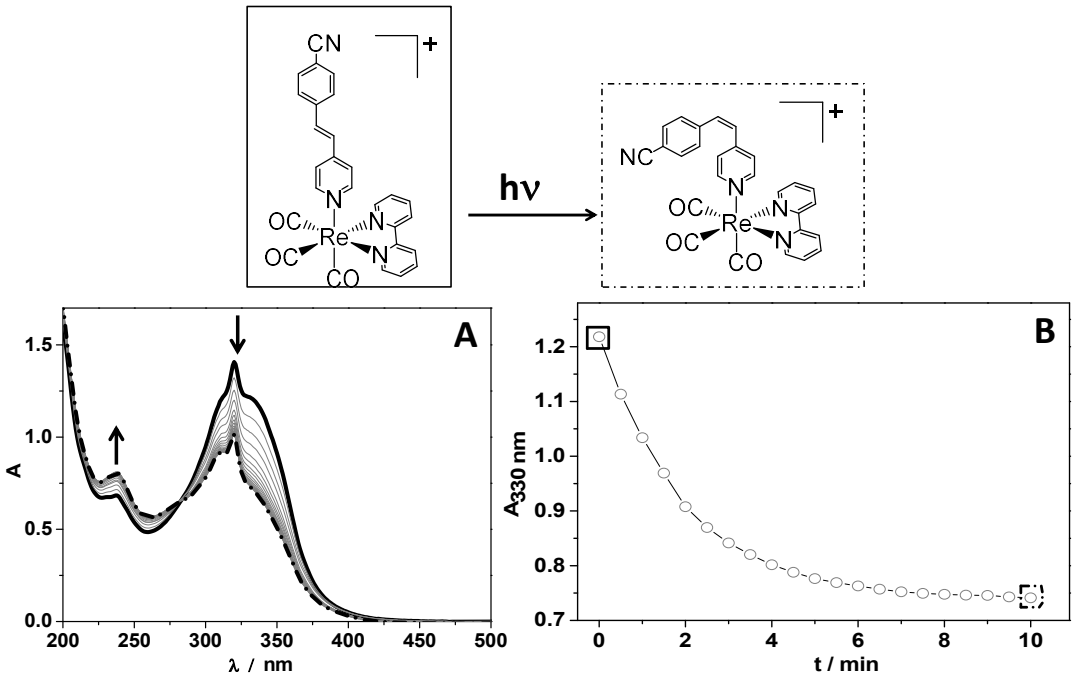


Figura 24. (A) Variações no espectro de absorção em função do tempo de fotólise até estado fotoestacionário, (B) absorção em 330 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-$[Re(CO)_3(bpy)(trans\text{-}stpyCN)]^+$ em CH_3CN (λ_{irr} = 404 nm, Δt_{irr} = 30 s, T = 298 K).

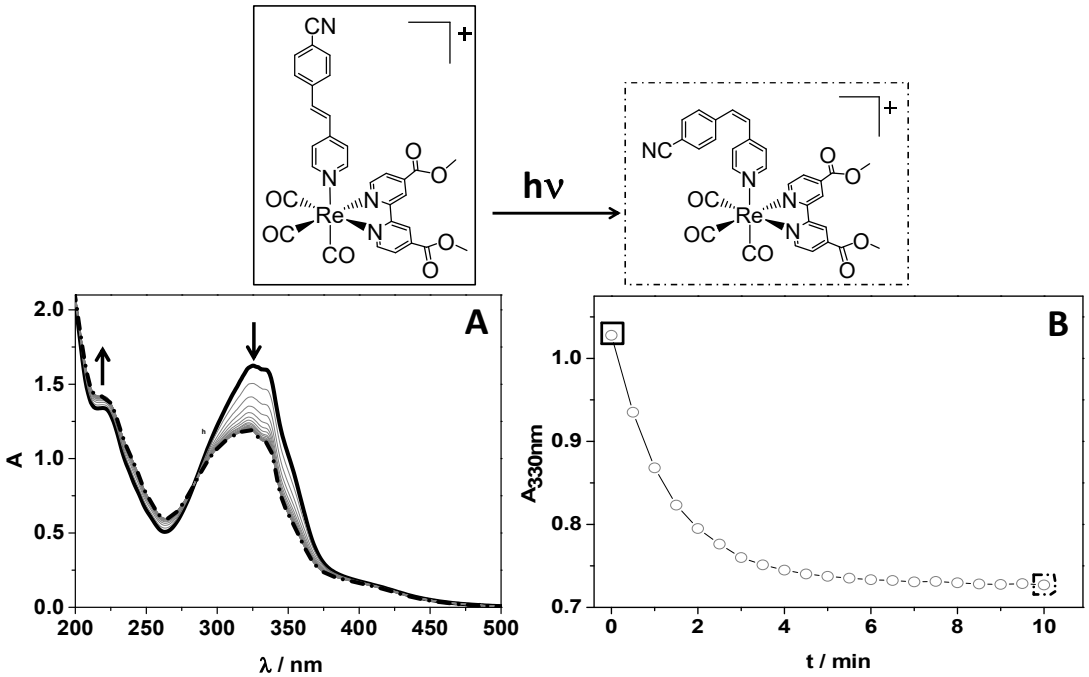


Figura 25. (A) Variações no espectro de absorção em função do tempo de fotólise até estado fotoestacionário, (B) absorção em 330 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(\textit{trans}\text{-stpyCN})]^+$ em CH_3CN (λ_{irr} = 436 nm, Δt_{irr} = 30 s, T = 298 K).

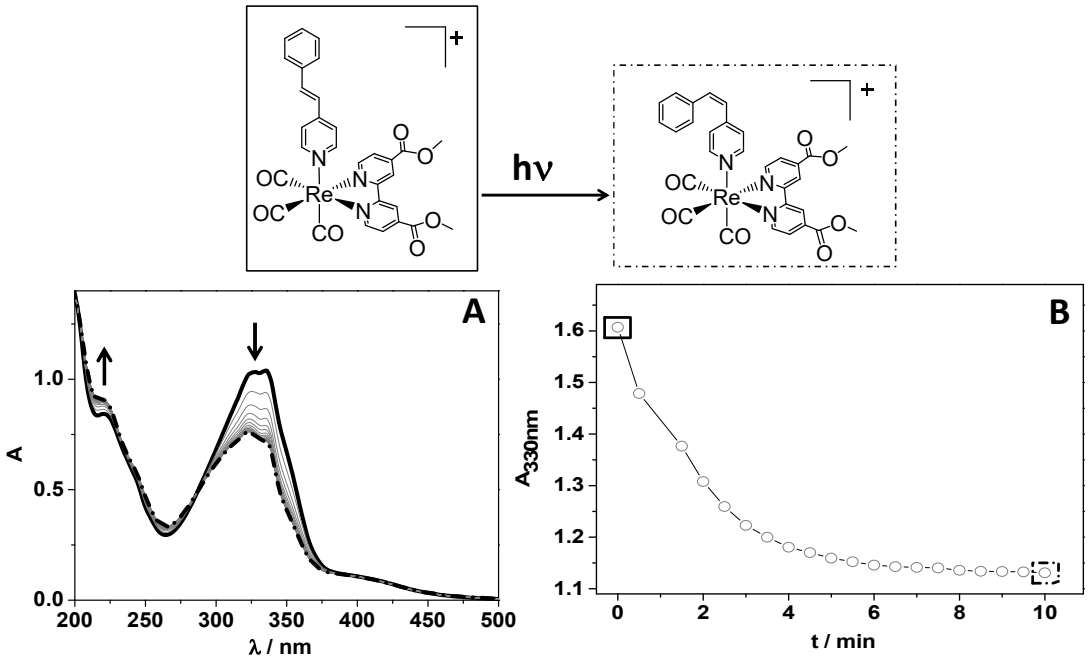


Figura 26. (A) Variações no espectro de absorção em função do tempo de fotólise até estado fotoestacionário, (B) absorção em 330 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(\textit{trans}\text{-stpy})]^+$ em CH_3CN (λ_{irr} = 436 nm, Δt_{irr} = 30 s, T = 298 K).

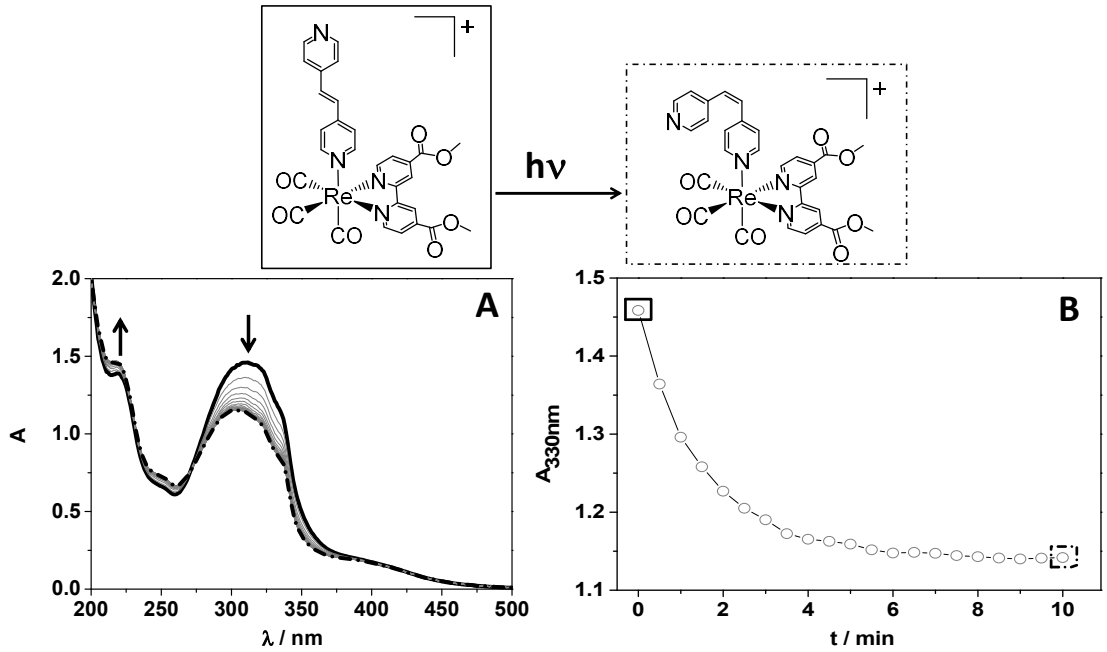


Figura 27. (A) Variações no espectro de absorção em função do tempo de fotólise até estado fotoestacionário, (B) absorção em 310 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$ em CH_3CN (λ_{irr} = 436 nm, Δt_{irr} = 30 s, T = 298 K).

Observa-se um decaimento espectral na região 300 – 380 nm e um pequeno aumento da absorção na região de maior energia (200 – 260 nm), resultando em um ponto isosbéstico bem definido (em 284, 282, 284, 287 e 271 nm respectivamente para os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$, *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$, *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$, *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$). A formação do ponto isosbéstico em comprimento de onda definido indica que não há fotorreações competitivas à fotoisomerização *trans*→*cis* na escala de tempo do experimento [17]. O decaimento da absorção na região de 330-380 nm está relacionando a uma menor contribuição das transições $^1IL_{stpyR'}$ nos isômeros *cis*, que apresentam uma menor deslocalização dos elétrons π. Estudos anteriores com o *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(bpe)]$^+$, reportam que o ângulo diedro formado entre o carbonos que

contém os hidrogênios Hc, Hd, He e Hf para o *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(*trans*-bpe)]$^+$ é de 15,5° enquanto para a espécie *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(*cis*-bpe)]$^+$ é de 51,0º [58].

A irradiação contínua não leva à total fotoconversão *trans*→*cis*, atingindo um estado em que não são observadas mais alterações espectrais, Figuras 23B a 27B, conhecido como estado fotoestacionário. Nesse estado, as espécies *trans* e *cis* coexistem em equilíbrio fotodinâmico em uma proporção definida.

Por meio da variação do espectro de absorção no UV-visível dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$, foram determinados os rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans*→*cis* ($\Phi^{UV-}_{trans\rightarrow cis}$) sob irradiação a 313, 334, 365, 404 e 436 nm, Tabela 7. O acompanhamento da fotorreação foi realizado em três comprimentos de onda distintos, em que as variações de absorbância atribuída ao ^{1}IL$_{trans\text{-stpyR'}}$ fossem mais significativas e com menor influência possível da absorção do fotoproduto.

Tabela 7. Rendimentos quânticos determinados por UV-visível ($\Phi^{UV-vi}_{trans\rightarrow cis}$) para a fotoisomerização *trans*→*cis* dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$ em CH$_3$CN a 298 K (No apêndice C se encontram os valores obtidos para cada triplicata em cada comprimento de onda de acompanhamento).

Composto	$\lambda_{irradiação}$				
	313 nm	334 nm	365 nm	404 nm	436 nm
fac-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$	0,27 ± 0,01	0,28 ± 0,02	0,28 ± 0,02	0,20 ± 0,02	Não absorve
fac-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$	0,28 ± 0,02	0,27 ± 0,04	0,28 ± 0,02	0,23 ± 0,01	Não absorve
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$	0,32 ± 0,03	0,32 ± 0,03	0,31 ± 0,03	0,27 ± 0,02	0,28 ± 0,01
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$	0,29 ± 0,02	0,29 ± 0,02	0,28 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,22 ± 0,02
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$	0,21 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,19 ± 0,02	0,20 ± 0,02

Ressalta-se a ocorrência da fotorreação mesmo sob irradiação em 404 e 436 nm, região em que o ligante fotoisomerizável – tanto na sua forma não coordenada *trans*-stpyR' quanto na sua forma protonada [*trans*-HstpyR']Cl – não absorvem luz, Figuras 18

a 22. Nesta região, a única possibilidade de ocorrência da fotoisomerização é pela sensibilização do estado $^3IL_{trans\text{-}stpyR'}$ via transferência de energia intramolecular por estados $^1MLCT_{Re\rightarrow R2bpy}/^3MLCT_{Re\rightarrow R2bpy}$. Destaca-se ainda que os complexos *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-}stpy)]^+$, *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-}stpyCN)]^+$ e *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-}bpe)]^+$ foram os que melhor sensibilizaram a fotoisomerização *trans*→*cis* para a região do visível [17,50,52,54–58,60,63,64,66,72–74,177–179], permitindo inclusive a determinação do $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{UV-vis}$ sob irradiação em 436 nm.

Entretanto, os valores de $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{UV-vis}$ determinados por meio dessa metodologia são aparentes ($\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$), uma vez que tanto o *trans*- quanto o *cis*-complexo absorvem significativamente na mesma região. Para determinar a real eficiência dessa fotorreação ($\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$), foi utilizada a técnica ressonância magnética nuclear de hidrogênio, RMN de ^1H, que permite diferenciar com boa precisão os isômeros *trans* dos *cis* [17,74].

A fotoisomerização *trans*→*cis* dos complexos *fac*-$[Re(CO)_3(R_2bpy)(trans\text{-}stpyR')]^+$ também foi acompanhada por meio da técnica RMN de ^1H, Figura 28. Após a irradiação, observa-se o surgimento de novos sinais decorrentes da formação do isômero *fac*-$[Re(CO)_3(R_2bpy)(cis\text{-}stpyR')]^+$. Conforme sumarizados na Tabelas 8, os sinais referentes ao isômero *cis* estão deslocados para menores δ em relação aos sinais atribuídos ao isômero *trans* (Tabelas 1), devido ao efeito anisotrópico relacionado ao anel fenilíco na posição *cis*, que leva a uma maior blindagem dos núcleos de ^1H. Esse mesmo efeito é observado para o ligante estilbeno na sua forma não-coordenada, *cis*-stpyCN (Tabela 9) e *trans*-stpyCN (Tabela 2).

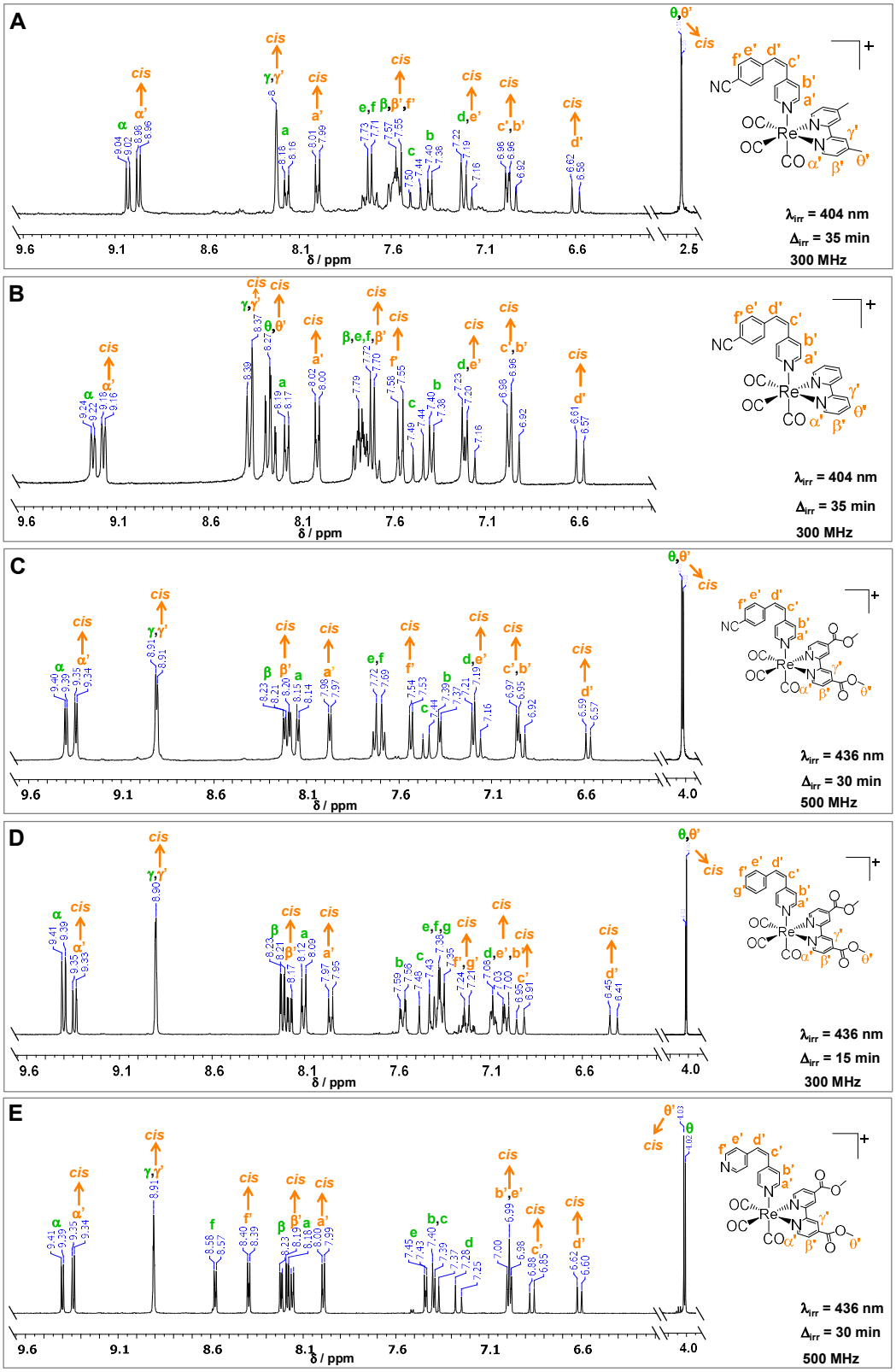
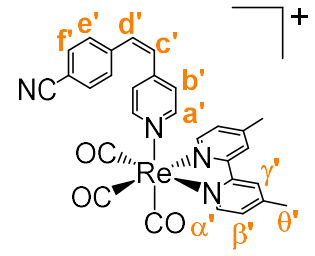
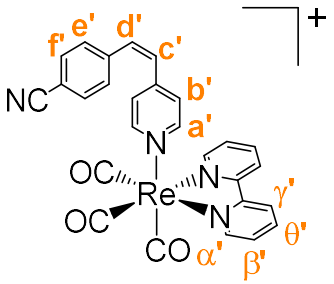
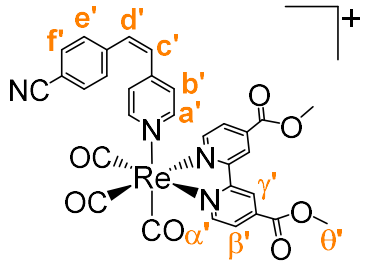
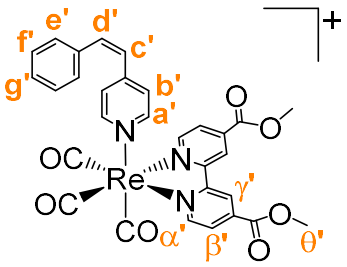
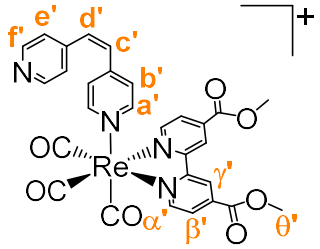


Figura 28. Espectro de RMN de ^{1}H (300 ou 500 MHz) dos complexos (A) *fac*-$[Re(CO)_3(dmb)(stpyCN)]^+$, (B) *fac*-$[Re(CO)_3(bpy)(stpyCN)]^+$, (C) *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(stpyCN)]^+$ (Δt_{irr} = 30 min), (D) *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(stpy)]^+$ e (E) *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(bpe)]^+$ em CD_3CN a 298 K.

Tabela 8. Atribuição dos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento dos hidrogênios dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*cis*-stpyR')]$^+$ no espectro de RMN de ^{1}H (300 ou 500 MHz) em CD$_3$CN a 298 K.

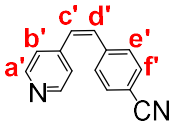
Complexo	Hidrogênio	δ / ppm	*J* / Hz
fac-[Re(CO)$_3$(dmb)(*cis*-stpyCN)]$^+$ [a]	a'	8,00 (dd, 2H)	^3J = 6,8; ^3J = 1,5
	b'	6,97 (dd, 2H)	^3J = 6,8; ^3J = 1,5
	c'	**6,93 (d, 1H)**	**^3J = 12,2**
	d'	**6,59 (d, 1H)**	**^3J = 12,2**
	f',β'	7,57 (m, 4H)	
	e'	7,20 (d, 2H)	^3J = 8,1
	γ'	8,22 (d, 2H)	^4J = 0,7
	α'	8,97 (d, 2H)	^3J = 5,6
	θ'	2,54 (s, 6H)	
fac-[Re(CO)$_3$(bpy)(*cis*-stpyCN)]$^+$ [a]	a'	8,01 (dd, 2H)	^3J = 6,8; ^3J = 1,5
	b'	6,97 (dd, 2H)	^3J = 6,8; ^3J = 1,5
	c'	**6,94 (d, 1H)**	**^3J = 12,4**
	d'	**6,58 (d, 2H)**	**^3J = 12,4**
	e'	7,21 (d, 2H)	^3J = 8,4
	f'	7,56 (dd, 2H)	^3J = 8,4; ^4J = 1,9
	γ'	8,38 (dd, 2H)	^3J = 7,9; ^5J = 0,7
	θ'	8,26 (dd, 2H)	^3J = 7,9; ^4J = 1,5
	β'	7,72 (m, 2H)	
	α'	9,17 (ddd, 2H)	^3J = 5,5; ^4J = 1,5; ^5J = 0,7
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpyCN)]$^+$ [b]	a'	7,97 (d, 2H)	^3J = 6,5
	b'	6,96 (d, 2H)	^3J = 6,5
	c'	**6,93 (d, 1H)**	**^3J = 12,3**
	d'	**6,57 (d, 1H)**	**^3J = 12,3**
	e'	7,20 (d, 2H)	^3J = 7,8
	f'	7,53 (d, 2H)	^3J = 7,8
	γ'	8,90 (s, 2H)	
	β'	6,62 (dd, 2H)	^3J = 5,6; ^4J = 1,2
	α'	9,34 (d, 2H)	^3J = 5,6
	θ'	4,02 (s, 6H)	
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpy)]$^+$ [a]	γ'	8,90 (dd, 2H)	^4J = 1,6; ^5J = 0,7
	β'	8,18 (dd, 2H)	^3J = 5,7; ^4J = 1,6
	α'	9,34 (dd, 2H)	^3J = 5,7; ^5J =0,7
	θ'	4,03 (s, 6H)	
	a'	7,96 (dd, 2H)	^3J = 5,2; ^4J = 1,5
	b',e'	7,05 (m, 4H)	
	c'	**6,93 (d, 1H)**	**^3J = 12,2**
	d'	**6,93 (d, 1H)**	**^3J = 12,2**
	f',g'	7,22 (m, 3H)	

[a] = 300MHz; [b] = 500 MHz

Complexo	Hidrogênio	δ / ppm	*J* / Hz
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-bpe)]$^{+}$ [b]	γ'	8,91 (s, 2H)*	
	β'	8,19 (dd, 2H)	^3J = 5,7; ^4J = 1,7
	α'	9,34 (dd, 2H)	^3J = 5,7; ^5J =0,7
	θ'	4,03 (s, 6H)	
	a'	7,99 (d, 2H)	^3J = 5,2
	b',e'	6,99 (m, 4H)	
	c'	**6,87 (d, 1H)**	**^3J = 12,4**
	d'	**6,61 (d, 1H)**	**^3J = 12,4**
	f'	8,39 (dd, 2H)	^3J = 4,4; ^4J = 1,6

[a] = 300MHz; [b] = 500 MHz

Tabela 9. Atribuição dos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento dos hidrogênios do *cis*-stpyCN não coordenado no espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz) em CD_3CN a 298 K.

Ligantes	Hidrogênio	δ / ppm	*J* / Hz
cis-stpyCN	a'	8,43 (dd, 2H)	^3J = 6,0; ^4J = 1,5
	b'	7,10 (dd, 2H)	^3J = 6,0; ^4J = 1,5
	c'	**6,86 (d, 1H)**	**^3J = 12,3**
	d'	**6,75 (d, 1H)**	**^3J = 12,3**
	e'	7,34 (d, 2H)	^3J = 8,3
	f'	7,61 (d, 2H)	^3J = 8,3

Os sinais atribuídos aos hidrogênios *c'* e *d'* apresentam ^3J de aproximadamente 12 Hz, intrínsecos de hidrogênios *cis*-olefínicos [81], evidenciando a formação do isômero *cis* durante o processo fotoquímico.

O surgimento dos sinais referentes ao isômero *cis* é acompanhado por um decréscimo proporcional na intensidade dos sinais referentes ao isômero *trans*. Dessa forma, é possível obter o número de espécies *cis* formadas no processo de fotoisomerização, por meio da relação entre as integrais dos sinais de hidrogênios. Deste modo, foram observados no estado fotoestacionário 57%, 54%, 67%, 58% e 54% de isômeros *cis* para os sistemas *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(stpyCN)]$^+$, *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(stpyCN)]$^+$, *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(stpyCN)]$^+$, *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(stpy)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(bpe)]$^+$, respectivamente.

Por fim, no estado fotoestacionário somente estão presentes os isômeros *trans* e *cis* e não são observados subprodutos durante o tempo de análise, corroborando as observações feitas a partir dos espectros eletrônicos, Figuras 18 a 22.

Por meio da combinação entre os dados de absorção no UV-vis e RMN de ^{1}H da solução antes e após a irradiação, foi possível obter a absortividade molar (ε) dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*cis*-stpyR')]$^+$, Figuras 29 a 33 e Tabela 10, determinada por meio da Equação 1 (seção 3.3.1 desta tese).

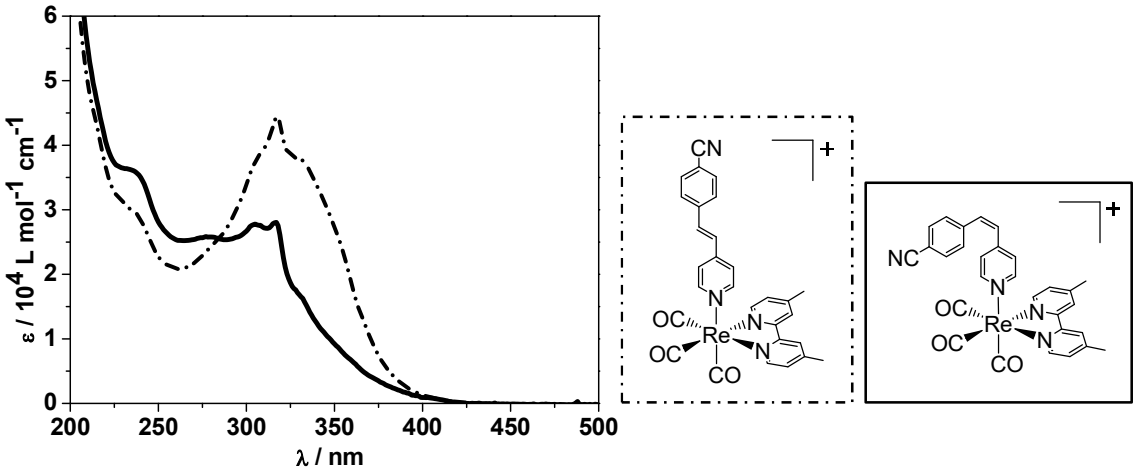


Figura 29. Espectros eletrônicos dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ (—•—•—) e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*cis*-stpyCN)]$^+$ (——) em CH_3CN (T = 298 K).

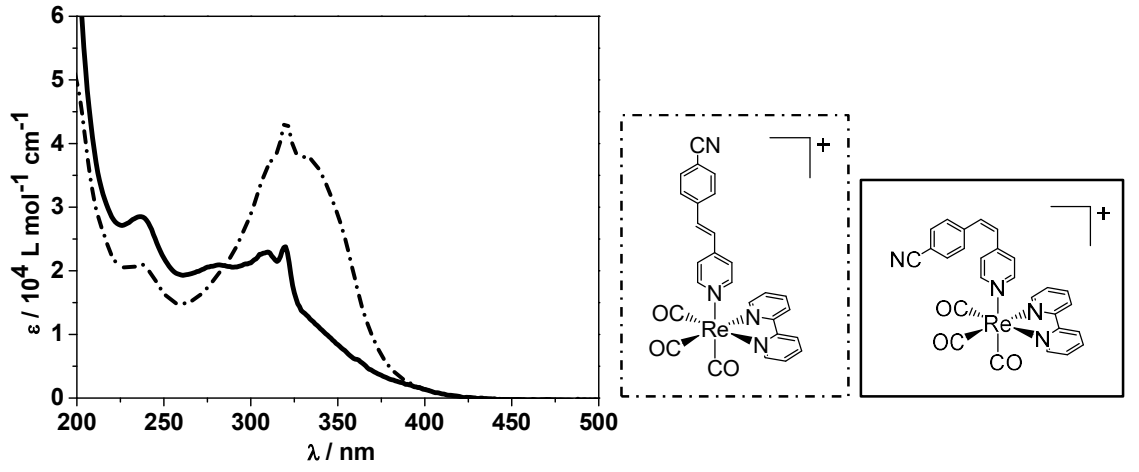


Figura 30. Espectros eletrônicos dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$ (—•—•—) e *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*cis*-stpyCN)]$^+$ (——) em CH_3CN (T = 298 K).

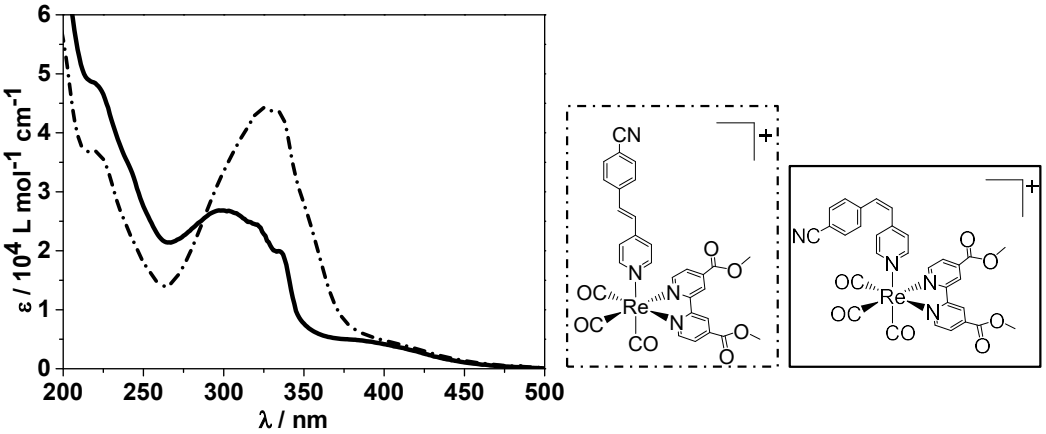


Figura 31. Espectros eletrônicos dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ (—•—•—) e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpyCN)]$^+$ (——) em CH_3CN (T = 298 K).

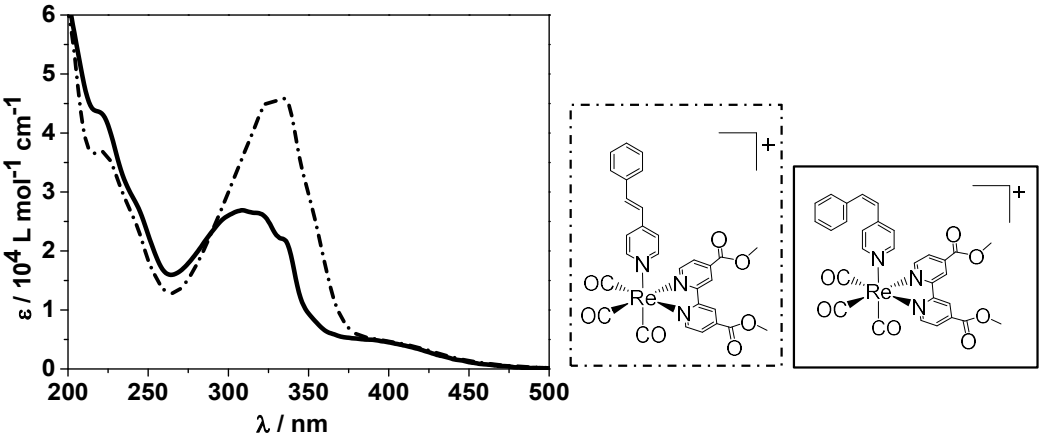


Figura 32. Espectros eletrônicos dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ (—•—•—) e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpy)]$^+$ (——) em CH_3CN (T = 298 K).

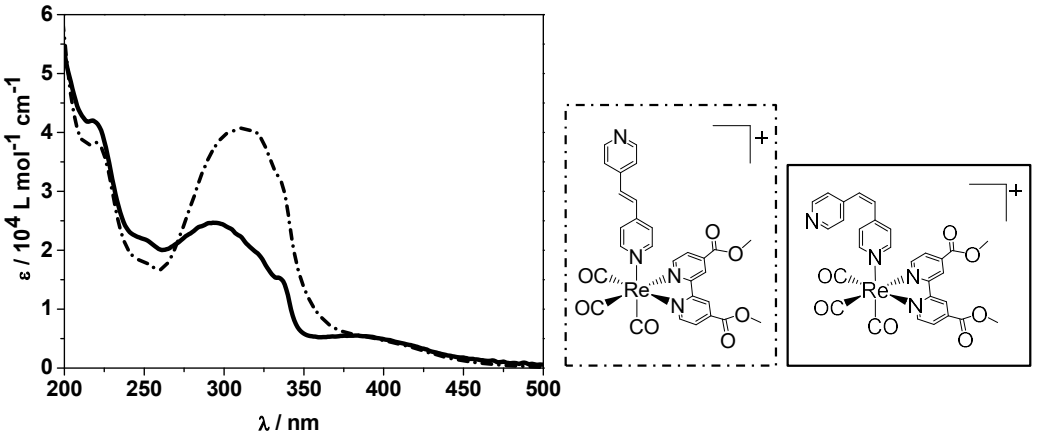


Figura 33. Espectros eletrônicos dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$ (—•—•—) e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-bpe)]$^+$ (——) em CH_3CN (T = 298 K).

Tabela 10. Parâmetros espectrais dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*cis*-stpyR')]$^+$ em CH_3CN.

Complexo	λ_{max} / nm (ε / 10^4 L mol^{-1} cm^{-1})
fac-[Re(CO)$_3$(dmb)(*cis*-stpyCN)]$^+$	235(3,6); 280(2,6)[a]; 305(2,8)[a]; 317(2,8); 330(1,7)
fac-[Re(CO)$_3$(bpy)(*cis*-stpyCN)]$^+$	237(2,9); 281(2,1)[a]; 310(2,3)[a]; 320(3,4); 333(1,3)
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpyCN)]$^+$	220(4,8); 303(2,7); 320(2,4)[a]; 335(2,0)[a]; 395(0,44)
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpy)]$^+$	220(4,4); 310(2,7); 334(2,2)[a]; 395(0,47)
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-bpe)]$^+$	220(3,8); 293(2,5); 334(1,5)[a]; 395(0,52)

a = ombro

Observa-se que os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*cis*-stpyR')]$^+$ absorvem significativamente na mesma região que os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$, evidenciando o caráter aparente dos valores de rendimento quânticos determinados apenas pela variação do espectro UV-visível. Para os isômeros *cis*, além da diminuição da intensidade, também se observa um deslocamento da absorção para região de maior energia da banda atribuída ao $^1IL_{stpyR'}$, ambos em decorrência da diminuição da deslocalização dos elétrons π, conforme discutido anteriormente. Logo é possível depreender que a energia dos estados $^1IL_{cis\text{-}stpyR'}$ são maiores que $^1IL_{trans\text{-}stpyR'}$.

As bandas $^1MLCT_{Re\rightarrow R2bpy}$ aparecem na mesma região e com a mesma intensidade de absorção para ambos isômeros. Em particular para os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpyR')]$^+$, o deslocamento para maior energia da banda $^1IL_{stpyR'}$ acentua ainda mais a banda $^1MLCT_{Re\rightarrow dmcb}$ na região de 360 a 490 nm.

Determinada a absortividade molar dos *cis*-complexos, é possível obter os valores de rendimento quântico real para a fotoisomerização *trans*→*cis* ($\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$), por meio das Equações 11 e 12 (seção 3.3.3.2 desta tese), que corrigem os valores de $\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$. Essa metodologia é bastante vantajosa, uma vez que dispensa a realização de experimentos de RMN de ^1H em cada comprimento de onda de irradiação, além de apresentar uma

excelente concordância entre os valores de $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ obtidos diretamente por RMN de ^{1}H com os valores corrigidos pelos ε do *cis*-complexo, conforme demostrados em estudos anteriores conduzidos pelo grupo [74,148].

A Tabela 11 sumariza os valores médios de $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ sob irradiação em 313, 334, 365, 404 e 436 nm para os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$. Os resultados completos das triplicatas realizadas estão listados no Apêndice C. Observa-se que os valores de $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$, Tabela 11, são próximos do dobro dos valores de $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$, Tabela 7, evidenciando a grande influência das espécies *cis* na região analisada.

Tabela 11. Rendimentos quânticos reais para fotoisomerização *trans*→*cis* dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$ em CH_3CN a 298K. (No apêndice C encontram-se os valores obtidos para cada triplicata em cada comprimento de onda de acompanhamento).

Composto	$\lambda_{irradiação}$				
	313 nm	334 nm	365 nm	404 nm	436 nm
fac-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$	0,43 ± 0,02	0,47 ± 0,02	0,48 ± 0,06	0,36 ± 0,03	Não absorve
fac-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$	0,44 ± 0,03	0,44 ± 0,01	0,45 ± 0,02	0,39 ± 0,03	Não absorve
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$	0,65 ± 0,05	0,64 ± 0,04	0,62 ± 0,05	0,55 ± 0,05	0,56 ± 0,04
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$	0,54 ± 0,04	0,55 ± 0,03	0,53 ± 0,02	0,43 ± 0,03	0,44 ± 0,05
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$	0,43 ± 0,02	0,42 ± 0,02	0,41 ± 0,03	0,39 ± 0,03	0,38 ± 0,04

Os sistemas com ligantes *trans*-stpyCN e *trans*-stpy apresentam $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ dependentes do comprimento de onda de irradiação (λ_{irr}), com valores maiores e similares sob irradiação no UV (313, 334 e 365 nm) e menores sob irradiação no visível (404 e/ou 436 nm). Esse comportamento foi reportado para outros complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(*trans*-stpy)]$^+$ [17,50,55,148,170,178,180,181] e *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(*trans*-stpyCN)]$^+$ (NN = 1,10-fenantrolina) [72]. Por outro lado, os $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ determinados para o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$ são independentes do λ_{irr} (313, 334, 365,

404 e 436 nm), de maneira similar ao reportado para os demais complexos da série *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(*trans*-bpe)]$^+$ [50,56,148,170,181].

Para os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$, os $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ sob irradiação no UV (313, 334 e 365 nm) são similares aos do ligante fotoisomerizável tanto na sua forma livre *trans*-stpyCN (i.e. $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{313\,nm}$ = 0,49±0,04 e $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{334\,nm}$ = 0,43 ± 0,04) quanto na sua forma protonada [*trans*-HstpyCN]Cl (i.e. $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{313\,nm}$ = 0,47 ± 0,05, $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{334\,nm}$ = 0,49 ± 0,05 e $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{365\,nm}$ = 0,52 ± 0,05), indicando vias similares para a população do estado excitado ^{3}IL$_{trans\text{-stpyCN}}$. Já sob irradiação em 404 nm, os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$ apresentam um pequeno decréscimo no $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$.

Por outro lado, o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ apresenta um elevado $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ comparado ao *trans*-stpyCN na sua forma livre e protonada sob irradiações no UV. Além disso, tal complexo também possui um $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ em 404 nm superior ao determiando para os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$.

As diferenças observadas nos valores de $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ entre os complexos da série *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$ obtidos indicam que as características do ligante polipiridínico R$_2$bpy (portanto, as energias dos estados excitados ^{1}MLCT$_{Re\rightarrow R2bpy}$/^{3}MLCT$_{Re\rightarrow R2bpy}$ relacionados) exercem forte influência sobre a eficiência da reação fotoquímica. Portanto, os resultados evidenciam que os estados ^{1}MLCT$_{Re\rightarrow R2bpy}$/^{3}MLCT$_{Re\rightarrow R2bpy}$ participam no fotoprocesso atuando como eficientes sensibilizadores do estado excitado responsável pela ocorrência da fotorreação. De fato, outros complexos da série *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(*trans*-stpyCN)]$^+$ já reportados pelo grupo apresentam um comportamento fotoquímico fortemente dependente das características

do ligante NN. Enquanto que o *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(*trans*-stpyCN)]$^+$ (phen = 1,10-fenantrolina) possui elevados valores de $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ (mais altos que os apresentados pelo ligante *trans*-stpyCN não coordenado) dependentes do comprimento de onda de irradiação [72], o *fac*-[Re(CO)$_3$(ph$_2$phen)(*trans*-stpyCN)]$^+$ (ph$_2$phen = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina) apresenta valores baixos de $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ que são independentes da irradiação [59,147].

Portanto, a ocorrência da fotoisomerização *trans*→*cis* para os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(*trans*-stpyCN)]$^+$ sob excitação em altas energias (313–365 nm) pode ser atribuídas ao estado excitado localizado no ligante *trans*-stpyCN ^{1}IL$_{stpyCN}$, acessível somente sob irradiação no UV. Ao passo que, que a ocorrência da fotoisomerização no visível (404 e/ou 436 nm) está relacionada a eficiente sensibilização do estado ^{3}IL$_{trans\text{-}stpyCN}$ por meios de estados ^{1}MLCT$_{Re\rightarrow R2bpy}$/^{3}MLCT$_{Re\rightarrow R2bpy}$.

Para o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$, os valores de $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ sob irradiação em 313, 334 e 365 nm são comparáveis aos do ligante livre *trans*-stpy ($\Phi_{trans\rightarrow cis}^{313\ nm}$ = 0,49 ± 0,04) e protonado [*trans*-Hstpy]Cl ($\Phi_{trans\rightarrow cis}^{313\ nm}$ = 0,54 ± 0,01 e $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{365\ nm}$ = 0,54 ± 0,01). Entretanto, a coordenação permite a ocorrência da reação de fotoisomerização em comprimentos de onda nos quais o ligante livre não absorve. Sob irradiação a 404 e 436 nm, os valores $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ são menores que os valores determinados para os outros comprimentos de onda de irradiação, em que o ligante *trans*-stpy absorve significativamente. Neste caso, o estado ^{1}MLCT$_{Re\rightarrow dmcb}$/^{3}MLCT$_{Re\rightarrow dmcb}$ tem papel central para a população do ^{3}IL$_{trans\text{-}stpy}$. Outros complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(*trans*-stpy)]$^+$ reportados na literatura apresentam comportamento fotoquímico bastante semelhante [17,50,55,148,170,178,181].

Por fim, os $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ determinados para o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$ são independentes dos comprimentos de onda de irradiação (313, 334, 365, 404 e 436 nm) e também são maiores que os valores observados para o processo do *trans*-bpe não coordenado ($\Phi_{trans\rightarrow cis}^{313\ nm}$ = 0,27 ± 0,04 [170]), levando a crer que a população do estado ^{3}IL$_{trans\text{-bpe}}$. ocorre por uma única via. Assim como o observado para os outros compostos investigados, observa-se a ocorrência da fotoisomerização no visível, em λ_{irr} em que o ligante por si só não absorve, por meio de transferência de energia do estado ^{1}MLCT$_{Re\rightarrow dmcb}$/^{3}MLCT$_{Re\rightarrow dmcb}$ para o estado ^{3}IL$_{trans\text{-bpe}}$.

Fotoisomerização reversa cis→trans

A irradiação em 255 nm das soluções fotoestacionárias dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(stpyCN)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(stpy)]$^+$ em acetonitrila a 298 K também levam a mudanças no espectro de absorção, nesse caso atribuída à fotoisomerização reversa *cis→trans*, Figuras 34 a 37. O ponto isosbético é observado no mesmo comprimento de onda que o da fotorreação *trans→cis* (284 nm, 282 nm, 284 nm e 287 nm respectivamente para os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(stpyCN)]$^+$, *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(stpyCN)]$^+$, *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(stpyCN)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(stpy)]$^+$), mostrando uma alta estabilidade fotoquímica dos sistemas investigados.

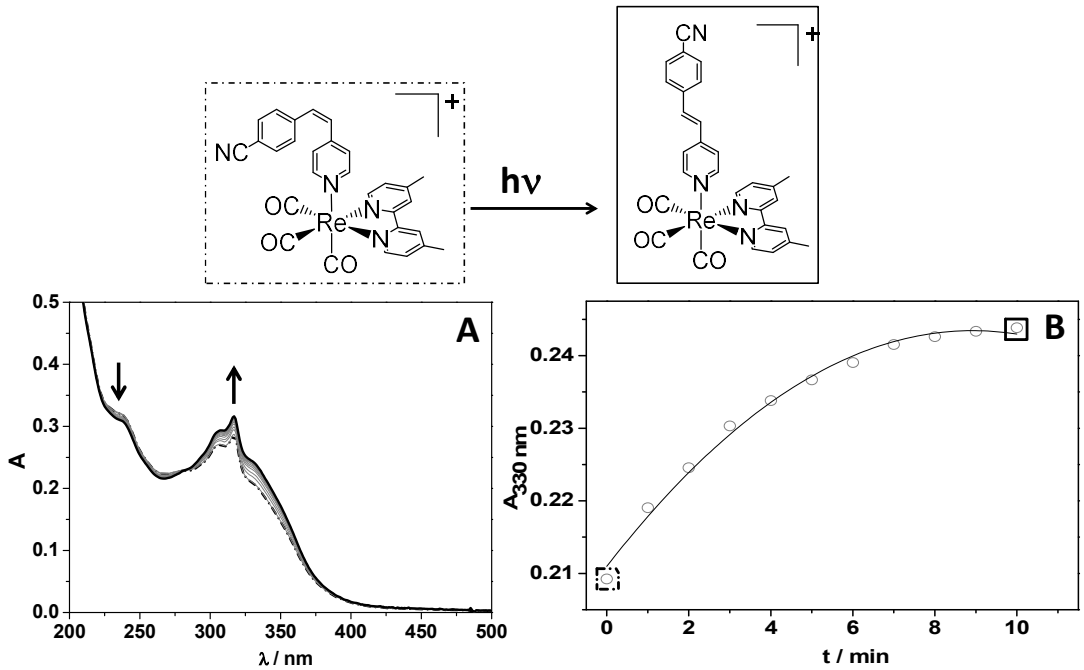


Figura 34. (A) Variações nos espectros de absorção em função do tempo de fotólise, (B) absorção em 330 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-$[Re(CO)_3(dmb)(stpyCN)]^+$ em CH_3CN (λ_{irr} = 255 nm, Δt_{irr} = 1 min, T = 298 K).

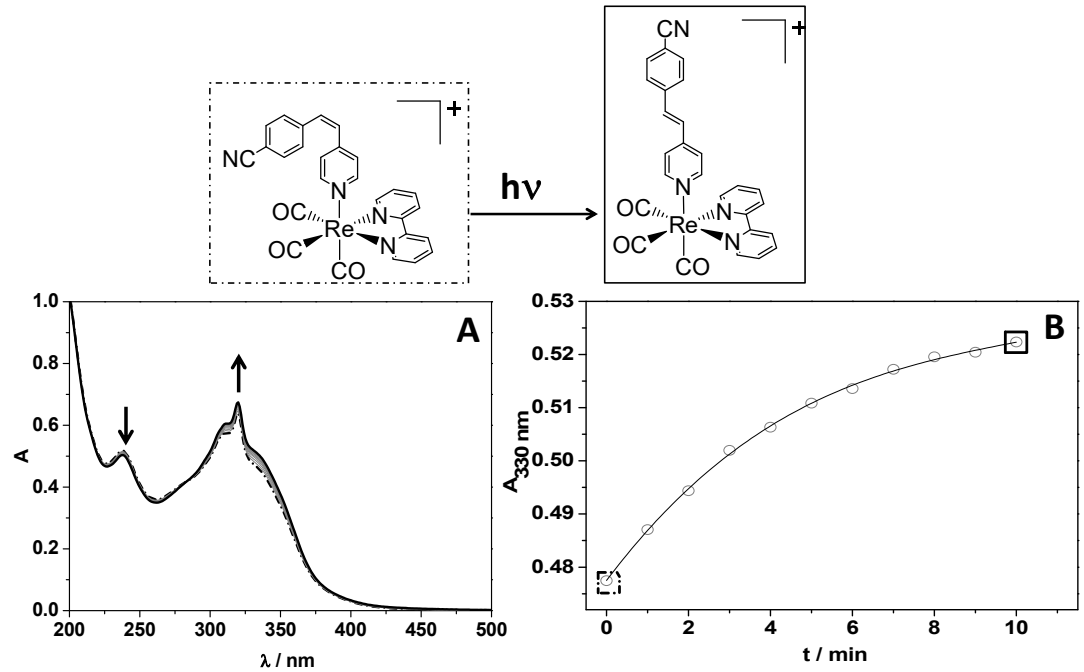


Figura 35. (A) Variações nos espectros de absorção em função do tempo de fotólise, (B) absorção em 330 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-$[Re(CO)_3(bpy)(stpyCN)]^+$ em CH_3CN (λ_{irr} = 255 nm, Δt_{irr} = 1 min, T = 298 K).

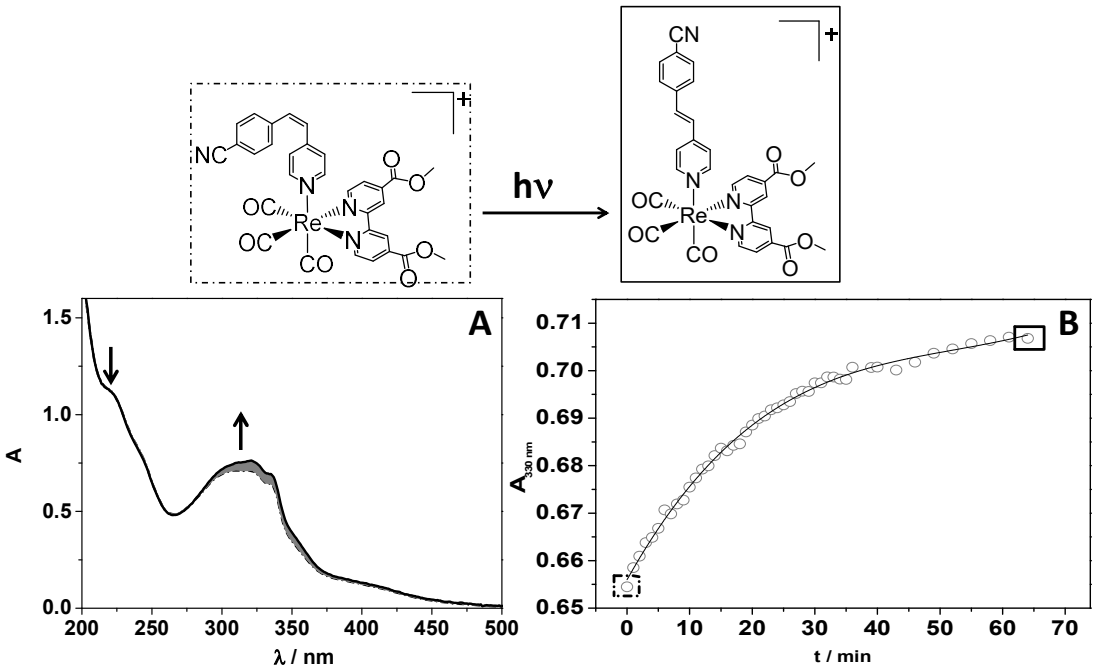


Figura 36. (A) Variações nos espectros de absorção em função do tempo de fotólise, (B) absorção em 330 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(stpyCN)]^+$ em CH_3CN (λ_{irr} = 255 nm, Δt_{irr} = 1 min, T = 298 K).

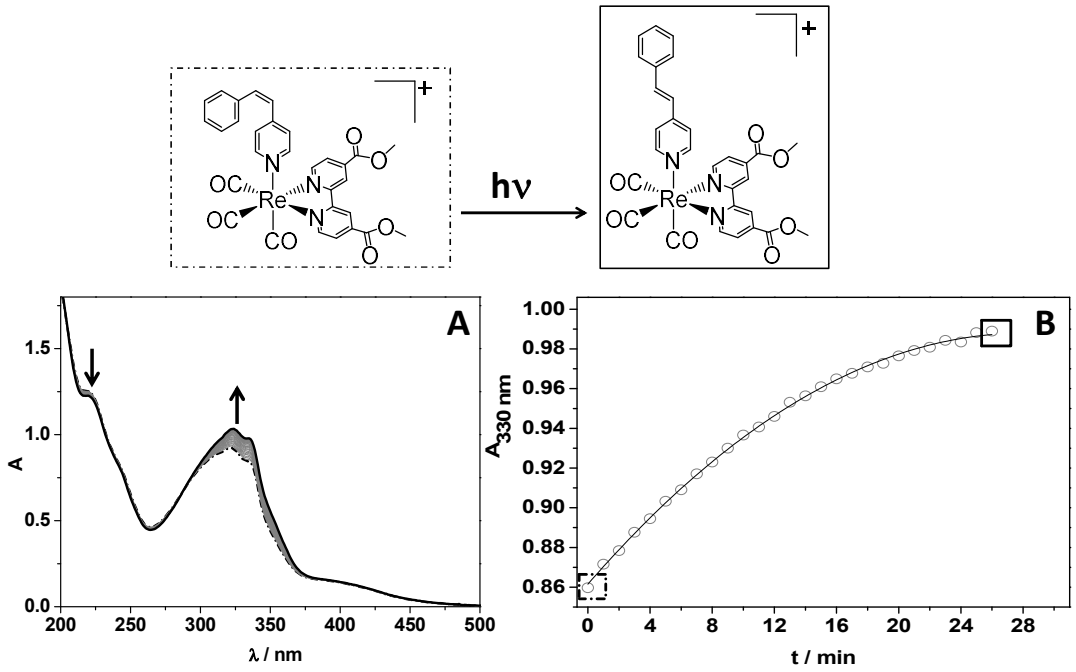


Figura 37. (A) Variações nos espectros de absorção em função do tempo de fotólise, (B) absorção em 330 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(stpy)]^+$ em CH_3CN (λ_{irr} = 255 nm, Δt_{irr} = 1 min, T = 298 K).

Para o complexo contendo o ligante estilbeno bpe, *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(bpe)]$^+$, a irradiação em 255 nm da solução fotoestacionária não resultou em alterações no espectro de absorção, Figura 38, indicando a ausência do processo de fotoisomerização reverso *cis→trans*.

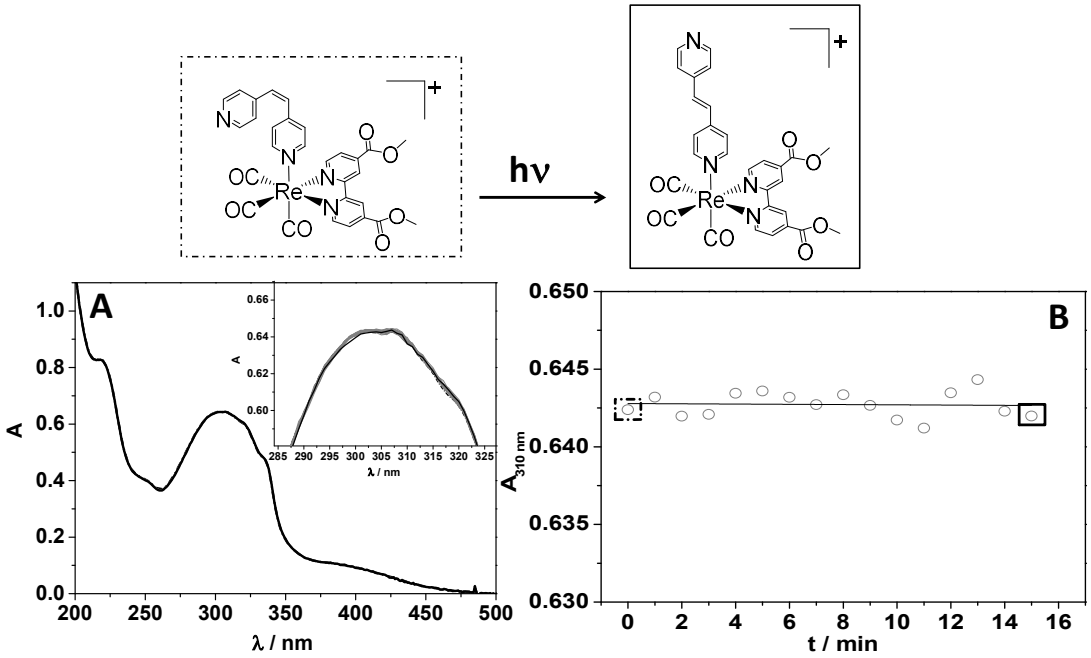


Figura 38. (A) Espectros de absorção em função do tempo de fotólise (*inset*: ampliação do espectro de absorção na região de 285 a 325 nm) , (B) absorção em 330 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(bpe)]$^+$ em CH_3CN (λ_{irr} = 255 nm, Δt_{irr} = 1 min, T = 298 K).

Os rendimentos quânticos para a fotorreação reversa *cis→trans* ($\Phi_{cis \rightarrow trans}$) dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(stpyR')]$^+$ estão listados na Tabela 12 e foram determinados por meio da variação do espectro de absorção, partindo-se das soluções fotoestacionárias dos complexos investigados, com auxílio da Equação 13 (seção 3.3.3.3. desta tese). Os resultados completos das triplicatas realizadas estão listados no Apêndice C.

Tabela 12. Rendimentos quânticos para fotoisomerização reversa *cis→trans* dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(stpyR')]$^+$ sob irradiação 255 nm em CH_3CN a 298K.

Complexos	$\Phi_{cis\rightarrow trans}$
fac-[Re(CO)$_3$(dmb)(stpyCN)]$^+$	0,22 ± 0,02
fac-[Re(CO)$_3$(bpy)(stpyCN)]$^+$	0,22 ± 0,02
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(stpyCN)]$^+$	0,26 ± 0,02
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(stpy)]$^+$	0,18 ± 0,02
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(bpe)]$^+$	0,01 ± 0,01

Um notável $\Phi_{cis\rightarrow trans}$ foi observado para os complexos da *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(stpyCN)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(stpy)]$^+$. Por outro lado, o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(bpe)]$^+$ apresenta $\Phi_{cis\rightarrow trans}$ próximo de zero. Ressaltam-se os elevados valores de $\Phi_{cis\rightarrow trans}$ associado aos complexos contendo o ligante stpyCN, característicos da série *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(stpyCN)]$^+$, conforme também observados para os outros complexos já publicados, por exemplo *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(stpyCN)]$^+$ ($\Phi_{cis\rightarrow trans}$ de 0,27 ± 0,03 [72]) e *fac*-[Re(CO)$_3$(ph$_2$phen)(stpyCN)]$^+$ ($\Phi_{cis\rightarrow trans}$ de 0,16 ± 0,03 [59]). Portanto, os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(stpyCN)]$^+$ possuem um eficiente interconversão fotoinduzida entre as formas moleculares *trans* e *cis*.

O complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(stpy)]$^+$, apesar de apresentar um valor de $\Phi_{cis\rightarrow trans}$ menor que os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(stpyCN)]$^+$, ainda assim possui um valor de $\Phi_{cis\rightarrow trans}$ bastante expressivo dentro da série de complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(stpy)]$^+$. Por exemplo, para o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(Me$_4$phen)(stpy)]$^+$ (phen = 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina) o rendimento quântico da reação *cis→trans* do ligante stpy coordenado foi de 0,15 [50].

Por outro lado, não foi observado fotoisomerização reversa *cis→trans* para o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(bpe)]$^+$. Contrastando com os resultados reportados por Wenger *et. al.* que estimou em torno de 0,18 os $\Phi_{cis\rightarrow trans}$ dos complexos *fac*-

$[Re(CO)_3(dmb)(bpe)]^+$, *fac*-$[Re(CO)_3(bpy)(bpe)]^+$, *fac*-$[Re(CO)_3(phen)(bpe)]^+$ e *fac*-$[Re(CO)_3(Me_4phen)(bpe)]^+$ sob irradiação em 355 nm [177]. Patrocínio *et. al.* também obteve $\Phi_{cis\rightarrow trans}$ bastante similar para o complexo *fac*-$[Re(CO)_3(Me_4phen)(bpe)]^+$ (0,15) sob irradiação em 255 nm [50]. No caso do complexo *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(bpe)]^+$, o estado $^3MLCT_{Re\rightarrow dmcb}$ deve ser o de mais baixa energia para o isômero *cis*, em concordância ao observado pela comparação do espectro de absorção do sistema *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(bpe)]^+$ em relação aos demais complexos da série *fac*-$[Re(CO)_3(NN)(bpe)]^+$ [17,50,60,61,63,148,170,178,181,182]. Tal estabilização do estado $MLCT_{Re\rightarrow dmcb}$ desfavorece a população do estado fotorreativo $^3IL_{cis\text{-}bpe}$, que transfere sua energia ao estado emissivo $^3MLCT_{Re\rightarrow dmcb}$ e, em contra partida, favorece a observação de emissão, conforme será discutido na seção 4.1.1.4.

Há de se destacar, que os valores de $\Phi_{cis\rightarrow trans}$ foram determinados a partir de soluções fotoestacionárias, na qual os isômeros *trans* e cis estão competindo pela luz absorvida, assim, estima-se que o rendimento quântico real para a fotorreação *cis*→*trans* ($\Phi^{real}_{cis\rightarrow trans}$) seja bem maior partindo-se de uma solução inicial contendo somente isômeros *cis* (100% de isômeros *cis*).

4.1.1.3. Propriedades fotoquímicas em meio rígido de PMMA

Os complexos *fac*-$[Re(CO)_3(R_2bpy)(trans\text{-}stpyCN)]^+$ e *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-}stpy)]^+$ também tiveram suas propriedades fotoquímicas investigadas em filmes finos de poli(metacrilato de metila) (PMMA). Os filmes foram submetidos à irradiação a 365 nm e as mudanças espectrais, Figura 39, são similares às observadas em solução fluida, com pontos isosbésticos bem definidos em 285, 282, 284 e 288 nm para os complexos *fac*-$[Re(CO)_3(dmb)(trans\text{-}stpyCN)]^+$, *fac*-$[Re(CO)_3(bpy)(trans\text{-}stpyCN)]^+$, *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-}stpyCN)]^+$ e *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-}stpy)]^+$, respectivamente.

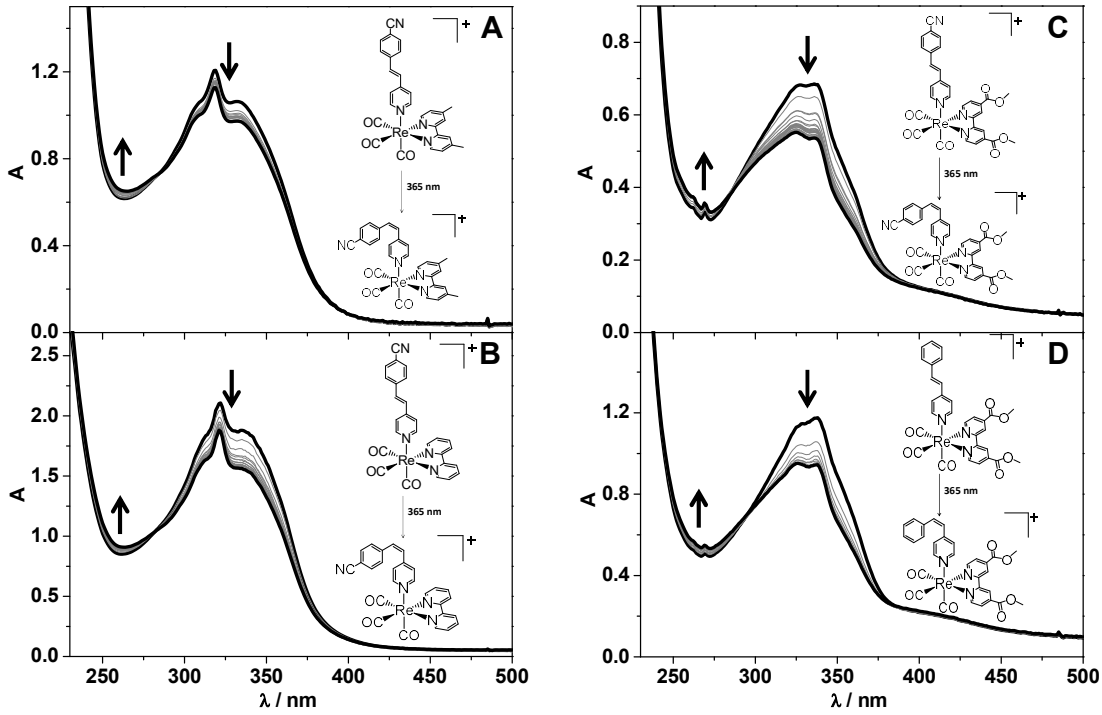


Figura 39. Variações no espectro de absorção do (A) *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$, (B) *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$, (C) *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ em função do tempo de fotólise até estado fotoestacionário em PMMA (λ_{irr} = 365 nm, Δt_{irr} = 30 s, T = 298 K).

A fotoisomerização em meio rígido de PMMA (λ_{irr} = 365 nm) também leva a um estado fotoestacionário, com porcentagem de fotólise aparente de 11%, 19%, 23% e 18% para o *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$, *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$, *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$, respectivamente. Esses valores são bem baixos se comparado aos determinados em solução fluida de acetonitrila: de 33%, 41%, 32% e 31% para o *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$, *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$, *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$, respectivamente. Esse comportamento é uma consequência da restrição da torção da ligação etilênica imposta pelo meio rígido, conforme reportado pra outros complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(*trans*-L)]$^+$ [17,52,55,63].

4.1.1.4. Propriedades fotofísicas

Sistema fac-[Re(NN)(trans-stpyCN)]$^+$

A irradiação dos complexos da série *fac*-[Re(R$_2$bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$ na região do UV-visível também leva a uma emissão amarelo esverdeado. Em acetonitrila a 298 K, os espectros de emissão desses complexos, Figuras 40A a 40F, apresentam uma banda larga, uma mais intensa com máximo em 535 nm e outra menos intensa em torno de 500 nm. As propriedades espectrais são apresentadas na Tabela 13.

A emissão de ambos os isômeros *trans*- e *cis* dos complexos *fac*-[Re(R$_2$bpy)(stpyCN)]$^+$ apresentam uma notável semelhança entre seus perfis espectrais, coordenadas CIE, rendimento quânticos de emissão (ϕ_{em}) e tempos de vida de emissão (τ_{em}). Esse perfil contrasta com o perfil geralmente observado para outros complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(*trans*-L)]$^+$, L = bpe ou stpy, em que os isômeros *trans* são praticamente não emissivos frente aos seus respectivos isômeros *cis* [55,56,58,64,71,177,178]. Os decaimentos emissivos dos *trans*-complexos e dos *cis*-complexos (solução fotoestacionária) seguem uma biexponencial com contribuição de dois tempos de vidas: um longo (τ_{em1}) e um curto (τ_{em2}), respectivamente na escala de microssegundos (característico de estado tripleto do tipo transferência de carga, ^{3}CT) e de nanossegundos (característico de estados tripleto intraligante centro-simétricos, ^{3}IL). Ademais, a fosforescência em 535 nm é suprimida na presença de O_2, assim como observado para outros emissores tripletos com tempo de vida na ordem de microssegundos [50,183].

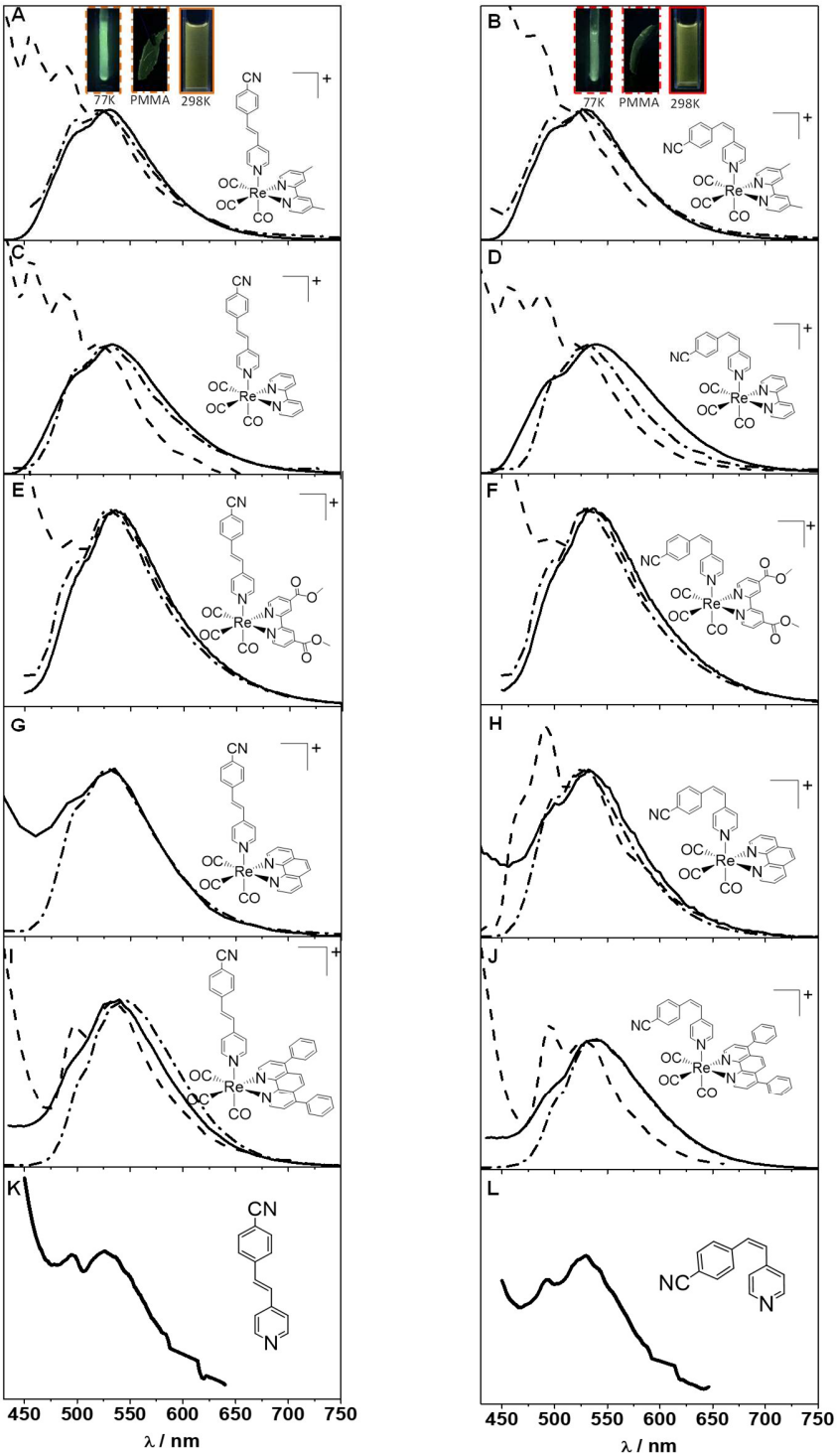


Figura 40. Espectros de emissão do (A) *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$, (B) *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*cis*-stpyCN)]$^+$, (C) *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$, (D) *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*cis*-stpyCN)]$^+$, (E) *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$, (F) *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpyCN)]$^+$, (G) *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(*trans*-stpyCN)]$^+$, (H) *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(*cis*-stpyCN)]$^+$, (I) *fac*-[Re(CO)$_3$(ph$_2$phen)(*trans*-stpyCN)]$^+$, (J) *fac*-[Re(CO)$_3$(ph$_2$phen)(*cis*-stpyCN)]$^+$, (K) *trans*-stpyCN e (L) *cis*-stpyCN em CH_3CN a 298 K (——), meio rígido de PMMA a 298 K (—•—•—) e EPA a 77 K (— — —) (λ_{exc} = 300 nm).

Tabela 13. Parâmetros fotofísicos dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(stpyCN)]$^+$ e para os ligantes stpyCN não coordenados em acetonitrila a 298 K (λ_{exc} = 300 nm).

Compostos	λ_{em} / nm	ϕ_{em} [b]	τ_{em1} / μs	τ_{em2} / ns	CIE (*x; y*) [c]
fac-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$	505[a], 530	0,026 ± 0,005	0,64	16	0,30; 0,54
fac-[Re(CO)$_3$(dmb)(*cis*-stpyCN)]$^+$	505[a], 530	0,027 ± 0,003	0,66	15	0,30; 0,54
fac-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$	505[a], 535	0,019 ± 0,004	0,55	29	0,33; 0,53
fac-[Re(CO)$_3$(bpy)(*cis*-stpyCN)]$^+$	505[a], 535	0,022 ± 0,003	0,52	26	0,33; 0,53
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$	505[a], 535	0,038 ± 0,003	0,34	9	0,35; 0,54
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpyCN)]$^+$	505[a], 535	0,039 ± 0,002	0,44	10	0,35; 0,54
trans-stpyCN	340[a], 355, 490[a], 530	<0,017 [d]	[e]	[e]	
cis-stpyCN	340[a], 355, 490[a], 530	<0,020 [d]	[e]	[e]	

[a] Ombro
[b] Obtido contra o padrão *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)Cl] (ϕ = 0,0060) [149].
[c] Figura XXXVIII do Apêndice A.
[d] determinado para a de 450 a 650 nm que inclui uma parte da emissão singleto do composto, Figura 42.
[e] Não determinado.

Os perfis espectrais observados em meio rígido de PMMA a 298 K e em meio vítreo de EPA a 77 K são muito semelhantes aos observados em meio fluido, sem diferenciação entre os isômeros, Figuras 40A a 40F. Portanto, a emissão dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(stpyCN)]$^+$ não é afetada por mudanças na rigidez do meio nem pela natureza do substituinte no ligante R$_2$bpy. Esse comportamento fotofísico é muito distinto do reportado para outros complexos fotoisomerizáveis *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(L)]$^+$ [17,55,56,61,65,178,180,184], que apresentam uma emissão ^{3}MLCT$_{Re\rightarrow NN}$ responsiva à rigidez e mudanças no ligante NN.

Para melhor investigar tal comportamento, a caracterização fotofísica foi estendida para os complexos contendo os ligantes 1,10-phenantrolina (phen) e 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (ph$_2$phen), *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(stpyCN)]$^+$ [72] e *fac*-[Re(CO)$_3$(ph$_2$phen)(stpyCN)]$^+$ [59], previamente investigados pelos grupo, obtendo-se seus espectros de emissão em meio rígido de PMMA a 298 K. Conforme observado nas Figuras 41G a 41J, os espectros destes dois complexos adicionais também seguem a mesma tendência incomum e intrínseca da série de complexos de rênio(I) contendo o ligante stpyCN.

Para efeitos de comparação buscando-se elucidar os mecanismos radiativos desta série, também foram obtidos os espectros de emissão dos complexos precursores, *fac*-[$Re(CO)_3(R_2bpy)Cl$], que apresentaram emissões largas e não estruturadas em soluções fluidas atribuídas ao decaimento do estado excitado de mais baixa energia $^3MLCT_{Re\rightarrow NN}$ [185]. O aumento crescente na rigidez do meio (em meio rígido de PMMA a 298 K e EPA a 77 K) resulta em sucessivos deslocamentos hipsocrômicos e estruturação vibrônica, Figura 41. Esse efeito é bastante conhecido em emissores ^3MLCT e denominado de efeito rigidocrômico [185–187]. Transições radiais, como as MLCT, têm o seu momento de dipolo invertido em relação ao estado fundamental, portanto o povoamento de tal estado exige a reorientação do dipolo do solvente para se adequar ao novo estado formado. Portanto, tais transições são estabilizadas em meios polares, porém a dificuldade em reorientar-se faz com que os meios apolares as desestabilizem. Efeito similar ocorre com o aumento da rigidez do meio, como em PMMA a 298 K e EPA a 77 K, em que a movimentação das moléculas do solvente está mais restringida, dificultando a reorientação de seus momentos dipolos, levando à desestabilização dos estados MLCT. Opostamente, as energias dos estados IL permanecem praticamente inalteradas devido ao seu caráter centro-simétrico [185].

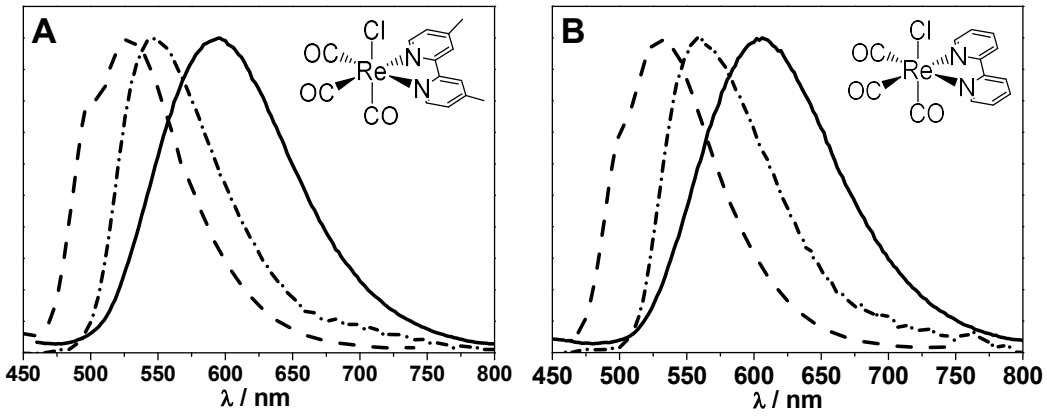


Figura 41. Espectro de emissão do (A) *fac*-[$Re(CO)_3(dmb)Cl$] e (B) *fac*-[$Re(CO)_3(bpy)Cl$] em CH_3CN a 298 K (——), PMMA a 298K (—•—•—) e EPA a 77 K (— — —) (λ_{exc} = 300 nm).

Na verdade, a emissão dos sistemas *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(stpyCN)]$^+$ se assemelha mais à fosforescência do ligante stpyCN não coordenado, tanto na forma *trans* como na *cis*, Figuras 40K e 40L. Na região de 450 – 650 nm, o ligante stpyCN apresenta uma banda de emissão pouco intensa, resolvida em modos vibrônicos, atribuída à fosforescência $^3\pi\rightarrow\pi^*$ do estado excitado de mais baixa energia (que está parcialmente sobreposta com a fluorescência $^1\pi\rightarrow\pi^*$ em altas energias, muito mais intensa, Figura 42).

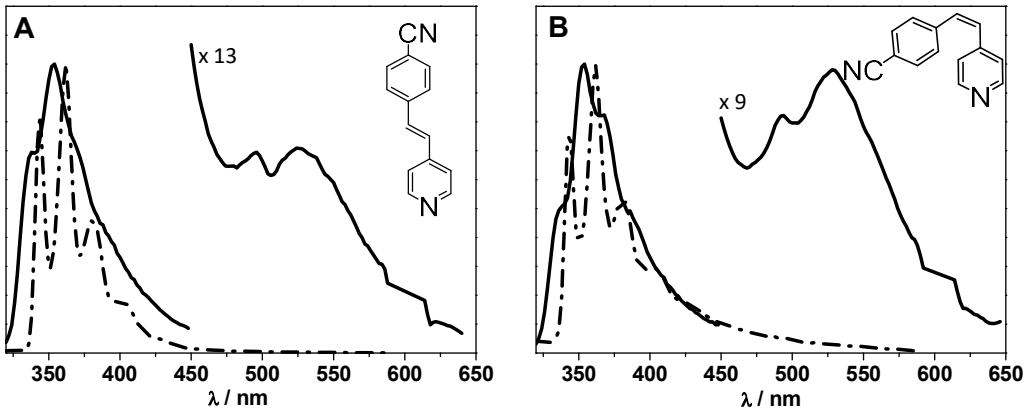


Figura 42. Espectro de emissão do (A) *trans*-stpyCN e do (B) *cis*-stpyCN em CH_3CN a 298 K (——) e em EPA 77 K (—•—•—) (λ_{exc} = 300 nm).

Portanto, as evidências encontradas nas propriedades fotofísica dos complexos *trans*- e *cis*- *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(stpyCN)]$^+$, tais como i) ausência do efeito rigidrocrômico, ii) emissão insensível às características do ligante NN e iii) semelhança com a emissão do ligante stpyCN (tanto na forma *trans* como na *cis*), demonstram que o estado excitado $^3IL_{stpyCN}$ é o de mais baixa energia e responsável pela luminescência dos complexos *trans*- e *cis*- *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(stpyCN)]$^+$. Esse comportamento é intrigante, visto que todos os estudos para outros complexos fotoisomerizáveis *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(L)]$^+$ reportam a emissão a partir do estado $^3MLCT_{Re\rightarrow NN}$ como responsável pela fosforescência dos *cis*-complexos [17,34,50,52,55,56,58,60–62,65,66,70,177,178].

Sistema fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(stpy)]$^+$

As mudanças no espectro de emissão em função do tempo de fotólise são mostrados na Figura 43 para o sistema *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(stpy)]$^+$. Um considerável aumento na intensidade de emissão é observado com a ocorrência da fotorreação, em que o isômero *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ é praticamente não-emissivo (ϕ_{em} ~ 0,005), enquanto que o isômero *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpy)]$^+$ apresenta emissão 20 vezes mais intensa (ϕ_{em} ~ 0,1). Tal comportamento também foi observado em outros complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(L)]$^+$ contendo ligante stpy e bpe e pode ser convenientemente explorado em sensores luminescentes/de polimerização com respostas lógicas do tipo *off/on,* como previamente reportado para outros complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(stpy)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(bpe)]$^+$ [17,52,55,56,61–63,65,71,178].

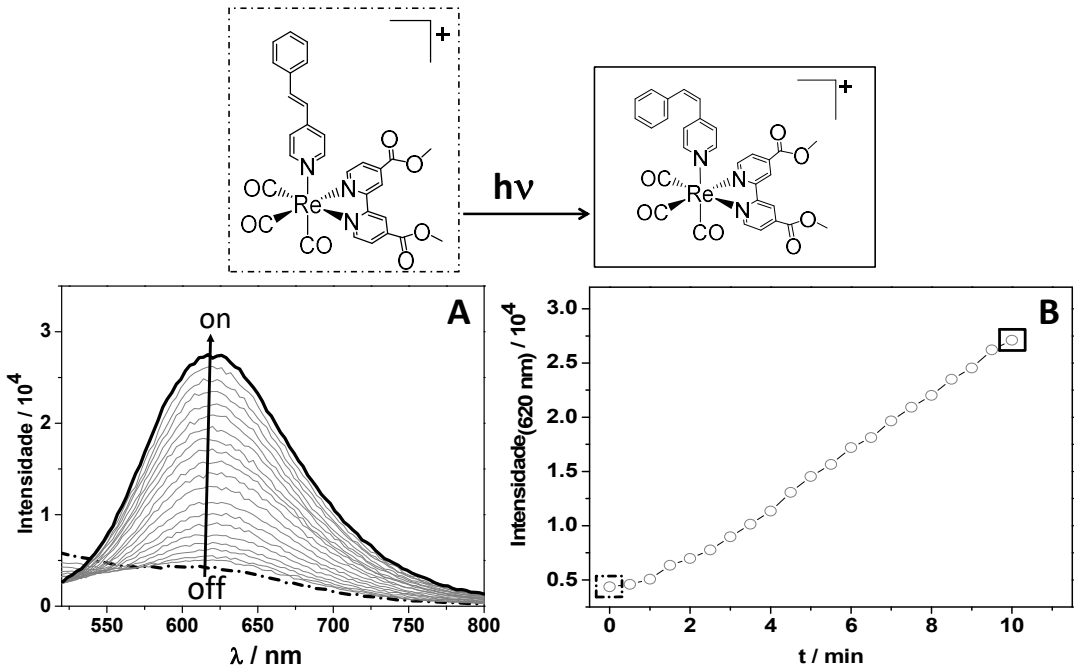


Figura 43. (A) Variações no espectro de emissão em função do tempo de fotólise, (B) emissão em 620 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ em CH_3CN (λ_{irr} = 436 nm, Δt_{irr} = 30 s, λ_{exc} = 420 nm, T = 298 K).

A emissão do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpy)]$^+$, com o máximo próximo de 620 nm em acetonitrila a 298 K, apresenta um tempo de vida longo (τ_{em} ~ 0,68 μs) e é bastante sensível a alterações da rigidez do meio, Figura 44A, de modo similar a outros complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(*cis*-stpy)]$^+$ [55,56,66,178,188,189], portanto o estado excitado responsável pela luminescência é atribuído ao ^{3}MLCT$_{Re\rightarrow dmcb}$.

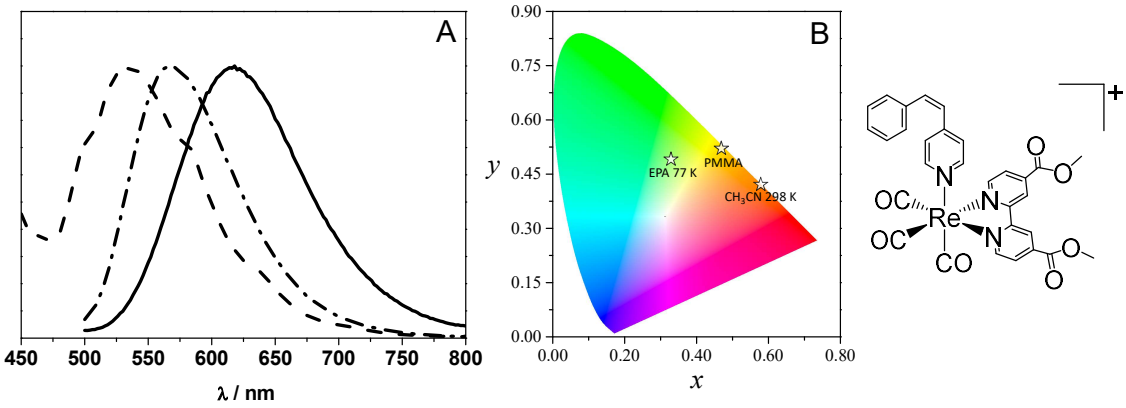


Figura 44. (A) Espectro de emissão do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpy)]$^+$ em CH_3CN a 298 K (——), meio rígido de PMMA a 298 K (—•—•—) e EPA a 77 K (— — —) (λ_{exc} = 420 nm) e (B) coordenadas CIE calculadas a partir dos espectros de emissão.

Uma outra abordagem para visualização do rigodromismo oriundo da emissão ^{3}MLCT$_{Re\rightarrow dmcb}$ é por meio do digrama de cromaticidade definido pela comissão internacional de iluminação (*commission internationale d'eclairage* – CIE), Figura 44B. Os diagramas de cromaticiade CIE são largamente utilizados para caracterização de dispositivos eletroluminescentes [27,190] e permitem a quantificação da coloração percebida pelo olhos humanos em termos de coordenadas x,y, conforme descrito na seção 3.3.5 da parte experimental desta tese.

Para o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpy)]$^+$, a observação concomitante de emissão e fotoisomerização *cis*→*trans* sugere que os estados ^{3}MLCT$_{Re\rightarrow dmcb}$ e ^{3}IL$_{cis\text{-}stpy}$ estão muito próximos em energia ou ainda que o fotoprocesso *cis*→*trans* ocorra

exclusivamente por via singleto. Tal comportamento requer investigações adicionais para sua completa elucidação, por exemplo por meio de técnicas resolvidas no tempo.

Sistema fac-[Re(dmcb)(bpe)]$^+$

Também foram observadas mudanças no espectro de emissão em função do tempo de fotólise para o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$, Figura 45. No entanto o aumento na intensidade de emissão, atribuído à fotoisomerização *trans*→*cis*, foi mais discreto se comparado ao complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$. O isômero *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$ é praticamente não-emissivo (ϕ_{em} ~ 0,004), enquanto que isômero *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-bpe)]$^+$ é em torno de 10 vezes mais emissivo (ϕ_{em} ~ 0,06).

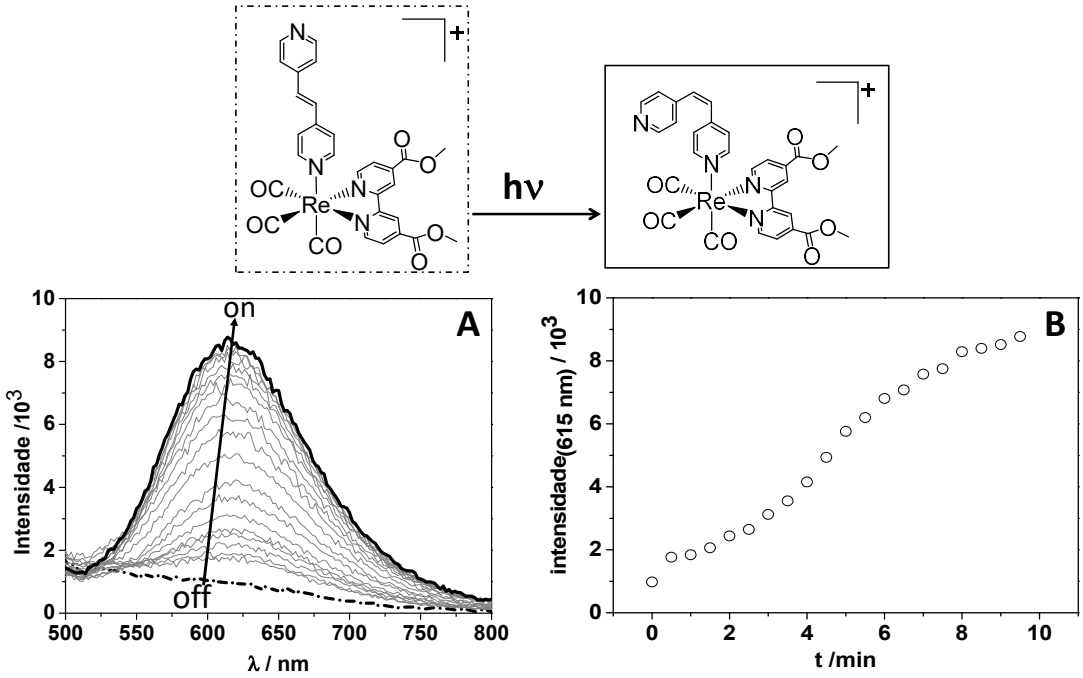


Figura 45. (A) Variações no espectro de emissão em função do tempo de fotólise, (B) emissão em 620 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$ em CH_3CN (λ_{irr} = 436 nm, Δt_{irr} = 30 s, λ_{exc} = 380 nm, T = 298 K).

A baixa emissão do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-bpe)]$^+$ em acetonitrila a 298 K apresenta um máximo em torno de 615 nm com um tempo de vida na ordem de microssegundos (τ_{em} ~ 0,45 μs) e também sofre um acentuado efeito rigidrocrômico, Figura 46, similar ao observado para o *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpy)]$^+$. Deste modo é possível inferir que a emissão ocorre a partir do estado ^{3}MLCT$_{Re\rightarrow dmcb}$ nesse complexo. A emissão MLCT$_{Re\rightarrow NN}$ é comumente observada em complexos contendo o ligante isomerizável bpe, *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(*cis*-bpe)]$^+$ [56,60,60,61,177,178,182].

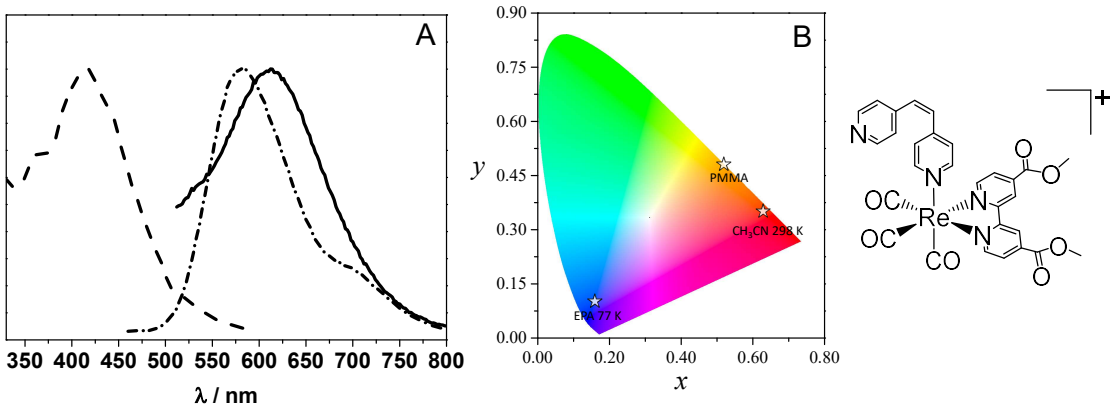


Figura 46. Espectro de emissão do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-bpe)]$^+$ em CH_3CN a 298 K (——), meio rígido de PMMA a 298 K (—•—•—) e EPA a 77 K (— — —) (λ_{exc} = 300 nm).

Os estados ^{1}IL$_{bpe}$/^{3}IL$_{bpe}$ estão em maior energia em relação aos sistemas contendo os ligantes stpy, *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpy)]$^+$, e stpyCN, *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*cis*-stpyCN)]$^+$. Para o isômero *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpy)]$^+$, a inversão entre os estados ^{1}IL$_{cis\text{-}bpe}$ e ^{3}MLCT$_{Re\rightarrow dmcb}$ é bastante acentuada, impedindo a ocorrência do fotoprocesso reverso *cis*→*trans,* Figura 47.

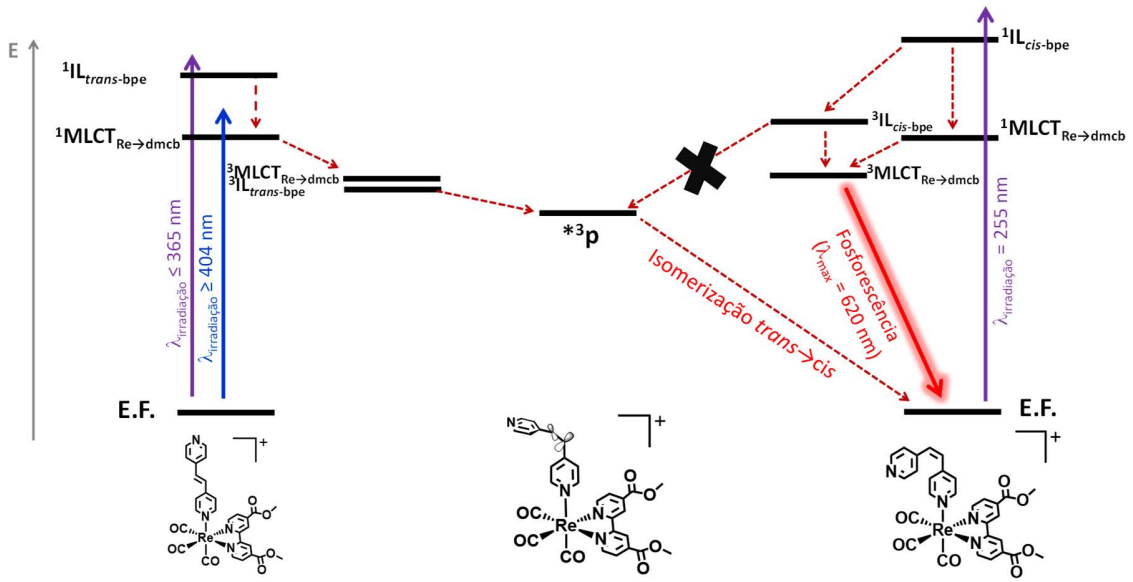


Figura 47. Digrama de energia simplificado proposto para o *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(bpe)]$^+$. E.F. = estado fundamental.

4.1.1.5. Infravermelho resolvido no tempo

O infravermelho resolvido no tempo (*time-resolved infrared* - TRIR) é uma técnica sofisticada para investigar estados excitados, especialmente em complexos metálicos contendo ligantes carbonis (C≡O) como os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(L)]$^+$ [191]. Nesses compostos, os estiramentos simétricos ν(C≡O) fornecem informações detalhadas sobre a natureza dos estados excitados devido à sua alta sensibilidade à distribuição de densidade eletrônica [192,193].

Os resultados de TRIR obtidos para os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ comprovam os estados excitados fotorreativo responsáveis pela isomerização *trans*→*cis* do ligante estilbeno coordenado (*trans*-stpyCN ou *trans*-stpy). O trabalho ainda está em fase de execução em colaboração com o Brookhaven National Laboratory (Profa. Dra. Etsuko Fujita, Dr. David Grills e Dr. Renato N. Sampaio). Nesta tese são apresentados alguns resultados obtidos até o momento.

Os espectros de absorção no infravermelho no estado fundamental e resolvido no tempo obtidos para os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ na região atribuída ao modo vibracional A'(1) do ν(CO) (de 2010 a 2060 cm^{-1}) estão apresentados nas Figuras 48 a 51 e os deslocamentos das bandas encontram-se sumarizado na Tabela 14.

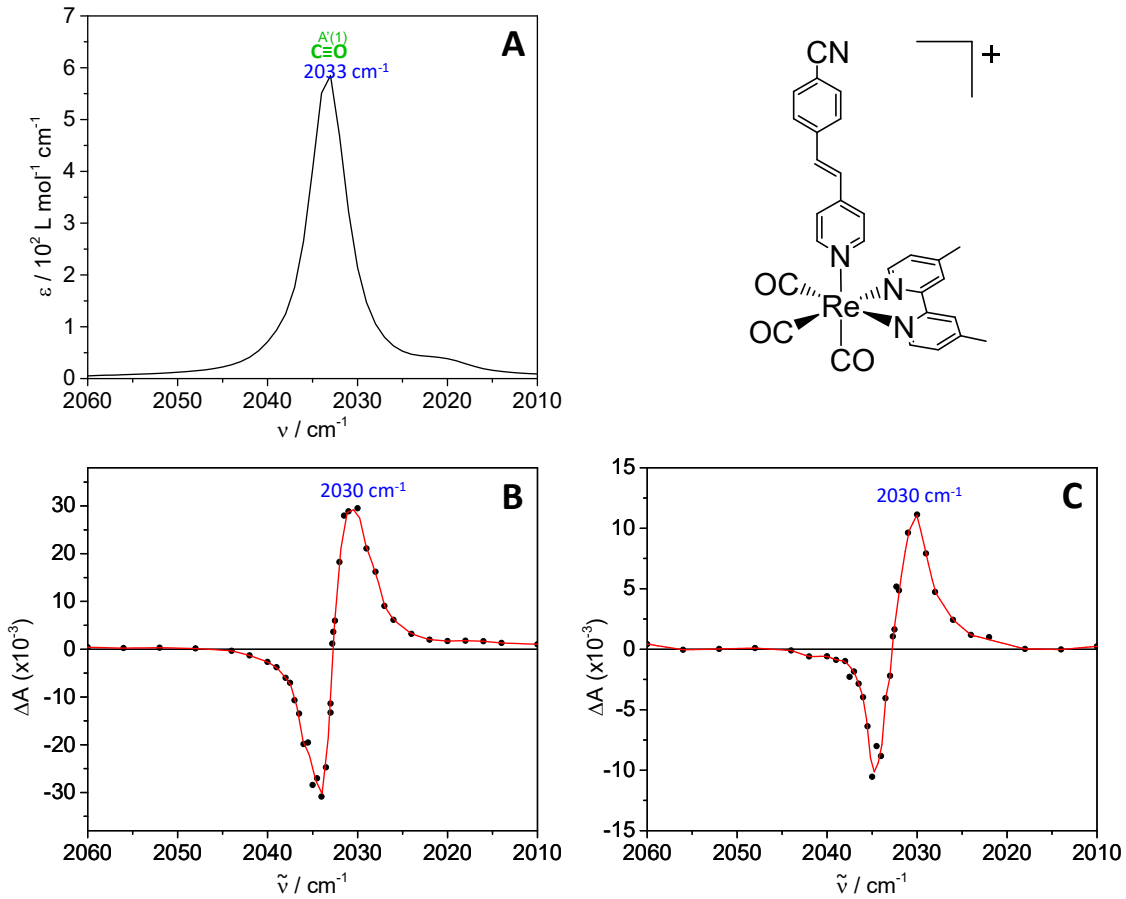


Figura 48. Espectros de absorção no infravermelho na região ν(CO) (A) no estado fundamental e resolvido no tempo, TRIR, sob excitação em (B) 355 nm (30 ns) e (C) 415 nm (30 ns) do complexo o *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ em acetonitrila a 298 K.

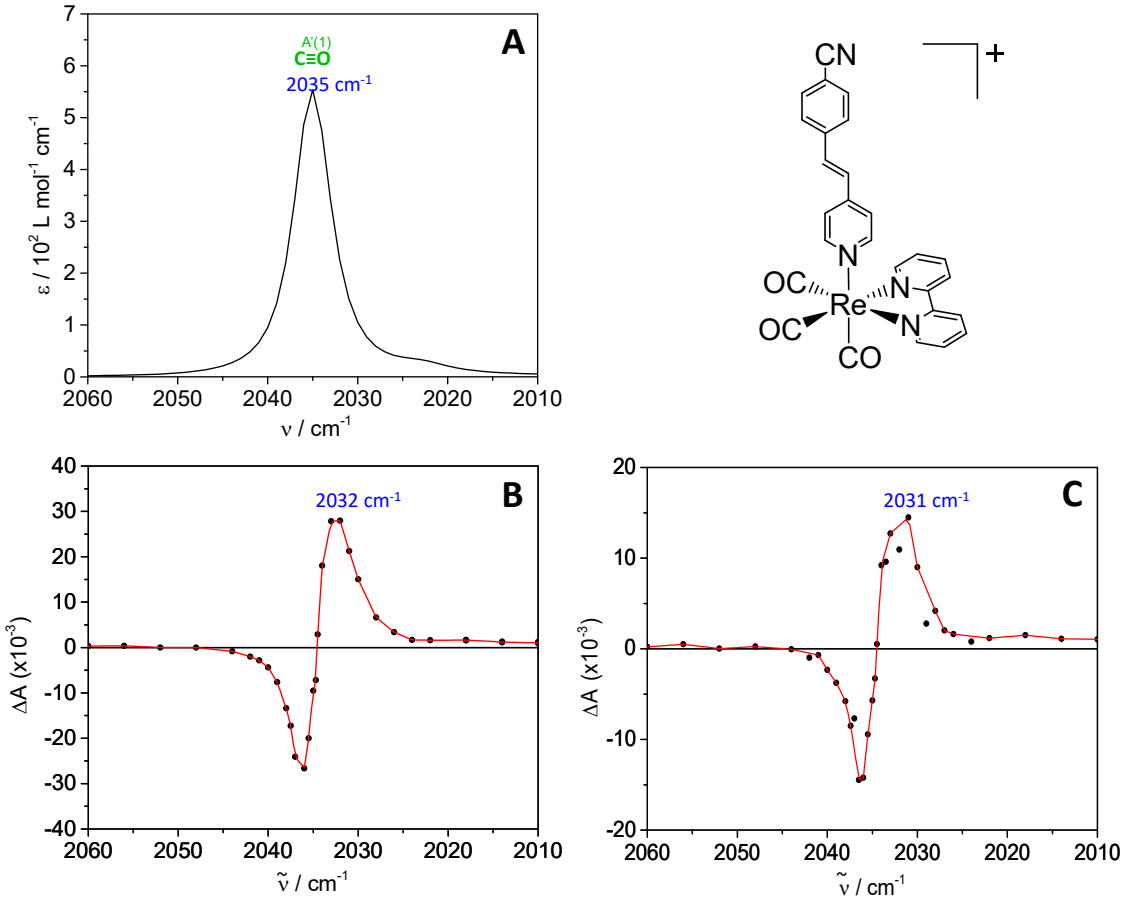


Figura 49. Espectros de absorção no infravermelho na região ν(CO) (A) no estado fundamental e resolvido no tempo, TRIR, sob excitação em (B) 355 nm (40 ns) e (C) 415 nm (40 ns) do complexo o *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$ em acetonitrila a 298 K.

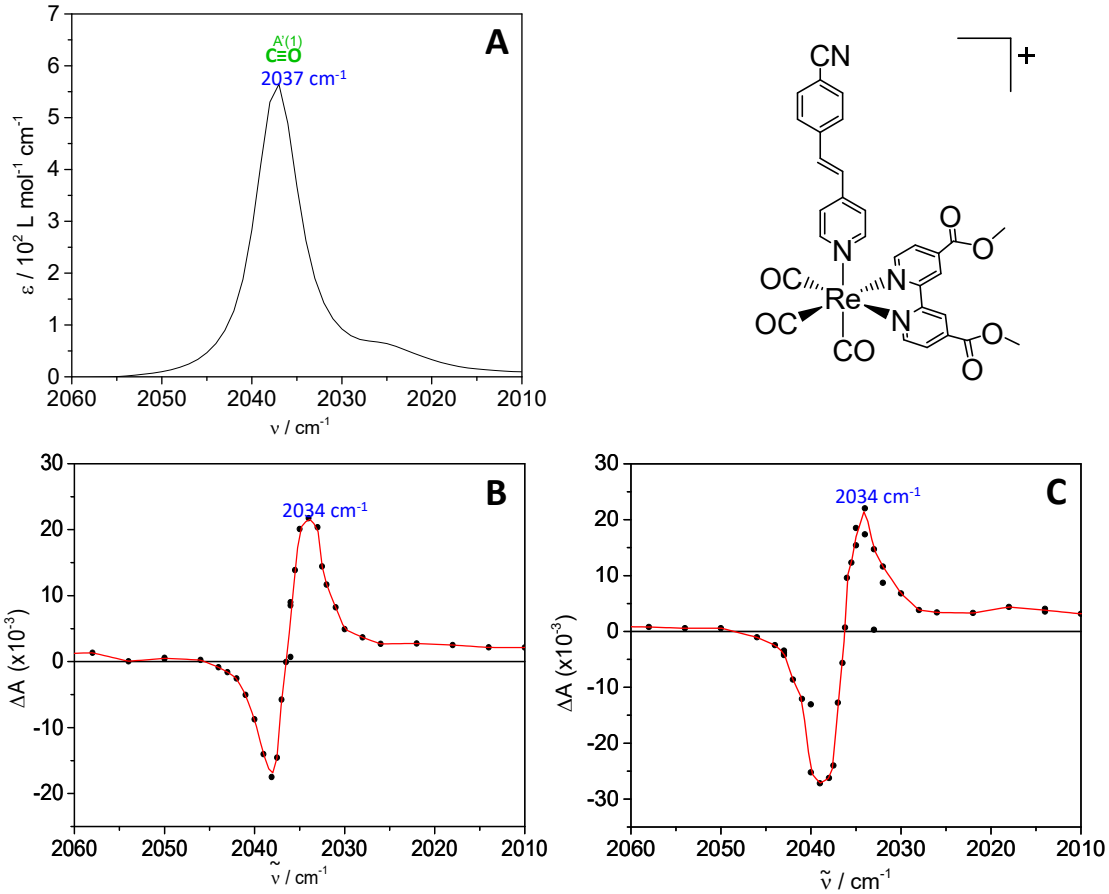


Figura 50. Espectros de absorção no infravermelho na região ν(CO) (A) no estado fundamental e resolvido no tempo, TRIR (40 ns), sob excitação em (B) 355 nm (40 ns) e (C) 415 nm (50 ns) do complexo o *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ em acetonitrila a 298 K.

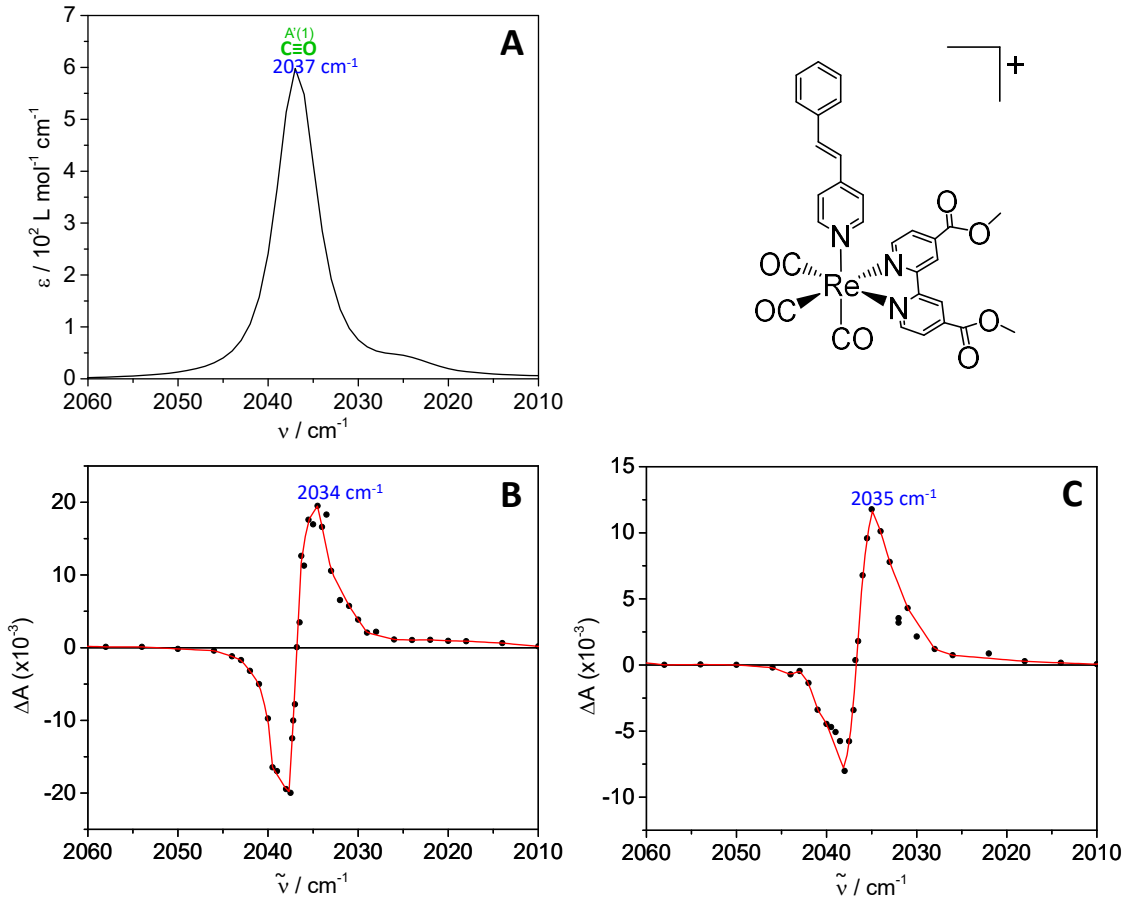


Figura 51. Espectros de absorção no infravermelho na região ν(CO) (A) no estado fundamental e resolvido no tempo, TRIR, sob excitação em (B) 355 nm (30 ns) e (C) 415 nm (30 ns) do complexo o *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ em acetonitrila a 298 K.

Tabela 14. TRIR na região do ν(CO) para complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ em acetonitrila a 298 K.

Complexos	λ_{exc} / nm	$\tilde{\nu}_{(estado\ fundamental)}$ / cm^{-1}	$\tilde{\nu}_{(estado\ excitado)}$ / cm^{-1}	$\Delta\tilde{\nu}$ [a] / cm^{-1}	Estado excitado
fac-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$	355	2033	2030	-3	$^3\pi\pi^*$
	415	2033	2030	-3	$^3\pi\pi^*$
fac-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$	355	2035	2032	-3	$^3\pi\pi^*$
	415	2035	2031	-4	$^3\pi\pi^*$
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$	355	2037	2034	-3	$^3\pi\pi^*$
	430	2037	2034	-3	$^3\pi\pi^*$
fac-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$	355	2037	2034	-3	$^3\pi\pi^*$
	430	2037	2035	-2	$^3\pi\pi^*$
[b] *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(*trans*-bpe)]$^+$	355	2035	2029	-6	$^3\pi\pi^*$
[c] *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(4-etpy)]$^+$		2035	2074	+39	^{3}MLCT
[d] *fac*-[Re(CO)$_3$(dppz)(PPh$_3$)]$^+$		2040	2032	-8	$^3\pi\pi^*$

[a] $\Delta\tilde{\nu}$= $\tilde{\nu}_{(estado\ excitado)}$ - $\tilde{\nu}_{(estado\ fundamental)}$, [b] [60,170], [c] 4-etpy = 4-etilpiridina [191], [d] dppz = dipirido[3,2-a:2',2'-c]fenazina e PPh$_3$ = trifenilfosfina [145].

Os espectros no infravermelho no estado fundamental e resolvido no tempo dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ na região ν(CO) exibem pequenos deslocamentos, $\Delta\tilde{\nu}$(CO), em direção à região de energia menor, Tabela 14. Os baixos valores de $\Delta\tilde{\nu}$(CO) observados são atribuídos a uma pequena variação na retroligação $d_{\pi Re\rightarrow\pi^*stpyR'}$ que intensifica a interação $d_{\pi Re\rightarrow\pi^*CO}$ com um consequente enfraquecimento da ligação CO e são consistentes com o estado excitado $^3\pi\pi^*$ do ligante *trans*-stpyCN ou *trans*-stpy.

Para efeitos de comparação, na Tabela 14 estão também apresentados os valores de ν(CO) no estado fundamental e no estado excitado do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(4-etpy)]$^+$ (4-etpy = 4-etilpiridina), que apresenta o estado ^{3}MLCT como estrado excitado de mais baixa energia [191]. Nesse complexo, o deslocamento da banda ν(CO) para região de maior energia, $\Delta\tilde{\nu}$ = + 39 cm^{-1}, é condizente com a oxidação do Re(I) a Re(II). Essa mudança no estado de oxidação formal diminui a retrodoação da ligação $d_{\pi(Re)\rightarrow\pi^*(CO)}$, que aumenta o caráter da ligação tripla do CO e leva ao deslocamento do ν(CO) para região de maior energia. O grande deslocamento na posição da banda ν(CO) para região de maior energia caracteriza o estado excitado MLCT, no qual o metal Re(I) é formalmente oxidado a Re(II).

Por outro lado, para o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dppz)(PPh$_3$)]$^+$ (dppz = dipirido[3,2-a:2',2'- c]fenazina) o estado excitado de mais baixa energia é atribuído ao $^3\pi\pi^*_{dppz}$ [145], Tabela 14, que apresenta deslocamentos negativos do ν(CO) em torno de $\Delta\tilde{\nu}$ = - 8 cm^{-1}, assim como observado nos complexos investigados. Comportamento semelhante foi reportado pelo nosso grupo em colaboração com o grupo do prof. Thomas J. Meyer para o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(*trans*-bpe)]$^+$, que apresenta o $^3IL_{trans\text{-bpe}}$ como o estado excitado de mais baixa energia [60,170].

A excitação tanto na banda atribuída ao $^1IL_{trans\text{-}stpyR'}$ (355 nm) como na banda atribuída ao $^1MLCT_{Re\rightarrow R2bpy}$ (414 ou 430 nm), leva a população do estado $^3IL_{trans\text{-}stpyR'}$ ($^3\pi\pi^*$), evidenciando a eficiente sensibilização *trans*→*cis* induzida pelo centro metálico de rênio(I) nos complexos *fac*-$[Re(CO)_3(R_2bpy)(trans\text{-}stpyCN)]^+$ e *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-}stpy)]^+$.

Os resultados de TRIR obtidos neste trabalho permitem comprovar a natureza dos estados excitados responsáveis pela reação de fotoisomerização *trans*→*cis* do ligante stpyCN e stpy coordenado.

Sumarizando os resultados observados, um diagrama de energia simplificado é proposto na Figura 52 para explicar o comportamento fotodinâmico da série *fac*-$[Re(CO)_3(NN)(stpyCN)]^+$ e evidencia o papel chave do estado $^3IL_{stpyCN}$ no processo fotoquímico.

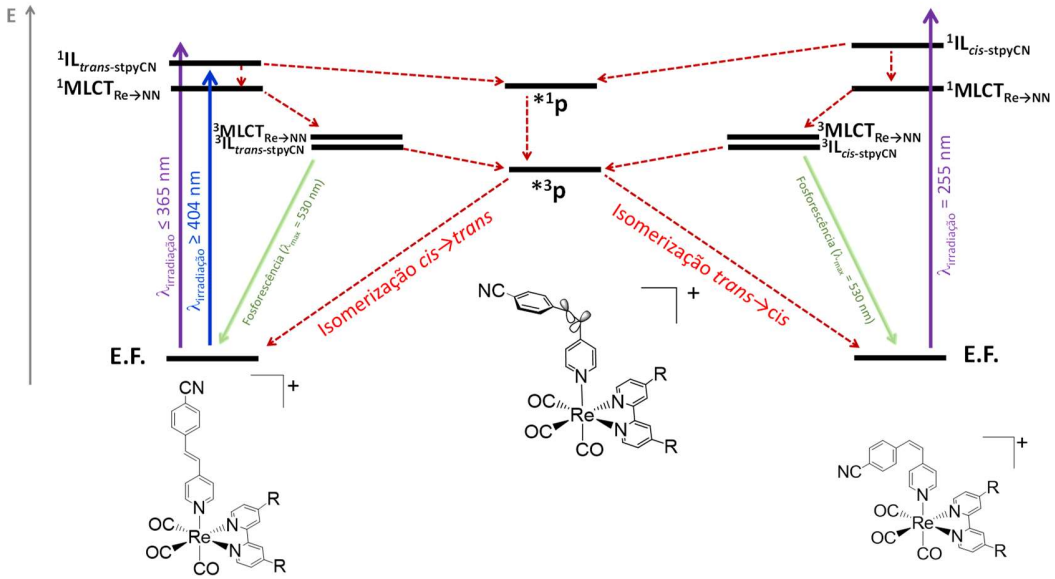


Figura 52. Digrama de energia simplificado proposto para a série *fac*-$[Re(CO)_3(NN)(stpyCN)]^+$. E.F. = estado fundamental.

Para os complexos *fac*-$[Re(CO)_3(NN)(trans\text{-}stpyCN)]^+$, a excitação em comprimentos de onda menores que 365 nm leva a população do estado $^1IL_{trans\text{-}stpyCN}$ e a

excitação em $\lambda \geq 404$ nm leva população do estado $^{1}MLCT_{Re\rightarrow R2bpy}$. O elevado SOC exercido pelo centro metálico de rênio(I) favorece o cruzamento intersistema e a população do estado fotorreativo $^{3}IL_{trans\text{-}stpyCN}$ do qual ocorre a isomerização *trans→cis*. O fotoprocesso reverso *cis→trans* ocorre de maneira bastante eficiente, visto que o estado $^{3}IL_{cis\text{-}stpyCN}$ é o demais mais energia para o isômero *cis.* A existência de uma via singleto adicional que conduz a isomerização *trans→cis*, apesar de pouco favorecida não é completamente descartada, haja vista os valores de $\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$ serem maiores sob excitação na região atribuída a $^{1}IL_{trans\text{-}stpyCN}$ e menores sob excitação na região atribuída a $^{1}MLCT_{Re\rightarrow R2bpy}$. O eficiente fotoprocesso reverso *cis→trans* está relacionado ao estado excitado de mais baixa energia $^{3}IL_{cis\text{-}stpyCN}$.

Para o sistema *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(stpy)]^+$, o processo de fotoisomerização reverso *cis→trans* ainda requer maiores informações, contudo a Figura 53 sumariza algumas rotas possíveis por meio das investigações fotoquímicas e fotofísicas realizadas. Para o isômero *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(cis\text{-}stpy)]^+$ há uma inversão entre os estados $^{3}IL_{trans\text{-}stpyCN}$ e $^{3}MLCT_{Re\rightarrow dmcb}$.

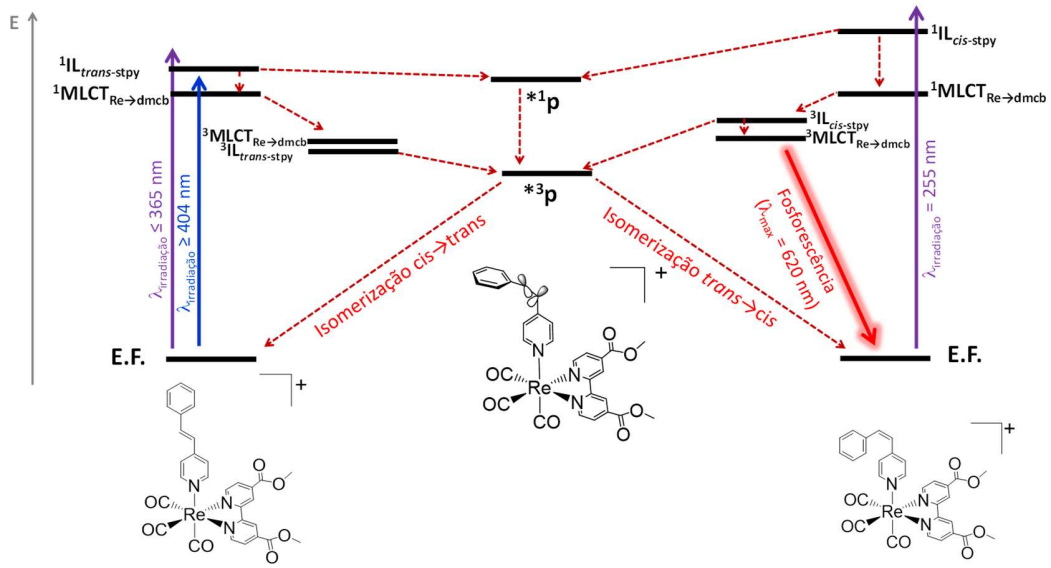


Figura 53. Digrama de energia simplificado proposto para o *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(stpy)]^+$. E.F. = estado fundamental.

4.1.2. Sistemas binucleares *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$

4.1.2.1. Síntese e caracterização

Os complexos binucleares *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$, em que R$_2$bpy é dmb, bpy ou dmcb, foram sintetizados a partir da reação entre 1 equivalente do ligante *trans*-bpe com 2,1 equivalentes do intermediário *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*tfms*)], Figura 54. Tais complexos foram isolados na forma de sal de PF_6^- com rendimentos em torno de 65%, sendo necessários 2 mols PF_6^- para cada 1 mol de complexo, uma vez que os complexo binucleares apresentam carga 2+.

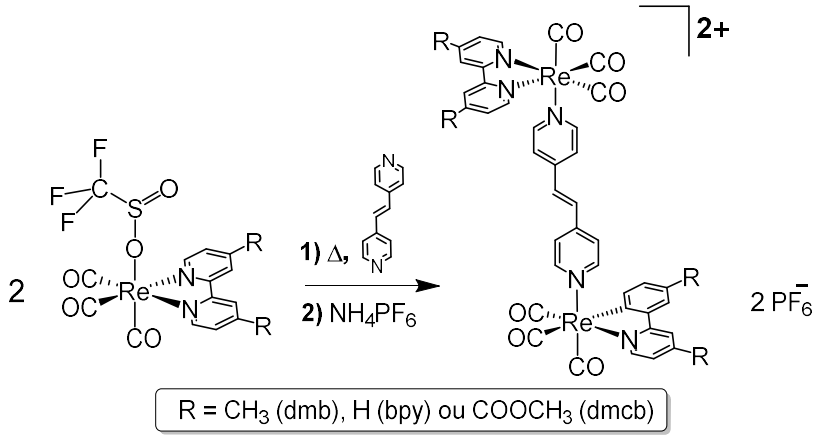


Figura 54. Obtenção dos complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$.

Espectros de RMN de ^{1}H

Os complexos binucleares *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ pertencem ao grupo de ponto C_{2h}, portanto de maior simetria que seus análogos mononucleares *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-bpe)]$^+$, apresentando um centro de inversão (i), um eixo de rotação C_2 e um plano de simetria horizontal (σ_h) [159]. Dessa forma, os espectros de RMN de ^{1}H dos complexos binucleares apresentam menos sinais: apenas três relativos ao ligante fotoisomerizável *trans*-bpe (H_a, H_b e H_c) e quatro referentes ao ligante polipiridínico R$_2$bpy (H_α, H_β, H_γ e H_θ), Figura 55 e Tabela 15.

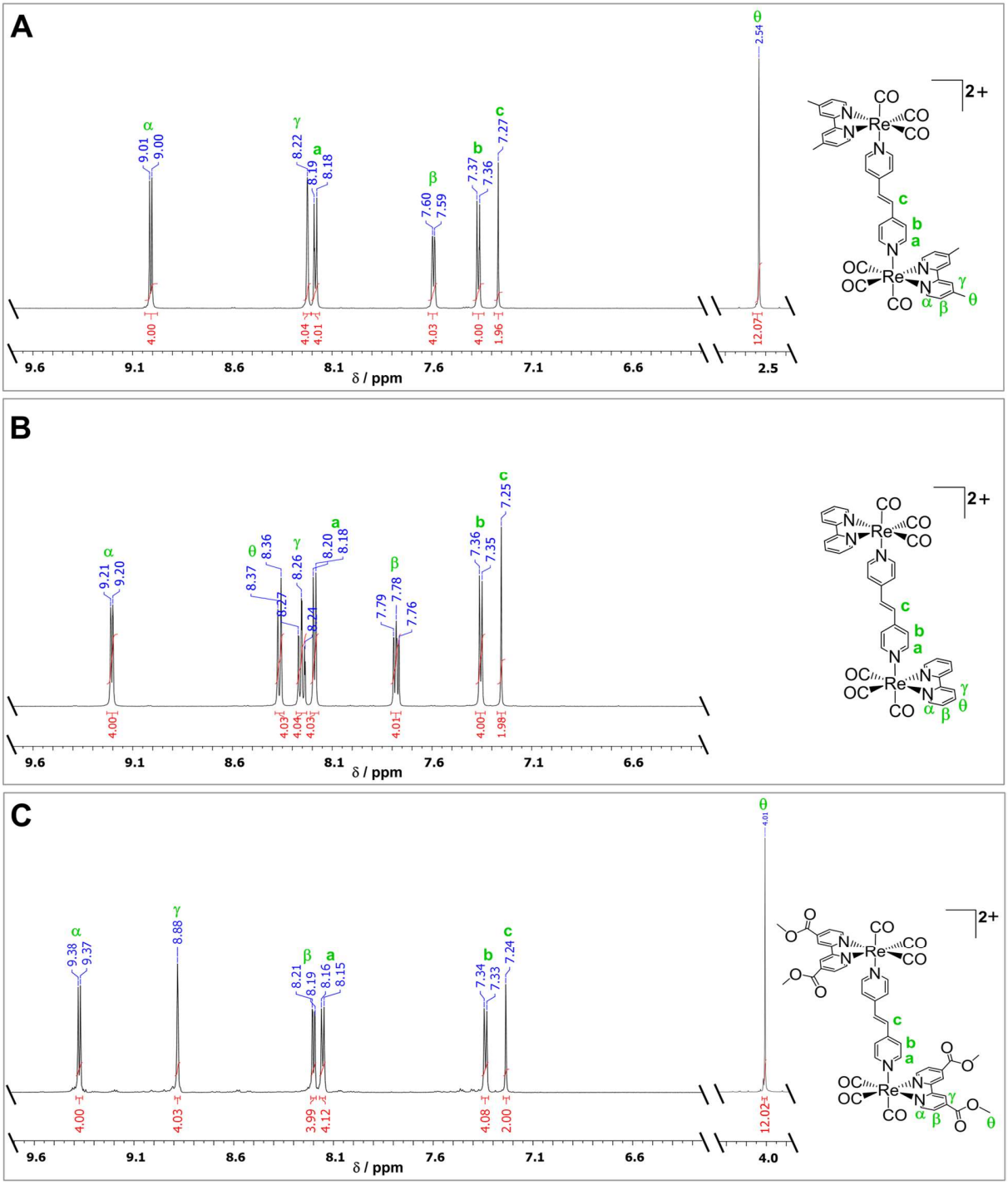
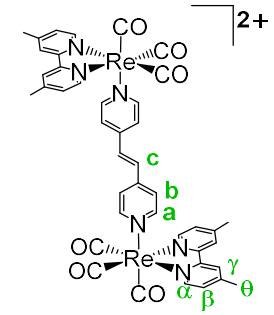
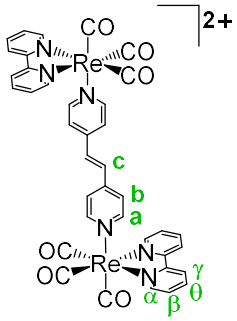
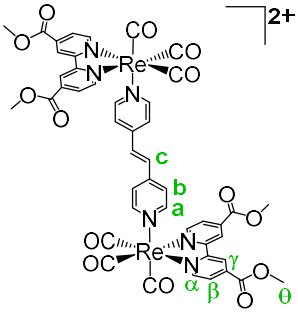


Figura 55. Espectros de RMN de ^{1}H (500 MHz) dos complexos (A) *fac*-[{$Re(CO)_3$(dmb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$, (B) *fac*-[{$Re(CO)_3$(bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ e (C) *fac*-[{$Re(CO)_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CD_3CN a 298 K.

Tabela 15. Atribuição dos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento dos hidrogênios dos complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ no espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz) em CD_3CN a 298 K.

Complexo	Hidrogênio	δ / ppm	*J* / Hz
fac-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ 	a	8,18 (d, 4H)	^3J = 5,4
	b	7,37(dd, 4H)	^3J = 5,4
	c	7,27 (s, 2H)	
	γ	8,22 (s, 4H)	
	β	7,59 (d, 4H)	^3J = 5,7
	α	9,01 (d, 4H)	^3J = 5,7
	θ	3,54 (s, 12H)	
fac-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ 	a	8,19 (d, 4H)	^3J = 5,5
	b	7,36 (d, 4H))	^3J = 5,5
	c	7,25 (s, 2H)	
	γ	8,25 (td, 4H)	^3J = 8,2; ^4J = 1,5
	θ	8,36 (d, 4H)	^3J = 8,2
	β	7,78 (ddd, 4H)	^3J = 5,5; ^4J = 1,5
	α	9,21 (d, 4H)	^3J = 5,5
fac-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ 	a	8,15 (d, 4H)	^3J = 6,8
	b	7,34 (d, 4H)	^3J = 6,8
	c	7,24 (s, 2H)	
	γ	8,88 (s, 4H)	
	β	8,20 (d, 4H)	^3J = 5,6
	α	9,37 (d, 4H)	^3J = 5,6
	θ	4,01 (s, 12H)	

Os sinais atribuídos aos hidrogênios do ligante isomerizável *trans*-bpe (H_a, H_b e H_c) entre os complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ permanecem praticamente inalterados, enquanto os sinais relativos ao ligante bipiridínico R$_2$bpy (H_α, H_β, H_γ e H_θ) se deslocam conforme as características retiradoras ou doadoras de elétrons do substituinte

R, assim como o observado para os complexos da série *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$.

Os complexos binucleares *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2\mu$(*trans*-bpe)]$^{2+}$, por serem do grupo de ponto *C$_2$h*, não apresentam as constantes de acoplamento entre os hidrogênios *trans*-olefínicos (~16 Hz) observadas para os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$, Tabela 1.

Espectro de absorção eletrônica

Os espectros eletrônicos dos complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2\mu$(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em acetonitrila a 298 K são apresentados nas Figuras 56 a 58 e seus parâmetros espectrais são mostrados na Tabela 16.

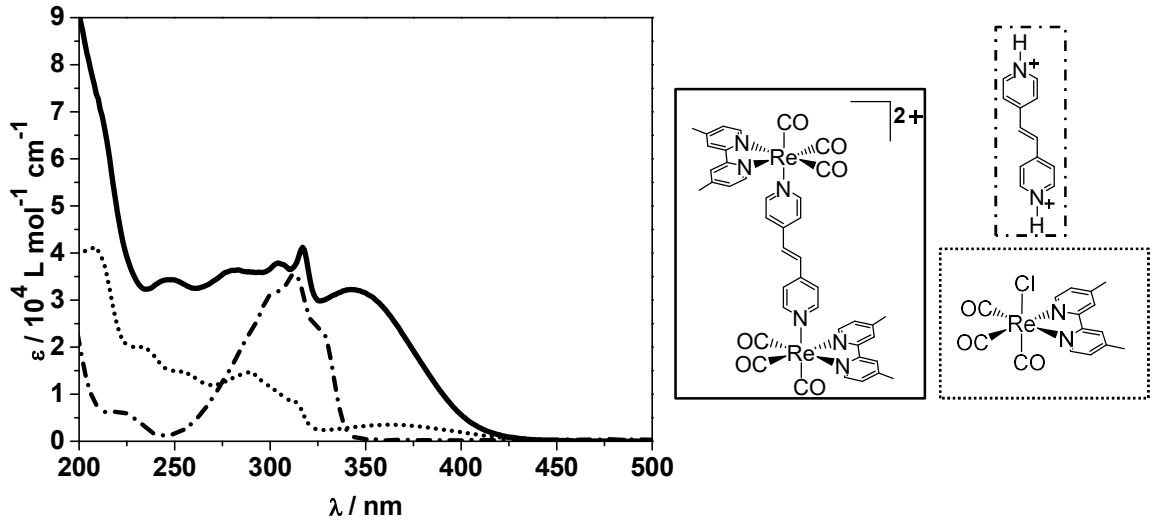


Figura 56. Espectros eletrônicos do *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2\mu$(*trans*-bpe)]$^{2+}$ (——), *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)Cl] (•••) e [*trans*-H$_2$bpe]$^{2+}$ (—•—•—) em CH$_3$CN a 298 K.

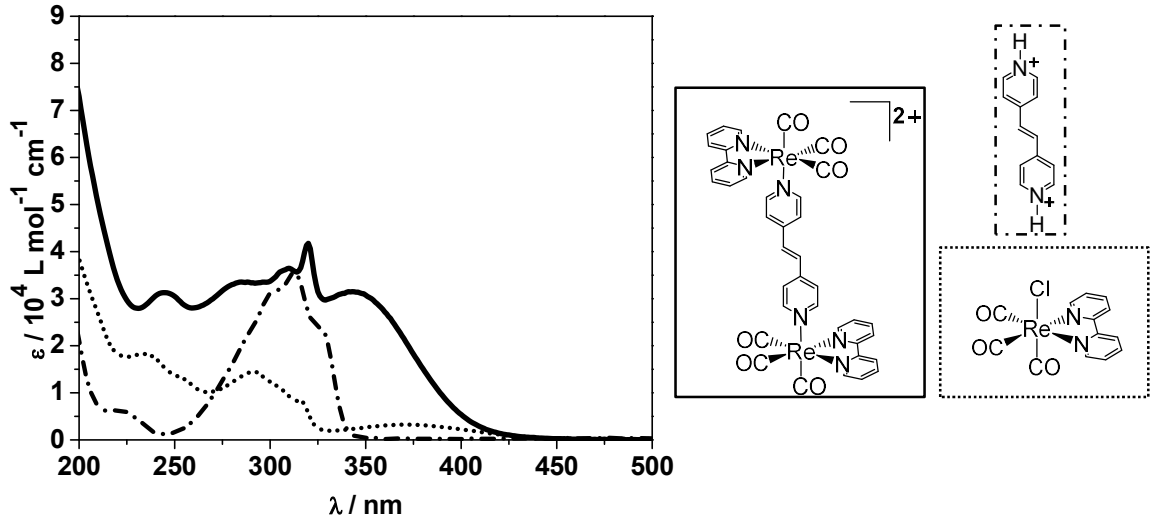


Figura 57. Espectros eletrônicos do *fac*-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ (——), *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)Cl] (•••) e [*trans*-H$_2$bpe]$^{2+}$ (—•—•—) em CH$_3$CN a 298 K.

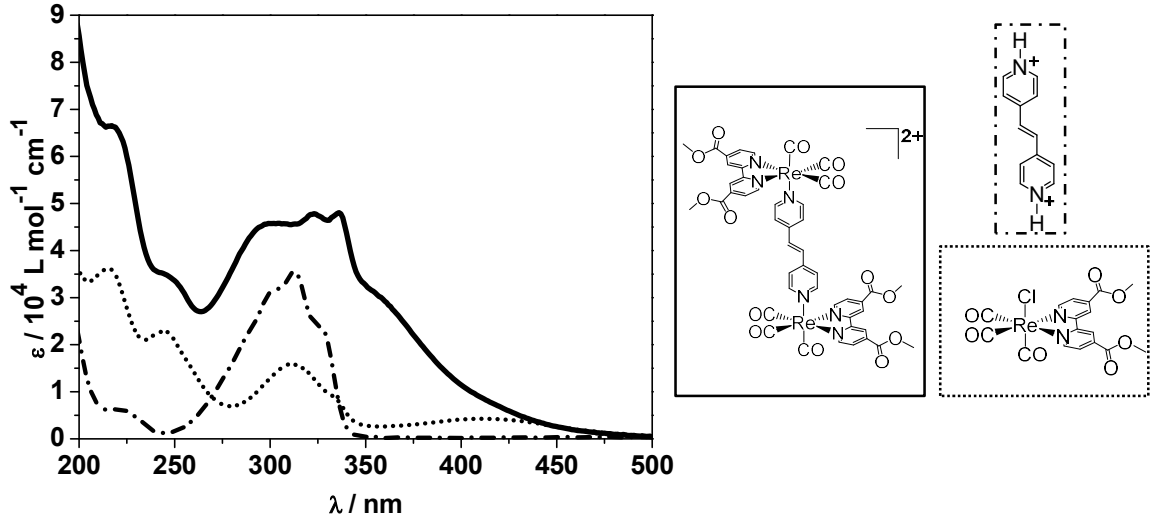


Figura 58. Espectros eletrônicos do *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ (——), *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)Cl] (•••) e [*trans*-H$_2$bpe]$^{2+}$ (—•—•—) em CH$_3$CN a 298 K.

Tabela 16. Parâmetros espectrais dos complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CH$_3$CN a 298 K.

Composto	λ_{max} / nm (ε / 10^4 L mol^{-1} cm^{-1})
fac-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$	190(9,1); 247(3,4)[a]; 281(3,6)[a]; 304(3,8)[a]; 317(4,1)[a]; 342(3,2)
fac-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$	245(3,1)[a]; 385(3,4)[a]; 310(3,6)[a]; 320(4,2)[a]; 344(3,1)
fac-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$	217(6,7); 346(3,5); 303(4,6); 323(4,8); 336(4,8); 360(2,9)[a]; 410(0,41)

a = ombro.

Assim como atribuído para os análogos mononucleares, as bandas na região de maior energia (200-330 nm) nos espectros eletrônicos dos complexos binucleares são relativas às transições internas do ligante polipiridínico, $^1IL_{R2bpy}$. A banda na região de 280 a 350 nm ($\varepsilon > 4\ 10^4$ L mol^{-1} cm^{-1}) pode de ser atribuída predominantemente às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante *trans*-bpe, $^1IL_{trans\text{-}bpe}$, por analogia ao observado para o [*trans*-H_2bpe]$^{2+}$. A absorção na região de 330 a 500 nm é atribuída às transições $d_{Re(I)\rightarrow\pi}$,$^1MLCT_{Re\rightarrow R2bpy}$, conforme discutido anteriormente. No entanto, para os complexos binucleares *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2\mu$(*trans*-bpe)]$^{2+}$, a banda MLCT apresenta valores de absortividade molar uma ordem de grandeza maior do que é esperado e observado tipicamente para as transições $MLCT_{Re\rightarrow NN}$. [22,24,42,142,176], o que provavelmente está relacionado à existência de dois centros metálicos de rênio(I). Por exemplo, a Figura 59 apresenta uma comparação dos espectros de absorção dos complexos mononuclear, *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$, e binuclear, *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2\mu$(*trans*-bpe)]$^{2+}$. Nota-se que absortividade molar do complexo binuclear é maior que do seu análago mononuclear, além da existência de um ombro bem evidente em 360 nm, evidenciando assim a maior contribuição do estado $^1MLCT_{Re\rightarrow R2bpy}$ nesses complexos. Tal comportamento também foi observado para os sistemas *fac*-[{Re(CO)$_3$(phen)}$_2\mu$(*trans*-bpe)]$^{2+}$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(*trans*-bpe)]$^+$ reportados [61,170].

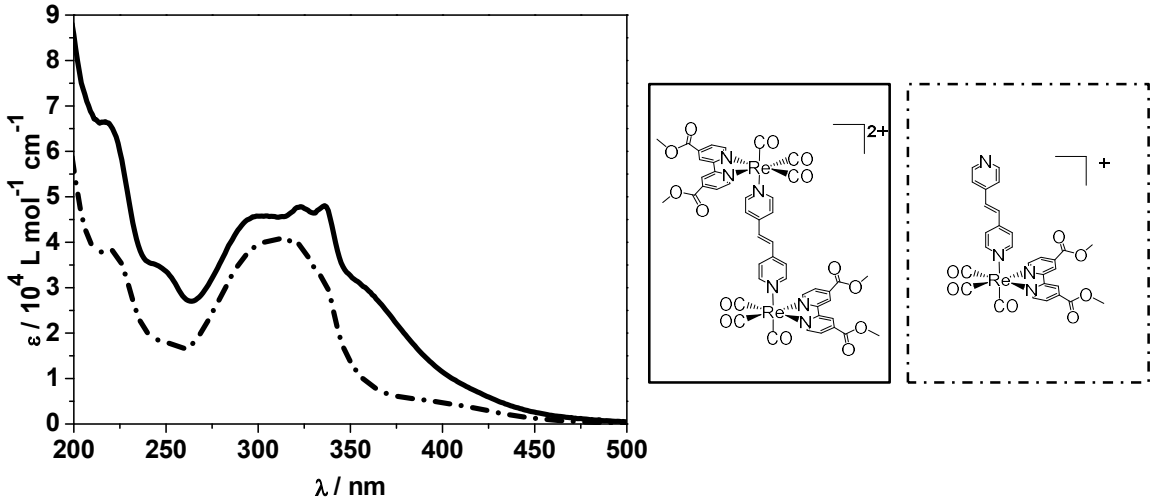


Figura 59. Espectros eletrônicos dos complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ (——) e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$ (—•—•—) em CH_3CN a 298 K.

A extensão da banda MLCT para a região visível é maior no complexo binuclear *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ (até próximo a 500 nm), em relação aos demais complexos binucleares investigados *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ (~425 nm), *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ (~425 nm) e também para os complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(NN)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ (~450 nm) reportados [61,170,194]. A excelente estabilização do estado MLCT$_{Re→NN}$ promovido pelo ligante dmcb é similar à observada nos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$, *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$, permitindo um melhor aproveitamento da região do visível.

4.1.2.2. Propriedades fotoquímicas

Fotoisomerização trans→cis

A irradiação no UV (313, 334, 365 nm) e também no visível (404 e/ou 436 nm) dos complexos binucleares *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em acetonitrila resulta em

variações espectrais que foram monitoradas tanto por espectroscopia no UV-Vis, Figuras 60 a 62, como por RMN de ^{1}H, Figura 63. Tais mudanças são atribuídas ao processo de fotoisomerização *trans*→*cis* do ligante *trans*-bpe coordenado, de forma similar ao observado para o sistemas nononucleares *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyR')]$^+$.

Nos espectros de UV-vis, Figuras 60 a 62 observa-se um decaimento espectral na região atribuída a ^{1}IL$_{trans\text{-bpe}}$ (280– 380 nm) e um pequeno aumento da absorção na região de maior energia atribuída a ^{1}IL$_{Rebpy}$ (200 – 280 nm), resultando em um ponto isosbéstico bem definido em 275, 276, e 276 nm para os *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$, *fac*-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ e *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$, respectivamente), indicando que não há fotorreações competitivas à fotoisomerização *trans*→*cis*. Tal comportamento é corroborado pelos espetros de RMN de ^{1}H obtidos após a irradiação, Figura 63.

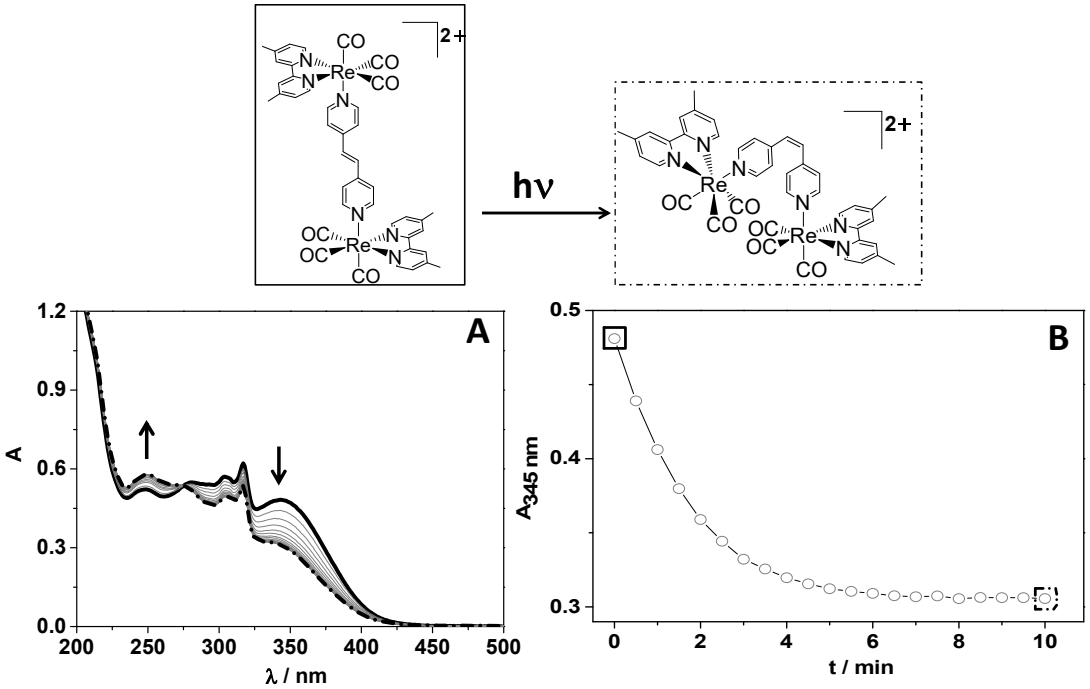


Figura 60. (A) Variações no espectro de absorção em função do tempo de fotólise até estado fotoestacionário, (B) absorção em 345 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CH$_3$CN (λ_{irr} = 404 nm, Δt_{irr} = 30 s, T = 298 K).

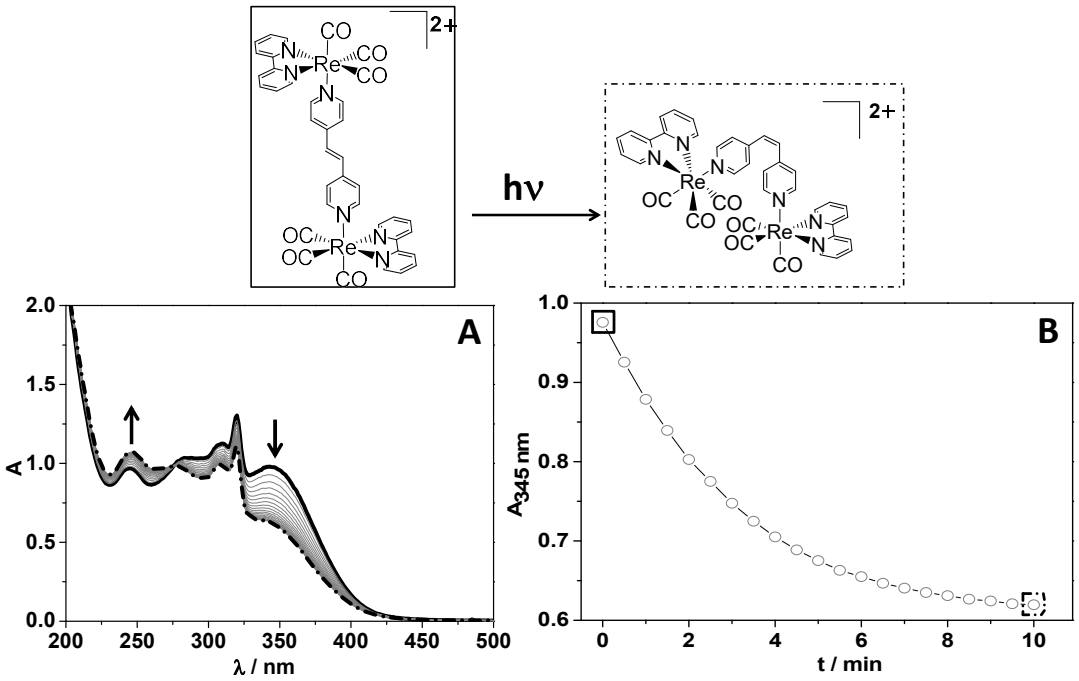


Figura 61. (A) Variações no espectro de absorção em função do tempo de fotólise até estado fotoestacionário, (B) absorção em 345 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-$[\{Re(CO)_3(bpy)\}_2\mu(\textit{trans}\text{-bpe})]^{2+}$ em CH_3CN (λ_{irr} = 404 nm, Δt_{irr} = 30 s, T = 298 K).

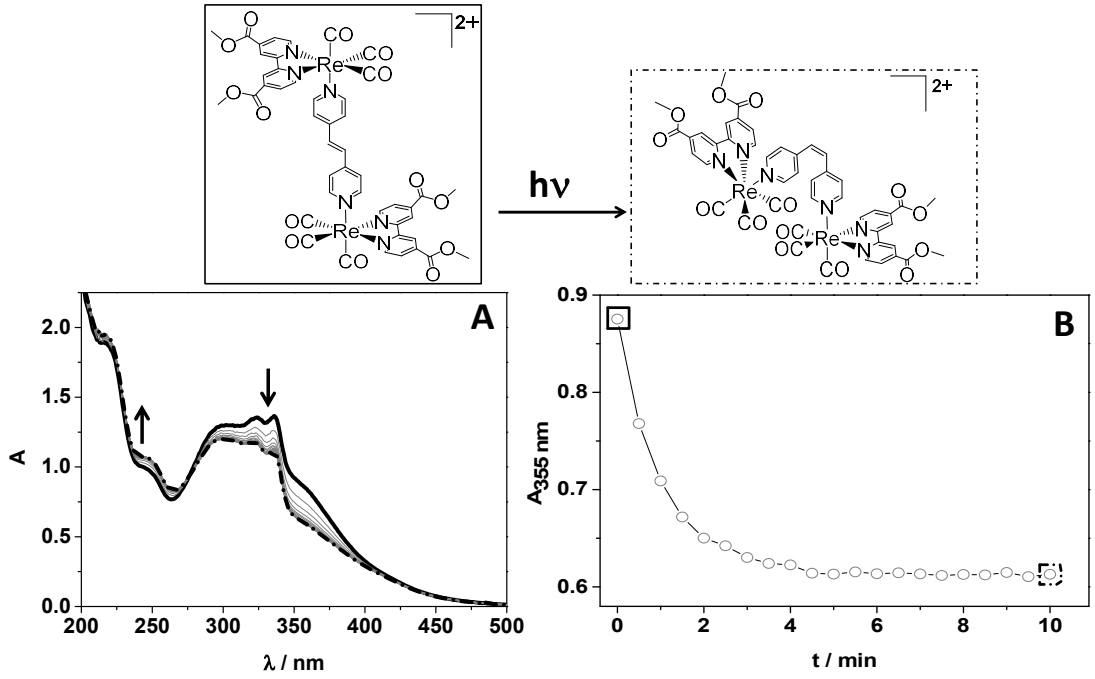


Figura 62. (A) Variações no espectro de absorção em função do tempo de fotólise até estado fotoestacionário, (B) absorção em 355 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-$[\{Re(CO)_3(dmcb)\}_2\mu(\textit{trans}\text{-bpe})]^{2+}$ em CH_3CN (λ_{irr} = 404 nm, Δt_{irr} = 30 s, T = 298 K).

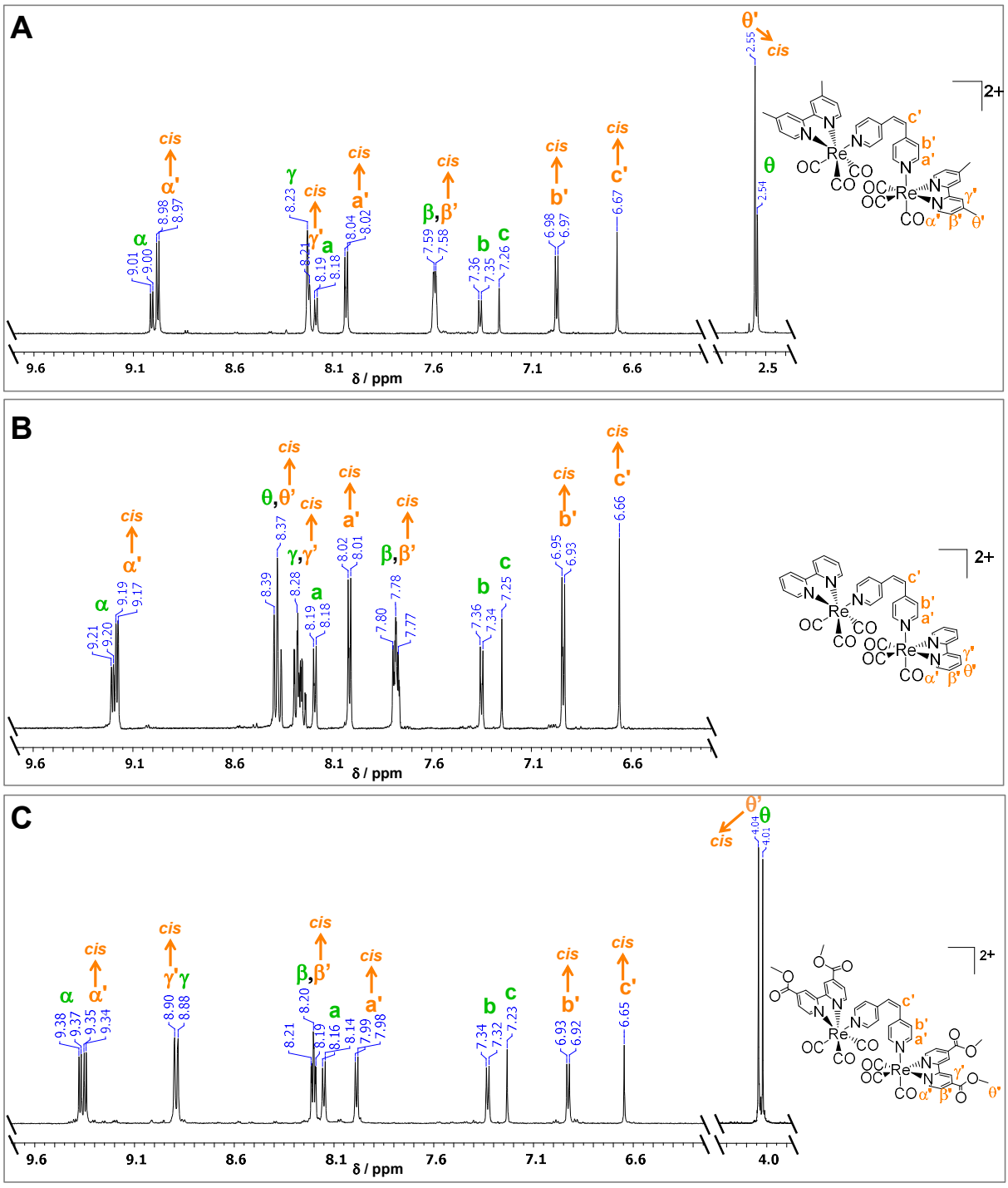
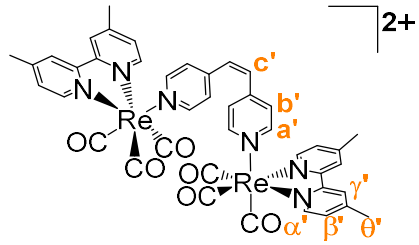
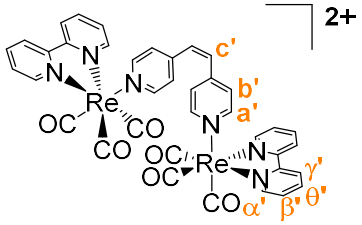
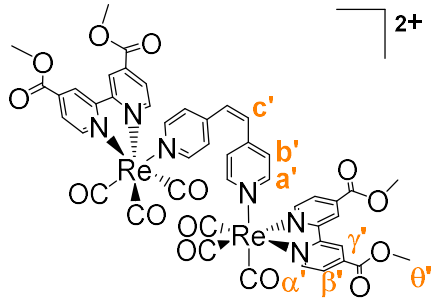


Figura 63. Espectros de RMN de ^{1}H (500 MHz) dos complexos (A) *fac*-$[\{Re(CO)_3(dmb)\}_2\mu(bpe)]^{2+}$ (λ_{irr} = 404 nm, Δt_{irr} = 15 min), (B) *fac*-$[\{Re(CO)_3(bpy)\}_2\mu(bpe)]^{2+}$ (λ_{irr} = 404 nm, Δt_{irr} = 15 min) e *fac*-$[\{Re(CO)_3(dmcb)\}_2\mu(bpe)]^{2+}$ (λ_{irr} = 436 nm, Δt_{irr} = 13 min) após a irradiação em CD_3CN (T = 298 K).

Em especial nos espectros de RMN de ^{1}H das soluções fotoestacionárias, observa-se o surgimento de novos sinais atribuídos à formação do isômero *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2\mu$(*cis*-bpe)]$^{2+}$, Figuras 63 e Tabela 17. Esses novos sinais estão deslocados para menores δ em relação aos sinais atribuídos ao isômero *trans* devido ao decréscimo da conjugação π (que deixa os núcleos de ^{1}H das espécies *cis* mais blindadas), ocasionado pela perda de planaridade para os isômeros *cis*. Além disso, os isômeros *cis* também não apresentam constante de acoplamentos características de hidrogênios *cis*-olefínicos (*J* ~ 12 Hz) [81], visto que são complexos pertencentes ao grupo de ponto C_{2v} (diferindo da simetria C_{2h} dos *trans*-isômeros), que apresentam um eixo e rotação C_2 e dois planos simetria vertical (σ_v).

Por meio da relação entre os integrais sinais dos hidrogênios, foram observados no estado fotoestacionário 71%, 67% e 51% de complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2\mu$(*cis*-bpe)]$^{2+}$, *fac*-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2\mu$(*cis*-bpe)]$^{2+}$ e *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2\mu$(*cis*-bpe)]$^{2+}$, respectivamente. Não são observados a formação de subprodutos durante o tempo de análise, assim no estado fotoestacionário somente estão presentes os isômeros *trans* e *cis*, conforme observado a partir da análise dos espectros eletrônicos, Figuras 60 a 62.

Tabela 17. Atribuição dos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento dos hidrogênios complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$ no espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz) em CD_3CN a 298 K.

Complexo	Hidrogênio	δ / ppm	*J* / Hz
fac-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$	a'	8,03 (d, 4H)	^3J = 6,7
	b'	6,97 (d, 4H)	^3J = 6,7
	c'	6,67 (s, 2H)	
	γ'	8,21 (s, 4H)	
	β'	7,58 (m, 4H)*	
	α'	8,98 (d, 4H)	^3J = 5,7
	θ'	2,55 (s, 12H)	
fac-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$	a'	8,01 (d, 4H)	^3J = 5,3
	b'	6,94 (d, 4H))	^3J = 5,3
	c'	6,66 (s, 2H)	
	γ'	8,26 (m, 4H)*	
	θ'	8,37 (m, 4H)*	
	β'	7,78 (m, 4H)*	
	α'	9,18 (d, 4H)	^3J = 6,2
fac-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$	a'	8,99 (d, 4H)	^3J = 5,4
	b'	6,93 (d, 4H)	^3J = 5,4
	c'	6,65(s, 2H)	
	γ'	8,90 (s, 4H)	
	β'	8,20 (m, 4H)*	
	α'	9,35 (d, 4H)	^3J = 5,7
	θ'	4,04 (s, 12H)	

*Sobreposto com o sinal do isômero *trans*.

As Figuras 64 a 66 exibem as absortividades molares (ε) dos complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$ obtidas pela combinação entre os dados de absorção eletrônica e RMN de ^{1}H da solução antes e após a irradiação via Equação 1 (seção 3.3.1 desta tese). Os parâmetros espectrais dos complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$ estão listados na Tabela 18.

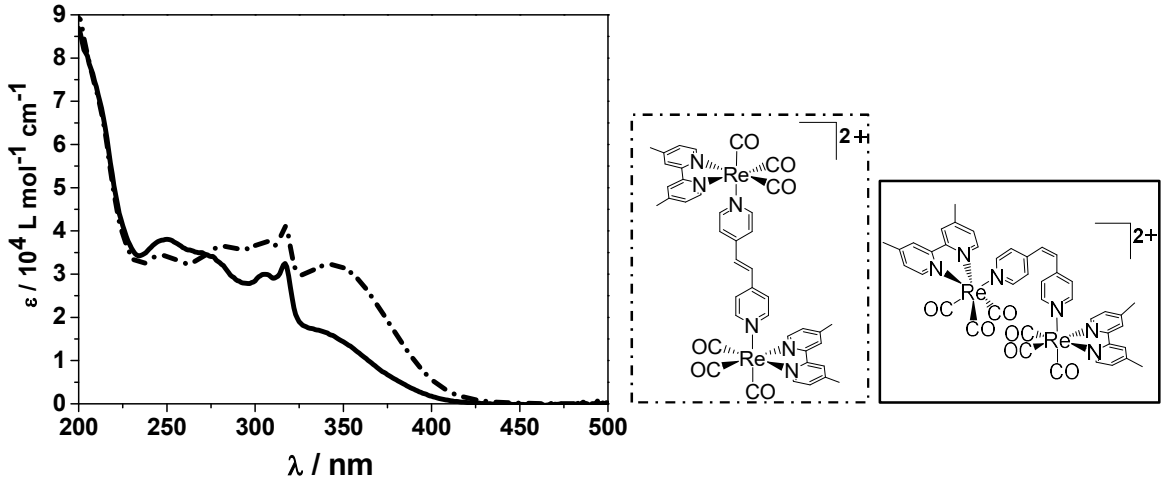


Figura 64. Espectros eletrônicos dos complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ (—•—•—) e *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$ (——) em CH_3CN (T = 298 K).

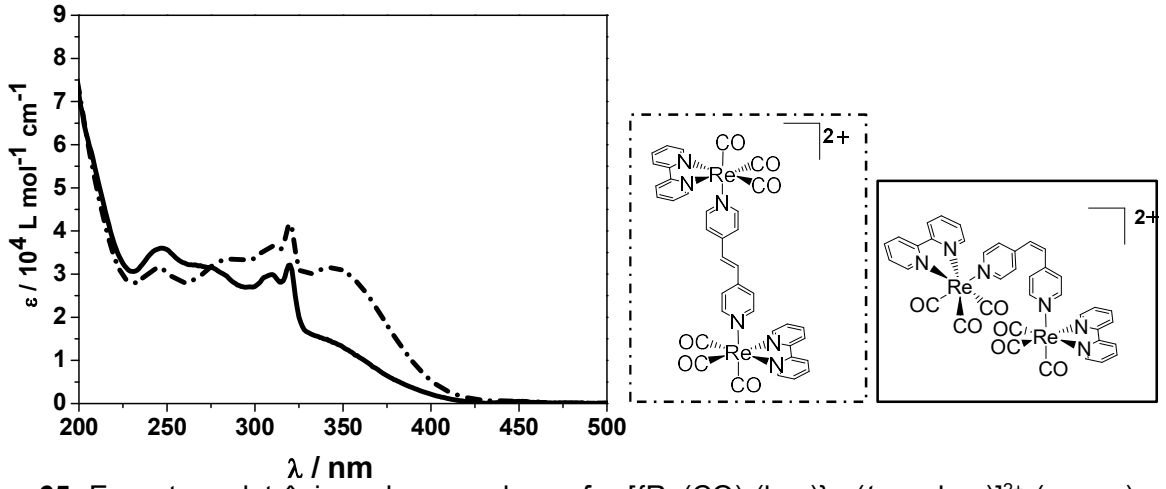


Figura 65. Espectros eletrônicos dos complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ (—•—•—) e *fac*-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$ (——) em CH_3CN (T = 298 K).

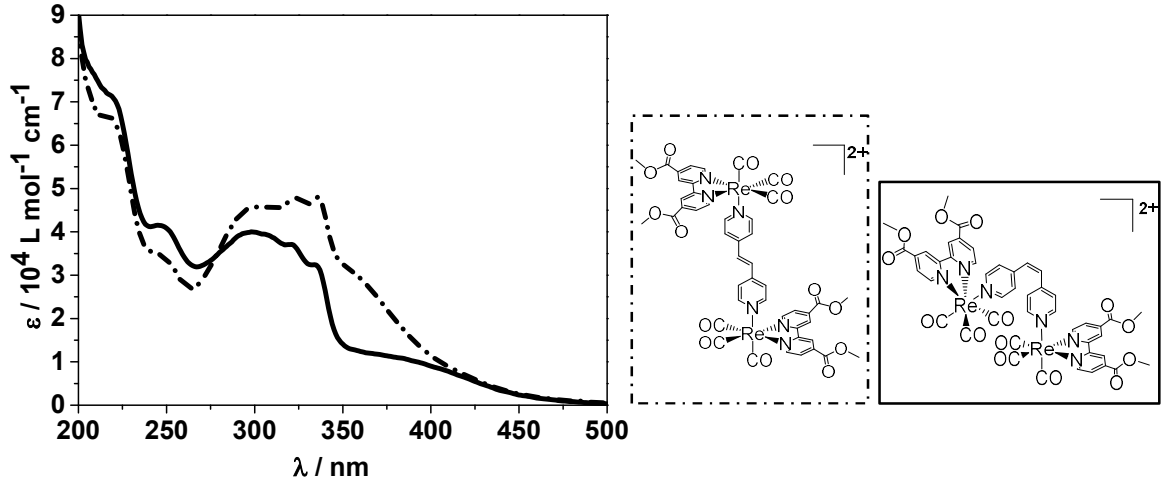


Figura 66. Espectros eletrônicos dos complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ (—•—•—) e *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$ (——) em CH_3CN (T = 298 K).

Tabela 18. Parâmetros espectrais dos complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2\mu$(*cis*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN.

Complexo	λ_{max} / nm (ε / 10^4 L mol^{-1} cm^{-1})
fac-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2\mu$(*cis*-bpe)]$^{2+}$	247(3,6); 273(3,4)[a]; 306(3,0)[a]; 317(3,2)[a]; 342(1,6)
fac-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2\mu$(*cis*-bpe)]$^{2+}$	247(3,6); 273(3,2)[a]; 310(3,0)[a]; 320(3,2)[a]; 344(1,4)
fac-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2\mu$(*cis*-bpe)]$^{2+}$	217(7,2); 245(4,1); 300(4,0); 321(3,7)[a]; 335(3,2)[a]; 390(1,0)

a = ombro

Observa-se que os complexos binucleares *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2\mu$(*cis*-bpe)]$^{2+}$ absorvem significativamente na mesma região que os seus receptivos isômeros *trans*, embora a banda $^1IL_{cis\text{-bpe}}$ (280 a 350 nm) seja menos intensa devido à perda de planaridade, conforme anteriormente discutido para os analálogos nononucleares *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(bpe)]$^+$ [177], *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(bpe)]$^+$ [177] e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(bpe)]$^+$, Figura 33. Já as bandas $^1MLCT_{Re\rightarrow R2bpy}$ aparecem na mesma região e com a mesma intensidade de absorção tanto para os *cis*-complexos como para os *trans*-complexos. No entanto, como a energia $^1IL_{cis\text{-bpe}}$ é acentuadamente deslocada para menores comprimentos de onda, a banda $^1MLCT_{Re\rightarrow R2bpy}$ fica mais evidente para os isômeros cis, sobretudo para o complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2\mu$(*cis*-bpe)]$^{2+}$.

Na Tabela 19 são apresentados os valores médios de $\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$ e $\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$ sob irradiação em 313, 334, 365, 404 e 436 nm para os complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2\mu$(*trans*-bpe)]$^{2+}$. Destaca-se a ocorrência da fotorreação inclusive sob irradiação a 436 nm, fato inédito dentre os outros complexos binucleares já reportados [71,170,194–196]. Os resultados completos das triplicatas realizadas estão listados no Apêndice C.

Tabela 19. Rendimentos quânticos reais e aparentes para fotoisomerização *trans→cis* dos complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN a 298 K.

Complexo	$\Phi_{trans\rightarrow cis}$	$\lambda_{irradiação}$				
		313 nm	334 nm	365 nm	404 nm	436 nm
fac-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$	Aparente	0,25 ± 0,03	0,24 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,23 ± 0,02	Não absorve
	Real	**0,49 ± 0,04**	**0,46 ± 0,02**	**0,47 ± 0,03**	**0,45 ± 0,05**	
fac-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$	Aparente	0,30 ± 0,02	0,29 ± 0,02	0,28 ± 0,02	0,28 ± 0,03	Não absorve
	Real	**0,55 ± 0,03**	**0,53 ± 0,03**	**0,52 ± 0,02**	**0,51 ± 0,06**	
fac-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$	Aparente	0,27 ± 0,02	0,27 ± 0,02	0,28 ± 0,02	0,27 ± 0,02	0,30 ± 0,02
	Real	**0,48 ± 0,04**	**0,47 ± 0,03**	**0,49 ± 0,03**	**0,47 ± 0,03**	**0,51 ± 0,03**

Os sistemas *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ investigados apresentam $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ independentes do comprimento de onda de irradiação (λ_{irr}), com valores similares tanto sob irradiação no UV (313, 334 e 365 nm) como no visível (404 e/ou 436 nm), indicando vias similares para a ocorrência do processo de fotoisomerização *trans→cis*. Além, disso os valores de $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ para os complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ são maiores que o valor observado para o *trans*-bpe não coordenado ($\Phi_{trans\rightarrow cis}^{313\ nm}$= 0,27 ± 0,04). Nestes complexos binucleares, os estados ^{1}MLCT$_{Re\rightarrow R2bpy}$/^{3}MLCT$_{Re\rightarrow R2bpy}$ têm papel chave para a população do estado excitado ^{3}IL$_{trans\text{-}bpe}$, como é evidenciado ao se comparar os valores de $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ dos complexos de rênio(I) mononucleares e binucleares: por exemplo, o complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ apresenta rendimento quântico sob irradiação em 436 nm 34% superior que seu análogo mononuclear *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$ no mesmo λ_{irr} (0,38 ± 0,04).

Fotoisomerização reversa cis→trans

A irradiação em 255 nm das soluções fotoestacionárias contendo os complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(bpe)]$^{2+}$ em acetonitrila a 298 K leva a variações quase nulas no

espectro de absorção, Figuras 67 a 69, que poderiam ser atribuídas a uma fotoisomerização reversa *cis*→*trans* lenta e desfavorecida.

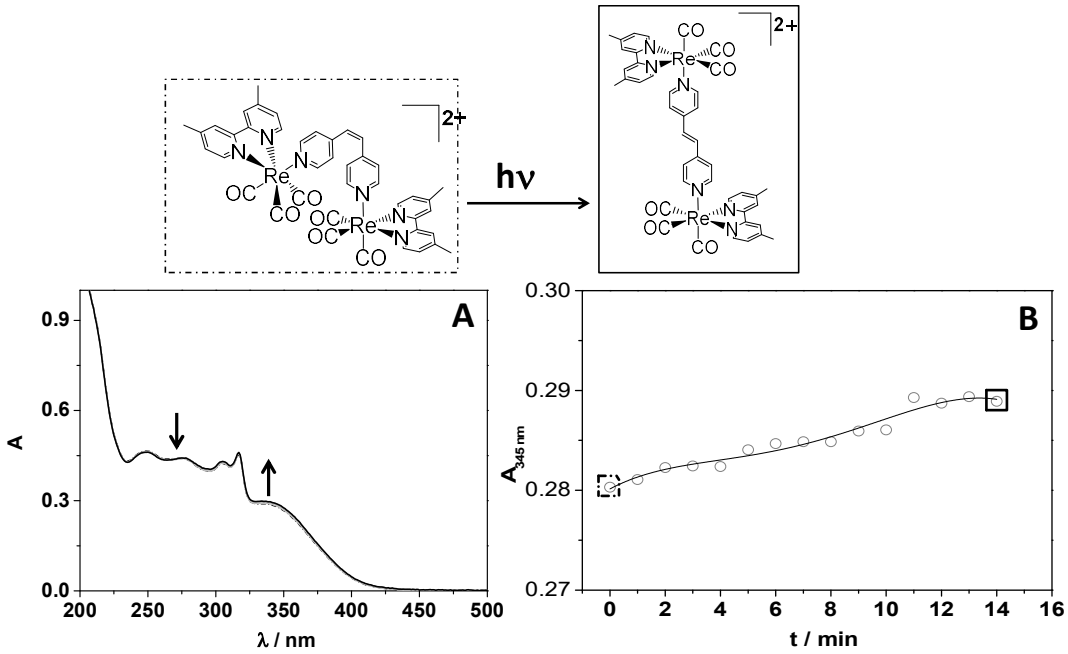


Figura 67. (A) Variações no espectro de absorção em função do tempo de fotólise até estado fotoestacionário, (B) absorção em 345 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-$[\{Re(CO)_3(dmb)\}_2\mu(\textit{trans}\text{-bpe})]^{2+}$ em CH_3CN (λ_{irr} = 255 nm, Δt_{irr} = 1 min, T = 298 K)

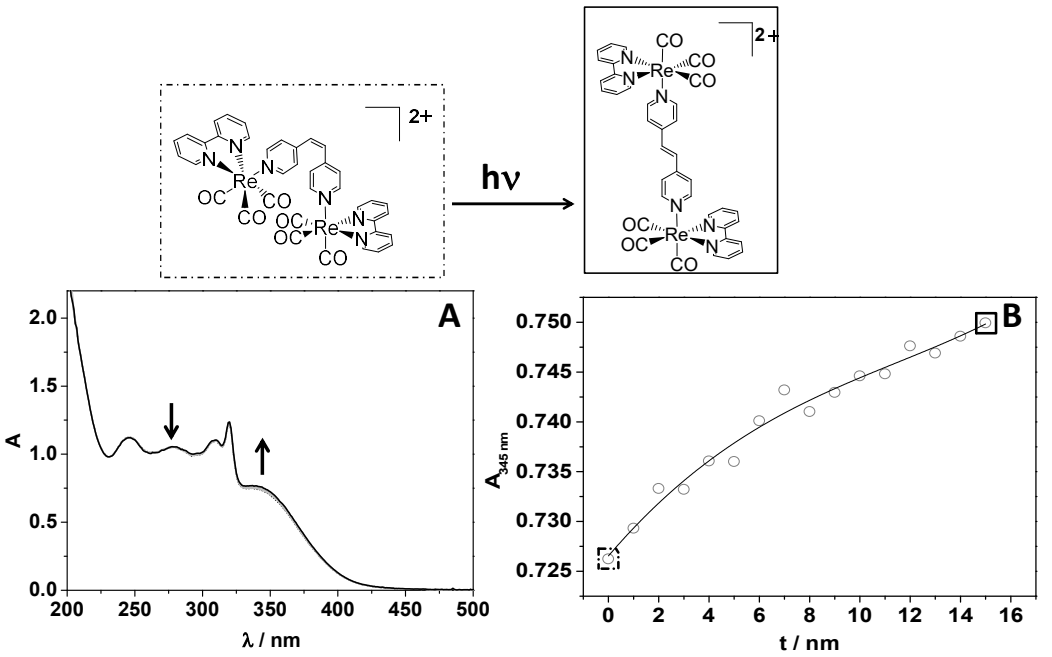


Figura 68. (A) Variações no espectro de absorção em função do tempo de fotólise até estado fotoestacionário, (B) absorção em 345 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-$[\{Re(CO)_3(bpy)\}_2\mu(\textit{trans}\text{-bpe})]^{2+}$ em CH_3CN (λ_{irr} = 255 nm, Δt_{irr} = 1 min, T = 298 K).

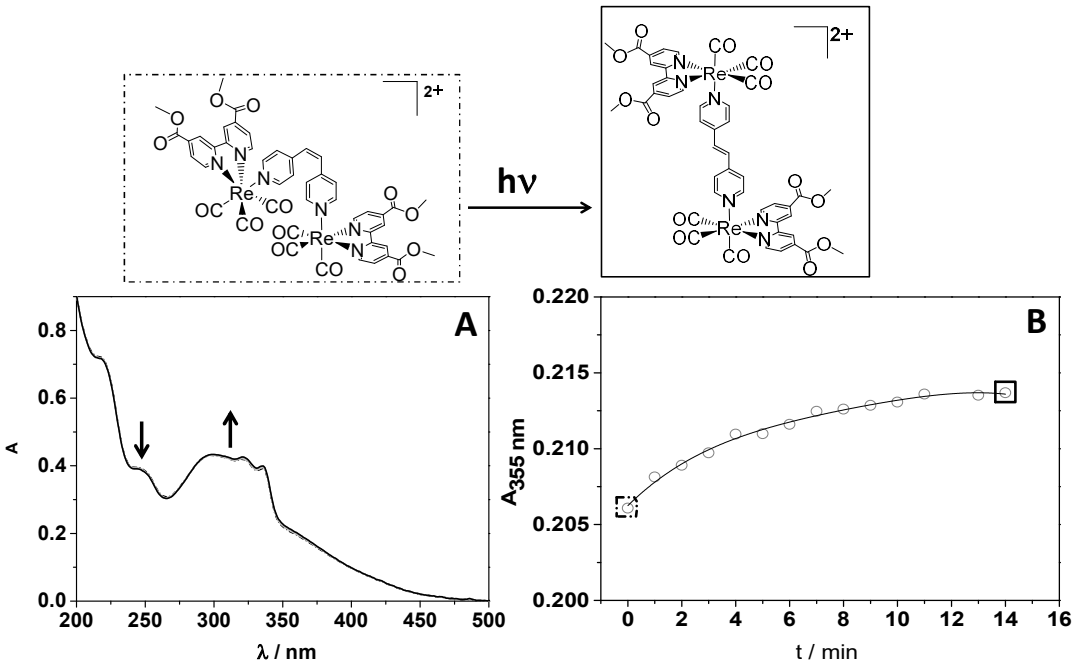


Figura 69. (A) Variações no espectro de absorção em função do tempo de fotólise até estado fotoestacionário, (B) absorção em 355 nm em função do tempo de fotólise para o *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN (λ_{irr} = 255 nm, Δt_{irr} = 1 min, T = 298 K).

Sendo assim, os rendimento quânticos para fotorreação reversa *cis*→*trans* ($\Phi_{cis \rightarrow trans}$) dos complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(bpe)]$^{2+}$, determinados utilizando as respectivas soluções fotoestacionária dos complexos investigados, foram próximos de zero: 0,03 ± 0,01 para o complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(bpe)]$^{2+}$, 0,04 ± 0,01 para o *fac*-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(bpe)]$^{2+}$ e 0,03 ± 0,01 para o complexo o *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(bpe)]$^{2+}$ (os resultados completos das triplicatas realizadas estão listados no Apêndice C).

A baixa eficiência da fotoisomerização *cis*→*trans* pode ser atribuída à inversão entre os estados $^3IL_{cis\text{-bpe}}$ e $^3MLCT_{Re \rightarrow R2bpy}$, devido a desestabilização acentuada do estado fotorreativo $^3IL_{cis\text{-bpe}}$ ocasionada pela perda de planaridade dos isômeros *cis*. Deste modo, o estado emissivo $^3MLCT_{Re \rightarrow R2bpy}$ deve ser o estado de mais baixa energia para os complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$.

4.1.2.4. Propriedades fotofísicas

Os complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ apresentam rendimentos quânticos de emissão em acetonitrila a 298 K negligenciável (ϕ_{em} ~ 0), enquanto os isômeros *cis* possuem emissão pouco intensa na região entre o amarelo e vermelho, de 450 à 800 nm, com máximos que variam de acordo com a característica do substituinte do ligante bipiridínico, Figura 70A a 70C e Tabela 20.

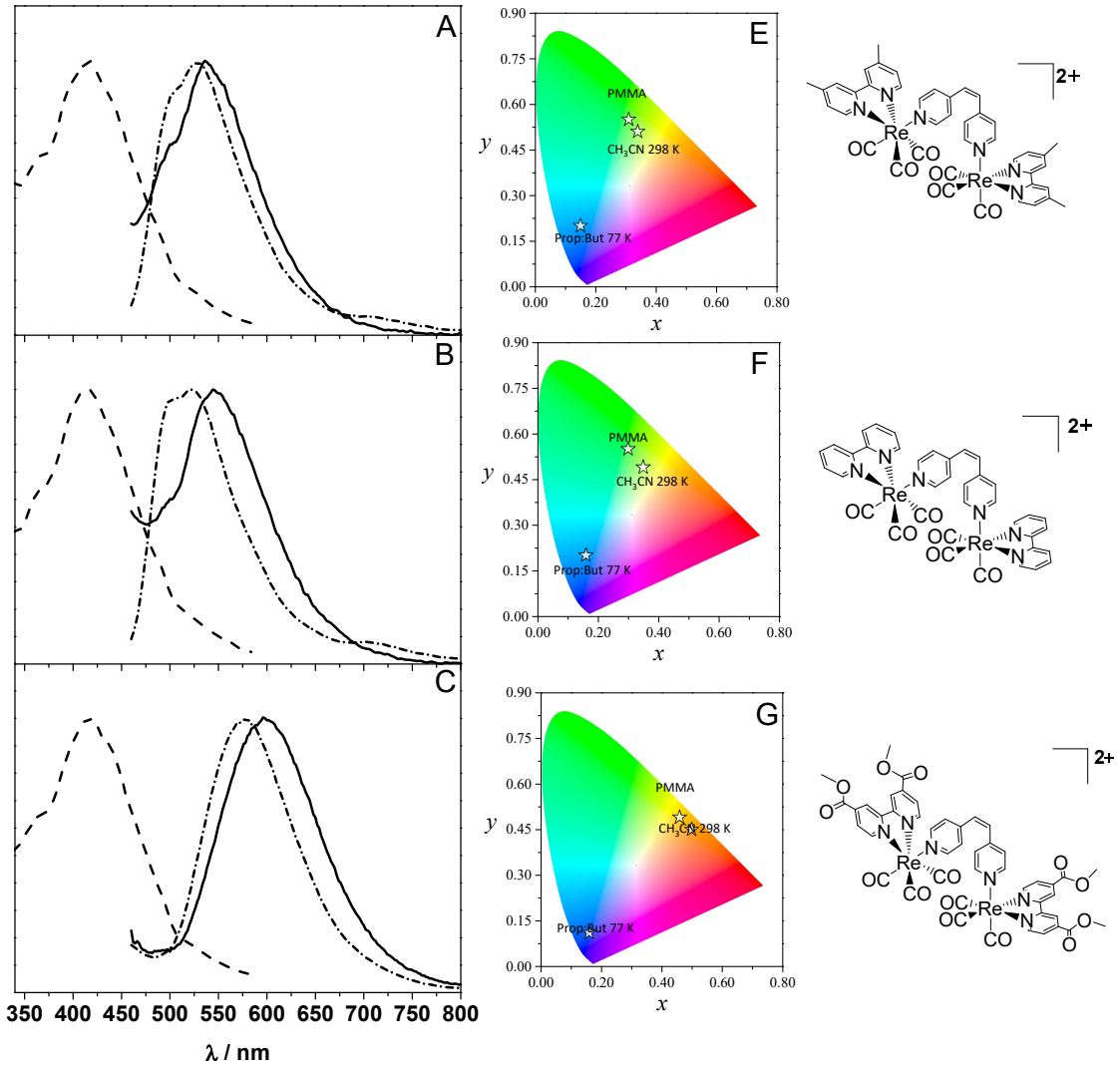


Figura 70. Espectros de emissão e coordenadas CIE respectivamente para o (A) e (E) *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$, (B) e (F) *fac*-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$ e (C) e (G) *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$ em CH$_3$CN a 298 K (——), meio rígido de PMMA a 298 K (—•—•—) e propilnitrila/butironitrila (prop:but) a 77 K (— — —) (λ_{exc} = 300 nm).

Tabela 20. Parâmetros fotofísicos dos complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$ em acetonitrila a 298 K (λ_{exc} = 300 nm).

Complexo	λ_{em} / nm	ϕ_{em} [b]	τ_{em} / μs	CIE (*x; y*)
fac-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$	500[a], 536	~0,005	0,29	0,34; 0,51
fac-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$	500[a], 544	~0,005	0,25	0,35; 0,49
fac-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$	598	~0,008	0,22	0,50; 0,45

[a] Ombro
[b] Obtido contra o padrão *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)Cl] (ϕ = 0,0060) [149].

O composto *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$ possui um espectro de emissão com banda larga e máximo de emissão em 598 nm, Figura 70C, mais deslocado para o vermelho em relação ao demais complexos investigados, condizente com a estabilização do estado MLCT$_{Re\rightarrow dmcb}$ esperada para o ligante dmcb e também observada no espectro de absorção desse complexo. Os complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$ e *fac*-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$ exibem emissões com um máximo em 536 e 544, respectivamente, com um ombro em comum em 500 nm, Figuras 70A e 70B.

A emissão dos complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$ é suprimida na presença de O$_2$, indicando uma emissão por fosforescência. Os decaimentos emissivos dos complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$ seguem uma monoexponencial com tempos de vidas na escala de microssegundos (característico de estado ^{3}CT) [9]. Por fim, a emissão é passível de rigidocromismo, sendo sensível às mudanças de rigidez do meio, com uma maior estruturação e deslocamentos hipsocrômicos em meio vítreo de propilnitrila/butironitrila (prop:but) a 77 K, Figura 70A a 70C, levando a mudanças acentuadas nas suas coordenadas CIE, Figura 70E a 70G. Todas essas observações são bastante características de emissores ^{3}MLCT [9].

Portanto, a Figura 71 sumariza alguns canais possíveis para as observações feitas a partir das investigações fotoquímicas e fotofísicas dos sistemas *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(bpe)]$^{2+}$. Para os complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$,

a excitação em comprimentos de onda menores que 365 nm leva a população do estado $^1IL_{trans\text{-}bpe}$ e a excitação em $\lambda \geq 404$ nm leva população do estado $^1MLCT_{Re\rightarrow R2bpy}$, em ambos os casos deve ocorrer uma via preferencial para a ocorrência da isomerização *trans*→*cis* ressaltado pelos valores de $\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$ independentes da energia de excitação. A via tripleto é bastante favorecida nesses complexos devido a presença de dois núcleos de rênio(I), isso fica bastante evidente quando se compara os valores de $\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$ dos complexos binucleares *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2\mu$(*trans*-bpe)]$^{2+}$ com os dos seus análogos mononucleares, bem como o valor de $\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$ do ligante *trans*-bpe não-coordenado.

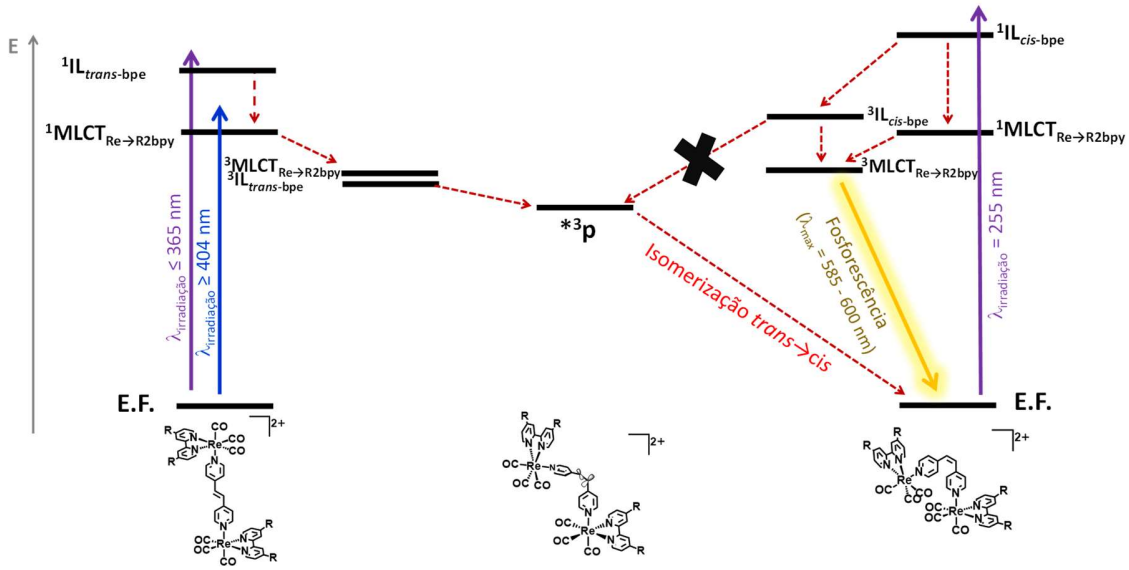


Figura 71. Digrama de energia simplificado proposto para o *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(bpe)]$^+$. E.F. = estado fundamental.

Para os complexos *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2\mu$(*cis*-bpe)]$^{2+}$, a inversão entre os estados $^3IL_{cis\text{-}bpe}$ e $^3MLCT_{Re\rightarrow R2bpy}$ desfavorece a ocorrência do fotoprocesso reverso *cis*→*trans* e facilita a emissão por fosforescência a partir de estados $^3MLCT_{Re\rightarrow R2bpy}$.

4.2. Células Solares Sensibilizadas por Corantes Naturais

A compreensão dos fatores que limitam o desempenho das DSCs, principalmente as recombinações de cargas que ocorrem nas interfaces TiO_2/eletrólito e FTO/eletrólito [197], é de fundamental importância para a melhoria da eficiência de conversão. Algumas estratégias utilizadas com sucesso para minimizar e bloquear tais recombinações na interface TiO_2/eletrólito consistem no tratamento da superfície do TiO_2 com $TiCl_4$ [198], na formação de uma cobertura do óxido isolante sobre o filme de TiO_2 [199] ou ainda na modificação do corante sensibilizador [200,201]. Já na interface FTO/eletrólito, a recombinação ocorre pelo contato físico direto entre o vidro condutor e o mediador, uma vez que os poros do filme de TiO_2 permitem tal contato. Esse processo pode ser mitigado pela deposição de filmes compactos sobre o FTO, Figura 72, o que tem se mostrado como a estratégia mais eficiente para melhoria do desempenho das DSCs [202]. Já foram descritos filmes compactos de Nb_2O_5 [203,204], TiO_2 [205–207], SnO_2 [208], NiO [209], ZnO [197,210] e grafeno [211] depositadas por diversas técnicas como *spray-pirolysis* [212], *sputtering* [213], *dip-coating* [214–216], *spin-coating* [217], a*tomic-layer deposition* [218,219] e *Layer-by-Layer* (LbL) [220]. Em especial, essa última técnica é atrativa por ser simples, de baixo custo e apresenta uma metodologia eficiente para obtenção de filmes compactos, além de permitir um acurado controle das características morfológicas dos filmes [221], por isso tem sido empregada pelo Laboratório de Fotoquímica e Conversão de Energia do IQ-USP (LFCE) para o desenvolvimento de filmes compactos.

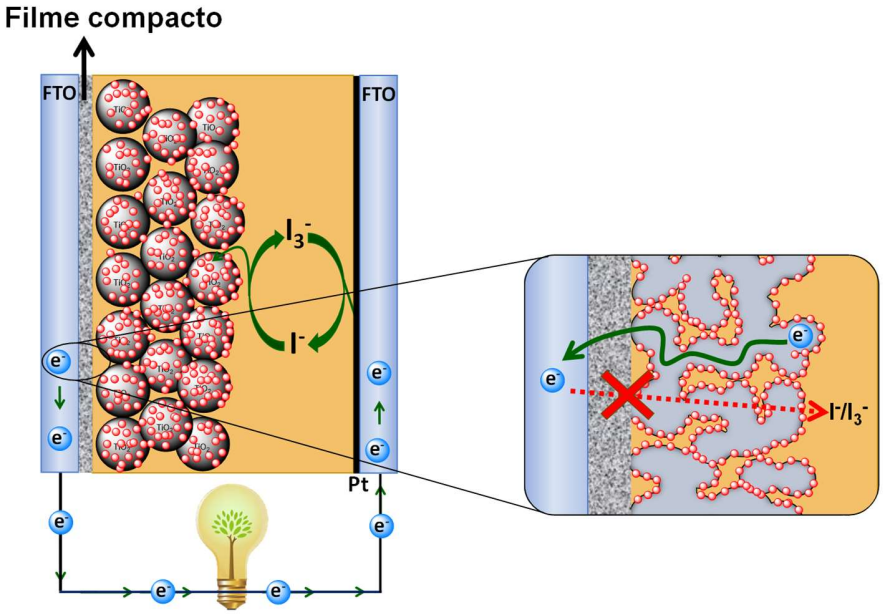


Figura 72. DSC com a implementação de um filme compacto entre o FTO e o óxido semicondutor mesoporoso.

Em trabalhos anteriores conduzidos pelo LFCE, foram obtidos filmes compactos com $TiO_{2(ácido)}$ (com carga superficial positiva) e poliânions como o poliestireno sulfonato de sódio (PSS), lignina sulfonada (SL) e ácido poliacrílico (PAA), levando a uma melhoria de até 30% na eficiência de DSCs sensibilizadas pelo corante sintético N3, Tabela 21 [146,222]. Também foram desenvolvidas DSCs sensibilizadas pelo corante sintético N719 ($[TBA]_2[Ru(dcbH)_2(NCS)_2]$, dcbH = forma monodeprotonada do ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina e TBA = tetrabutilamônio) contendo filmes compactos constituídos exclusivamente por TiO_2 nanoestruturado, as quais apresentaram uma melhora de até 62% na eficiência [144,147]. Tal estratégia também foi aplicada com sucesso em células fotoeletrossintéticas sensibilizadas por corantes (*dye-sensitized photoelectrosynthesis cells* – DSPECs) [223,224]. Nesta tese, é descrita a aplicação inédita desse filme compacto de nano-TiO_2 em DSCs sensibilizadas por corantes naturais por amora, casca de jaboticaba, jambolão e romã.

Tabela 21. Parâmetros fotoeletroquímicos de DSCs investigadas pelo LFCE, melhoradas com a implementação de filmes compactos depositados pela técnica de LbL.

Filme Compacto	Corante sensibilizador	J_{SC} / mA cm^{-2}	V_{OC} / V	*ff*	η / %	Aumento na eficiência	Ref.
-	N3	10,2 ± 0,5	0,68 ± 0,02	0,64 ± 0,03	5,7 ± 0,3		[222][a]
TiO_2/PSS		12,6 ± 0,5	0,73 ± 0,01	0,62 ± 0,03	7,3 ± 0,3	28%	
-	N3	13,0 ± 0,8	0,66 ± 0,02	0,66 ± 0,01	5,6 ± 0,5		[146][a]
TiO_2/PSS		15,8 ± 0,3	0,70 ± 0,01	0,67 ± 0,01	7,3 ± 0,1	30%	
TiO_2/SL		15,0 ± 0,5	0,68 ± 0,01	0,69 ± 0,01	6,9 ± 0,3	23%	
TiO_2/PAA		11,8 ± 0,3	0,69 ± 0,01	0,72 ± 0,04	5,8 ± 0,3	3%	
-	N3	8,3 ± 0,1	0,67 ± 0,01	0,57 ± 0,01	3,3 ± 0,1		[225][a]
TiO_2/Nb_2O_5		13,9 ± 0,1	0,70 ± 0,00	0,60 ± 0,01	6,2 ± 0,1	87%	
-	N3	9,6 ± 0,1	0,67 ± 0,01	0,71 ± 0,01	4,9 ± 0,1		[226][a]
TiO_2/ZnO		15,6 ± 0,3	0,70 ± 0,01	0,70 ± 0,02	8,2 ± 0,2	67%	
-	N719	15,2 ± 0,7	0,75 ± 0,01	0,62 ± 0,02	7,1 ± 0,3		[144][a]
TiO_2/TiO_2		16,4 ± 0,9	0,74 ± 0,01	0,64 ± 0,04	11,5	62%	
-	N3	8,0 ± 0,3	0,69 ± 0,01	0,73 ± 0,02	4,0 ± 0,2		[227][a]
TiO_2/TiO_2		11,2 ± 0,2	0,72 ± 0,01	0,72 ± 0,02	5,8 ± 0,2	45%	
-	N3	10,7 ± 0,1	0,73 ± 0,02	0,75 ± 0,03	5,9 ± 0,1		[227][b]
TiO_2/TiO_2		15,1 ± 0,3	0,74 ± 0,04	0,72 ± 0,01	8,0 ± 0,3	36%	
-	N3	11,3 ± 0,2	0,75 ± 0,01	0,74 ± 0,02	6,3 ± 0,2		[227][c]
TiO_2/TiO_2		15,9 ± 0,3	0,75 ± 0,01	0,75 ± 0,03	9,0 ± 0,4	43%	
-	RuAnth	2,6 ± 0,6	0,56 ± 0,02	0,71 ± 0,11	1,00 ± 0,10		[228][a]
TiO_2/TiO_2		3,8 ± 0,4	0,57 ± 0,01	0,78 ± 0,02	1,71 ± 0,14	71%	

Semicondutor mesoporoso: a = TiO_2 nanocristalino, b = TiO_2 nanocristalino/microferas da fase anatase do TiO_2 mesoporoso e c = TiO_2 nanocristalino/microferas da fase rutilo do TiO_2 mesoporoso.
RuAnth = complexo *cis*-[Ru(dcbH_2)(NCS)$_2$(mbpy-anth)] (dcbH_2 = ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina, mbpy-anth = 4-[N-(2-antril)carbamoil]-4′-metil-2,2′-bipiridina)

4.4.1. Espectro eletrônico

Os extratos de amora (*Morus alba* L.), casca de jaboticaba (*Myrtus cauliflora* Mart), jambolão (*Eugenia jambolana* Lam) e romã (*Punica granatum*), ricos em antocianinas [229–232], foram preparados conforme descrito na seção 3.2.11 desta tese e os pHs ajustados, quando necessário, para ficar entre 3,0 e 3,5. Nesse pH, há um equilíbrio entre o cátion flavílico e formas quinoidais [109], Figura 73, sendo a melhor condição para uma adsorção eficiente do corante no TiO_2, bem como melhor absorção de luz e fotoinjeção

ao TiO_2, conforme estudos conduzidos por Teoli, F. *et. al.* para DSCs sensibilizadas por cereja, amora, mirtilo, framboesa e morango [233].

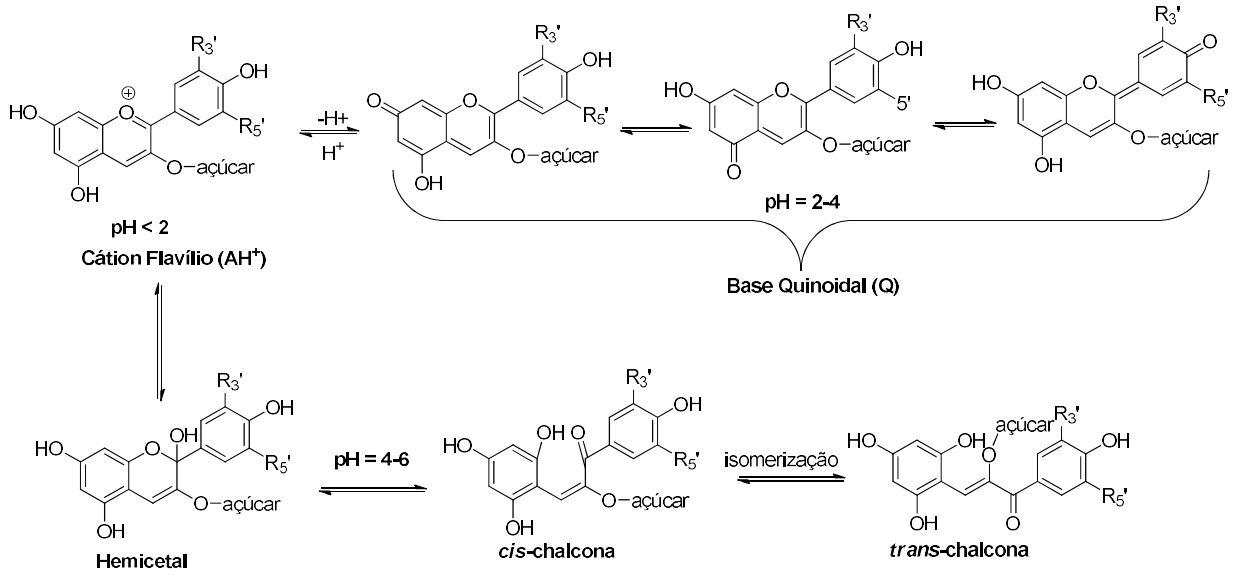


Figura 73. Possíveis transformações estruturais das antocianinas em função do pH do meio [109].

Os espectros eletrônicos dos extratos de amora, casca de jabuticaba, jambolão e romã em pH entre 3,0 e 3,5 são apresentados na Figura 74. A banda intensa na região do visível em torno de 515 nm é atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do tipo transferência de carga características de antocianinas [102,107,126,233].

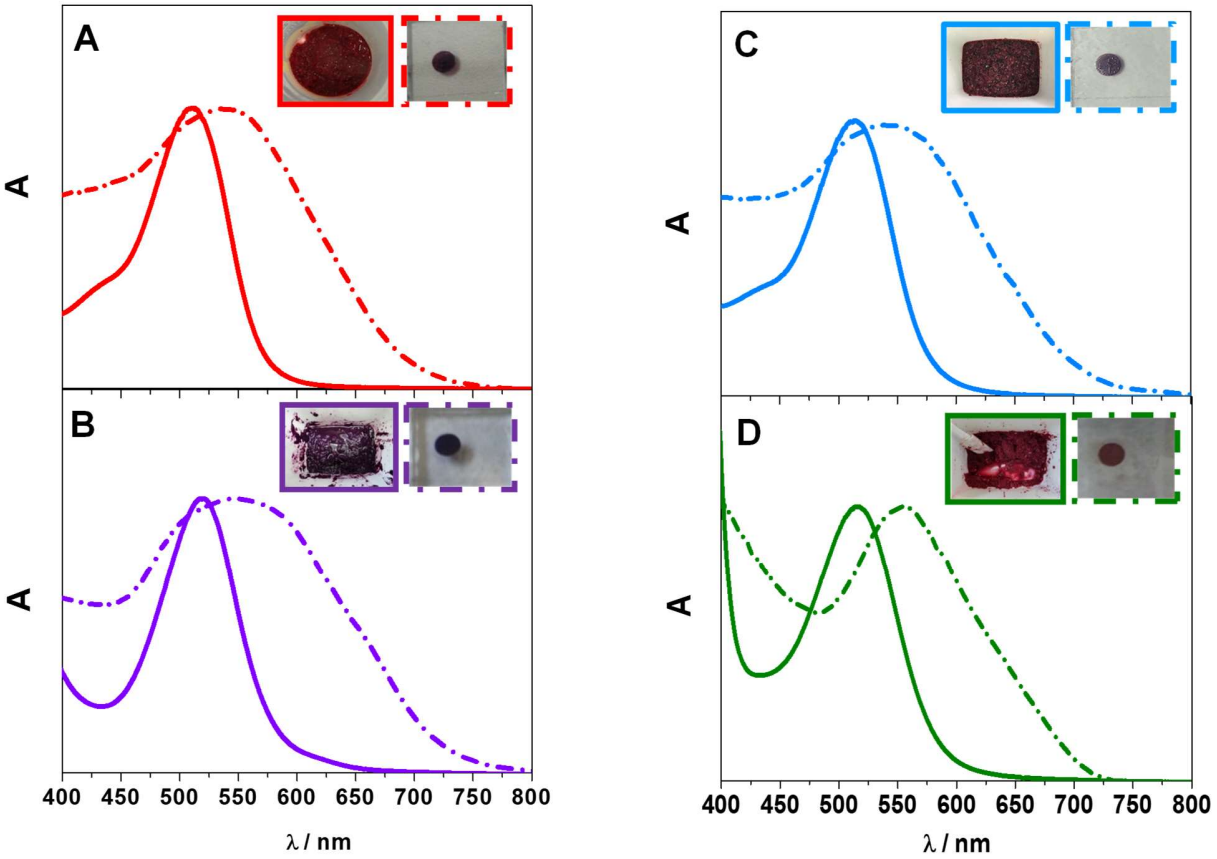


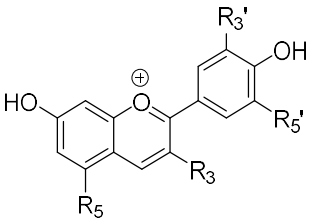
Figura 74. Espectro de absorção dos extratos de frutas (pH ~ 3) (——) e dos fotoanodos (—•—•—) preparado com amora (A- vermelho), casca de jabuticaba (B- azul), jambolão (C - violeta) e romã (D - verde).

As pequenas diferenças observadas nos espectros eletrônicos, Figura 74, estão associadas à predominância de diferentes antocianinas em cada um dos extratos de frutas investigados [229–232]. Estudos fitoquímicos identificaram as principais antocianinas presentes nos extratos investigados nesta tese, Tabela 22, que apresentam substituição distintas nas posições R_3, R_5, $R_{3'}$ e $R_{5'}$, Tabela 23.

Tabela 22 Antocianinas presentes nos extratos investigados

Frutas	Antocianinas principais	Ref.
Amora (*Morus alba* L.)	cianidina 3- glicosídeo e cianidina-3-rutinosideo	[229]
Jabuticaba (*Myrtus cauliflora* Mart)	delfinidina 3-glicosídeo e cianidina 3- glicosídeo	[230]
Jambolão (*Eugenia jambolana* Lam)	delfinidina 3,5-diglicosídeo; petunidina 3,5-diglicosídeo e malvidina 3,5-diglucósido	[231]
Romã (*Punica granatum*)	delfinidina 3-glicosídeo; delfinidina 3,5-diglicosídeo pelargonidina 3-glicosídeo; pelargonidina 3,5 diglicosídeo; cianidina 3- glicosídeo e cianidina 3,5 diglicosídeo	[232]

Tabela 23. Estrutura das antocianinas presentes nos extratos investigados.

Estutura base	Antocianina	$R_{3'}$	$R_{5'}$	R_3	R_5
	delfinidina 3-glicosídeo	OH	OH	glicosídeo	OH
	cianidina 3- glicosídeo	OH	H	glicosídeo	OH
	cianidina-3-rutinosideo	OH	H	rutinosideo	OH
	pelargonidina 3-glicosídeo	H	H	glicosídeo	OH
	delfinidina 3,5-diglicosídeo	OH	OH	glicosídeo	glicosídeo
	petunidina 3,5-diglicosídeo	OCH_3	OH	glicosídeo	glicosídeo
	malvidina 3,5-diglucósido	OCH_3	OCH_3	glicosídeo	glicosídeo
	cianidina 3,5-diglicosídeo	OH	H	glicosídeo	glicosídeo
	pelargonidina 3,5-diglicosídeo	H	H	glicosídeo	glicosídeo

A adsorção dessas antocianinas ao TiO_2 mesoporoso levou a um alargamento e deslocamento batocrômico da banda de absorção de ~515 nm para ~545 nm ($\Delta\lambda$ = 30 nm), Figura 70, permitindo o melhor aproveitamento do espectro solar [234,235]. Isso ocorre pois a adsorção se dá por meio da formação de um complexo estável de antocianina-Ti(IV) [236], Figura 75, que afeta as energias dos orbitais das moléculas de corantes, levando a uma mudança batocrômica das bandas de absorção [236].

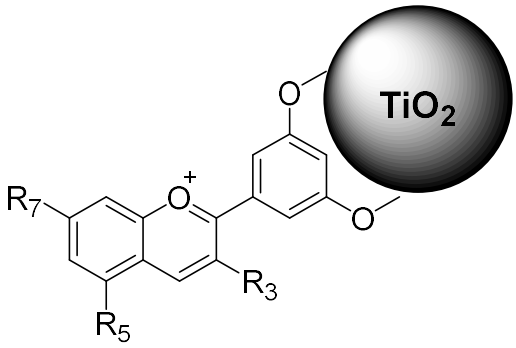


Figura 75. Representação esquemática da adsorção da antocianina na superfície do TiO_2.

4.4.2. Caracterização fotoeletroquímica das DSCs

As curvas de densidade de corrente-potencial (J-V) das DSCs sensibilizadas por extratos naturais são mostradas na Figura 76. O extrato de amora levou às DSCs com melhores performances entre as frutas investigadas, exibindo uma eficiência de 0,90%, superior a outras DSCs reportadas na literatura com uso do mesmo corante [113–119]. Consideráveis variações nos valores de densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) e de potencial de circuito aberto (V_{OC}) podem ser observadas comparando os diferentes sensibilizadores naturais investigados, o que possivelmente está relacionado à presença/predominância de diferentes antocianinas nesses extratos. Essa significante influência é exemplificada pelo extrato de amora que resulta em DSCs com J_{SC} maior 37% que os valores determinados para DSCs sensibilizadas por romã, refletindo em um aumento de 80% na eficiência global desses dispositivos.

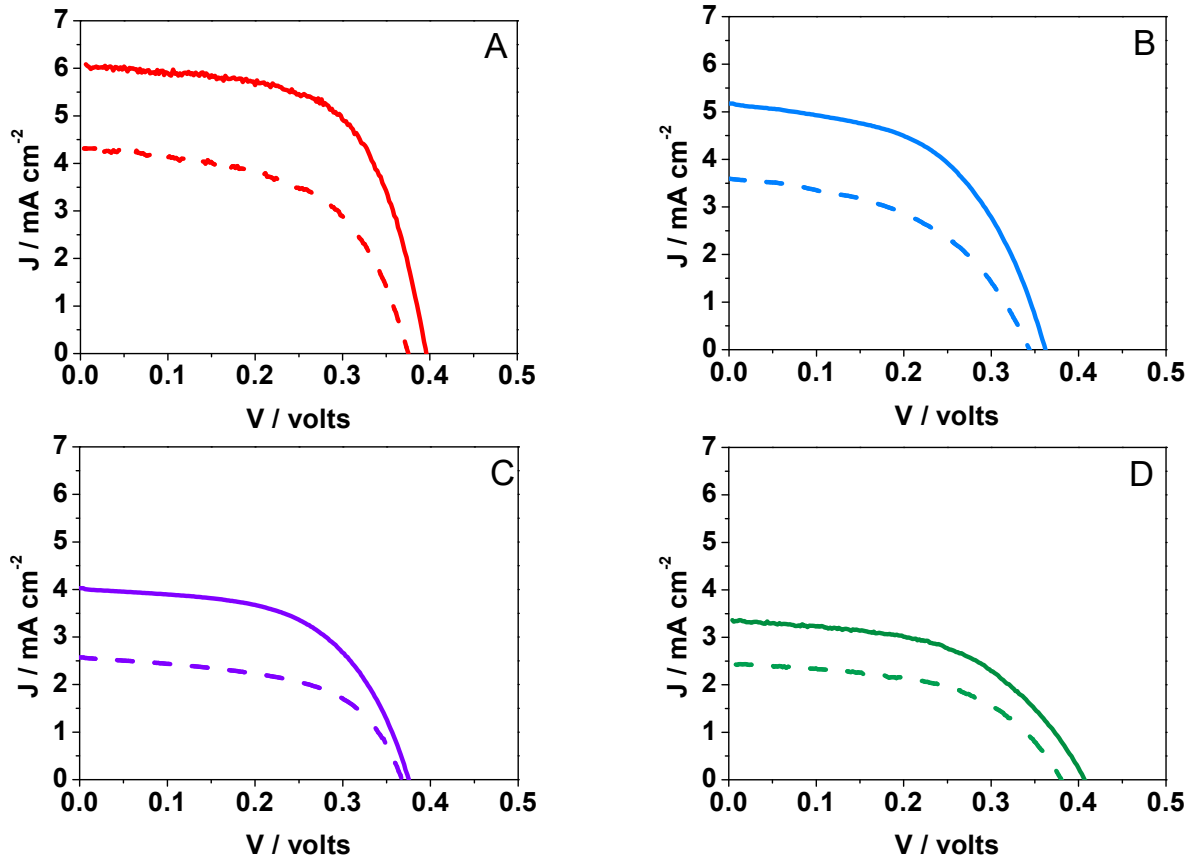


Figura 76. Curvas corrente-potencial (J-V) das DSCs sensibilizadas por extratos (pH ~ 3) de amora (A - vermelho), casca de jabuticaba (B - azul), jambolão (C - violeta) e romã (D - verde) sem (– – –) e com (——) filme compacto (~100 mW cm^{-2}, AM 1,5).

Geralmente, faz-se o uso de piridina e seus derivados em soluções mediadoras de DSCs com corantes sintéticos por agregarem um efeito benéfico de aumento de V_{OC} [237–239], Figura VI do apêndice B desta tese. No entanto, investigações preliminares mostraram que o uso de piridina em mediadores de DSCs sensibilizadas por antocianinas resulta em uma considerável diminuição da J_{SC}, Figura 77. Acredita-se que a adição de piridina leva ao aumento do pH do meio, ocasionando a deprotonação da antocianina e consequente dessorção da mesma da superfície do TiO_2, resultando assim na diminuição da densidade de corrente de curto circuito. Comportamento semelhante também foi observado por Calogero *et al.* [117].

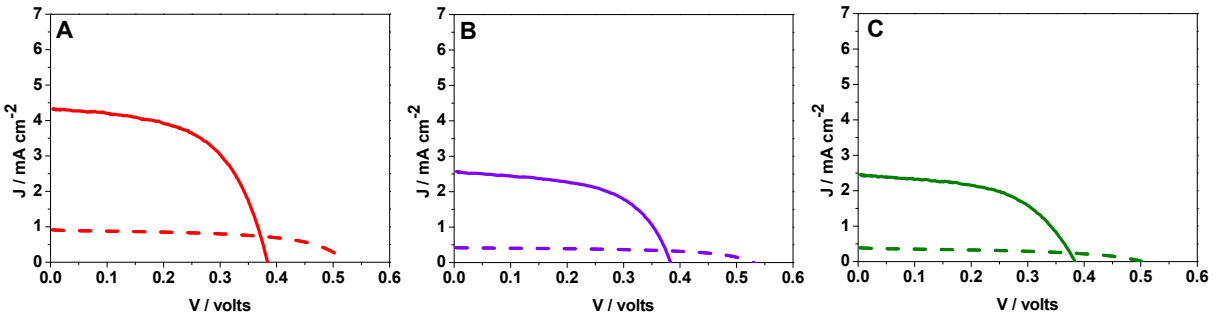


Figura 77. Curvas J-V das DSCs sensibilizadas por extratos de amora (A - vermelho), jambolão (B - violeta) e romã (D - verde) com uso do par redox I^-/I_3^-, como mediador, em acetonitrila/valeronitrila (85:15 v/v) sem (— — —) e com (——) piridina (~100 mW cm^{-2}, AM 1,5).

Ressalta-se que a estabilidade das células solares sensibilizadas com extratos naturais foi devidamente abordada em trabalhos anteriores, em particular para DSCs sensibilizadas por amora, casca de jaboticaba e mirtilo (*Vaccinium myrtillus Lam*) [113,114,120]. Por exemplo, DSCs sensibilizadas por amora, quando devidamente seladas, exibiram parâmetros fotoeletroquímicos constantes após 14 semanas de avaliação contínua, permanecendo estáveis mesmo após 36 semanas com uma eficiência razoavelmente boa [113].

4.4.3. Aplicação do filme compacto

A fim de melhorar o desempenho de DSCs sensibilizados por corantes naturais, um filme compacto de nano-TiO_2 foi inserido entre o FTO e o TiO_2 mesoporoso [144,146,222,225,240–243], conforme descrito nas seções 3.1.4 e 3.2.10 da parte experimental desta tese. Trata-se do mesmo filme compacto que já havia sido caracterizado quanto a sua morfologia em estudos prévios do grupo e utilizados em DSC sensibilizada pelo corante N719 [147] e em DSPECs [224]. Nesta tese, o uso do mesmo trouxe benefícios às DSCs sensibilizadas por extratos de amora, casca de jabuticaba, jambolão e romã, conforme mostram os parâmetros fotoeletroquímicos sumarizados na Tabela 24, obtidos das curvas J-V da Figura 76.

Tabela 24 Parâmetros fotoeletroquímicos para DSCs sensibilizadas por extratos de amora, casca de jabuticaba, jambolão e romã, sem e com filme compacto (FC), em comparação com o corante sintético padrão N3 (~100 mW cm^{-2}, AM 1,5). O resultado é a média de, pelo menos, quatro medidas individuais.

Corante sensibilizador	J_{SC} / mA cm^{-2}	V_{OC} / V	*ff*	η / %	Aumento na eficiência
Amora	4,31 ± 0,21	0,38 ± 0,01	0,56 ± 0,01	0,90 ± 0,02	
Amora com FC	**6,08 ± 0,23**	**0,40 ± 0,01**	**0,62 ± 0,02**	**1,49 ± 0,04**	**66%**
Casca de jabuticaba	3,5 9 ± 0,14	0,34 ± 0,00	0,48 ± 0,03	0,59 ± 0,03	
Casca de jabuticaba com FC	**5,17 ± 0,02**	**0,36 ± 0,00**	**0,52 ± 0,02**	**0,98 ± 0,03**	**66%**
Jambolão	2,57 ± 0,11	0,37 ± 0,01	0,47 ± 0,03	0,53 ± 0,05	
Jambolão com FC	**4,03 ± 0,13**	**0,38 ± 0,01**	**0,58 ± 0,01**	**0,85 ± 0,01**	**60%**
Romã	2,44 ± 0,39	0,38 ± 0,01	0,53 ± 0,01	0,50 ± 0,01	
Romã com FC	**3,36 ± 0,36**	**0,41 ± 0,01**	**0,52 ± 0,01**	**0,71 ± 0,01**	**42%**
N3	10,8 ± 0,3	0,47 ± 0,01	0,52 ± 0,01	2,68 ± 0,01	
N3 com FC	**15,1 ± 0,2**	**0,51 ± 0,01**	**0,57 ± 0,01**	**4,38 ± 0,12**	**63%**

Foi observada uma melhoria significativa (até 66%) na eficiência global de DSCs com nano-TiO_2 compacto sensibilizadas por corantes naturais, de forma similar para as DSCs sensibilizadas pelo corante sintético N719 [144]. Com o uso do filme compacto, DSC sensibilizadas com jaboticaba exibiram uma J_{SC} 33% maior que em comparação às obtidas em nosso trabalho anterior (3,9 mA cm^{-2}, sem filme compacto [113]).

O papel do filme compacto é enfatizado por meio de melhorias nos espectros de eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente (*incident photon-to-current efficiency* - IPCE), Figura 78, em concordância com o aumento da J_{SC}. Por exemplo, as DSCs sensibilizadas por amora tiveram um aumento de 44% no IPCE e um aumento de 42% na J_{SC}. Essa melhoria no IPCE destaca uma eficiente coleta de elétrons no FTO em DSCs com filme compacto de nano-TiO_2, indicando que o FC promove uma melhoria do contato entre o TiO_2 mesoporoso com o substrato condutor [144,222,242,244].

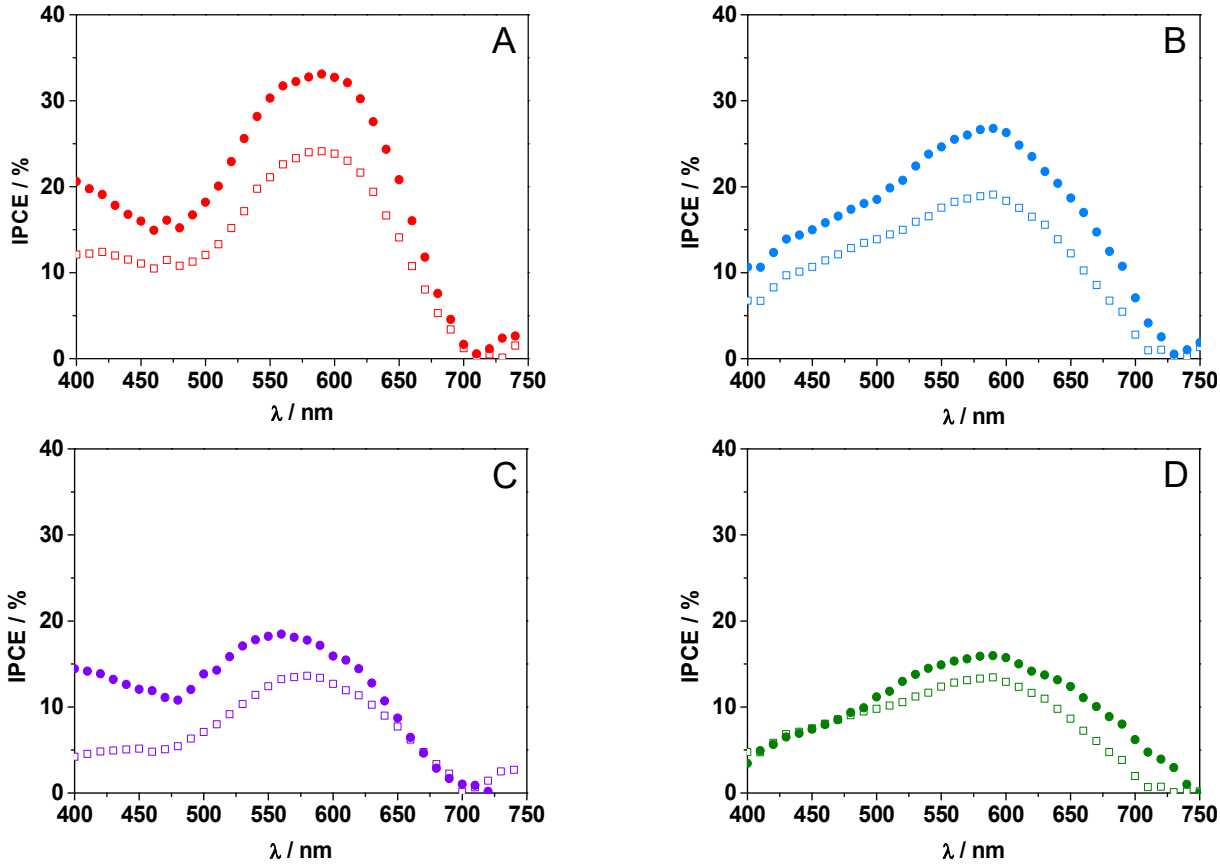


Figura 78. Espectros de IPCE de DSCs sensibilizadas por extratos (pH ~ 3) de amora (A - vermelho), casca de jabuticaba (B - azul), jambolão (c - violeta) e romã (d - verde) sem (□ □ □) e com (● ● ●) filme compacto.

A corrente no escuro de uma DSC representa a redução do triiodeto na superfície do fotoanodo em um determinado potencial aplicado. As correntes J-V no escuro das DSCs com extratos naturais (Figura 79) indicam que a incorporação do filme compacto exige a aplicação de potenciais mais altos para que a transferência de carga do fotoanodo para o eletrólito ocorra, demonstrando um efeito de bloqueio eficiente promovido pelo mesmo [144,146,222,225,240,241,243]. Esse fato, em última instância, leva a um V_{OC} superior (Figura 76 e Tabela 23).

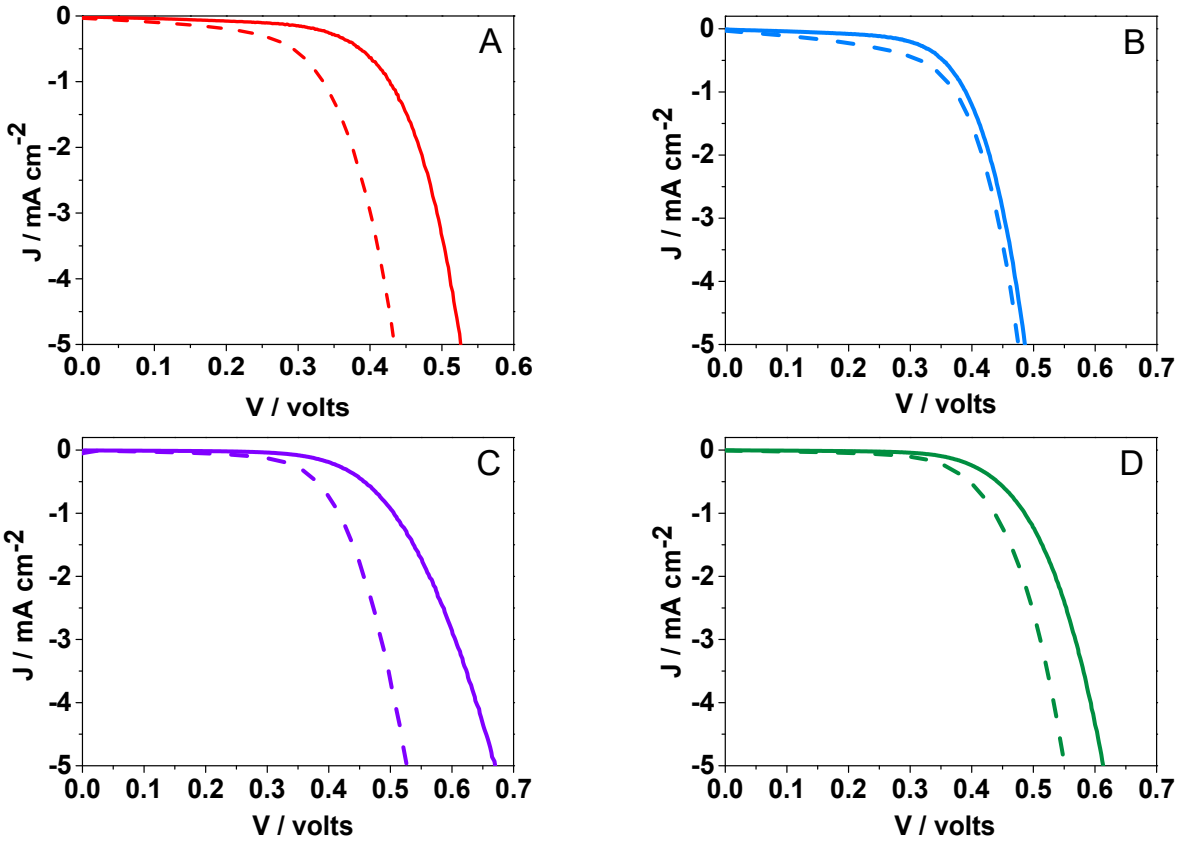


Figura 79. Curvas J-V no escuro das DSCs sensibilizadas por extratos (pH ~ 3) de amora (A - vermelho), casca de jabuticaba (B - azul), jambolão (C - violeta) e romã (D - verde) sem (— — —) e com (——) filme compacto.

Decaimentos de potencial de circuito aberto (*open circuit voltage decays* – OCVD) foram obtidos, Figura 80, e, a partir desses dados, os tempos de vida de elétron (τ_{we}) foram calculados com auxílio da Equação 20 (seção 3.3.8 desta tese), Figura 81.

As DSCs melhoradas com o uso de filme compacto exibem um tempo de recuperação mais longo na condição de circuito aberto (V_{OC}) para toda a faixa de potencial medida devido a uma diminuição significativa na recombinação eletrônica [144,222,225,242].

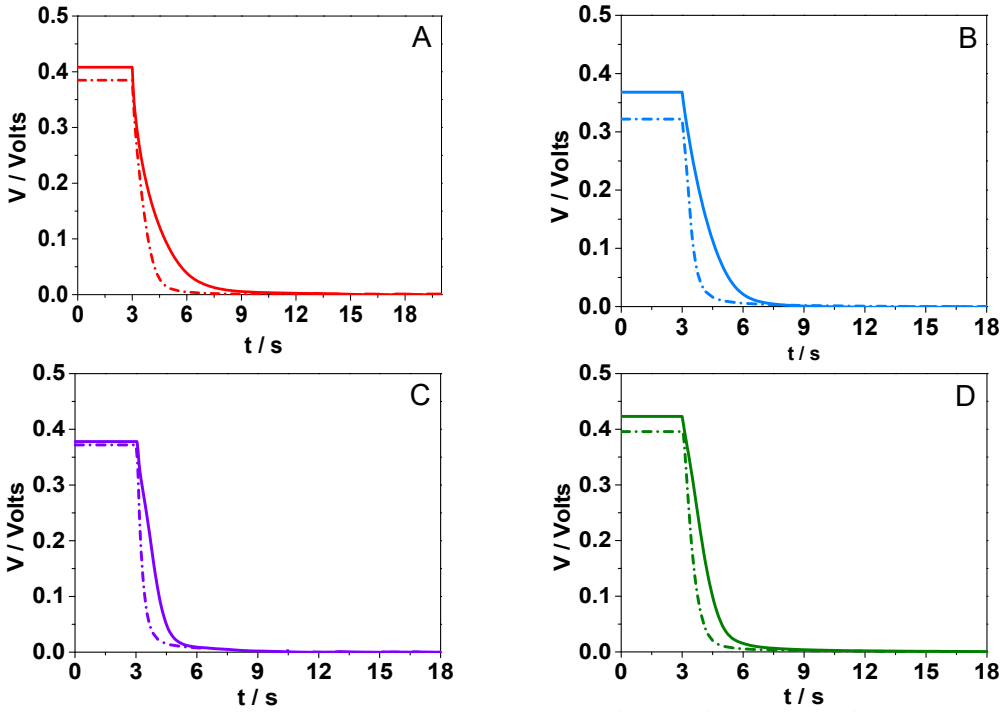


Figura 80. OCVDs das DSCs sensibilizadas por extratos (pH ~ 3) de amora (A - vermelho), casca de jabuticaba (B - azul), jambolão (C - violeta) e romã (D - verde) sem (—•—•—) e com (——) filme compacto.

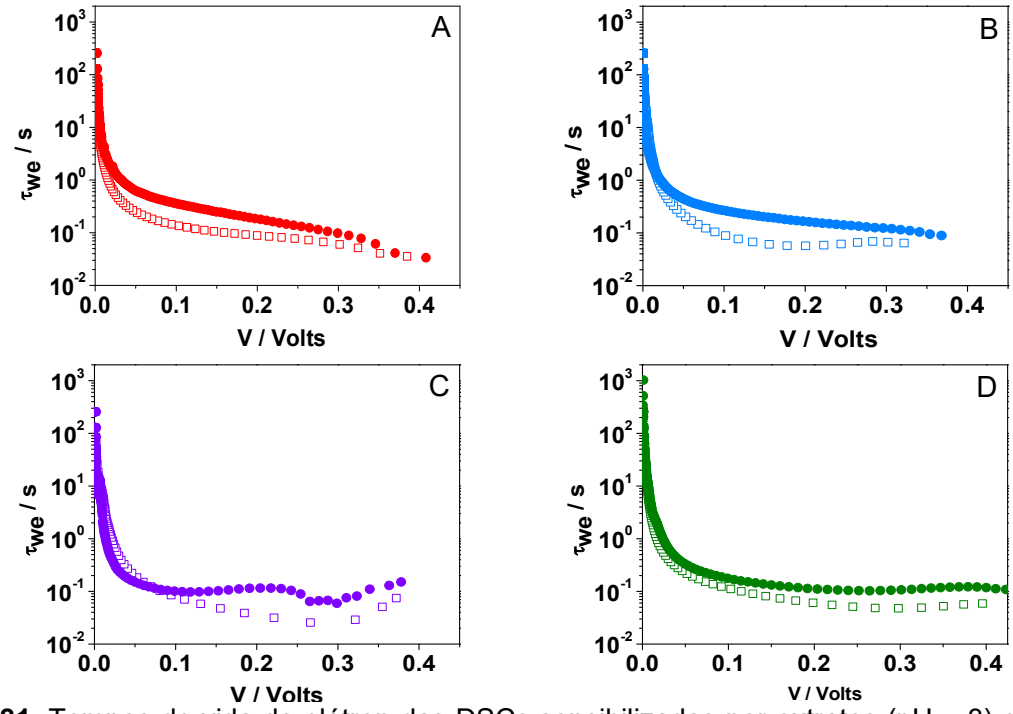


Figura 81. Tempos de vida do elétron das DSCs sensibilizadas por extratos (pH ~ 3) de amora (A - vermelho), casca de jabuticaba (B - azul), jambolão (C - violeta) e romã (D - verde) sem (□ □ □) e com (● ● ●) filme compacto.

A prevenção da recombinação eletrônica também foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica. A Figura 82 exibe os diagramas de Bode obtidos em condições de circuito aberto para DSCs sensibilizadas por amora com e sem filme compacto.

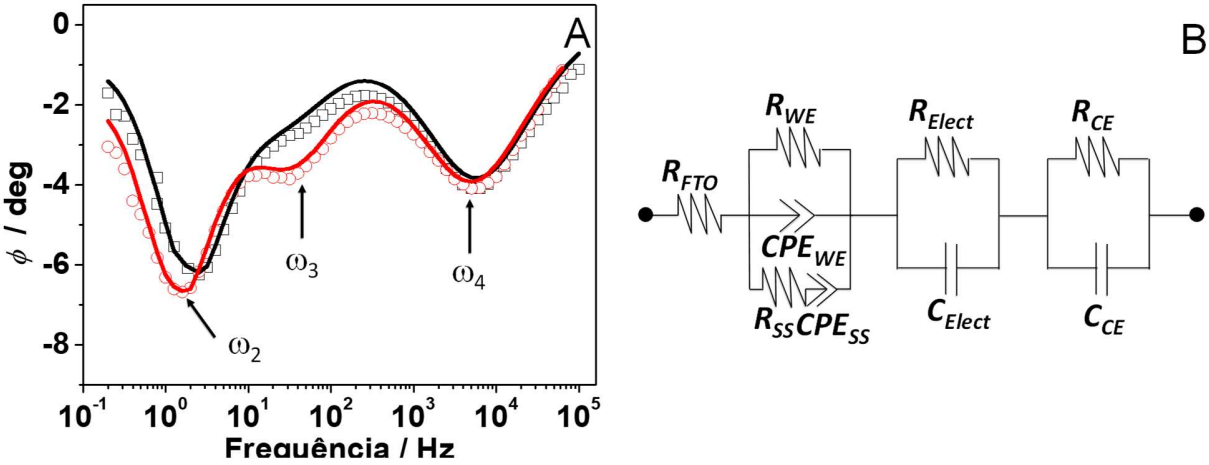


Figura 82. (A) Diagrama de Bode obtidas em condição de circuito aberto para DSCs sensibilizadas por amora sem (□ □ □) e com (○ ○ ○) filme compacto. As linhas são os *fits* obtidos usando circuito equivalente proposto em (B).

Normalmente, o pico de ângulo de fase atribuído à difusão do par redox I^-/I_3^- é observado em torno de 1×10^{-1} Hz (ω_1) que, para DSCs sensibilizados com amora, está sobreposta ao sinal do eletrodo de trabalho em torno de 2,5 Hz (ω_2), muito mais intenso. O sinal em torno de 4×10^1 Hz (ω_3) é atribuído a uma interface não ideal entre o eletrólito e estados de superfícies do TiO_2 [144,199,245,246]. Geralmente este sinal é negligenciado em dispositivos que levam piridina em sua composição, porém é pronunciado nos dispositivos investigados, uma vez que o uso de eletrólito sem piridina leva a uma diminuição do potencial da banda de condução, e consequentemente do nível Fermi do TiO_2 mesoporoso, com formação de armadilhas de carga superficiais [237,239].

Por fim, os processos de transferência de carga na interface do contraeletrodo/eletrólito são observados a 6,3 × 10^3 Hz (ω_4).

A inserção do filme compacto de nano-TiO_2 em DSCs sensibilizadas por amora leva a:

i) deslocamento de ω_2 para frequências mais baixas, isto é, para ~ 1,6 Hz, e

ii) intensificação do sinal ω_3, que é muito sensível aos estados de superfície induzidos por eletrólitos, devido à introdução de uma nova interface entre eletrólito e o óxido semicondutor, TiO_2-compacto/eletrólito.

Esses fatos evidenciam, respectivamente:

i) uma diminuição da taxa de recombinação na interface FTO/eletrólito e

ii) mitigação do contato físico entre o FTO e o eletrólito.

Portanto, o filme compacto atua não somente no aprimoramento do contato na interface FTO/TiO_2, mas também como uma camada de bloqueio da interface FTO/eletrólito.

5. Considerações Finais e Perspectivas

5.1. Complexos de Rênio(I)

A seleção adequado do ligante NN para os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(*trans*-L)]$^+$ permite modular a fotorreatividade *trans*⇌*cis*, como observado nos complexos da série *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$, que apresentaram valores de $\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$ distintos entre os complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$, *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$. Este último complexo apresenta os valores mais elevados de $\Phi_{trans\rightarrow cis}$ e foi o que melhor sensibilizou a fotoisomerização *trans*→*cis* para o visível, permitindo inclusive a observação pela primeira vez da fotorreação de compostos *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(*trans*-L)]$^+$ sob irradiação em 436 nm [247].

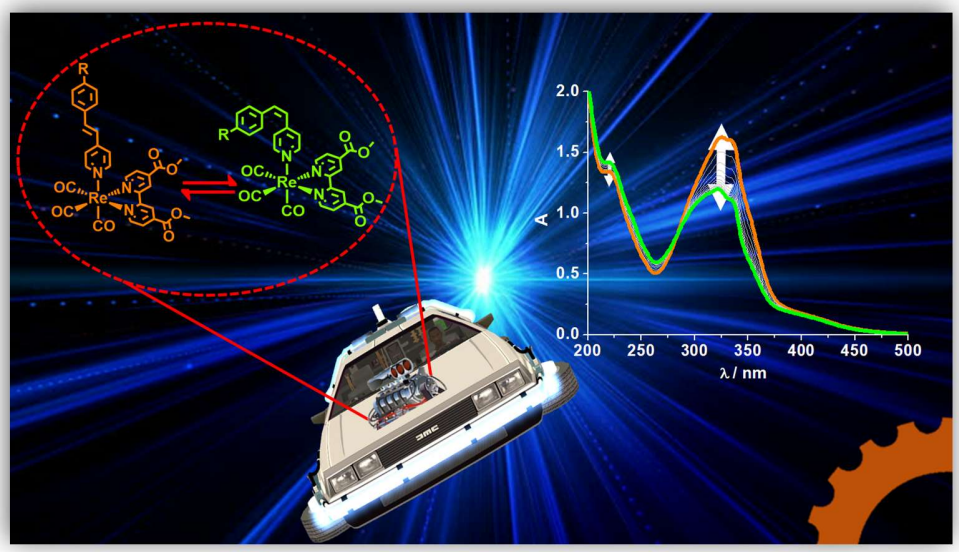
As propriedades fotofísicas dos complexos da série *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(stpyCN)]$^+$, em especial a ausência de efeito rigidocrômico, característica de emissão com caráter IL, sugerem que o estado excitado de mais baixa energia é o ^{3}IL$_{stpyCN}$ para ambos *trans*- e *cis*-complexos. As investigações fotoquímicas também evidenciaram o papel importante do estado ^{3}IL$_{stpyCN}$ para a eficiente fotossensibilização do ligante stpyCN na série *fac*-[Re(CO)$_3$(NN)(stpyCN)]$^+$ [248]. Esses complexos, apresentam um verdadeiro movimento molecular fotorresponsivo entre as formas estendida *trans* e contorcida *cis*, que pode encontrar aplicações em máquinas moleculares, como um motor molecular, regulador de geometria ou ainda como um dispositivo com respostas logicas do tipo sim/não induzidas pela luz [75–80]. Estas também são informações valiosas e úteis para o planejamento e engenharia molecular de materiais orgânico-inorgânicos fotofuncionais.

Os estados ^{1}MLCT$_{Re\rightarrow NN}$/^{3}MLCT$_{Re\rightarrow NN}$ são elementos chaves para a sensibilização da fotoisomerização *trans*→*cis* para a região do visível, conforme evidenciado nos complexos com uso do ligante dmcb, *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$, *fac*-

[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ e *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$. O ligante dmcb foi estrategicamente selecionado uma vez que seu orbital π^* de mais baixa energia estabiliza a transição $d_{Re(I)} \rightarrow \pi^*_{dmcb}$ ($MLCT_{Re \rightarrow dmcb}$), levando a um deslocamento da absorção desses complexos do azul para o verde. Esse controle acurado do ligante polipiridínico resultou no deslocamento batocrômico da $^1MLCT_{Re \rightarrow dmcb}$ dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(stpyR')]$^+$ dos usuais 380-410 nm [49,58,59,73,177,178,248] para 380-475 nm. Esse exemplo é uma prova de conceito da importância do uso da engenharia molecular para projetar sistemas fotofuncionais eficientes.

A dinâmica entre os estados $^3IL_{cis\text{-}stpyR'}$ e $^3MLCT_{Re \rightarrow NN}$, de energias próximas, é crucial para a ocorrência e, consequentemente, para a eficiência dos processos de fotoisomerizações *cis*→*trans.* Para o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-bpe)]$^+$ o estado $^3MLCT_{Re \rightarrow dmcb}$ é o de mais baixa energia, impossibilitando a população do $^3IL_{cis\text{-}bpe}$ e a ocorrência da isomerização *cis*→*trans*. Por outro lado, o estado $^3IL_{cis\text{-}stpyCN}$ é o de mais baixa energia para o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpyCN)]$^+$, levando a uma eficiente isomerização *cis*→*trans*. As investigações fotofísicas sugerem que o estado $^3MLCT_{Re \rightarrow dmcb}$ é o de mais baixa energia para o complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*cis*-stpy)]$^+$, contudo a ocorrência do processo de isomerização *cis*→*trans* sugere que existe um equilíbrio entre as energia dos estados $^3MLCT_{Re \rightarrow dmcb}$ e $^3IL_{cis\text{-}stpy}$ que permite que a fotorreação ocorra ou ainda a existência de um mecanismo singleto. Essa tese abre perspectiva para a elucidação desse comportamento por técnica resolvidas no tempo, como infravermelho (*time-resolved infrared* - TRIR) e absorção do transiente (*transient absorption* – TA), bem como cálculos teóricos utilizando a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (*time-dependent density functional theory* - TD-DFT).

Alguns desses complexos, como o *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ e o *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$, apresentam a possibilidade de sua incorporação em estruturas mais complexas, como em materiais orgânicos, biomoléculas e complexos multinucleares, onde podem atuar como fios ou engrenagens moleculares. Nesse contexto, foram investigadas propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos complexos binucleares *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$, *fac*-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ e *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ que, quando comparado aos seus análogos mononucleares, ressaltam ainda mais a importância do estado MLCT. Nesses complexos, a introdução de dois núcleos de Re(I) aumentam a eficiência da fotoisomerização *trans*→*cis* pela sensibilização do estado ^{3}IL$_{trans\text{-bpe}}$ via estados ^{1}MLCT$_{Re\rightarrow R2bpy}$/^{3}MLCT$_{Re\rightarrow R2bpy}$, embora a fotoisomerização reversa *cis*→*trans* deixa de ocorrer. A ausência da fotoisomerização reversa está intimamente ligada à inversão de energia do estado ^{3}IL$_{cis\text{-bpe}}$ com o estado ^{3}MLCT$_{Re\rightarrow R2bpy}$, conforme mostraram as investigações fotofísicas.



5.2. Células Solares Sensibilizadas por Corantes Naturais

Os extratos naturais de amora, casca de jaboticaba, jambolão e romã aplicados como corantes sensibilizadores de DSCs, levam a dispositivos eficientes e as diferentes antocianinas presentes em cada extrato afetam seus parâmetros fotoeletroquímicos, sendo o extrato de amora o sensibilizador mais eficiente dentre os investigados, chegando a apresentar densidade de corrente de curto-circuito melhor que muitos corantes sintéticos [249–251].

Diferentes estratégias têm sido exploradas para melhorar as eficiências de DSCs sensibilizadas por amora, casca de jaboticaba, jambolão e romã, conforme sumarizado na Tabela 25. Essas estratégias concentraram-se principalmente na variação do meio de extração. Por exemplo, as DSCs sensibilizadas por extrato de casca de jaboticaba mostraram uma melhora considerável quando o meio de extração passa de água para etanol, aumentando a eficiência do dispositivo em até 115% (η de 0,47% para 1,15%) [120], contudo o mesmo não ocorre para a amora, a qual observa-se uma queda de 38% na eficiência (η de 1,60% para 0.99%) em decorrência da troca de solvente água por etanol. Além disso, outros parâmetros, como o pH médio, a natureza do solvente e a presença de aditivos na composição eletrolítica com I_2/I_3^-, têm influência direta sobre o desempenho de DSCs sensibilizados por extratos naturais [117,122,233].

Este é o primeiro trabalho a melhorar a eficiência de DSCs sensibilizados para frutas por meio de uma engenharia de fotoanodo apropriada, utilizando filmes compactos para melhorar o contato entre o FTO e o TiO_2 mesoporoso e prevenir reações de recombinação eletrônica na interface FTO/eletrólito [252]. Esta estratégia levou a dispositivos 66% mais eficientes, com melhora em todos os parâmetros fotoeletroquímicos.

Tabela 25. Parâmetros fotoeletroquímicos para DSCs sensibilizados por amora, casca de jabuticaba, jambolão e romã.

Corante	Meio de extração	Eletrólito[a]	J_{SC} / mA cm^{-2}	V_{OC} / V	*ff*	η / %	Ref.
Amora (*Morus Alba* L.)	Macerado - H_2O	I_2/I_3^-; AN/MO	6,14	0,49	0,52	1,60	[114]
	Macerado- H_2O	I_2/I_3^-; AN/PN; Py	6,1	0,49	0,52	1,6	[113]
	EtOH; HCl	I_2/I_3^-/MBII; AN/VN	4,45	0,340	0,64	0,99	[117]
	Aquecido - EtOH	I_2/I_3^-; AN; t-Py	1,89	0,555	0,53	0,548	[116]
	EtOH	I_2/I_3^-; NA	2,90	0,23	0,30	0,41	[119][d]
	EtOH/H_2O	I_2/I_3^-; EG	0,131	0,24	0,542	0,17	[118]
	EtOH; HCl	I_2/I_3^-; AN/NMO	1,72	0,44	0,43	NR	[115]
Casca de Jabutica (*Myrtus cauliflora* Mart)	EtOH	I_2/I_3^-; AN/NMO	2,6	0.66	0,62	1,15	[120]
	Aquecido - H_2O	I_2/I_3^-; AN/NMO	2,1	0,57	0,58	0,72	[120]
	Macerado - H_2O	I_2/I_3^-; AN/NMO	1,6	0,45	0,52	0,47	[120]
	Macerado - H_2O	I_2/I_3^-; AN/PN:Py	3,9	0,45	0,56	1,0	[113]
	EtOH; HCl	I_2/I_3^-; AN/NMO	2,75	0,59	0,48	NR	[121]
Jambolão (*Eugenia jambolana* Lam)	EtOH; HCl	I_2/I_3^-; AN	1,49	0,35	0,48	0,505	[122]
	EtOH; HCl	I_2/I_3; PEO; AC/PC; t-Py	1,58	0,30	0,46	0,444	[122]
	Aquecido - H_2O	I_2/I_3^-; BMII; GuSCN; t-py; AN/VN	0,75	0,61	0,77	0,36	[123]
	EtOH; HCl	I_2/I_3^-; AN/NMO	2,51	0,439	0,42	NR	[121]
	Macerado - H_2O	I_2/I_3^-; AN/NMO	4,6	0,711	NR	NR	[124]
Romã (*Punica granatum*)	MeOH; HCl	I_2/I_3^-; AN/MPN	3,341	0,716	0,776	1,86	[131]
	H_2O	I_2/I_3^-; AN	2,2	0,370	0,45	1,5	[132]
	H_2O	I_2/I_3^-; AN	0,2	0,4	0,45	1,5	[133][f]
	Aquecido - H_2O	I_2/I_3^-; BMII; GuSCN; t-py; AN/VN	3,00	0,61	0,74	1,35	[123]
	H_2O	I_2/I_3^-	3,5	0,600	0,600	1,26	[134][h]
	H_2O; HCl[b]	I_2/I_3^-; AN	5,3	0,45	0,53	1,2	[135][f]
	H_2O; HCl[b]	I_2/I_3^-; AN	3,0	0,45	0,54	0,73	[135][k]
	H_2O; HCl[b]	I_2/I_3^-; AN	3,2	0,45	0,48	0,70	[135][i]
	H_2O; HCl[b]	I_2/I_3^-; AN	1,4	0,45	0,38	0,23	[135][j]
	H_2O	I_2/I_3^-; EG	1,31	0,75	0,35	1,1	[136]
	H_2O[c]	I_2/I_3^-	1,700	0,395	0,481	1,076	[137]
	H_2O	I_2/I_3^-; AN	0,175	0,36	0,45	0,9	[133][g]
	Heated EtOH[l]	I_2/I_3^-; AN; t-Py	2,05	0,560	0,52	0,597	[116]
	H_2O[b]	I_2/I_3^-; EC/AN	1,14	0,56	0,382	0,488	[138]
	H_2O	I_2/I_3^-; AN; t-Py	1,03	0,51	0,6	0,32	[139]
	EtOH[l]	I_2/I_3^-; AN/PC	0,907	0,581	0,379	0,200	[125]
	EtOH	I_2/I_3^-; AN/VN; t-Py	0,4	0,62	0,61	0,15	[126]
	H_2O[b]	I_2/I_3^-; EG	0,0261	0,4	0,284	0,059	[130][e]
	H_2O[b]	CuI	5,0	0,3	NR	NR	[127]
	H_2O[b]	CuCNS	~1,5	~0,51	NR	NR	[127]
	H_2O[b]	$Na^+/I_2/I_3^-$; H_2O	2,2	0,44	NR	NR	[128]
	H_2O[b]	$Na^+/I_2/I_3^-$; EtOH	2,1	0,41	NR	NR	[128]
	H_2O[b]	$K^+/I_2/I_3^-$; H_2O	1,2	0,33	NR	NR	[128]
	H_2O[b]	$But_4N^+/I_2/I_3^-$; EtOH	0,78	0,48	NR	NR	[128]
	H_2O[c]	$Li^+/I_2/I_3^-$; H_2O	0,45	0,30	NR	NR	[128]
	NR	I_2/I_3^-	0,012	0,31	NR	NR	[129]
Mistura de folha de romã com extrato de amora	Aquecido - EtOH[l]	I_2/I_3^-; AN; t-Py	2,8	0,53	0,49	0,722	[116]

[a] VN = valeronitrila; AN = acetonitrila; EG = etilenoglicol; EC = carbonato de etileno; AC = acetona; PC = carbonato de propileno; PEO = óxido de polietileno; BMII= Iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio; MBII = iodeto de metil-benzimidazólio; py = priridina; t-py = 4-terc-butilpiridina; NMO = 3-metil-2-oxazolidinona; MPN = metoxipropionitrila; GuSCN = tiocianato de guanidina; NR = não reportado; [b] Macerado e filtrado; [c] Usando um extrator soxhlet; [d] Usando nanorrods de ZnO; [e] Usando pasta de ZnO; [f]Contraeletrodo de Pt; [g] Contraeletrodo de carbono; [h]Contraeletrodo de Au; [i] Contraeletrdo de fuligem da chama de vela; [j]Contraeletrodo de PEDOT:PSS; [k] Contraeltrodo de PEDOT:PSS/TiO_2; [l] Folha de romã.

Os filmes compactos em DSCs sensibilizadas por extratos naturais atuaram tanto como camadas de contato, quanto como camadas de bloqueio, diferentemente do observado previamente em DSCs sensibilizadas pelo corante sintético N719 com uso de piridina no eletrólito [144,147]. O uso de piridina em mediadores de DSCs sensibilizadas por antocianinas resulta em uma considerável diminuição da J_{SC}. A melhor compreensão desse processo será fundamental para o aumento de desempenho de DSCs sensibilizadas por corantes naturais a base de antocianinas, uma vez que o baixo V_{OC} desses dispositivos é um uma das principais razões para a sua baixa eficiência. Portanto, é uma das perspectivas de investigações que esta tese abre.

O uso do filme compacto inovador constituído apenas de TiO_2, automontado no fotoanodo de DSCs entre os filmes de FTO e de meso-TiO_2/corante, foi uma estratégia eficiente que melhorou o desempenho de DSCs sensibilizadas por corantes naturais. Esses filmes são uma estratégia simples e menos custosa, com perspectivas de redução dos custos da produção da energia solar. Aliado a isso, o uso de corantes naturais em DSCs se apresenta como uma alternativa sustentável aos corantes sintéticos, que também pode ser explorada para propósitos educacionais.

6. Apêndice

A. Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Infavermelho (IV).

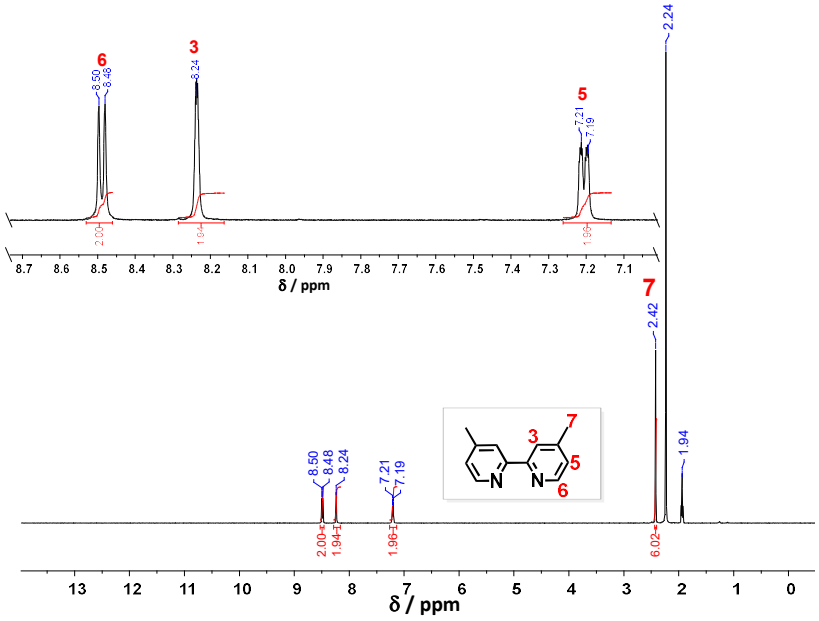


Figura I. Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz) do dmb em CD_3CN (T = 298 K).

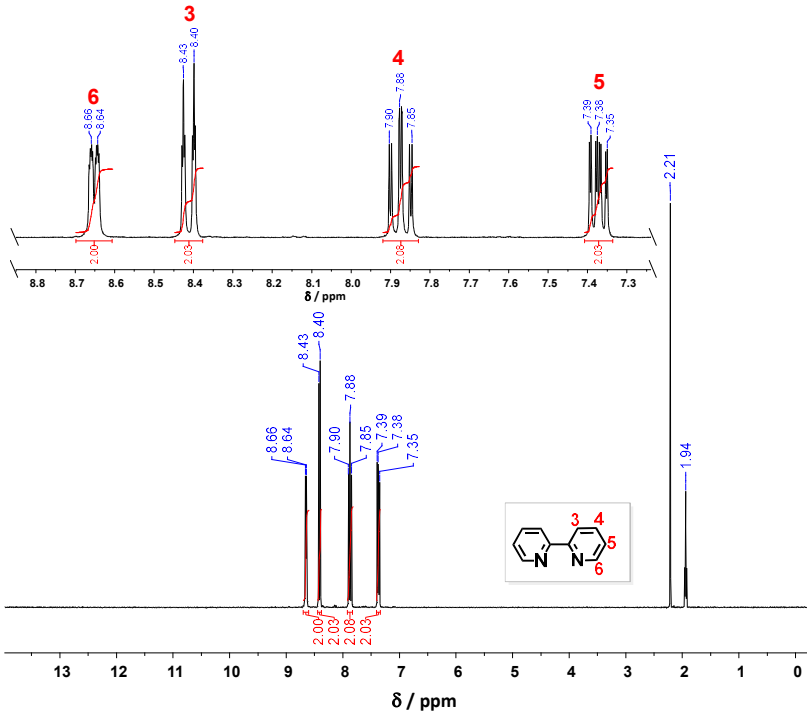


Figura II. Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz) dmb em CD_3CN (T = 298 K).

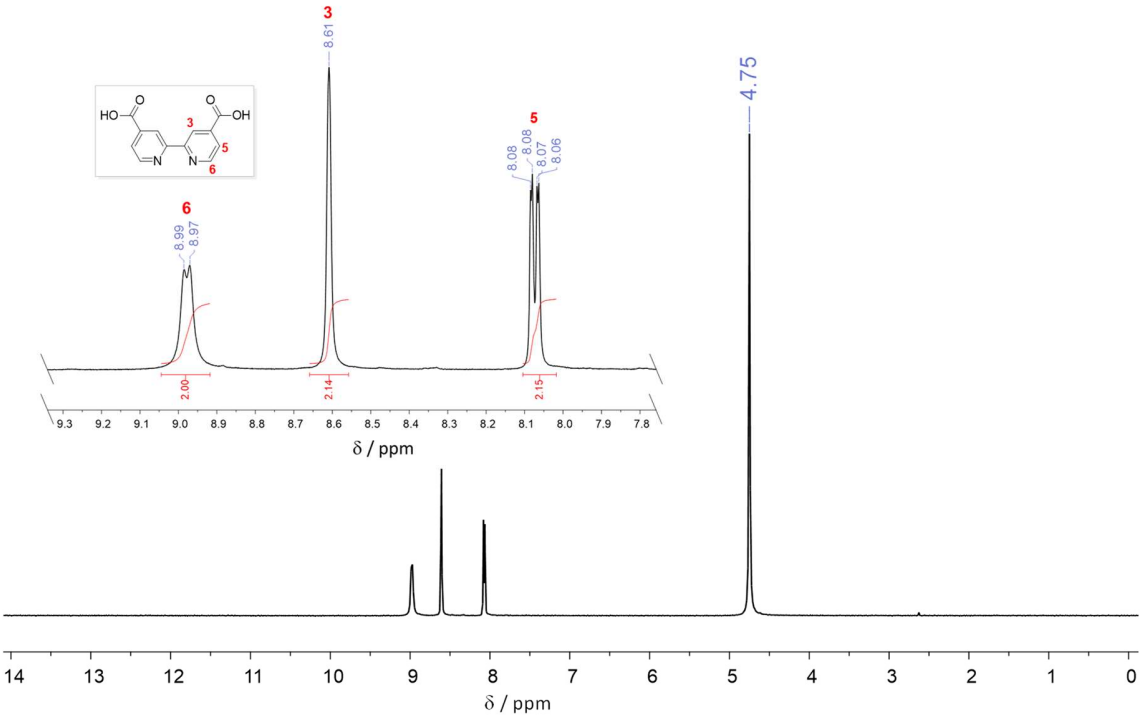


Figura III. Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz) do $dcbH_2$ em NH_4OD (T = 298 K).

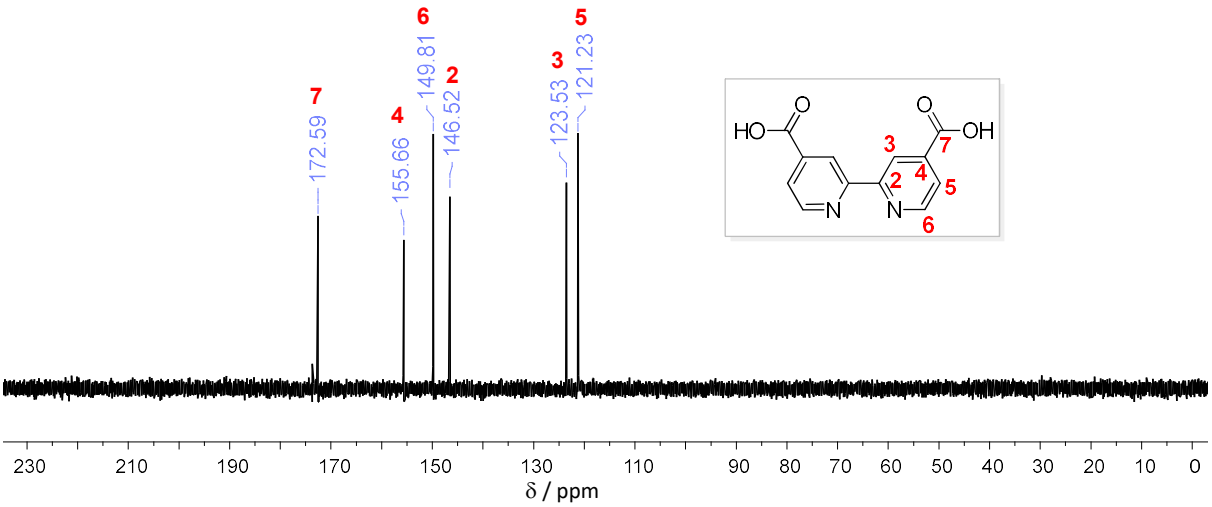


Figura IV. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do $dcbH_2$ em NH_4OD (T = 298 K).

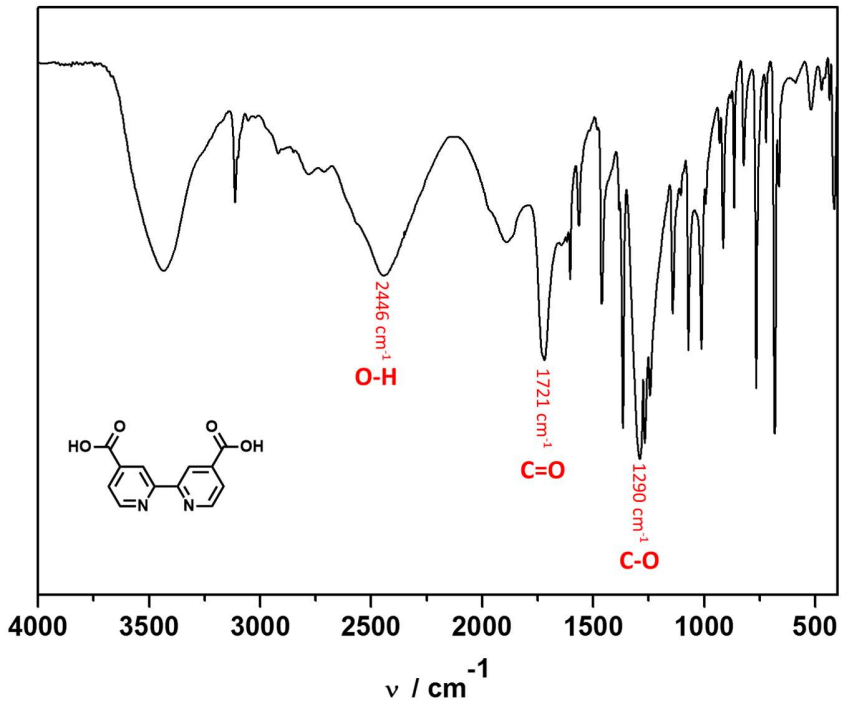


Figura V. Espectro de IV do composto $dcbH_2$ em KBr.

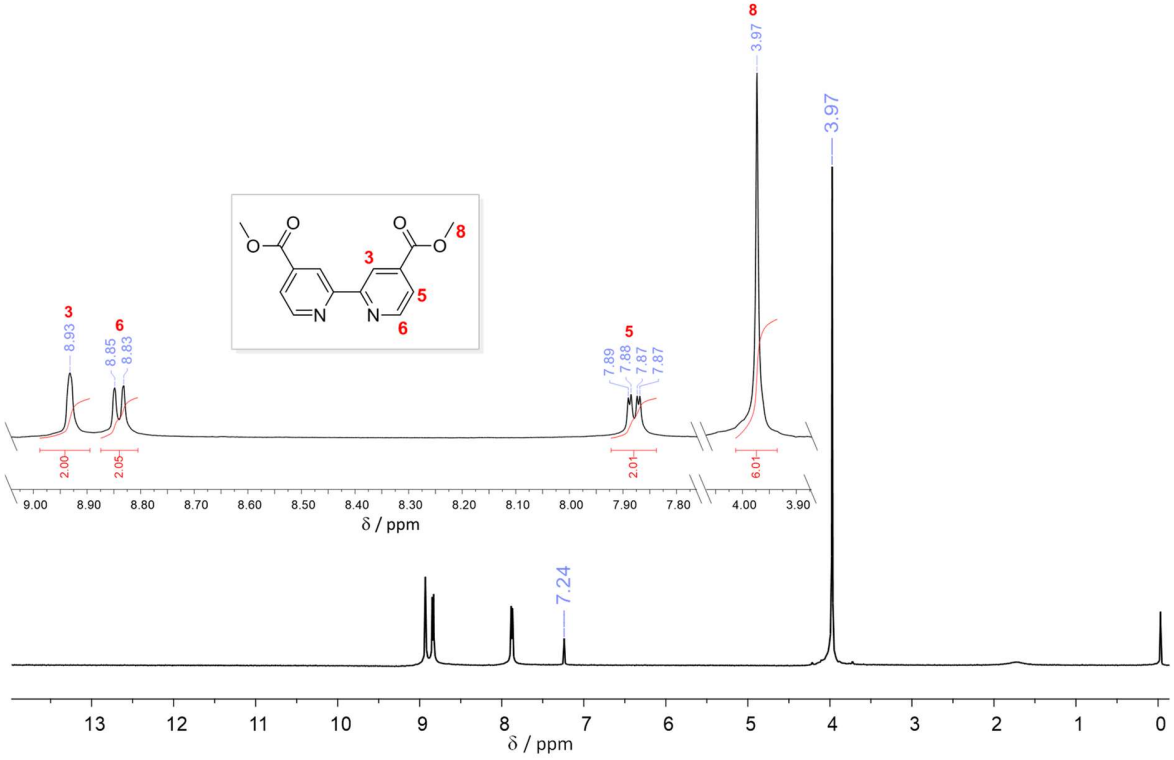


Figura VI. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do dmcb em $CDCl_3$ (T = 298 K).

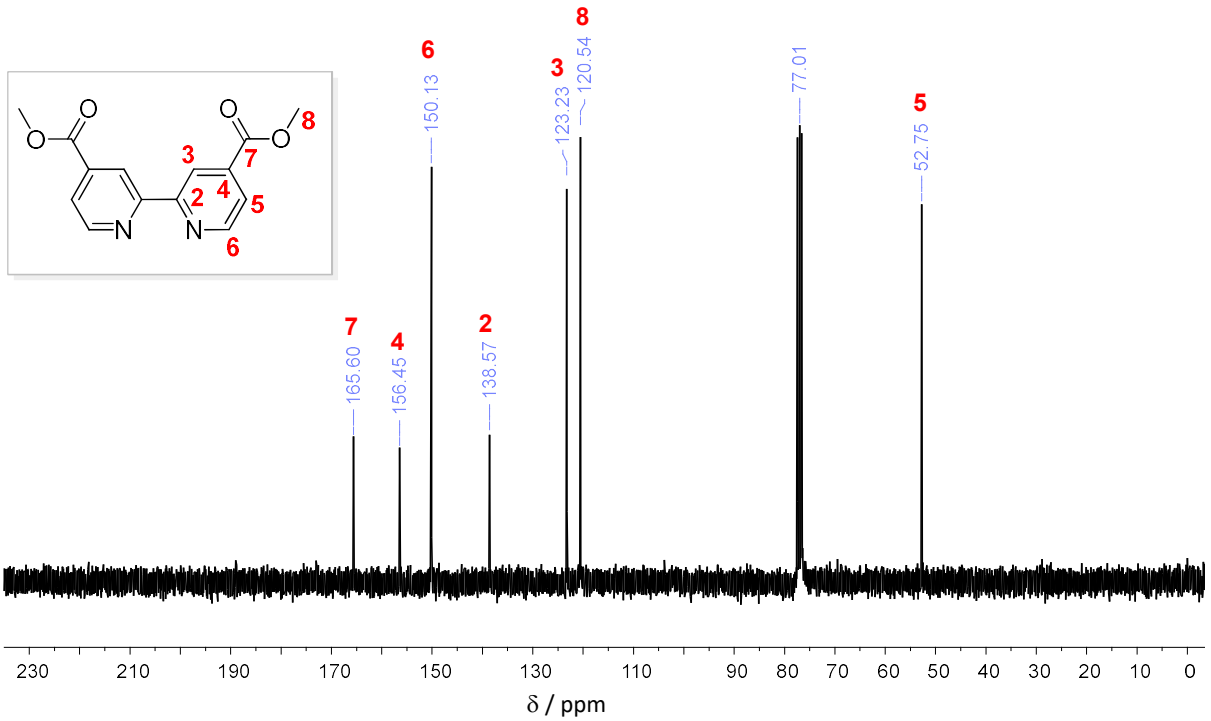


Figura VII. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do dmcb em $CDCl_3$ (T = 298 K).

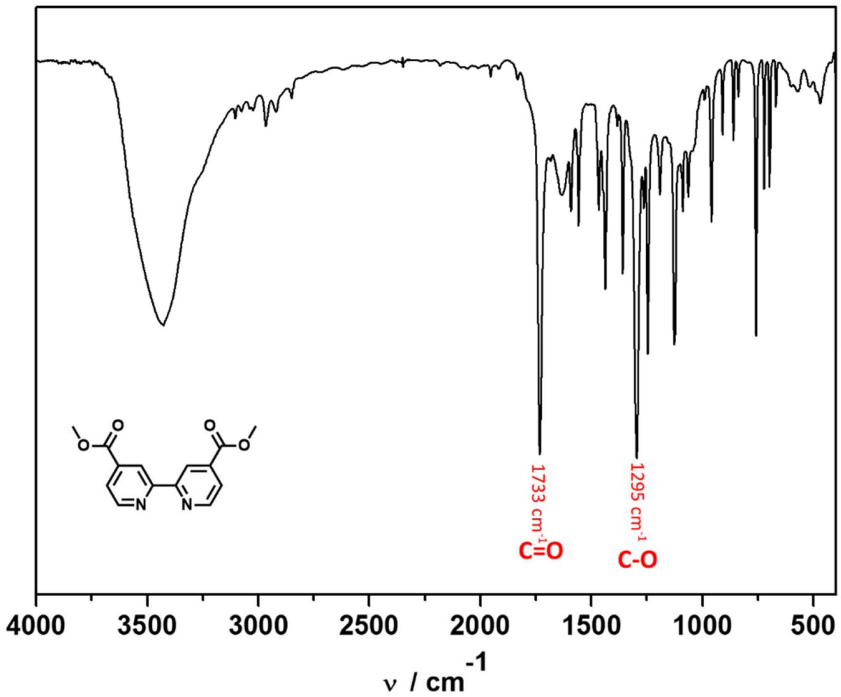


Figura VIII. Espectro de IV do composto dmcb em KBr.

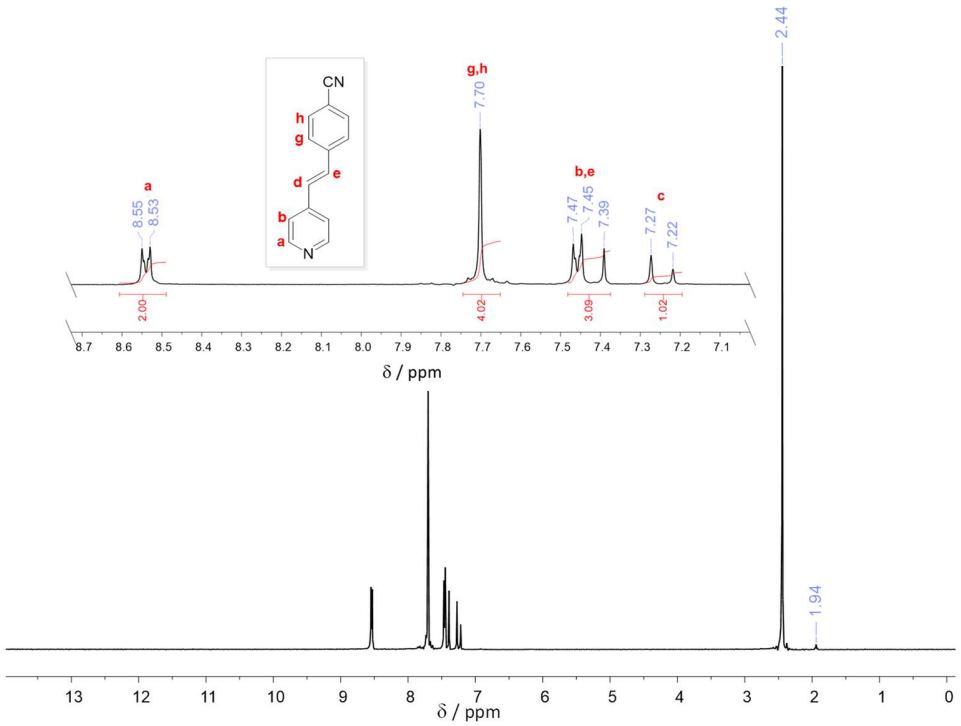


Figura IX. Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz) do composto *trans*-stpyCN em CD_3CN (T = 298 K).

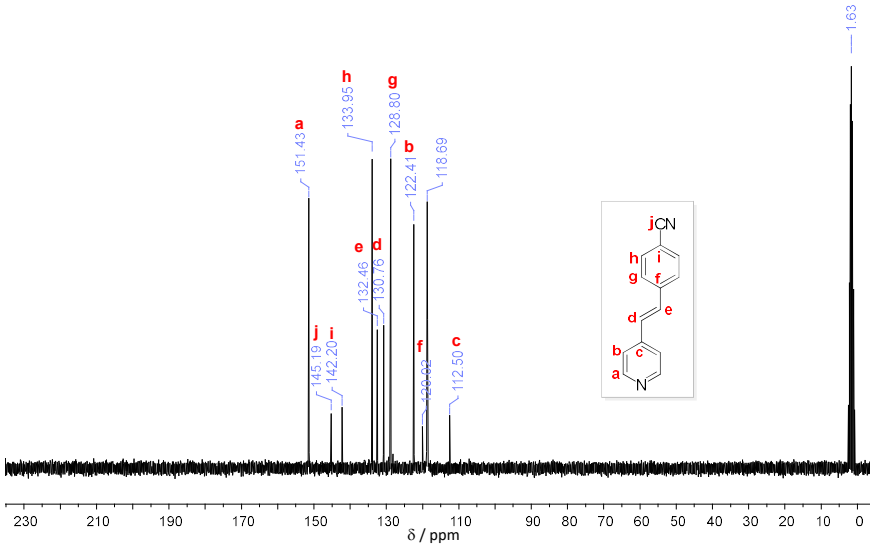


Figura X. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do composto *trans*-stpyCN em CD_3CN (T = 298 K).

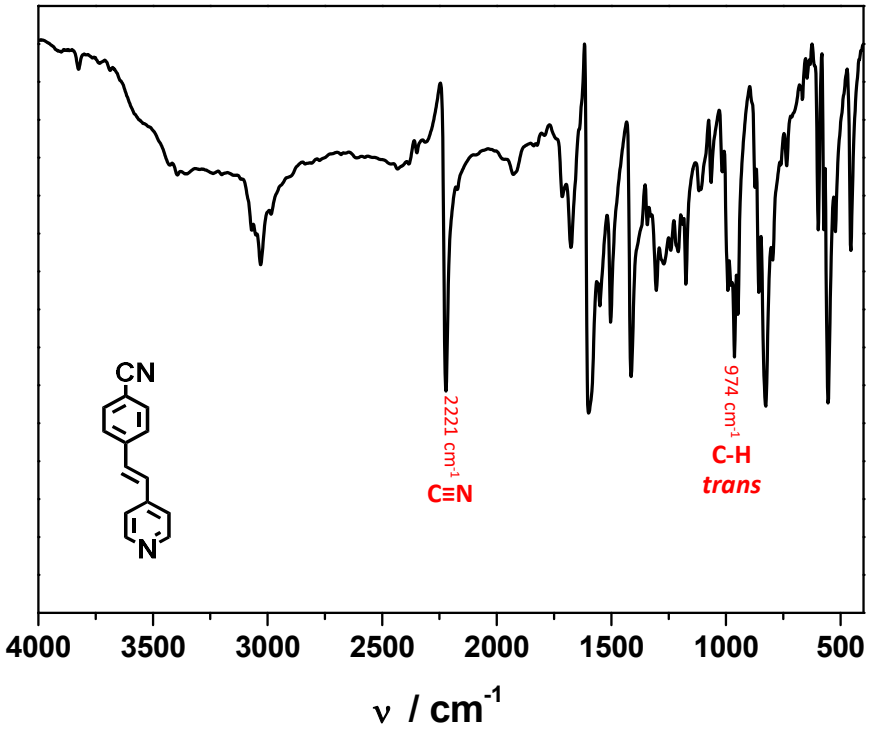


Figura XI. Espectro de IV do composto *trans*-stpyCN em KBr..

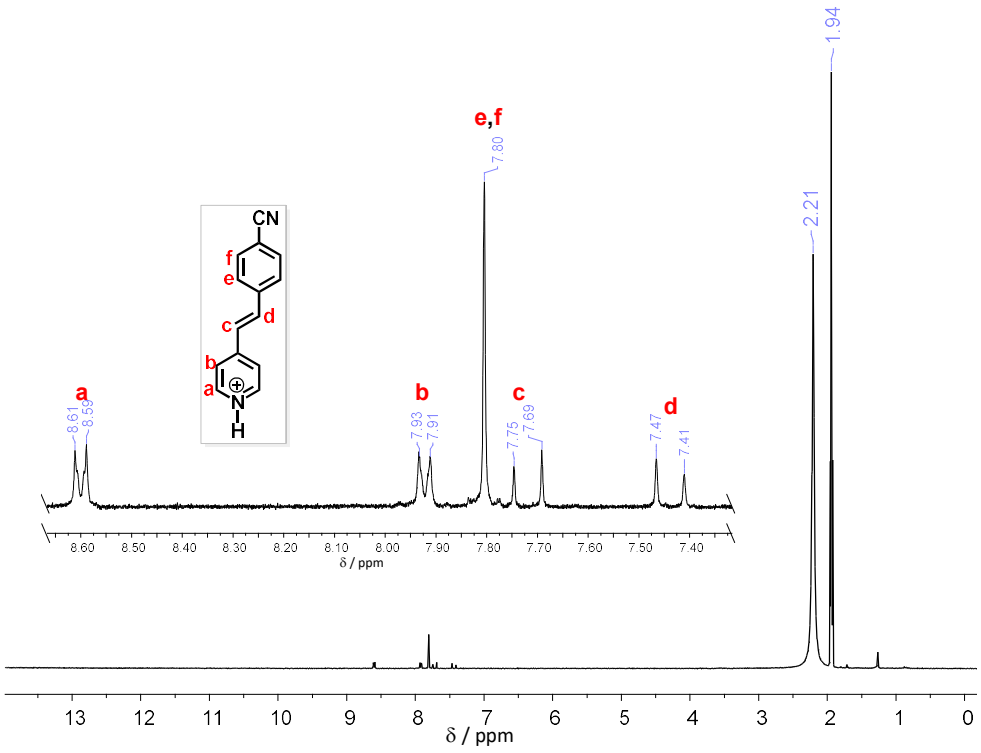


Figura XII. Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz) do composto [*trans*-HstpyCN]$^{+}$ em CD_3CN. (T = 298 K)

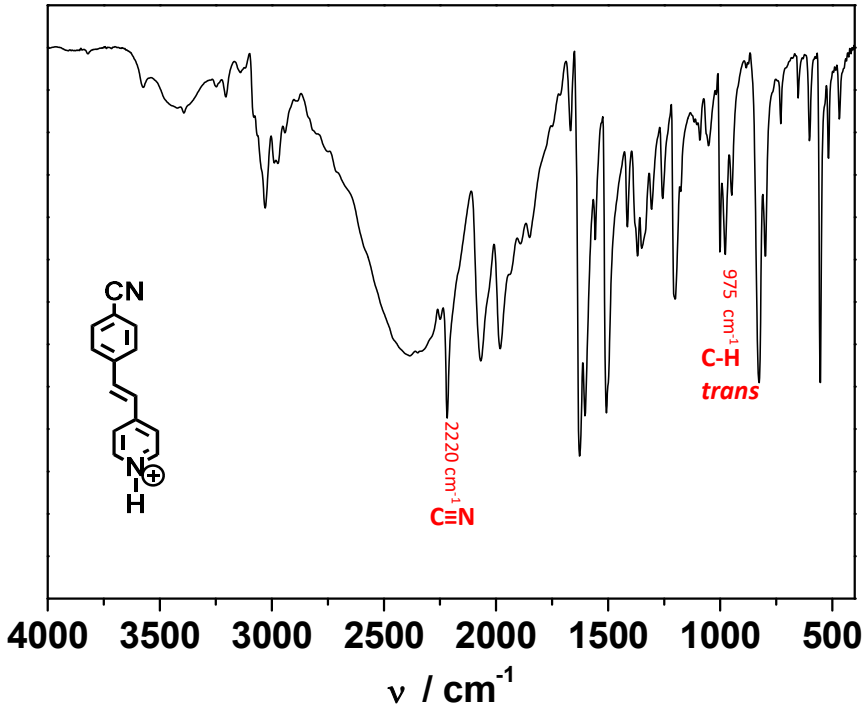


Figura XIII. Espectro de IV do composto [*trans*-HstpyCN]$^{+}$ em KBr.

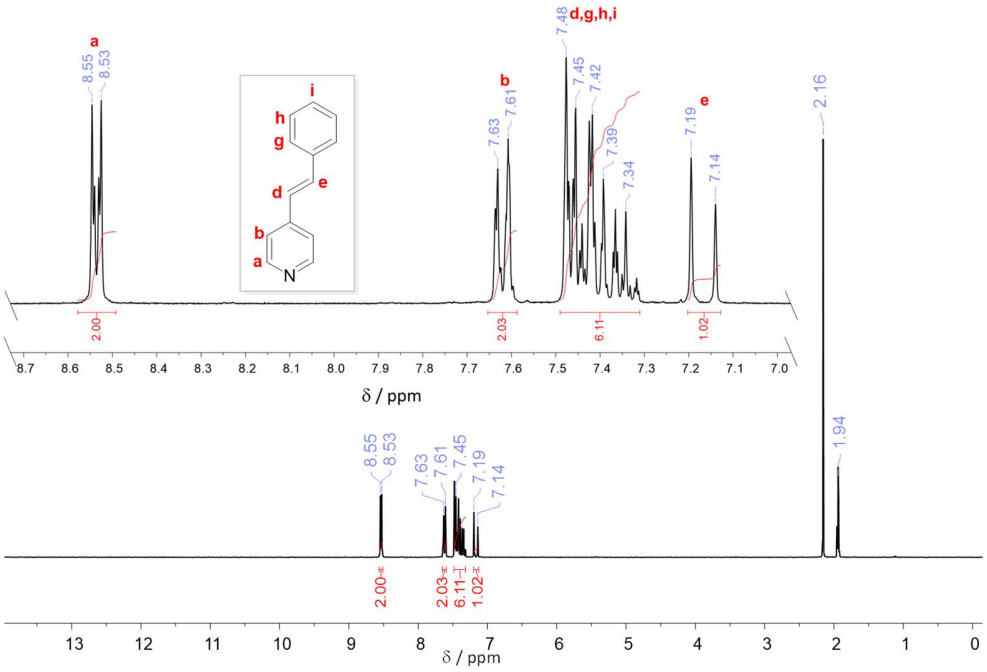


Figura XIV. Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz) do composto *trans*-stpy em CD_3CN (T = 298 K).

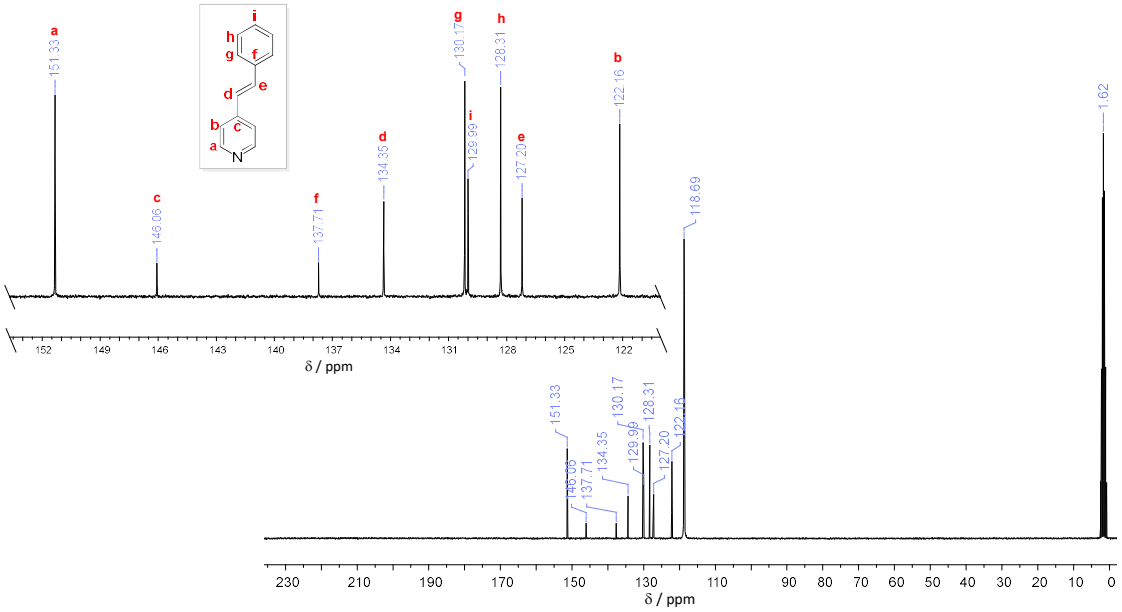


Figura XV. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do composto *trans*-stpy em CD_3CN (T = 298 K).

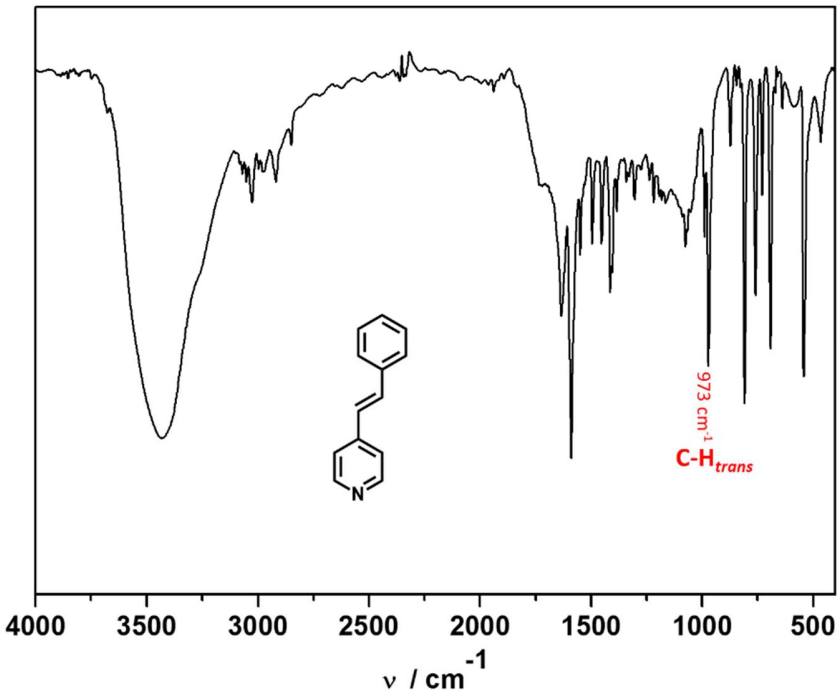


Figura XVI. Espectro de IV do composto *trans*-stpy em KBr.

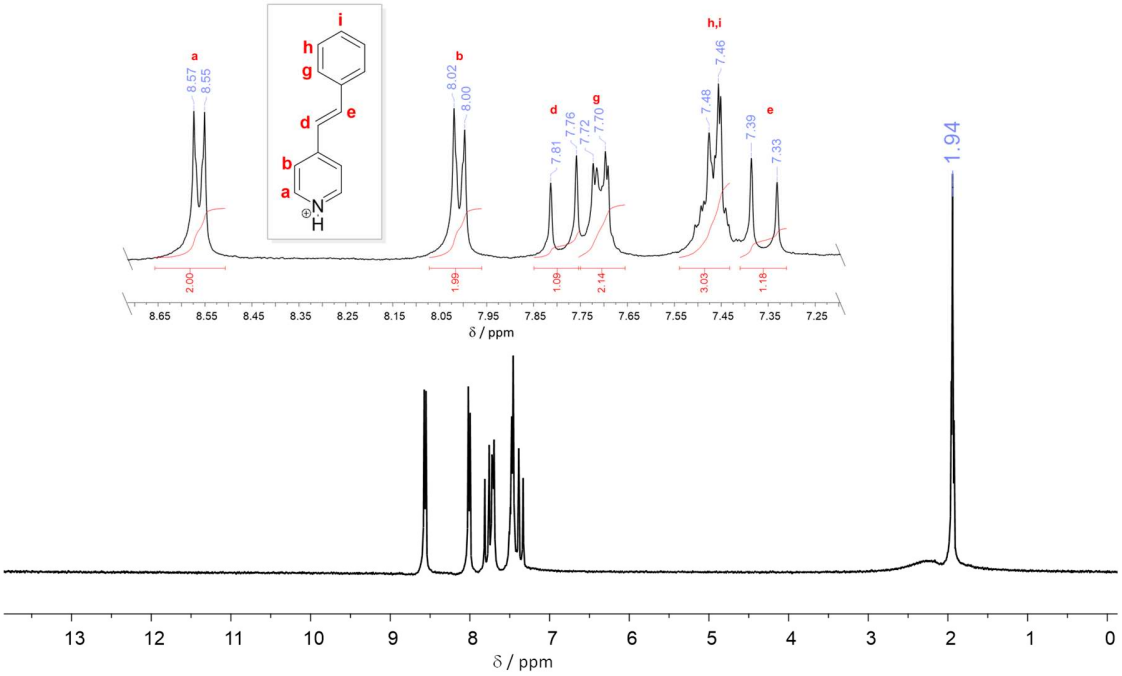


Figura XVII. Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz) do composto [*trans*-Hstpy]$^{+}$ em CD_3CN (T = 298 K).

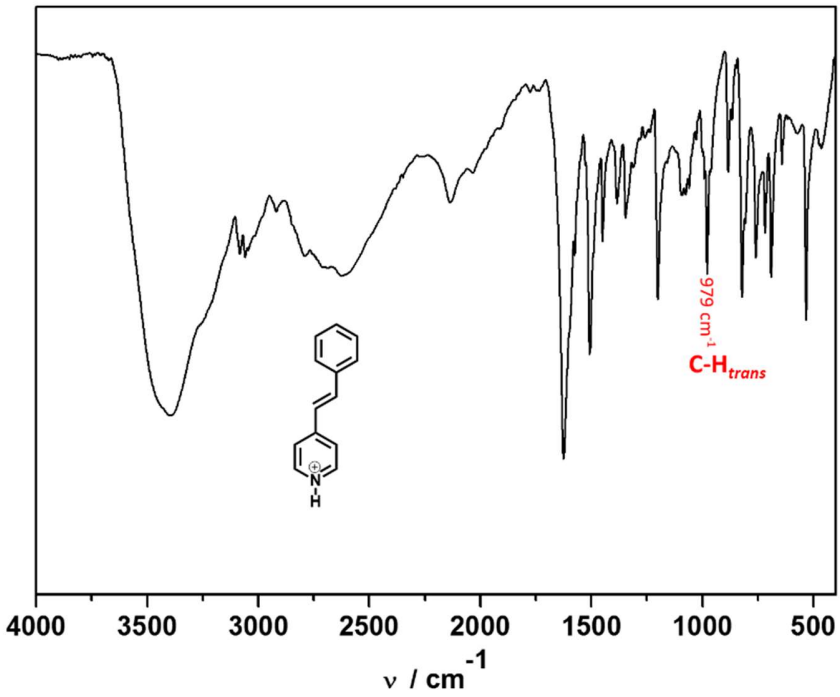


Figura XVIII. Espectro de IV do composto [*trans*-Hstpy]$^{+}$ em KBr.

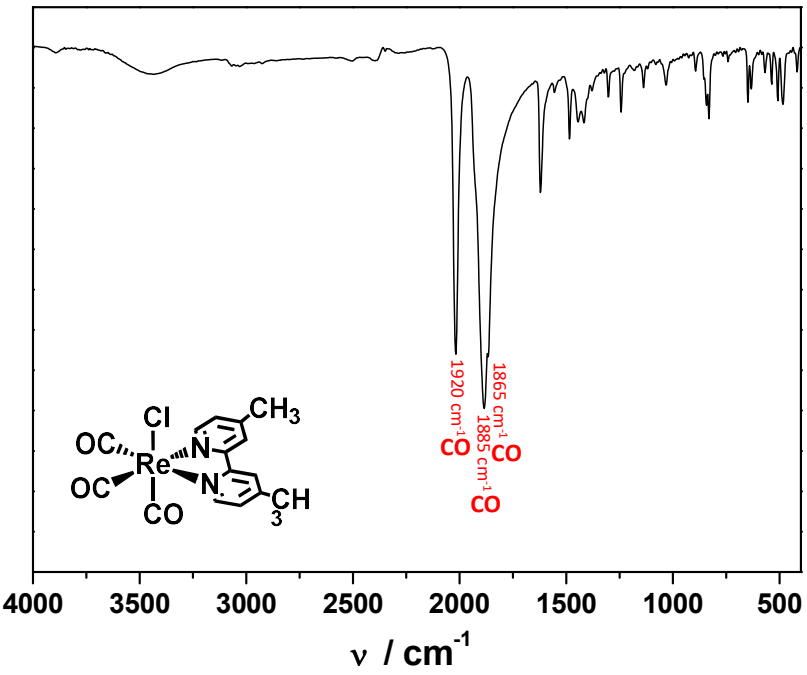


Figura XIX. Espectro de IV do composto *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)Cl] em KBr.

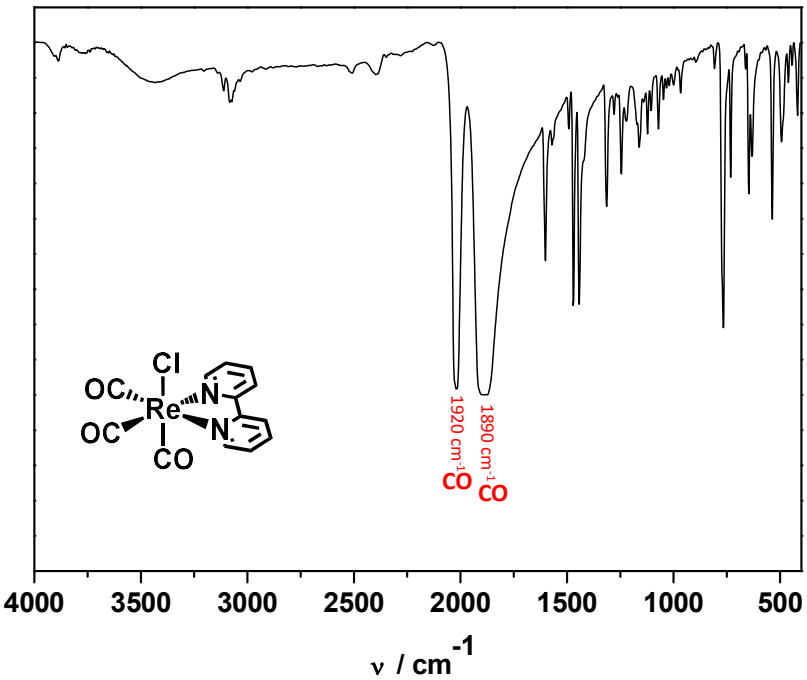


Figura XX. Espectro de IV do composto *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)Cl] em KBr.

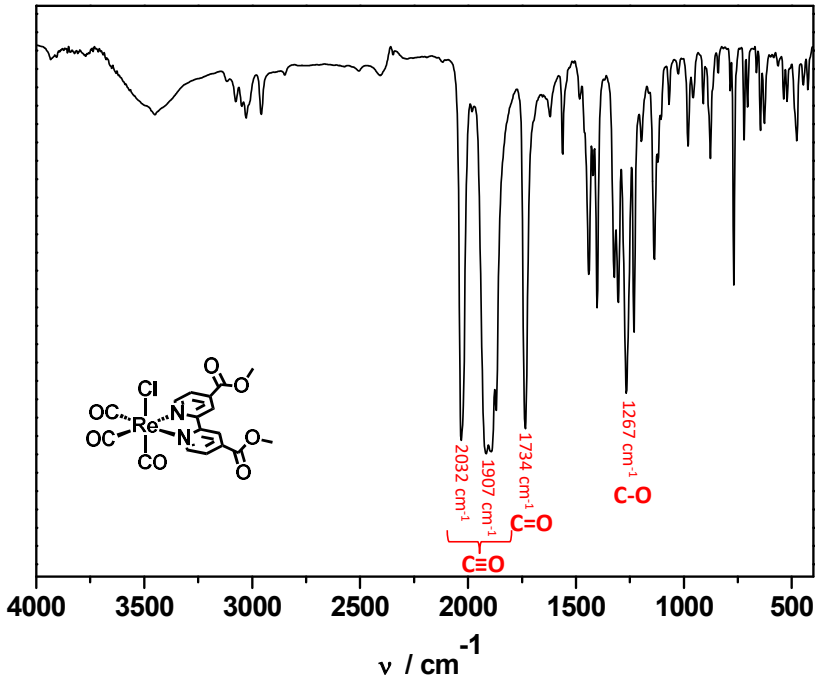


Figura XXI. Espectro de IV do composto *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)Cl] em KBr.

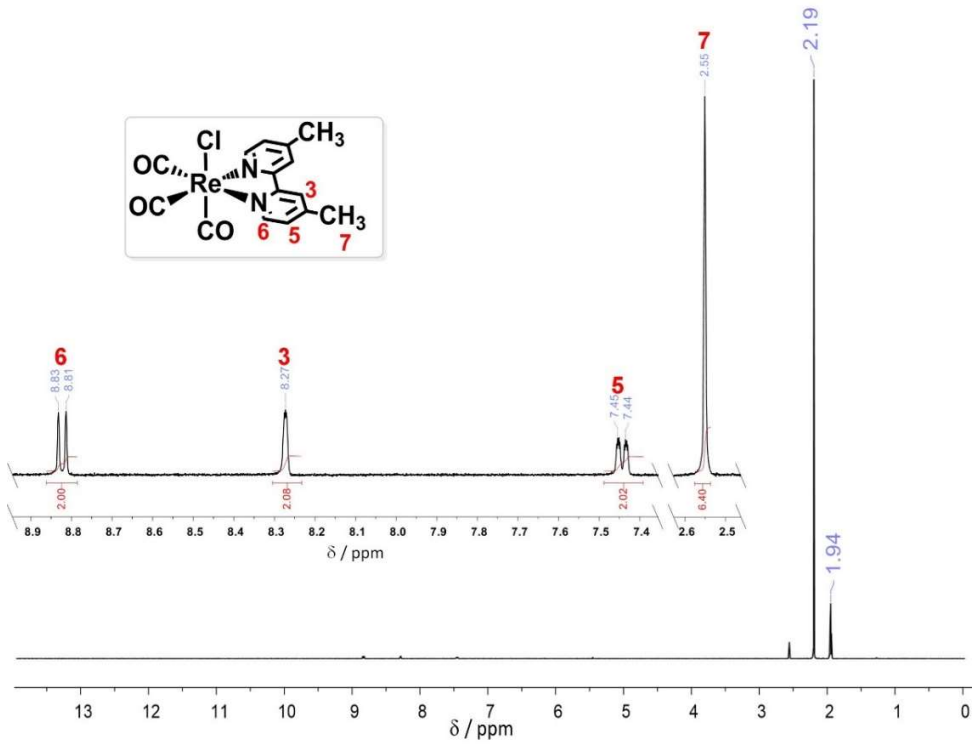


Figura XXII. Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz) do composto *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)Cl] em CD_3CN. (T = 298 K)

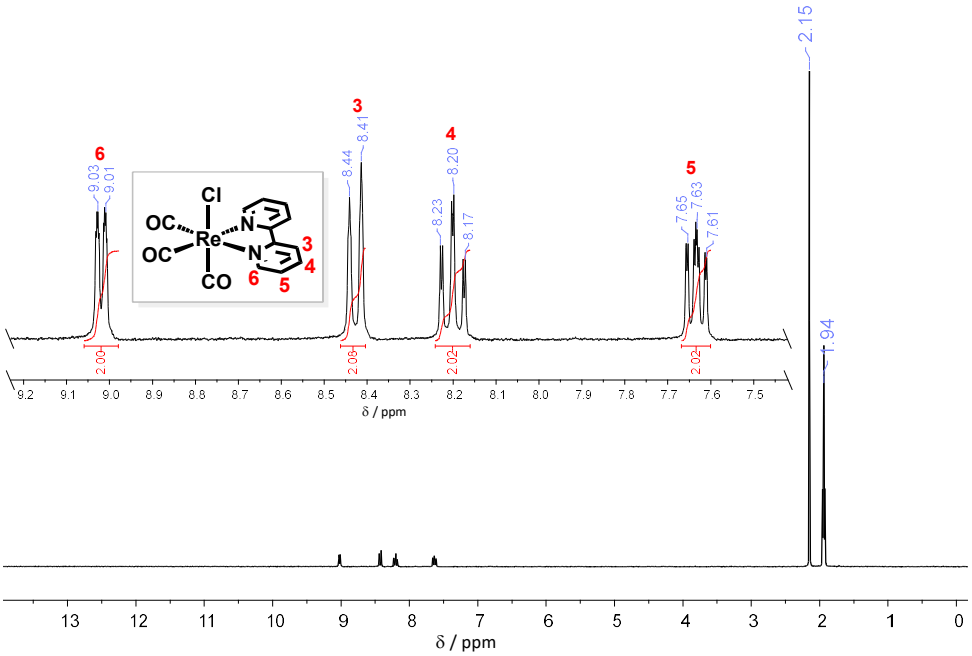


Figura XXIII. Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz) do composto *fac*-[$Re(CO)_3(bpy)Cl$] em CD_3CN (T = 298 K).

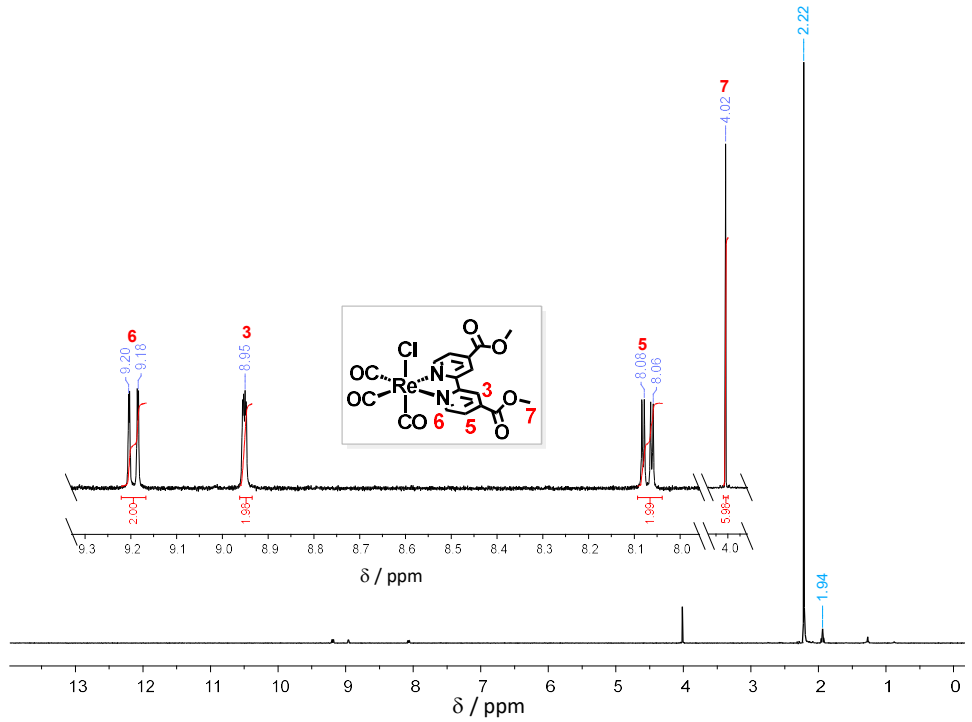


Figura XXIV. Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz) do composto *fac*-[$Re(CO)_3(dmb)Cl$] em CD_3CN. (T = 298 K)

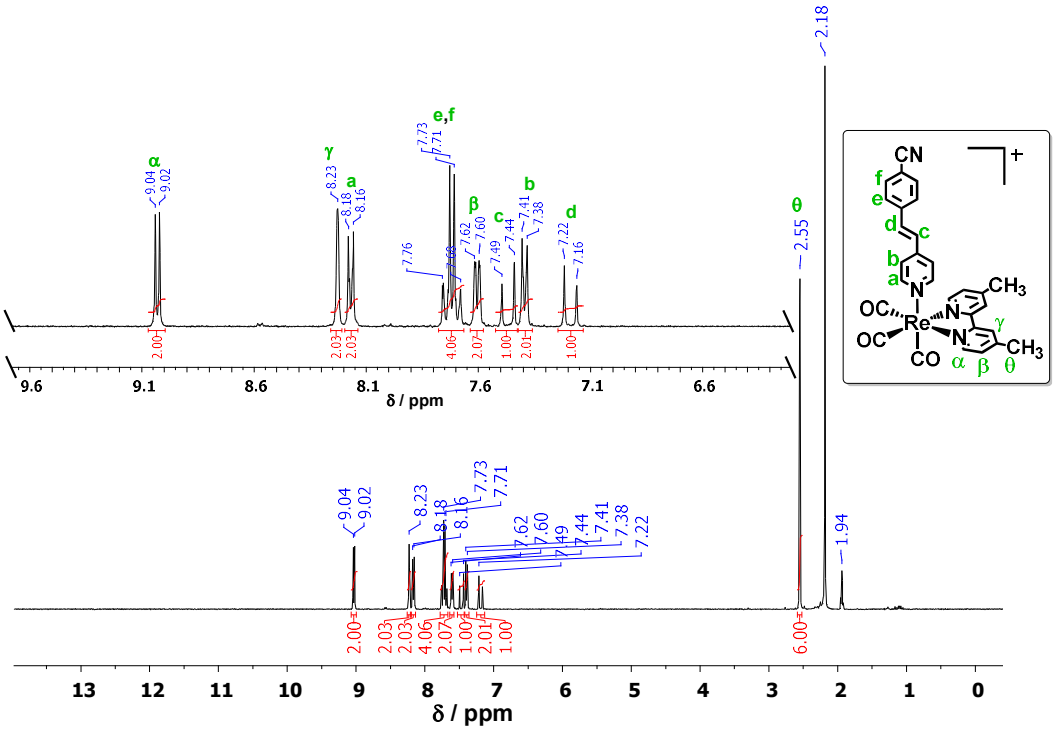


Figura XXV. Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz) do composto *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]FP$_6$ em CD$_3$CN (T = 298 K).

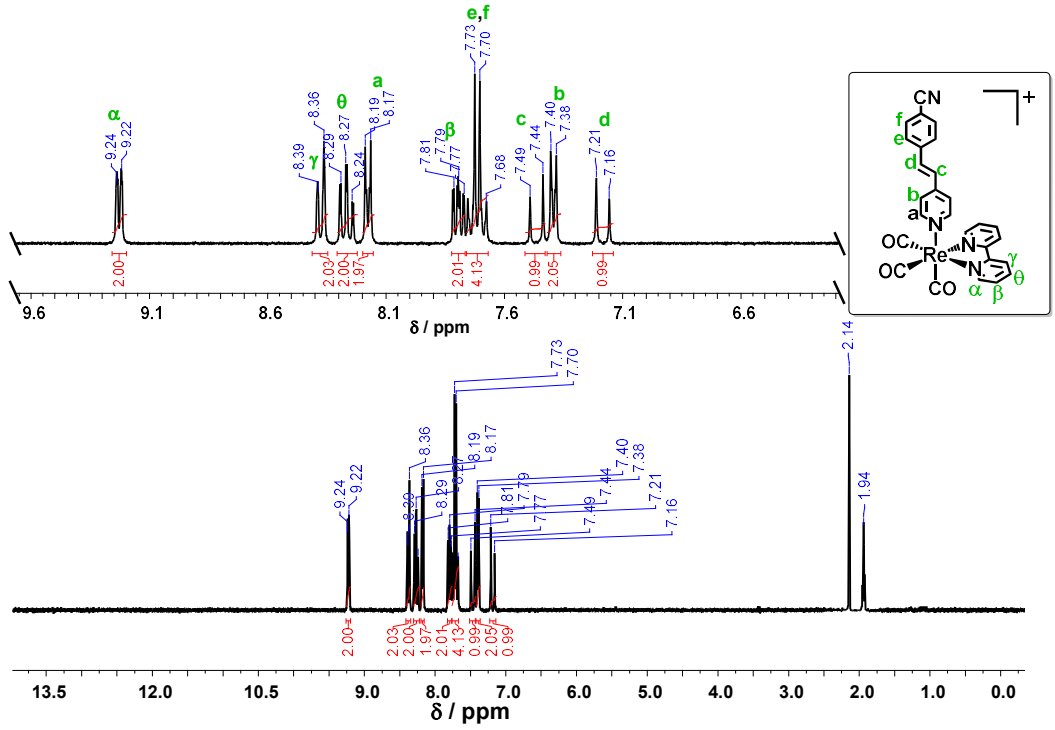


Figura XXVI. Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz) do composto *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(trans-stpyCN)]PF$_6$ em CD$_3$CN (T = 298 K).

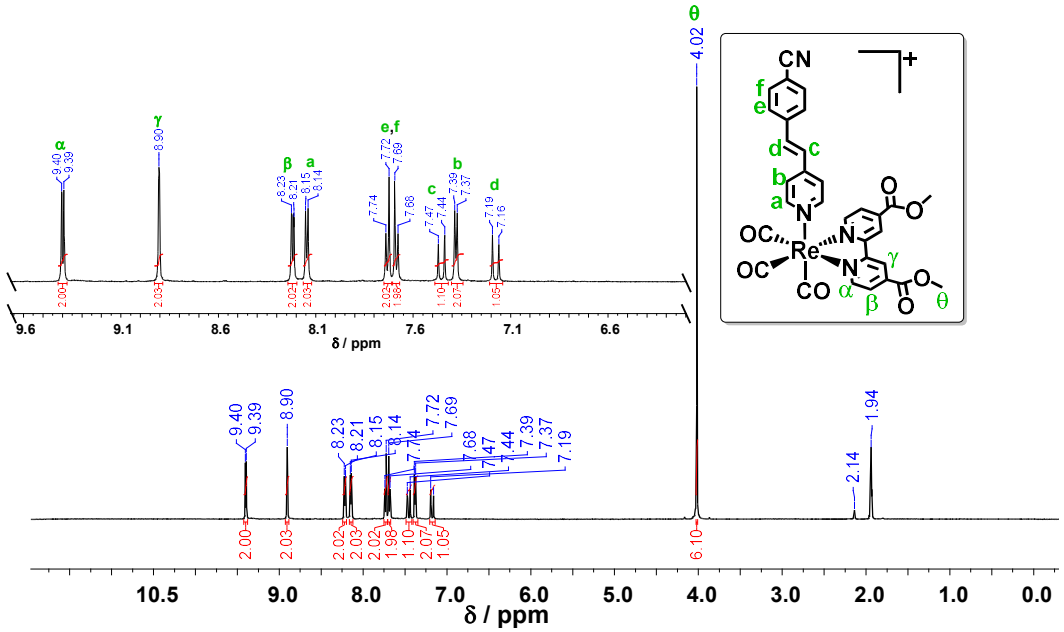


Figura XXVII. Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz) do composto *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]FP$_6$ em CD_3CN (T = 298 K).

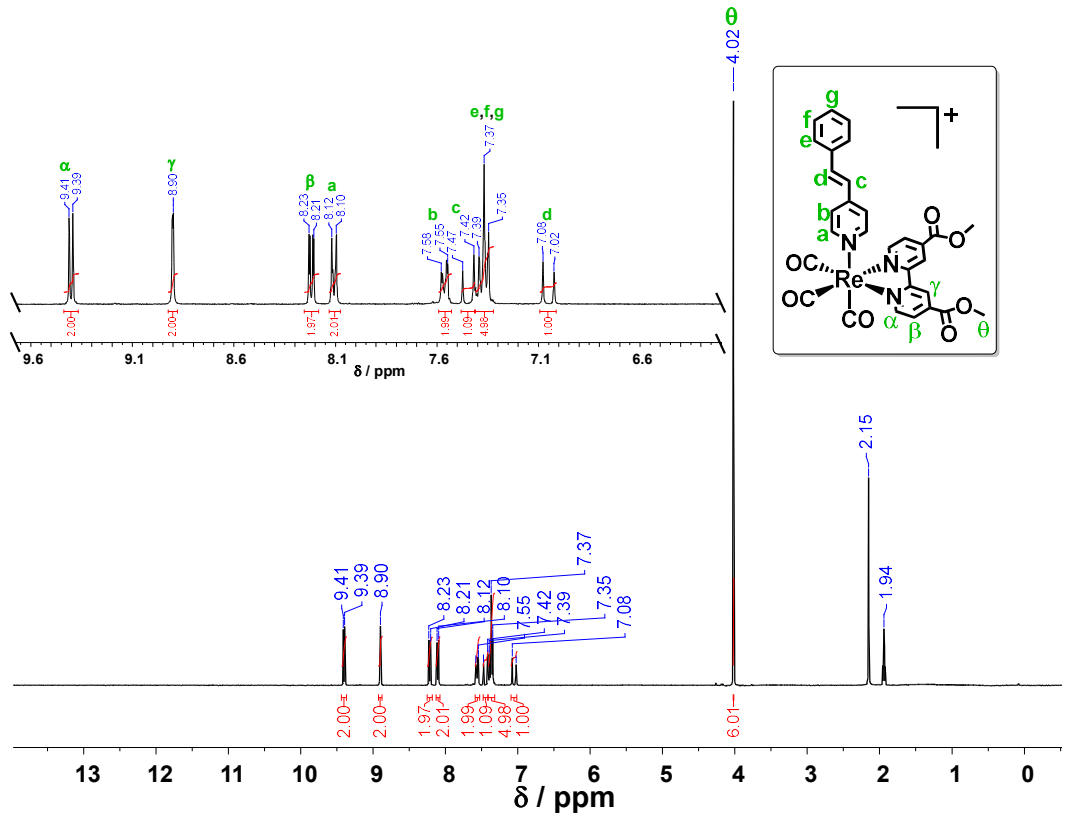


Figura XXVIII. Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz) do composto *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]FP$_6$ em CD_3CN (T = 298 K).

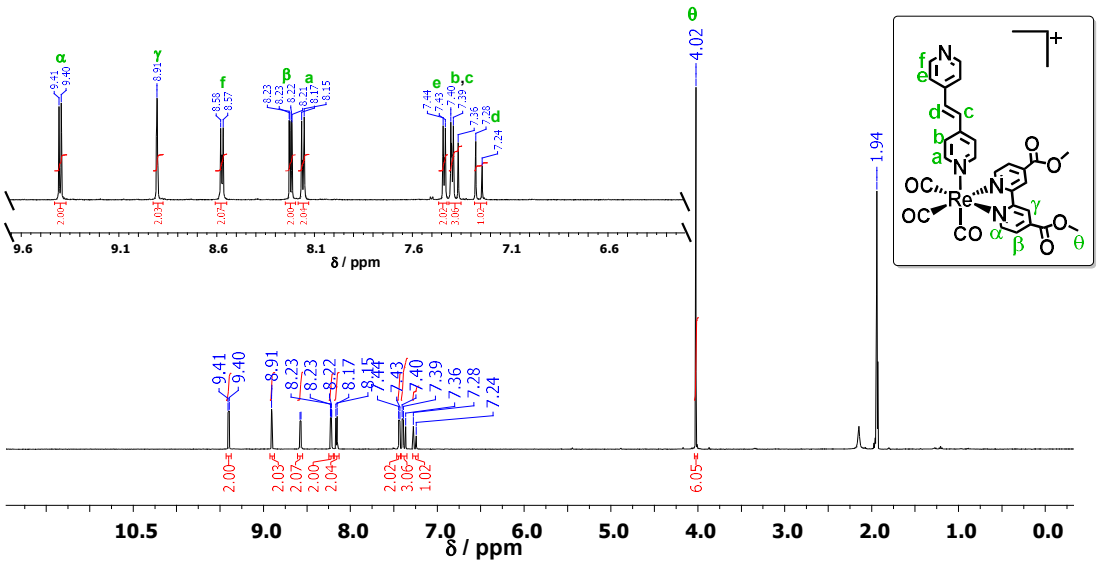


Figura XXIX. Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz) do composto *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]FP$_6$ em CD_3CN (T = 298 K).

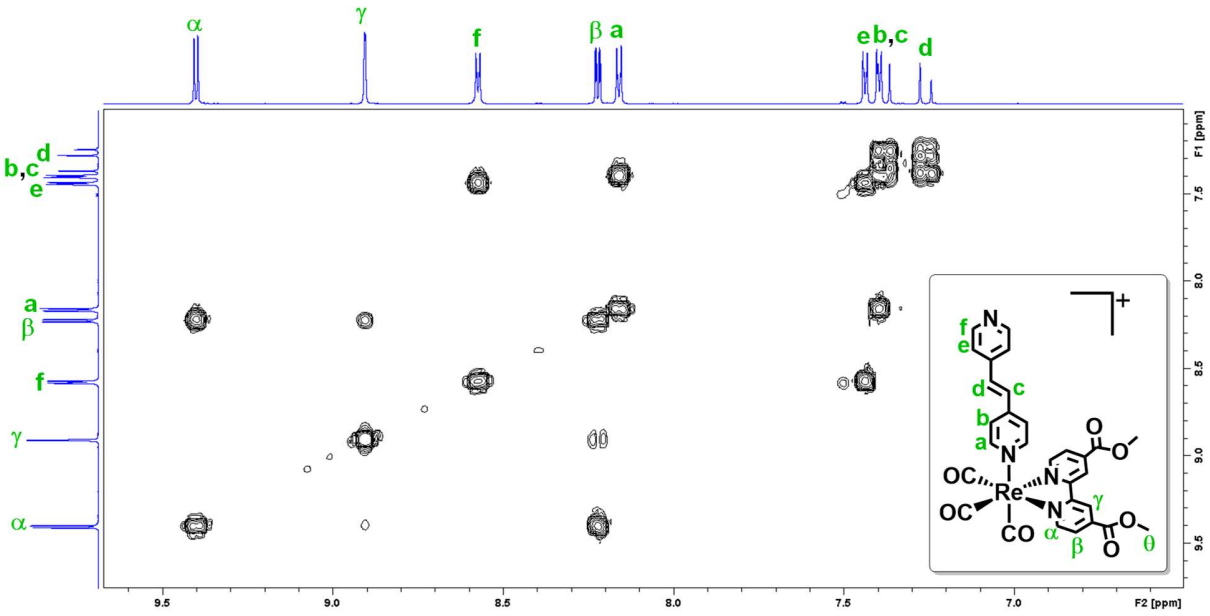


Figura XXX. Espectro bidimensional COSY (500 MHz) do composto *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]FP$_6$ em CD_3CN (T = 298 K).

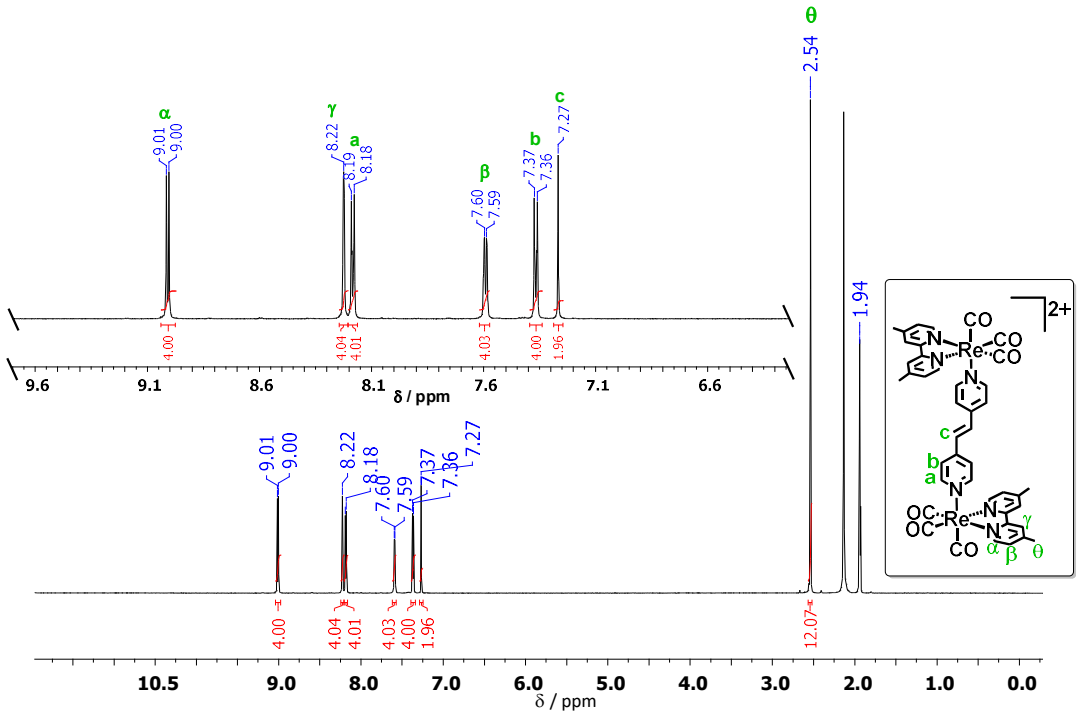


Figura XXXI. Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz) do *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*trans*-bpe)](PF$_6$)$_2$ em CD_3CN (T = 298 K).

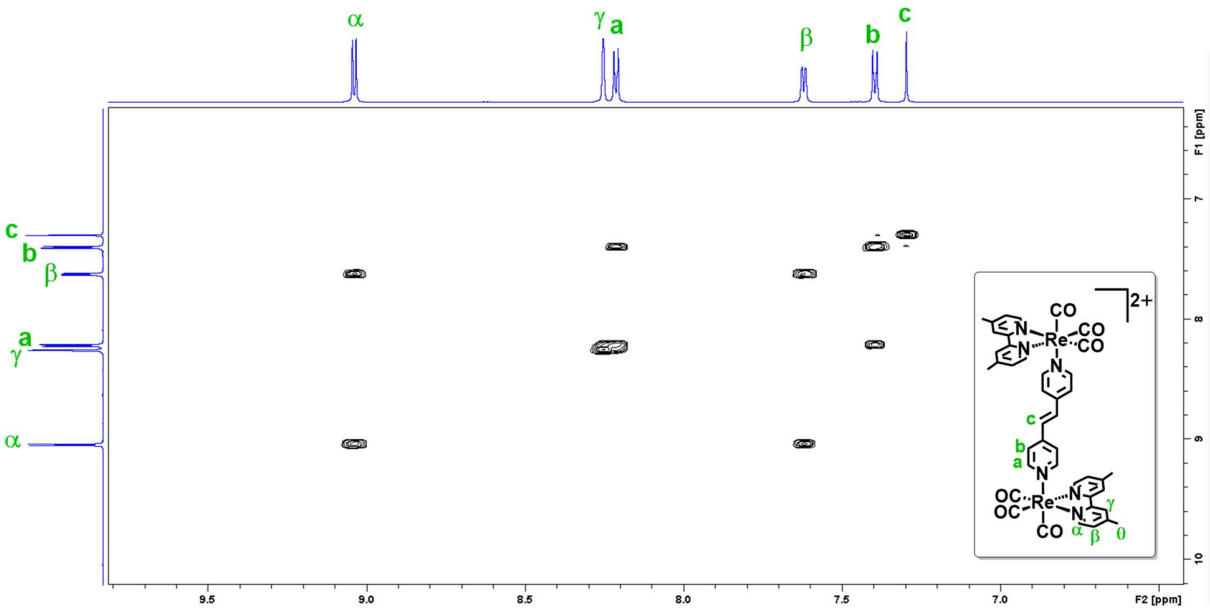


Figura XXXII. Espectro bidimensional COSY (500 MHz) do composto *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*trans*-bpe)](PF$_6$) em CD_3CN (T = 298 K).

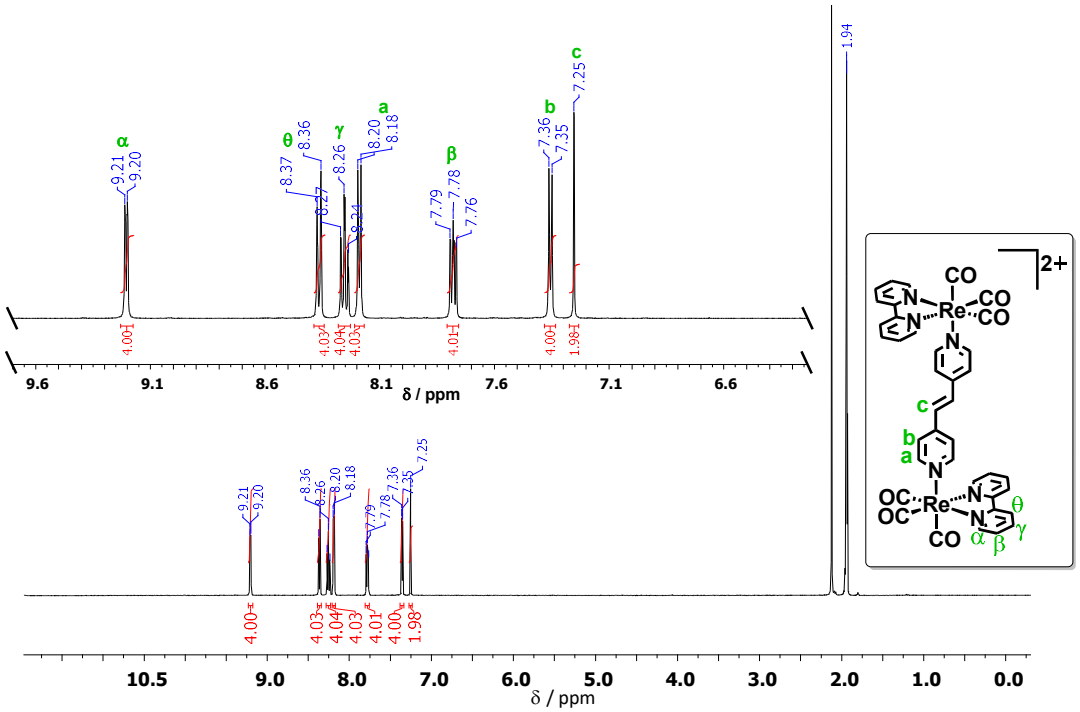


Figura XXXIII. Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz) do *fac*-[{$Re(CO)_3(bpy)$}$_2\mu$(*trans*-bpe)]$(PF_6)_2$ em CD_3CN (T = 298 K).

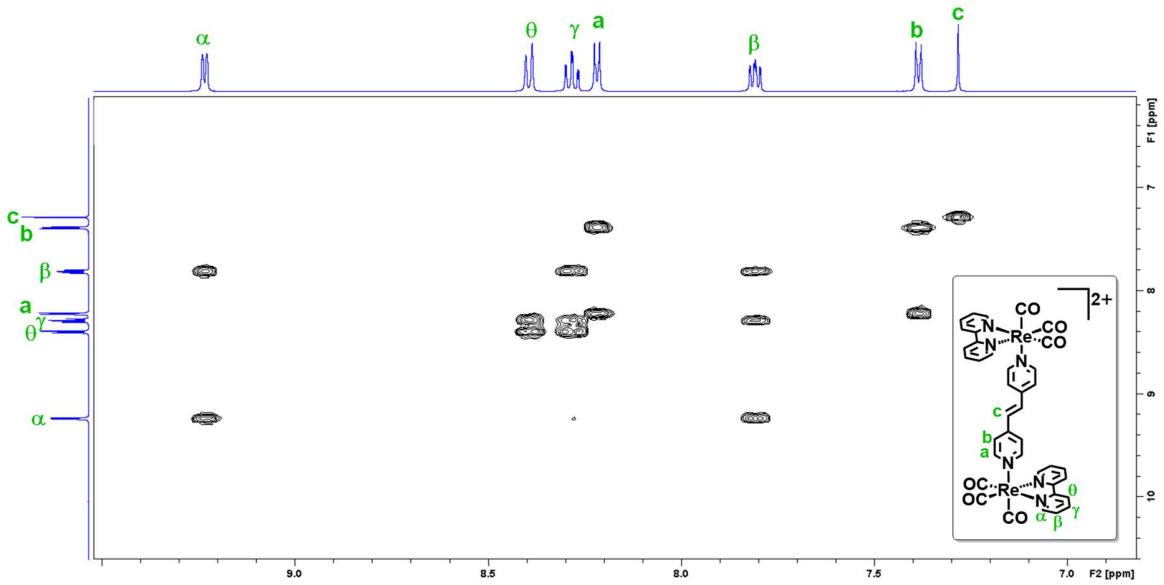


Figura XXXIV. Espectro bidimensional COSY (500 MHz) do composto *fac*-[{$Re(CO)_3(bpy)$}$_2\mu$(*trans*-bpe)](PF_6) em CD_3CN (T = 298 K).

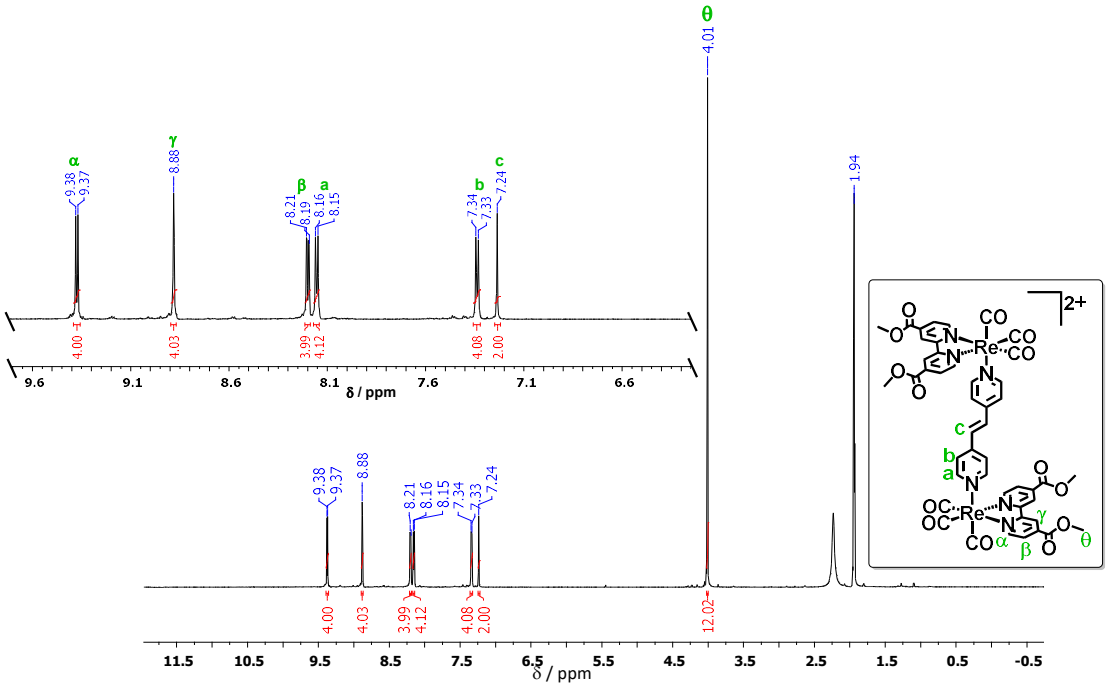


Figura XXXV. Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz) do *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)](PF$_6$)$_2$ em CD$_3$CN (T = 298 K).

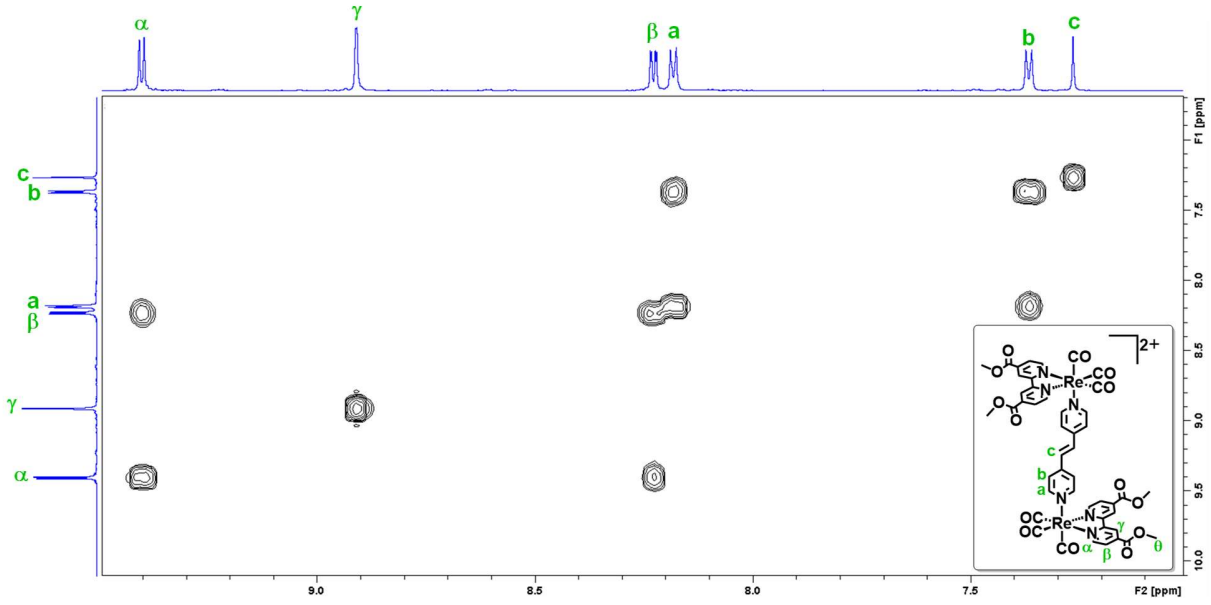


Figura XXXVI. Espectro bidimensional COSY (500 MHz) do composto *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)](PF$_6$) em CD$_3$CN (T = 298 K).

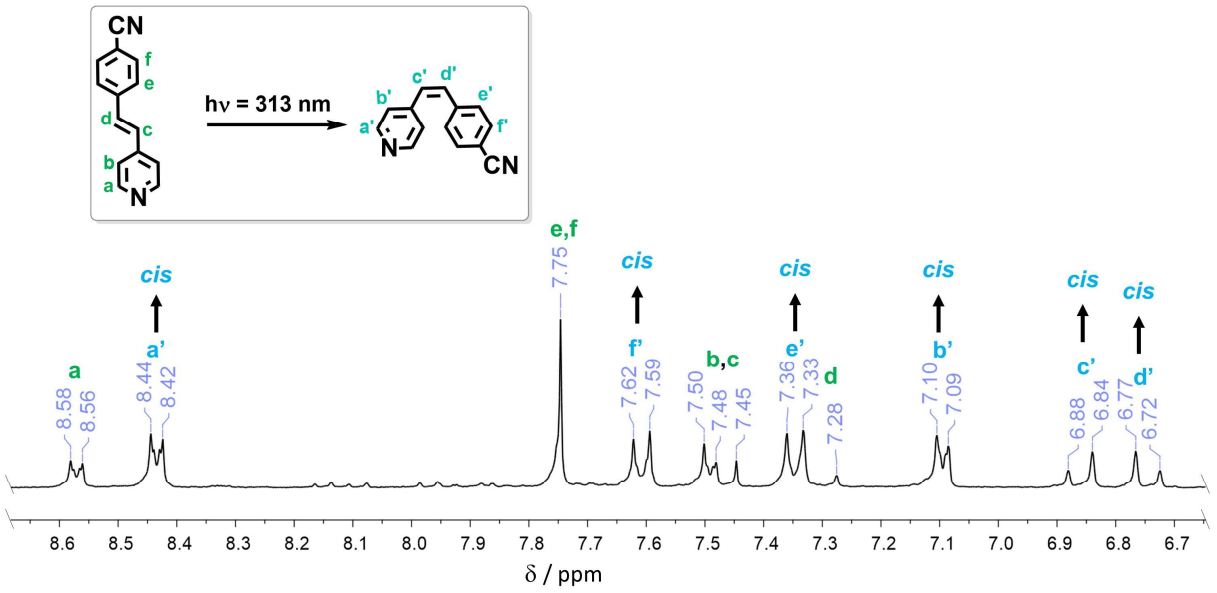


Figura XXXVII. Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz) do *trans*-stpyCN em CD_3CN (λ_{irr} = 313 nm; T = 298 K).

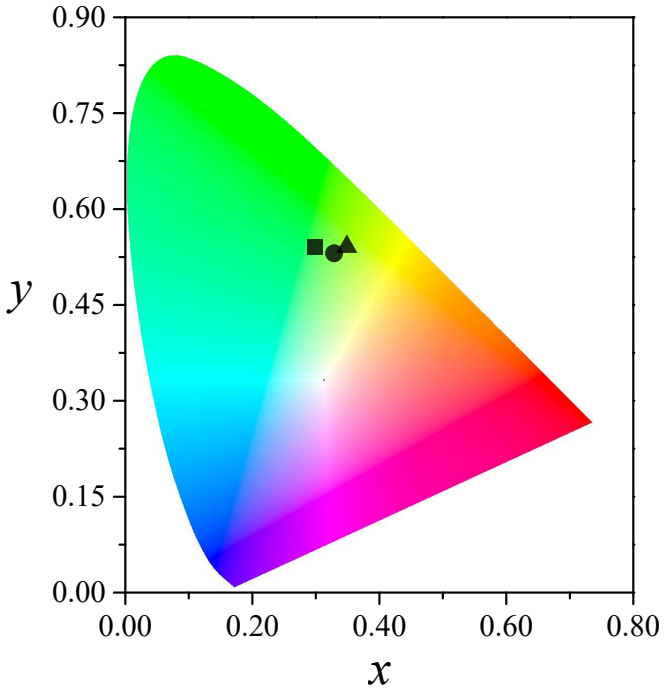


Figura XXXVIII. Coordenadas CIE para e emissão dos complexos *fac*-[$Re(CO)_3$(dmb)(stpyCN)]FP_6 (■), *fac*-[$Re(CO)_3$(bpy)(stpyCN)]FP_6 (●) e *fac*-[$Re(CO)_3$(dmcb)(stpyCN)]FP_6 (▲) em CH_3CN a 298K.

B. Caracterizações fotoeletroquímicas de DSCs

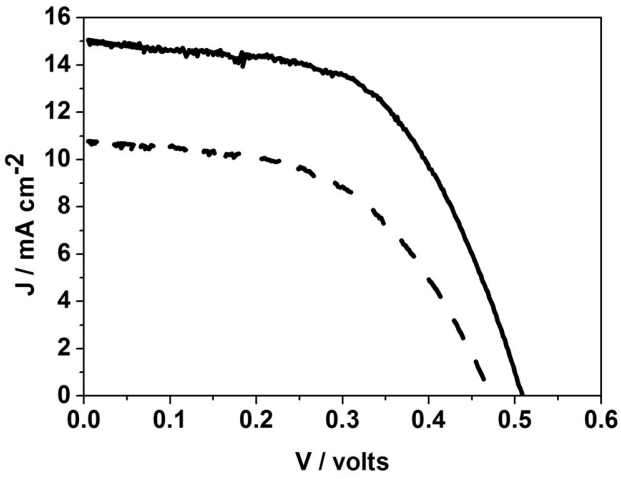


Figura I. Curva JV de DSCs sensibilizadas pelo corante sintético N3 sem (**- - -**) e com (——) filme compacto de TiO_2 (~100 mW cm^{-2}, AM 1.5).

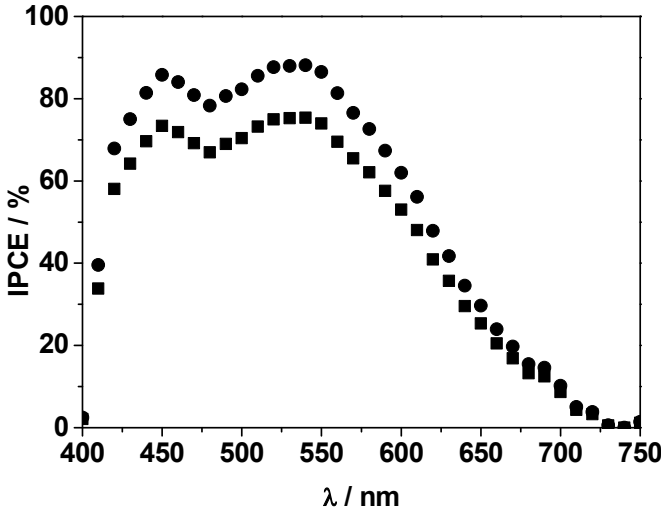


Figura II. Espectro de IPCE de DSCs sensibilizadas pelo corante sintético N3 sem (■ ■ ■) e com (● ● ●) filme compacto.

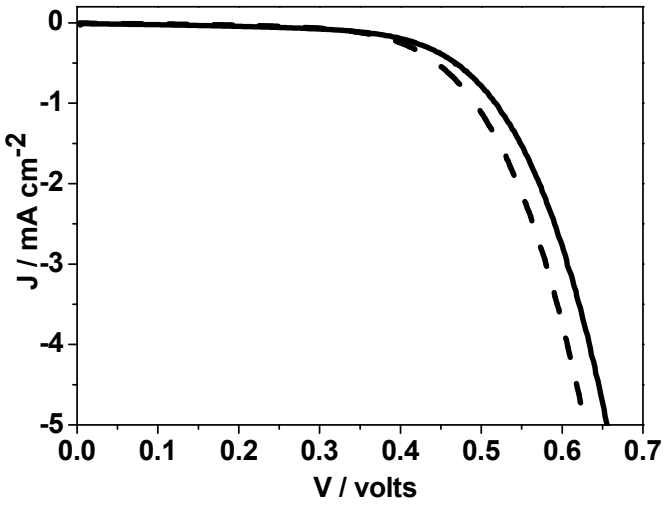


Figura III. Curva J-V no escuro das DSCs pelo corante sintético N3 com (——) filme compacto.

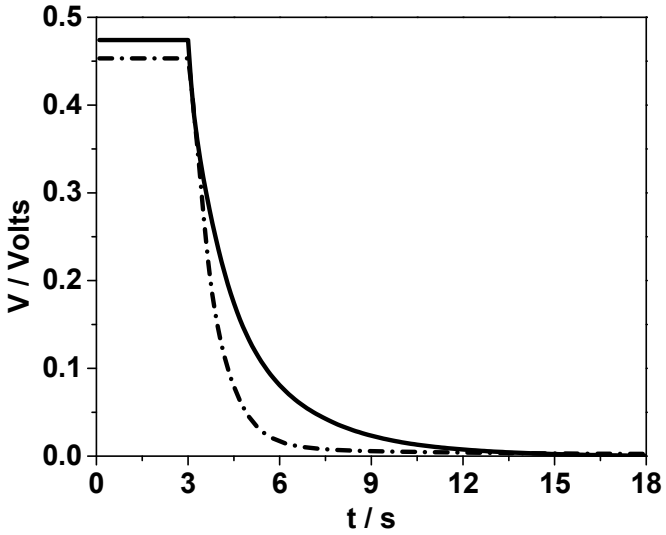


Figura IV. OCVDs das DSCs sensibilizadas pelo corante sintético N3 com (——) e sem (—•—•—) filme compacto.

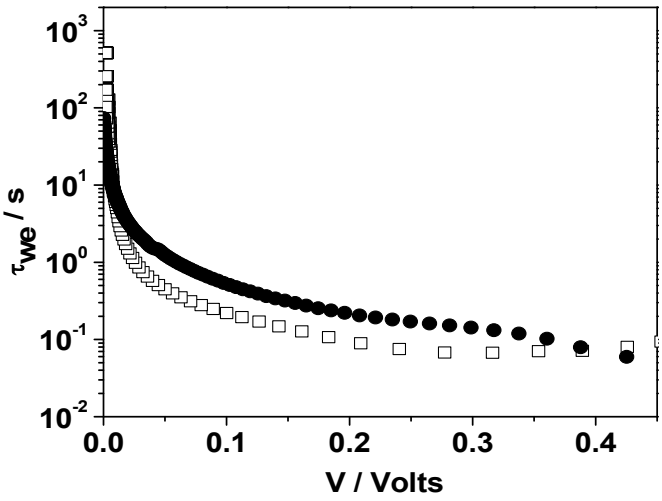


Figura V. Tempo de vida do elétron das DSCs sensibilizadas pelo corante sintético N3 com (● ● ●) e sem (□ □ □) com filme compacto.

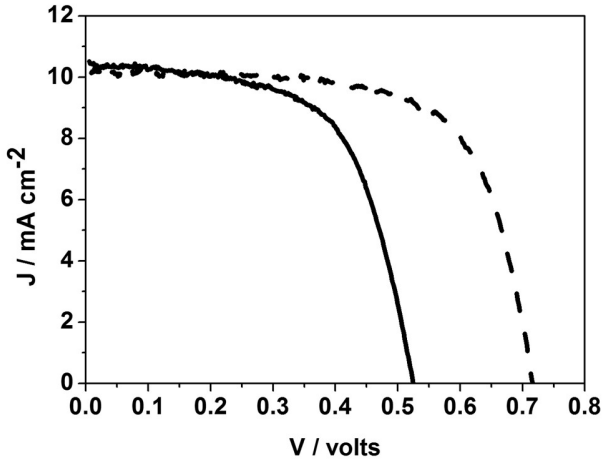


Figura VI. Curva J-V no escuro das DSCs pelo corante sintético N3 com uso do par redox I^-/I_3^-, como mediador, em acetonitrila/valeronitrila (85:15 v/v) sem (——) e com (— — —) piridina (~100 mW cm^{-2}, AM 1.5).

C. Rendimentos quânticos reais e aparentes em diferentes comprimentos de onda de irradiação para as fotoisomerizações *trans*→*cis* e *cis*→*trans* dos complexos *fac*-[Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)(stpyR')]$^+$ e *fac*-[{Re(CO)$_3$(R$_2$bpy)}$_2\mu$(bpe)]$^{2+}$.

Tabela I. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans*→*cis* do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ em CH_3CN sob irradiação em 313 nm a 298K (I_0 = 3,28x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 10 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	2,0	2,4	0,26	4,3	0,47		
		4,7	0,25	8,5	0,46		
		9,7	0,26	17,5	0,47		
	2,2	2,4	0,26	4,3	0,47		
330		4,6	0,25	8,4	0,45	0,25 ± 0,01	0,46 ± 0,01
		9,0	0,25	16,2	0,44		
	2,0	2,3	0,25	4,1	0,45		
		4,6	0,25	8,3	0,45		
		8,8	0,24	15,9	0,43		
	2,0	2,5	0,27	4,2	0,45		
		4,8	0,26	8,0	0,43		
		10,2	0,27	17,0	0,46		
	2,2	2,6	0,28	4,3	0,47		
335		5,0	0,27	8,3	0,45	0,26 ± 0,01	0,44 ± 0,01
		9,4	0,26	15,8	0,43		
	2,0	2,4	0,26	4,1	0,44		
		4,8	0,26	8,1	0,44		
		9,3	0,25	15,6	0,42		
	2,0	2,6	0,28	4,1	0,44		
		4,9	0,27	7,8	0,42		
		10,4	0,28	16,4	0,44		
	2,2	2,6	0,28	4,1	0,44		
340		5,2	0,28	8,2	0,44	0,27 ± 0,01	0,43 ± 0,02
		9,6	0,26	15,2	0,41		
	2,0	2,4	0,26	3,7	0,40		
		4,9	0,26	7,7	0,42		
		9,5	0,26	15,1	0,41		
Média						**0,27 ± 0,01**	**0,43 ± 0,02**

Tabela II. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ em CH_3CN sob irradiação em 334 nm a 298 K (I_0 = 9,50x10^{14} quanta s^{-1}, Δt = 40 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	1,8	3,2	0,28	5,7	0,50		
		6,1	0,27	11,1	0,48		
		9,1	0,26	16,3	0,47		
	1,9	3,1	0,28	5,7	0,50		
330		6,3	0,28	11,4	0,51	0,27 ± 0,02	0,48 ± 0,03
		9,2	0,27	16,5	0,49		
	1,9	2,8	0,25	5,0	0,44		
		5,7	0,25	10,2	0,45		
		8,2	0,24	14,8	0,44		
	1,8	3,3	0,30	5,6	0,50		
		6,8	0,30	11,4	0,51		
		9,5	0,28	15,9	0,47		
	1,9	3,6	0,30	5,8	0,50		
335		6,6	0,29	11,0	0,50	0,29 ± 0,02	0,47 ± 0,03
		9,6	0,28	16,1	0,47		
	1,9	2,9	0,25	4,8	0,42		
		6,00	0,26	10,0	0,44		
		8,8	0,26	14,8	0,44		
	1,8	3,4	0,31	5,5	0,48		
		7,1	0,31	11,8	0,50		
		9,9	0,29	15,7	0,46		
	1,9	3,6	0,31	5,7	0,50		
340		6,9	0,30	10,9	0,48	0,30 ± 0,01	0,47 ± 0,02
		10,0	0,29	15,8	0,46		
	1,9	3,2	0,28	5,1	0,45		
		6,5	0,29	10,2	0,45		
		9,3	0,27	14,7	0,43		
					Média	**0,28 ± 0,02**	**0,47 ± 0,02**

Tabela III. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ em CH_3CN sob irradiação em 365 nm a 298 K (I_0 = 3,90x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 12 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$	% fotólise real	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente\ médio}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real\ médio}$
	2,4	2,7	0,26	4,9	0,46		
		5,3	0,25	9,5	0,45		
		9,9	0,31	17,7	0,55		
	2,5	2,4	0,23	4,2	0,41		
330		4,8	0,23	8,6	0,41	0,26 ± 0,03	0,47 ± 0,06
		9,4	0,30	16,9	0,54		
	2,5	2,4	0,24	4,3	0,42		
		4,8	0,23	8,6	0,42		
		9,3	0,30	16,7	0,54		
	2,4	3,2	0,30	5,4	0,50		
		6,1	0,28	10,1	0,48		
		11,0	0,35	18,5	0,58		
	2,5	2,7	0,26	4,5	0,43		
335		5,4	0,26	9,0	0,43	0,29 ± 0,03	0,49 ± 0,06
		10,2	0,33	17,1	0,55		
	2,5	2,9	0,28	4,8	0,47		
		5,3	0,26	8,8	0,43		
		10,0	0,33	16,8	0,55		
	2,4	3,0	0,28	4,7	0,44		
		5,8	0,27	9,2	0,43		
		11,2	0,35	17,7	0,55		
	2,5	2,6	0,25	4,1	0,39		
340		5,5	0,26	8,8	0,42	0,30 ± 0,04	0,47 ± 0,06
		10,8	0,34	17,0	0,54		
	2,5	3,0	0,29	4,7	0,46		
		5,7	0,28	9,1	0,44		
		10,6	0,35	16,8	0,55		
					Média	**0,28 ± 0,02**	**0,48 ± 0,06**

Tabela IV. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-$[Re(CO)_3(dmb)(trans\text{-}stpyCN)]^+$ em CH_3CN sob irradiação em 404 nm a 298 K (I_0 = 9,50x10^{14} quanta s^{-1}, [a]Δt = 20 s, [b]Δt = 10 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	4,2[a]	5,0	0,22	9,0	0,44		
		6,6	0,19	11,8	0,38		
		9,9	0,18	17,8	0,35		
	4,2[b]	4,8	0,22	8,7	0,43		
330		6,2	0,18	11,1	0,36	0,19 ± 0,02	0,37 ± 0,04
		9,6	0,17	17,2	0,34		
	4,2[a]	3,9	0,17	7,0	0,34		
		5,6	0,17	10,2	0,33		
		9,7	0,17	17,5	0,34		
	4,2[a]	5,6	0,25	9,4	0,45		
		7,1	0,21	11,9	0,38		
		10,5	0,19	17,6	0,34		
	4,2[b]	4,9	0,22	8,3	0,40		
335		6,6	0,20	11,1	0,36	0,20± 0,02	0,38 ± 0,03
		10,5	0,19	17,6	0,34		
	4,2[a]	4,4	0,19	7,3	0,35		
		6,5	0,19	10,9	0,35		
		10,4	0,18	17,4	0,40		
	4,2[a]	5,5	0,24	8,8	0,42		
		6,9	0,20	10,9	0,35		
		11,0	0,19	17,4	0,33		
	4,2[b]	5,1	0,23	8,0	0,39		
340		6,8	0,20	10,8	0,35	0,20 ± 0,02	0,34 ± 0,04
		10,8	0,19	17,0	0,33		
	4,2[a]	3,9	0,17	6,1	0,29		
		6,1	0,18	9,6	0,31		
		10,5	0,18	16,6	0,32		
					Média	**0,20 ± 0,02**	**0,36 ± 0,03**

Tabela V. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *cis*→*trans* do complexo *fac*-$[Re(CO)_3(dmb)(cis\text{-}stpyCN)]^+$ em CH_3CN sob irradiação em 255 nm a 298 K ($I_0 = 1{,}86 \times 10^{15}$ quanta s^{-1}, $\Delta t = 10$ s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-5} mol L^{-1}	% fotólise	$\Phi_{cis\rightarrow trans}$	$\Phi_{cis\rightarrow trans}^{médio}$
330	9,3	0,8	0,26	0,23 ± 0,02
		1,4	0,24	
		2,1	0,23	
	9,5	0,7	0,25	
		1,4	0,23	
		2,1	0,23	
	9,5	0,6	0,21	
		1,3	0,21	
		1,9	0,21	
335	9,3	0,8	0,26	0,22 ± 0,02
		1,4	0,23	
		2,1	0,23	
	9,5	0,7	0,23	
		1,4	0,23	
		2,0	0,22	
	9,5	0,6	0,19	
		1,2	0,19	
		1,8	0,20	
340	9,3	0,7	0,24	0,21 ± 0,02
		1,3	0,22	
		1,9	0,22	
	9,5	0,7	0,22	
		1,3	0,22	
		1,8	0,21	
	9,5	0,6	0,20	
		1,1	0,19	
		1,7	0,20	
			Média	**0,22 ± 0,02**

Tabela VI. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$ em CH_3CN sob irradiação em 313 nm a 298 K (I_0 = 1,06x10^{16} quanta s^{-1}, Δt = 3 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$	% fotólise real	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente\ médio}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real\ médio}$
	1,9	2,4	0,26	4,6	0,48		
		4,6	0,25	8,6	0,47		
		6,8	0,24	12,7	0,46		
	1,9	2,5	0,26	4,6	0,49		
330		4,7	0,25	8,8	0,47	0,25 ± 0,01	0,46 ± 0,01
		7,0	0,25	13,2	0,47		
	1,9	2,4	0,26	4,5	0,48		
		4,6	0,25	8,7	0,46		
		6,8	0,24	12,8	0,46		
	1,9	3,4	0,28	5,1	0,42		
		6,7	0,28	10,0	0,41		
		9,9	0,27	14,7	0,40		
	1,9	3,7	0,30	5,5	0,44		
335		7,2	0,29	10,7	0,43	0,28 ± 0,01	0,42 ± 0,01
		10,5	0,28	15,6	0,42		
	1,9	3,4	0,28	5,1	0,41		
		6,8	0,28	10,1	0,41		
		10,2	0,28	15,1	0,41		
	1,9	3,7	0,30	5,3	0,43		
		7,2	0,30	10,4	0,43		
		10,8	0,29	15,5	0,42		
	1,9	3,8	0,31	5,5	0,45		
340		7,5	0,30	10,8	0,43	0,30 ± 0,01	0,43 ± 0,01
		10,9	0,29	15,7	0,42		
	1,9	3,7	0,30	5,3	0,43		
		7,2	0,29	10,3	0,42		
		10,7	0,29	15,4	0,42		
					Média	**0,28 ± 0,02**	**0,44 ± 0,03**

Tabela VII. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$ em CH_3CN sob irradiação em 334 nm a 298 K (I_0 = 8,00x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 3 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$	% fotólise real	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente\ médio}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real\ médio}$
	1,7	1,9	0,24	3,6	0,45		
		3,8	0,24	7,01	0,45		
		5,7	0,24	10,7	0,45		
	1,7	1,9	0,25	3,7	0,47		
330		3,8	0,24	7,20	0,46	0,24 ± 0,01	0,45 ± 0,01
		5,7	0,24	10,6	0,45		
	1,6	3,3	0,25	6,2	0,46		
		5,1	0,24	9,6	0,44		
		6,6	0,22	12,4	0,42		
	1,7	3,2	0,30	5,9	0,57		
		5,7	0,27	8,4	0,40		
		8,1	0,26	11,9	0,38		
	1,7	3,1	0,30	4,6	0,44		
335		5,9	0,29	8,8	0,43	0,28 ± 0,02	0,43 ± 0,06
		8,4	0,27	12,4	0,40		
	1,6	5,3	0,30	7,9	0,45		
		8,3	0,29	12,2	0,43		
		10,9	0,28	16,2	0,42		
	1,7	3,4	0,33	4,9	0,47		
		6,1	0,29	8,7	0,42		
		8,4	0,27	12,1	0,39		
	1,7	3,3	0,31	4,7	0,45		
340		6,1	0,29	8,8	0,42	0,30 ± 0,02	0,43 ± 0,03
		8,6	0,28	12,4	0,40		
	1,6	5,6	0,31	8,1	0,45		
		8,5	0,30	12,3	0,43		
		11,0	0,28	15,8	0,40		
					Média	**0,27 ± 0,03**	**0,44 ± 0,01**

Tabela VIII. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(bpy)(*trans*-stpyCN)]$^+$ em CH_3CN sob irradiação em 365 nm a 298 K (I_0 = 2,22x10^{16} quanta s^{-1}, Δt = 2 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$	% fotólise real	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente\ médio}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real\ médio}$
	2,8	2,3	0,25	4,2	0,47		
		4,6	0,26	8,7	0,49		
		7,0	0,26	13,2	0,49		
	2,7	2,3	0,25	4,2	0,46		
330		4,8	0,26	9,0	0,49	0,25 ± 0,01	0,48 ± 0,01
		6,9	0,25	13,0	0,47		
	2,6	2,3	0,25	4,4	0,47		
		4,8	0,25	8,7	0,46		
		6,9	0,25	13,0	0,46		
	2,8	3,3	0,29	5,0	0,42		
		6,8	0,29	10,1	0,43		
		10,2	0,29	15,1	0,43		
	2,7	3,6	0,30	5,4	0,45		
335		7,0	0,29	10,4	0,43	0,29 ± 0,01	0,43 ± 0,01
		10,5	0,29	15,6	0,43		
	2,6	3,6	0,29	5,3	0,43		
		7,0	0,29	10,4	0,42		
		10,1	0,27	14,9	0,41		
	2,8	3,5	0,30	5,1	0,43		
		7,1	0,30	10,2	0,43		
		10,7	0,30	15,4	0,44		
	2,7	3,7	0,30	5,3	0,44		
340		7,2	0,30	10,4	0,43	0,30 ± 0,01	0,43 ± 0,02
		10,5	0,29	15,1	0,42		
	2,6	3,7	0,31	5,4	0,44		
		7,6	0,31	11,0	0,45		
		10,6	0,29	15,3	0,42		
					Média	**0,28 ± 0,02**	**0,45 ± 0,02**

Tabela IX. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-$[Re(CO)_3(bpy)(trans\text{-}stpyCN)]^+$ em CH_3CN sob irradiação em 404 nm a 298 K (I_0 = 1,10x10^{16} quanta s^{-1}, Δt = 10 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	4,2	2,2	0,20	4,2	0,42		
		4,4	0,20	8,3	0,41		
		6,8	0,21	12,7	0,42		
	4,2	2,3	0,25	4,4	0,42		
330		4,4	0,23	8,3	0,40	0,22 ± 0,02	0,43 ± 0,03
		6,4	0,23	12,1	0,39		
	4,4	2,4	0,23	4,5	0,47		
		4,8	0,23	8,9	0,46		
		7,0	0,22	13,1	0,45		
	4,2	3,4	0,23	5,0	0,38		
		6,5	0,22	9,6	0,36		
		9,6	0,22	14,3	0,36		
	4,2	3,5	0,23	5,1	0,38		
335		6,6	0,22	9,8	0,36	0,23 ± 0,02	0,47 ± 0,04
		10,1	0,23	15,0	0,37		
	4,4	3,9	0,28	5,8	0,46		
		5,6	0,20	8,3	0,33		
		10,2	0,24	15,1	0,40		
	4,2	3,4	0,24	5,0	0,37		
		6,8	0,23	9,8	0,37		
		9,5	0,22	13,4	0,34		
	4,2	3,7	0,25	5,3	0,49		
340		7,0	0,24	10,1	0,47	0,24 ± 0,01	0,37 ± 0,03
		10,6	0,24	15,3	0,48		
	4,4	3,7	0,27	5,4	0,42		
		5,8	0,25	8,3	0,32		
		10,5	0,25	15,1	0,39		
					Média	**0,23 ± 0,01**	**0,39 ± 0,03**

Tabela X. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *cis*→*trans* do complexo *fac*-$[Re(CO)_3(bpy)(cis\text{-}stpyCN)]^+$ em CH_3CN sob irradiação em 255 nm a 298 K ($I_0 = 1{,}12 \times 10^{15}$ quanta s^{-1}, $\Delta t = 15$ s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise	$\Phi_{cis\rightarrow trans}$	$\Phi_{cis\rightarrow trans}^{médio}$
330	1,9	1,2	0,28	0,23 ± 0,03
		2,1	0,25	
		2,9	0,22	
	2,0	0,9	0,21	
		1,8	0,21	
		2,6	0,20	
	1,9	1,1	0,25	
		1,9	0,22	
		2,7	0,21	
335	1,9	1,1	0,25	0,22 ± 0,02
		2,1	0,24	
		2,8	0,22	
	2,0	0,9	0,20	
		1,8	0,20	
		2,7	0,21	
	1,9	1,0	0,22	
		1,8	0,21	
		2,6	0,20	
340	1,9	1,0	0,25	0,22 ± 0,02
		1,9	0,23	
		2,7	0,22	
	2,0	0,8	0,20	
		1,6	0,20	
		2,4	0,20	
	1,9	1,0	0,24	
		1,7	0,22	
		2,4	0,20	
			Média	**0,22 ± 0,02**

Tabela XI. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ em CH_3CN sob irradiação em 313 nm a 298 K (I_0 = 1,50x10^{15} quanta s^{-1}, [a]Δt = 10 s, [b]Δt = 20 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	9,0[a]	2,9	0,32	6,5	0,70		
		7,8	0,28	17,3	0,63		
		9,4	0,26	20,9	0,57		
	9,2[b]	2,7	0,32	6,4	0,71		
330		7,9	0,29	17,6	0,65	0,30 ± 0,02	0,66 ± 0,05
		10,4	0,29	23,0	0,64		
	9,2[a]	3,0	0,33	6,6	0,73		
		6,8	0,30	15,2	0,67		
		9,1	0,29	20,2	0,64		
	9,0[a]	3,0	0,33	6,1	0,66		
		8,0	0,29	16,1	0,58		
		10,6	0,29	21,2	0,58		
	9,2[b]	3,1	0,34	6,1	0,68		
335		8,3	0,31	16,6	0,61	0,31 ± 0,02	0,63 ± 0,04
		10,8	0,30	21,7	0,60		
	9,2[a]	3,2	0,35	6,3	0,70		
		7,2	0,32	14,4	0,64		
		9,5	0,30	19,1	0,60		
	9,0[a]	3,2	0,35	6,1	0,66		
		8,7	0,32	16,4	0,60		
		11,4	0,31	21,6	0,59		
	9,2[b]	3,6	0,40	6,7	0,49		
340		8,9	0,33	16,9	0,47	0,34 ± 0,03	0,65 ± 0,05
		11,7	0,33	22,2	0,48		
	9,2[a]	3,4	0,38	6,4	0,52		
		7,6	0,34	14,5	0,40		
		10,2	0,33	19,4	0,48		
					Média	**0,32 ± 0,03**	**0,65 ± 0,05**

Tabela XII. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ em CH_3CN sob irradiação em 334 nm a 298 K (I_0 = 2,61x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 8 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$	% fotólise real	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente\ médio}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real\ médio}$
	9,5	3,8	0,31	8,4	0,69		
		7,1	0,30	15,9	0,66		
		10,5	0,29	23,4	0,64		
	9,6	3,7	0,31	8,3	0,69		
330		7,2	0,30	16,0	0,66	0,29 ± 0,03	0,64 ± 0,06
		10,5	0,29	23,3	0,65		
	9,5	2,8	0,23	6,2	0,51		
		6,4	0,26	14,2	0,58		
		10,5	0,29	23,4	0,64		
	9,5	4,0	0,33	8,0	0,66		
		7,6	0,31	15,2	0,63		
		11,1	0,31	22,3	0,61		
	9,6	4,0	0,33	7,9	0,66		
335		7,5	0,31	15,1	0,63	0,32 ± 0,01	0,64 ± 0,02
		11,1	0,31	22,2	0,61		
	9,5	3,9	0,32	7,8	0,64		
		7,7	0,32	15,3	0,63		
		11,8	0,33	23,7	0,65		
	9,5	4,3	0,36	8,2	0,68		
		8,3	0,34	16,0	0,65		
		12,1	0,33	23,0	0,63		
	9,6	4,2	0,35	8,0	0,67		
340		8,1	0,34	15,4	0,64	0,34 ± 0,01	0,65 ± 0,02
		12,0	0,33	22,7	0,63		
	9,5	4,2	0,35	8,0	0,66		
		8,1	0,34	15,4	0,64		
		12,7	0,35	24,0	0,66		
					Média	**0,32 ± 0,03**	**0,64 ± 0,04**

Tabela XIII. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ em CH_3CN sob irradiação em 365 nm a 298 K (I_0 = 2,61x10^{15} quanta s^{-1}, $^a\Delta t$ = 20 s, $^b\Delta t$ = 40 s),

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$	% fotólise real	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente\ médio}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real\ médio}$
	3,2[a]	2,7	0,30	6,1	0,68		
		5,0	0,28	11,0	0,62		
		8,8	0,25	19,6	0,55		
	3,4[a]	2,5	0,30	5,7	0,67		
330		5,0	0,29	11,1	0,65	0,28 ± 0,03	0,62 ± 0,06
		8,7	0,26	19,5	0,57		
	3,4[b]	2,6	0,30	5,7	0,68		
		4,8	0,28	10,7	0,63		
		7,9	0,24	17,7	0,52		
	3,2[a]	3,0	0,34	6,1	0,68		
		5,5	0,31	11,0	0,61		
		10,0	0,28	20,1	0,56		
	3,4[a]	2,9	0,34	5,8	0,68		
335		5,1	0,30	10,3	0,61	0,31 ± 0,03	0,62 ± 0,06
		9,2	0,27	18,5	0,55		
	3,4[b]	2,9	0,34	5,8	0,68		
		5,5	0,32	10,9	0,65		
		9,4	0,28	18,8	0,55		
	3,2[a]	3,2	0,36	6,1	0,69		
		6,1	0,34	11,5	0,64		
		10,6	0,29	20,0	0,56		
	3,4[a]	3,1	0,37	5,9	0,70		
340		5,8	0,34	10,9	0,65	0,33 ± 0,03	0,63 ± 0,05
		10,1	0,30	19,1	0,57		
	3,4[b]	3,0	0,36	5,7	0,67		
		5,6	0,33	10,6	0,63		
		10,3	0,30	19,4	0,58		
					Média	**0,31 ± 0,03**	**0,62 ± 0,05**

Tabela XIV. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ em CH_3CN sob irradiação em 404 nm a 298 K (I_0 = 5,3x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 20 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	8,1	3,9	0,29	8,7	0,66		
		7,5	0,28	16,7	0,63		
		10,3	0,26	23,0	0,58		
	8,2	3,4	0,26	7,5	0,57		
330		6,7	0,25	14,8	0,56	0,26 ± 0,02	0,58 ± 0,04
		9,8	0,25	21,9	0,56		
	8,2	3,4	0,26	7,5	0,57		
		6,6	0,25	14,7	0,56		
		9,3	0,24	20,7	0,53		
	8,1	3,9	0,29	7,7	0,58		
		7,6	0,28	15,1	0,57		
		10,4	0,26	20,9	0,53		
	8,2	3,8	0,29	7,6	0,58		
335		7,5	0,29	15,1	0,57	0,27 ± 0,02	0,53 ± 0,05
		10,0	0,25	20,0	0,51		
	8,2	3,3	0,25	6,7	0,51		
		6,3	0,24	12,7	0,48		
		9,1	0,23	18,3	0,46		
	8,1	4,2	0,32	8,0	0,60		
		7,6	0,29	14,6	0,55		
		10,9	0,27	20,6	0,52		
	8,2	4,0	0,30	7,5	0,57		
340		7,7	0,29	14,5	0,55	0,28 ± 0,03	0,52 ± 0,05
		10,5	0,27	19,9	0,50		
	8,2	3,5	0,26	6,6	0,50		
		6,2	0,23	11,7	0,45		
		9,6	0,24	18,2	0,46		
					Média	**0,27 ± 0,02**	**0,55 ± 0,05**

Tabela XV. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpyCN)]$^+$ em CH_3CN sob irradiação em 436 nm a 298 K (I_0 = 2,71x10^{16} quanta s^{-1}, $^a\Delta t$ = 4 s, $^b\Delta t$ = 3 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$	% fotólise real	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente\ médio}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real\ médio}$
	3,5[a]	3,9	0,27	8,7	0,61		
		7,5	0,26	16,7	0,58		
		9,9	0,25	22,0	0,56		
	3,5[a]	3,6	0,25	8,1	0,56		
330		7,0	0,24	15,5	0,54	0,26 ± 0,02	0,58 ± 0,05
		9,4	0,24	21,0	0,53		
	3,5[b]	4,5	0,31	9,9	0,70		
		7,7	0,27	17,1	0,60		
		10,0	0,26	22,2	0,57		
	3,5[a]	4,4	0,30	8,8	0,61		
		8,1	0,28	16,3	0,57		
		10,6	0,27	21,3	0,54		
	3,5[a]	3,9	0,27	7,9	0,55		
335		7,4	0,26	14,8	0,51	0,28 ± 0,02	0,56 ± 0,04
		10,5	0,27	21,1	0,53		
	3,5[b]	4,4	0,31	8,9	0,62		
		8,0	0,28	15,9	0,56		
		10,3	0,26	20,7	0,53		
	3,5[a]	4,2	0,29	8,0	0,56		
		8,5	0,30	16,2	0,57		
		11,1	0,28	21,0	0,53		
	3,5[a]	4,2	0,29	7,9	0,55		
340		7,8	0,27	14,9	0,52	0,29 ± 0,01	0,54 ± 0,02
		10,4	0,27	19,7	0,50		
	3,5[b]	4,3	0,30	8,2	0,58		
		8,1	0,28	15,4	0,54		
		10,8	0,28	20,4	0,52		
					Média	**0,28 ± 0,01**	**0,56 ± 0,04**

Tabela XVI. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *cis→trans* do complexo *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(cis\text{-}stpyCN)]^+$ em CH_3CN sob irradiação em 255 nm a 298 K (I_0 = 1,86x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 10 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise	$\Phi_{cis\rightarrow trans}$	$\Phi_{cis\rightarrow trans}^{médio}$
330	1,2	1,1	0,23	0,27 ± 0,02
		2,5	0,27	
		3,8	0,28	
	1,2	1,1	0,24	
		2,6	0,28	
		3,8	0,28	
	1,2	1,2	0,26	
		2,9	0,31	
		3,9	0,28	
335	1,2	1,0	0,20	0,25 ± 0,03
		2,3	0,24	
		3,6	0,25	
	1,2	1,3	0,25	
		2,5	0,26	
		3,7	0,25	
	1,2	1,3	0,27	
		2,8	0,28	
		4,1	0,28	
340	1,2	0,9	0,22	0,26 ± 0,02
		2,0	0,25	
		3,1	0,25	
	1,2	1,0	0,26	
		2,1	0,25	
		3,2	0,26	
	1,2	1,1	0,28	
		2,3	0,29	
		3,4	0,28	
			Média	**0,26 ± 0,02**

Tabela XVII. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ em CH_3CN sob irradiação em 313 nm a 298 K (I_0 = 6,00x10^{14} quanta s^{-1}, Δt = 30 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	9,1	3,0	0,27	5,9	0,54		
		5,7	0,26	11,5	0,52		
		8,6	0,26	17,2	0,53		
	9,1	3,2	0,29	6,4	0,58		
330		6,0	0,27	11,9	0,55	0,27 ± 0,02	0,54 ± 0,03
		8,5	0,26	17,1	0,52		
	9,1	3,3	0,30	6,6	0,60		
		5,6	0,26	11,2	0,51		
		8,1	0,25	6,2	0,49		
	9,1	3,2	0,30	6,2	0,57		
		6,1	0,28	11,7	0,54		
		9,0	0,28	17,3	0,53		
	9,1	3,4	0,31	6,5	0,60		
335		6,3	0,29	12,1	0,55	0,29 ± 0,02	0,55 ± 0,04
		8,9	0,27	17,0	0,52		
	9,1	3,6	0,33	7,0	0,63		
		5,9	0,27	11,3	0,51		
		8,6	0,26	16,4	0,50		
	9,1	3,1	0,29	5,5	0,50		
		6,4	0,30	11,2	0,51		
		9,6	0,29	16,7	0,51		
	9,1	3,6	0,33	6,3	0,58		
340		6,8	0,31	11,8	0,54	0,30 ± 0,02	0,52 ± 0,04
		9,6	0,29	16,8	0,51		
	9,1	3,6	0,33	6,3	0,58		
		6,0	0,28	10,5	0,48		
		8,9	0,27	15,6	0,47		
					Média	**0,29 ± 0,02**	**0,54 ± 0,04**

Tabela XVIII. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ em CH_3CN sob irradiação em 334 nm a 298 K (I_0 = 1,43x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 10 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	7,9	2,4	0,24	5,2	0,52		
		5,1	0,26	10,9	0,54		
		7,6	0,25	16,1	0,53		
	7,9	2,9	0,28	6,1	0,60		
330		5,4	0,27	11,6	0,57	0,27 ± 0,02	0,57 ± 0,03
		8,0	0,26	17,0	0,56		
	7,9	2,9	0,29	6,2	0,62		
		5,6	0,28	12,0	0,60		
		8,2	0,27	17,5	0,58		
	7,9	2,6	0,25	4,9	0,49		
		5,8	0,29	11,0	0,55		
		8,2	0,27	15,6	0,52		
	7,9	2,9	0,28	5,5	0,54		
335		5,8	0,29	11,0	0,55	0,28 ± 0,01	0,53 ± 0,02
		8,4	0,28	16,0	0,52		
	7,9	2,9	0,29	5,6	0,55		
		5,6	0,28	10,7	0,53		
		8,5	0,28	16,1	0,53		
	7,9	2,9	0,29	5,2	0.51		
		6,5	0,32	11,6	0.58		
		9,3	0,31	16,6	0.55		
	7,9	3,1	0,31	5,5	0.55		
340		6,4	0,32	11,3	0.56	0,31 ± 0,01	0,55 ± 0,02
		9,1	0,30	16,1	0.53		
	7,9	3,2	0,32	5,7	0.57		
		6,3	0,31	11,2	0.56		
		9,2	0,31	16,4	0.54		
					Média	**0,29 ± 0,02**	**0,55 ± 0,03**

Tabela XIX. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ em CH_3CN sob irradiação em 365 nm a 298 K (I_0 = 6,93x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 8 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$	% fotólise real	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente\ médio}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real\ médio}$
	2,9	2,9	0,28	5,9	0,55		
		5,8	0,27	11,6	0,54		
		8,5	0,26	16,9	0,53		
	2,9	2,8	0,26	5,5	0,52		
330		5,8	0,27	11,7	0,55	0,26 ± 0,01	0,53 ± 0,01
		8,3	0,26	16,5	0,52		
	2,9	2,7	0,25	5,4	0,51		
		5,6	0,26	11,1	0,52		
		8,3	0,26	16,6	0,52		
	2,9	3,2	0,30	6,2	0,58		
		6,0	0,28	11,4	0,53		
		8,8	0,27	16,8	0,52		
	2,9	3,0	0,28	5,8	0,54		
335		5,6	0,26	10,8	0,50	0,28 ± 0,01	0,53 ± 0,02
		8,6	0,27	16,5	0,51		
	2,9	3,1	0,29	5,9	0,55		
		5,9	0,28	11,3	0,53		
		8,8	0,27	16,8	0,53		
	2,9	3,5	0,32	6,0	0,57		
		6,7	0,31	11,7	0,55		
		9,7	0,30	17,0	0,53		
	2,9	3,2	0,30	5,6	0,53		
340		6,3	0,30	11,0	0,52	0,30 ± 0,01	0,53 ± 0,02
		9,3	0,29	16,2	0,51		
	2,9	3,2	0,30	5,5	0,52		
		6,4	0,30	11,1	0,52		
		9,2	0,29	16,1	0,50		
					Média	**0,28 ± 0,02**	**0,53 ± 0,02**

Tabela XX. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ em CH_3CN sob irradiação em 404 nm a 298 K (I_0 = 2,2x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 40 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$	% fotólise real	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente\ médio}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real\ médio}$
	3,4	3,4	0,25	6,9	0,50		
		6,4	0,23	12,8	0,46		
		9,0	0,22	17,9	0,43		
	3,4	3,1	0,22	6,1	0,44		
330		6,0	0,22	12,0	0,43	0,21 ± 0,02	0,43 ± 0,04
		8,2	0,20	16,4	0,40		
	3,4	2,7	0,20	5,4	0,39		
		5,4	0,20	10,8	0,39		
		8,2	0,20	16,3	0,39		
	3,4	3,0	0,22	5,8	0,42		
		6,5	0,23	12,4	0,45		
		9,1	0,22	17,3	0,42		
	3,4	3,1	0,22	5,9	0,42		
335		6,0	0,22	11,5	0,42	0,22 ± 0,01	0,42 ± 0,01
		8,6	0,21	16,5	0,40		
	3,4	3,0	0,22	5,8	0,42		
		5,8	0,21	11,1	0,40		
		8,9	0,21	17,0	0,41		
	3,4	3,7	0,27	6,4	0,46		
		6,8	0,25	11,9	0,43		
		9,8	0,24	17,1	0,41		
	3,4	3,4	0,25	5,9	0,43		
340		6,8	0,25	11,9	0,43	0,24 ± 0,01	0,43 ± 0,02
		9,7	0,23	16,9	0,41		
	3,4	3,5	0,26	6,2	0,45		
		6,5	0,24	11,4	0,41		
		9,5	0,23	16,5	0,40		
					Média	**0,23 ± 0,02**	**0,43 ± 0,03**

Tabela XXI. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-stpy)]$^+$ em CH_3CN sob irradiação em 436 nm a 298 K, (I_0 = 3,6x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 40 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$	% fotólise real	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente\ médio}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real\ médio}$
	3,4	4,4	0,23	9,3	0,51		
		7,6	0,20	16,2	0,44		
		10,6	0,18	22,6	0,41		
	3,4	3,6	0,21	7,6	0,48		
330		6,7	0,20	14,2	0,44	0,21 ± 0,02	0,47 ± 0,05
		9,6	0,19	20,5	0,43		
	3,5	3,7	0,26	7,9	0,59		
		5,7	0,20	12,1	0,45		
		8,8	0,21	18,6	0,47		
	3,4	4,0	0,21	7,7	0,42		
		7,6	0,20	14,5	0,40		
		11,1	0,19	21,1	0,39		
	3,4	3,6	0,21	6,8	0,42		
335		6,8	0,20	13,0	0,41	0,21 ± 0,02	0,42 ± 0,05
		10,1	0,20	19,2	0,40		
	3,5	3,8	0,27	7,3	0,54		
		6,0	0,21	11,5	0,43		
		9,0	0,21	17,1	0,43		
	3,4	4,3	0,23	7,7	0,42		
		8,5	0,22	15,1	0,41		
		11,8	0,21	21,1	0,39		
	3,4	4,2	0,25	7,4	0,46		
340		7,9	0,23	14,1	0,44	0,23 ± 0,02	0,43 ± 0,03
		11,2	0,22	19,9	0,41		
	3,5	3,7	0,26	6,7	0,49		
		6,7	0,24	12,0	0,45		
		9,3	0,22	16,6	0,41		
					Média	**0,22 ± 0,02**	**0,44 ± 0,05**

Tabela XXII. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *cis→trans* do complexo *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(cis\text{-stpy})]^+$ em CH_3CN sob irradiação em 255 nm a 298 K (I_0 = 1,86x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 20 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise	$\Phi_{cis\rightarrow trans}$	$\Phi_{cis\rightarrow trans}^{médio}$
	2,2	4,9	0,18	
		11,5	0,21	
		16,8	0,21	
	2,2	4,3	0,14	
330		9,7	0,16	0,18 ± 0,03
		14,7	0,16	
	2,2	6,3	0,19	
		12,4	0,19	
		18,1	0,18	
	2,2	4,8	0,18	
		9,9	0,19	
		15,0	0,19	
	2,2	4,4	0,15	
335		9,1	0,15	0,17 ± 0,02
		14,2	0,16	
	2,2	4,9	0,15	
		12,1	0,19	
		18,1	0,19	
	2,2	3,2	0,19	
		6,8	0,20	
		9,9	0,19	
	2,2	3,1	0,17	
340		5,8	0,16	0,18 ± 0,02
		8,6	0,15	
	2,2	3,5	0,18	
		7,1	0,19	
		11,0	0,19	
			Média	**0,18 ± 0,02**

Tabela XXIII. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-bpe})]^+$ em CH_3CN sob irradiação em 313 nm a 298 K ($I_0 = 2{,}61 \times 10^{15}$ quanta s^{-1}, $\Delta t = 10$ s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-5} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	1,2	2,4	0,20	5,4	0,44		
		4,7	0,19	10,3	0,42		
		6,9	0,19	15,3	0,42		
	1,2	2,5	0,20	5,6	0,46		
310		4,7	0,19	10,4	0,42	0,19 ± 0,01	0,42 ± 0,02
		7,1	0,19	15,7	0,43		
	1,2	2,3	0,18	5,0	0,41		
		4,5	0,18	10,0	0,41		
		6,52	0,18	14,5	0,39		
	1,2	2,7	0,22	5,5	0,45		
		5,1	0,21	10,6	0,43		
		7,4	0,20	15,4	0,42		
	1,2	2,5	0,21	5,3	0,43		
315		5,1	0,21	10,5	0,43	0,21 ± 0,01	0,43 ± 0,02
		7,5	0,20	15,4	0,42		
	1,2	2,7	0,22	5,6	0,46		
		5,2	0,21	10,7	0,44		
		7,1	0,19	14,8	0,40		
	1,2	2,6	0,21	5,1	0,42		
		5,6	0,23	11,0	0,45		
		7,9	0,21	15,6	0,42		
	1,2	2,8	0,22	5,4	0,44		
320		5,6	0,23	11,0	0,45	0,22 ± 0,01	0,43 ± 0,02
		8,0	0,22	15,7	0,43		
	1,2	2,8	0,23	5,6	0,45		
		5,3	0,21	10,4	0,42		
		7,6	0,21	15,0	0,41		
					Média	**0,21 ± 0,01**	**0,43 ± 0,02**

Tabela XXIV. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-bpe})]^+$ em CH_3CN sob irradiação em 334 nm a 298 K (I_0 = 1,70x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 16 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-5} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	1,1	2,7	0,20	5,9	0,45		
		5,2	0,20	11,6	0,44		
		7,3	0,18	16,1	0,41		
	1,1	2,5	0,19	5,5	0,42		
310		4,7	0,18	10,4	0,40	0,19 ± 0,01	0,42 ± 0,02
		7,1	0,18	15,8	0,40		
	1,1	2,6	0,19	5,7	0,43		
		5,1	0,19	11,3	0,43		
		7,1	0,18	15,7	0,40		
	1,1	2,9	0,22	6,5	0,50		
		5,7	0,22	11,8	0,45		
		7,9	0,20	16,4	0,42		
	1,1	2,5	0,19	5,1	0,39		
315		5,1	0,19	10,5	0,40	0,20 ± 0,01	0,43 ± 0,03
		7,4	0,19	15,4	0,39		
	1,1	2,6	0,21	5,3	0,43		
		5,3	0,22	11,0	0,45		
		7,5	0,20	15,5	0,42		
	1,1	3,1	0,23	6,0	0,46		
		6,0	0,23	11,9	0,45		
		8,5	0,22	16,7	0,42		
	1,1	2,7	0,20	5,2	0,40		
320		5,3	0,20	10,5	0,40	0,21 ± 0,01	0,42 ± 0,02
		7,8	0,20	15,4	0,39		
	1,1	2,7	0,20	5,3	0,40		
		5,7	0,22	11,2	0,43		
		8,0	0,20	15,8	0,40		
					Média	**0,20 ± 0,01**	**0,42 ± 0,02**

Tabela XXV. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[Re(CO)$_3$(dmcb)(*trans*-bpe)]$^+$ em CH_3CN sob irradiação em 365 nm a 298 K (I_0 = 3,61x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 30 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-5} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$	% fotólise real	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente\ médio}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real\ médio}$
	4,1	3,1	0,21	6,9	0,47		
		5,5	0,19	12,3	0,42		
		8,1	0,19	18,1	0,41		
	4,1	3,2	0,22	7,1	0,49		
310		5,2	0,18	11,6	0,40	0,20 ± 0,01	0,44 ± 0,03
		8,3	0,19	18,5	0,42		
	4,1	3,0	0,20	6,6	0,45		
		5,9	0,20	13,2	0,45		
		8,3	0,19	18,5	0,42		
	4,1	2,8	0,19	5,8	0,40		
		6,0	0,21	12,4	0,42		
		8,8	0,20	18,2	0,42		
	4,1	3,2	0,22	6,7	0,46		
315		5,3	0,18	11,0	0,38	0,20 ± 0,01	0,41 ± 0,03
		8,4	0,19	17,3	0,40		
	4,1	2,6	0,18	5,5	0,37		
		5,6	0,19	11,5	0,39		
		8,7	0,20	18,1	0,41		
	4,1	2,9	0,20	5,7	0,39		
		5,9	0,20	11,6	0,39		
		8,6	0,20	16,1	0,38		
	4,1	3,2	0,22	6,4	0,44		
320		5,9	0,20	11,7	0,40	0,20 ± 0,01	0,40 ± 0,02
		8,7	0,20	17,1	0,39		
	4,1	2,9	0,20	5,8	0,39		
		5,8	0,20	11,3	0,39		
		8,6	0,20	17,0	0,39		
					Média	**0,20 ± 0,01**	**0,41 ± 0,03**

Tabela XXVI. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-bpe})]^+$ em CH_3CN sob irradiação em 404 nm a 298 K ($I_0 = 4{,}63 \times 10^{15}$ quanta s^{-1}, $\Delta t = 25$ s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-5} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	3,6	3,3	0,19	7,4	0,43		
		6,1	0,18	13,6	0,40		
		8,4	0,16	18,7	0,36		
	3,6	3,1	0,18	7,0	0,40		
310		5,9	0,17	13,2	0,38	0,18 ± 0,01	0,39 ± 0,02
		8,7	0,17	19,4	0,37		
	3,6	3,0	0,18	6,8	0,39		
		6,3	0,18	14,0	0,41		
		9,3	0,18	20,8	0,40		
	3,6	3,4	0,20	7,0	0,41		
		6,2	0,18	12,9	0,37		
		9,1	0,18	18,8	0,36		
	3,6	3,2	0,18	6,6	0,38		
315		6,1	0,18	12,7	0,37	0,18 ± 0,01	0,37 ± 0,02
		8,7	0,17	17,9	0,34		
	3,6	3,2	0,18	6,5	0,38		
		6,1	0,17	12,5	0,36		
		9,1	0,17	18,8	0,36		
	3,6	3,7	0,22	7,4	0,43		
		6,8	0,20	13,5	0,39		
		9,4	0,18	18,5	0,36		
	3,6	3,9	0,23	7,7	0,45		
320		7,0	0,20	13,8	0,40	0,20 ± 0,02	0,40 ± 0,04
		9,6	0,19	18,9	0,37		
	3,6	4,2	0,25	8,4	0,49		
		6,8	0,20	13,3	0,39		
		9,5	0,18	18,7	0,36		
					Média	**0,19 ± 0,02**	**0,39 ± 0,03**

Tabela XXVII. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(trans\text{-bpe})]^+$ em CH_3CN sob irradiação em 436 nm a 298 K ($I_0 = 9{,}55 \times 10^{15}$ quanta s^{-1}, $\Delta t = 10$ s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-5} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	3,6	2,7	0,22	6,1	0,44		
		4,9	0,20	10,9	0,40		
		6,4	0,17	14,2	0,34		
	3,6	2,9	0,23	6,4	0,47		
310		4,8	0,20	10,7	0,39	0,19 ± 0,02	0,38 ± 0,05
		6,7	0,18	14,9	0,36		
	3,6	2,2	0,18	4,9	0,36		
		3,9	0,16	8,7	0,32		
		6,5	0,17	14,3	0,35		
	3,6	3,0	0,25	6,3	0,46		
		5,2	0,21	10,8	0,39		
		7,0	0,19	15,3	0,35		
	3,6	3,3	0,26	6,7	0,49		
315		5,2	0,21	10,8	0,39	0,21 ± 0,03	0,39 ± 0,05
		7,4	0,20	15,3	0,37		
	3,6	2,3	0,19	4,3	0,35		
		4,7	0,19	9,7	0,35		
		6,8	0,18	14,2	0,34		
	3,6	2,8	0,22	5,5	0,40		
		5,3	0,21	10,4	0,38		
		7,4	0,20	14,6	0,35		
	3,6	2,7	0,22	5,3	0,38		
320		5,5	0,22	10,8	0,39	0,21 ± 0,01	0,38 ± 0,02
		7,6	0,20	15,0	0,36		
	3,6	2,9	0,24	5,8	0,42		
		5,4	0,22	10,6	0,38		
		7,3	0,20	14,4	0,35		
					Média	**0,20 ± 0,02**	**0,38 ± 0,04**

Tabela XXVIII. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *cis→trans* do complexo *fac*-$[Re(CO)_3(dmcb)(cis\text{-bpe})]^+$ em CH_3CN sob irradiação em 255 nm a 298 K (I_0 = 6,70x10^{14} quanta s^{-1}, Δt = 60 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise real	$\Phi_{cis\rightarrow trans}$	$\Phi_{cis\rightarrow trans}^{médio}$
	1,7	0,233	0,02	
		0,316	0,01	
		0,568	0,02	
	1,7	0,220	0,02	
310		0,258	0,01	0,01 ± 0,01
		0,376	0,01	
	1,7	0,220	0,01	
		0,258	0,01	
		0,376	0,01	
	1,7	0,155	0,01	
		0,240	0,01	
		0,242	0,01	
	1,7	0,003	0,00	
315		0,079	0,00	0,01 ± 0,01
		0,095	0,00	
	1,7	0,229	0,02	
		0,240	0.01	
		0,326	0.01	
	1,7	0,100	0.01	
		0,418	0.02	
		0,521	0.02	
	1,7	0,023	0,00	
320		0,048	0,00	0,01 ± 0,01
		0,048	0,00	
	1,7	0,015	0,00	
		0,090	0,00	
		0,055	0,00	
			Média	**0,01 ± 0,01**

Tabela XXIX. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN sob irradiação em 313 nm a 298 K (I_0 = 4,97x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 5 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-5} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	9,4	3,2	0,22	6,5	0,45		
		6,2	0,21	12,3	0,44		
		9,2	0,21	18,8	0,43		
	9,5	3,9	0,27	8,0	0,55		
340		7,1	0,24	14,6	0,50	0,24 ± 0,02	0,48 ± 0,04
		10,0	0,23	20,6	0,47		
	9,5	3,8	0,26	7,0	0,54		
		7,1	0,24	14,6	0,50		
		9,9	0,23	20,4	0,47		
	9,4	3,6	0,25	7,0	0,48		
		7,2	0,25	14,0	0,48		
		9,8	0,23	19,1	0,44		
	9,5	4,1	0,28	7,9	0,54		
345		7,4	0,26	14,0	0,50	0,25 ± 0,02	0,50 ± 0,04
		10,6	0,24	20,5	0,47		
	9,5	4,1	0,29	8,0	0,56		
		7,6	0,26	14,9	0,51		
		10,7	0,25	20,9	0,48		
	9,4	4,1	0,28	7,5	0,52		
		7,7	0,26	14,0	0,48		
		10,7	0,25	19,7	0,45		
	9,5	4,5	0,31	8,2	0,57		
350		8,2	0,28	15,1	0,52	0,27 ± 0,02	0,50 ± 0,04
		11,3	0,26	20,7	0,48		
	9,5	4,4	0,30	8,0	0,55		
		7,8	0,27	14,4	0,50		
		11,0	0,25	20,2	0,47		
					Média	**0,25 ± 0,03**	**0,49 ± 0,04**

Tabela XXX. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN sob irradiação em 334 nm a 298 K (I_0 = 1,70x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 14 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	1,3	2,3	0,23	4,8	0,47		
		4,4	0,22	9,1	0,44		
		6,7	0,22	13,7	0,44		
	1,3	2,3	0,22	4,7	0,45		
340		4,5	0,22	9,3	0,45	0,22 ± 0,01	0,46 ± 0,02
		6,9	0,22	14,1	0,45		
	1,3	2,5	0,24	5,1	0,49		
		4,8	0,23	9,8	0,48		
		6,8	0,22	13,8	0,45		
	1,3	2,4	0,23	5,0	0,48		
		4,8	0,23	9,3	0,45		
		7,1	0,23	14,0	0,45		
	1,3	2,5	0,24	4,8	0,47		
345		4,8	0,23	9,3	0,45	0,24 ± 0,01	0,46 ± 0,02
		7,2	0,23	14,0	0,45		
	1,3	2,6	0,25	5,1	0,49		
		5,1	0,25	9,9	0,48		
		7,3	0,23	14,1	0,46		
	1,3	2,7	0,26	4,9	0,47		
		4,9	0,24	9,0	0,43		
		7,5	0,24	13,3	0,44		
	1,3	2,6	0,25	4,9	0,46		
350		4,8	0,23	8,9	0,43	0,25 ± 0,01	0,45 ± 0,02
		7,4	0,24	13,6	0,44		
	1,3	2,7	0,26	4,9	0,48		
		5,1	0,25	9,4	0,45		
		7,5	0,24	13,7	0,44		
					Média	**0,24 ± 0,01**	**0,46 ± 0,02**

Tabela XXXI. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN sob irradiação em 365 nm a 298 K (I_0 = 3,62x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 8 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	1,7	2,3	0,25	4,7	0,50		
		4,5	0,24	9,1	0,49		
		6,6	0,23	13,5	0,48		
	1,7	2,0	0,21	4,1	0,44		
340		4,5	0,24	9,2	0,49	0,23 ± 0,01	0,47 ± 0,03
		6,5	0,23	13,3	0,47		
	1,7	2,0	0,22	4,2	0,45		
		4,4	0,24	9,1	0,49		
		5,8	0,21	11,9	0,43		
	1,7	2,3	0,25	4,5	0,48		
		4,8	0,26	9,4	0,51		
		6,6	0,24	12,9	0,46		
	1,7	2,4	0,25	4,6	0,49		
345		4,6	0,24	8,9	0,48	0,24 ± 0,01	0,47 ± 0,02
		6,9	0,25	13,4	0,48		
	1,7	2,2	0,23	4,2	0,45		
		4,6	0,25	9,0	0,49		
		6,2	0,22	12,0	0,43		
	1,7	2,4	0,26	4,5	0,48		
		4,8	0,26	8,8	0,47		
		7,4	0,26	13,5	0,48		
	1,7	2,5	0,27	4,6	0,50		
350		5,0	0,27	9,3	0,50	0,26 ± 0,02	0,47 ± 0,03
		7,3	0,26	13,4	0,48		
	1,7	2,2	0,23	4,0	0,42		
		4,8	0,26	8,8	0,47		
		6,4	0,23	11,8	0,42		
					Média	**0,24 ± 0,02**	**0,47 ± 0,03**

Tabela XXXII. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN sob irradiação em 404 nm a 298 K (I_0 = 4,63x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 20 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$	% fotólise real	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente\ médio}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real\ médio}$
	4,7	2,3	0,21	4,7	0,44		
		5,4	0,25	11,1	0,51		
		7,0	0,22	14,3	0,45		
	4,7	2,3	0,22	4,8	0,45		
340		4,8	0,22	9,9	0,46	0,22 ± 0,01	0,45 ± 0,03
		7,0	0,22	14,3	0,44		
	4,7	2,3	0,21	4,7	0,43		
		4,6	0,21	9,4	0,44		
		6,9	0,21	14,1	0,44		
	4,7	2,7	0,26	5,3	0,50		
		5,4	0,25	10,5	0,49		
		7,8	0,24	15,3	0,48		
	4,7	2,9	0,27	5,5	0,52		
345		4,9	0,23	9,6	0,45	0,25 ± 0,01	0,49 ± 0,02
		7,9	0,25	15,3	0,48		
	4,7	2,7	0,26	5,3	0,50		
		5,8	0,27	11,2	0,53		
		7,8	0,25	15,2	0,48		
	4,7	2,3	0,21	4,1	0,38		
		5,2	0,24	9,5	0,44		
		7,6	0,23	13,9	0,43		
	4,7	2,2	0,20	4,1	0,38		
350		4,7	0,22	8,7	0,40	0,22 ± 0,02	0,40 ± 0,02
		7,2	0,22	13,2	0,41		
	4,7	1,9	0,18	3,5	0,32		
		4,7	0,22	8,6	0,40		
		7,0	0,22	12,8	0,39		
					Média	**0,23 ± 0,02**	**0,45 ± 0,05**

Tabela XXXIII. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *cis→trans* do complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmb)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN sob irradiação em 255 nm a 298 K (I_0 = 5,61x10^{14} quanta s^{-1}, Δt = 60 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise	$\Phi_{cis\rightarrow trans}$	$\Phi^{médio}_{cis\rightarrow trans}$
340	1,0	0,244	0,06	0,04 ± 0,02
		0,299	0,04	
		0,550	0,05	
	1,0	0,251	0,06	
		0,404	0,05	
		0,462	0,04	
	1,0	0,090	0,02	
		0,118	0,01	
		0,337	0,03	
345	1,0	0,171	0,04	0,03 ± 0,01
		0,232	0,03	
		0,232	0,02	
	1,0	0,186	0,04	
		0,259	0,03	
		0,267	0,02	
	1,0	0,106	0,02	
		0,272	0,03	
		0,296	0,02	
350	1,0	0,249	0,06	0,03 ± 0,01
		0,368	0,04	
		0,558	0,04	
	1,0	0,124	0,03	
		0,255	0,03	
		0,336	0,03	
	1,0	0,131	0,03	
		0,227	0,03	
		0,359	0,03	
			Média	**0,03 ± 0,01**

Tabela XXXIV. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN sob irradiação em 313 nm a 298 K (I_0 = 2,61x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 7 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-5} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	1,1	2,9	0,31	5,5	0,59		
		5,6	0,30	10,6	0,57		
		7,9	0,28	15,1	0,54		
	1,1	2,7	0,28	5,1	0,54		
340		5,5	0,30	10,6	0,56	0,29 ± 0,02	0,55 ± 0,03
		7,8	0,28	14,9	0,53		
	1,1	3,0	0,32	5,7	0,60		
		5,0	0,26	9,5	0,50		
		7,6	0,27	14,5	0,51		
	1,1	3,0	0,32	5,5	0,58		
		5,7	0,31	10,4	0,56		
		8,1	0,29	14,7	0,53		
	1,1	2,8	0,30	5,2	0,55		
345		5,8	0,31	10,5	0,56	0,30 ± 0,01	0,55 ± 0,02
		8,1	0,29	14,7	0,52		
	1,1	2,9	0,31	5,3	0,57		
		5,5	0,29	9,9	0,53		
		7,9	0,28	14,4	0,51		
	1,1	3,3	0,35	5,5	0,61		
		6,1	0,33	10,6	0,57		
		8,4	0,30	14,7	0,53		
	1,1	3,2	0,34	5,5	0,59		
350		6,2	0,33	10,8	0,58	0,32 ± 0,02	0,55 ± 0,04
		8,5	0,31	14,9	0,53		
	1,1	2,7	0,29	4,7	0,50		
		5,6	0,30	9,8	0,52		
		8,2	0,29	14,4	0,51		
					Média	**0,30 ± 0,02**	**0,55 ± 0,03**

Tabela XXXV. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN sob irradiação em 334 nm a 298 K (I_0 = 1,70x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 15 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-5} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	1,2	3,6	0,31	6,9	0,59		
		6,4	0,28	12,3	0,53		
		9,0	0,26	17,4	0,50		
	1,2	3,4	0,29	6,4	0,55		
340		6,4	0,28	12,3	0,53	0,28 ± 0,02	0,53 ± 0,03
		9,1	0,26	17,4	0,50		
	1,2	3,4	0,30	5,1	0,56		
		6,4	0,28	10,0	0,53		
		9,2	0,26	14,4	0,50		
	1,2	3,5	0,31	6,7	0,59		
		6,5	0,28	11,8	0,51		
		9,5	0,27	14,7	0,50		
	1,2	3,8	0,33	6,9	0,59		
345		6,6	0,29	12,1	0,52	0,29 ± 0,02	0,53 ± 0,01
		9,7	0,28	17,6	0,51		
	1,2	3,5	0,30	6,3	0,55		
		6,7	0,29	12,3	0,53		
		9,5	0,27	17,3	0,50		
	1,2	3,7	0,32	6,4	0,56		
		6,9	0,30	12,0	0,52		
		9,7	0,28	17,0	0,49		
	1,2	3,6	0,31	6,3	0,54		
350		7,1	0,31	12,4	0,54	0,30 ± 0,01	0,52 ± 0,02
		10,1	0,29	17,7	0,51		
	1,2	3,5	0,30	6,1	0,53		
		6,9	0,30	12,0	0,52		
		9,8	0,28	17,0	0,49		
					Média	**0,29 ± 0,02**	**0,53 ± 0,03**

Tabela XXXVI. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN sob irradiação em 365 nm a 298 K (I_0 = 1,62x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 8 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-5} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	1,7	2,6	0,27	5,0	0,52		
		5,2	0,27	9,9	0,51		
		7,7	0,26	14,6	0,51		
	1,7	2,5	0,26	4,8	0,50		
340		5,1	0,27	9,7	0,51	0,27 ± 0,01	0,52 ± 0,02
		7,5	0,26	14,3	0,50		
	1,7	2,7	0,29	5,1	0,54		
		5,2	0,28	10,0	0,53		
		7,6	0,27	14,4	0,51		
	1,7	2,7	0,28	4,9	0,51		
		5,5	0,29	10,1	0,52		
		8,1	0,28	14,7	0,51		
	1,7	2,7	0,29	4,9	0,52		
345		5,3	0,28	9,7	0,51	0,28 ± 0,01	0,51 ± 0,01
		7,7	0,27	14,1	0,50		
	1,7	2,5	0,27	4,6	0,49		
		5,4	0,29	9,8	0,52		
		7,9	0,28	14,3	0,50		
	1,7	3,0	0,31	5,2	0,54		
		5,6	0,29	9,8	0,51		
		8,3	0,29	14,5	0,50		
	1,7	2,8	0,30	4,9	0,52		
350		5,4	0,29	9,4	0,50	0,30 ± 0,01	0,52 ± 0,02
		8,4	0,30	14,6	0,51		
	1,7	3,1	0,33	5,4	0,57		
		5,9	0,31	10,3	0,55		
		8,5	0,30	14,8	0,52		
					Média	**0,28 ± 0,02**	**0,52 ± 0,02**

Tabela XXXVII. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN sob irradiação em 404 nm a 298 K (I_0 = 4,63x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 20 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-5} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	4,8	3,6	0,34	6,8	0,64		
		5,6	0,26	10,7	0,50		
		8,6	0,27	16,4	0,51		
	4,8	3,4	0,32	6,5	0,61		
340		6,1	0,29	11,7	0,55	0,28 ± 0,03	0,53 ± 0,06
		7,6	0,24	14,5	0,46		
	4,8	2,9	0,27	5,6	0,52		
		5,6	0,26	10,7	0,50		
		8,1	0,25	15,5	0,49		
	4,8	3,4	0,32	6,2	0,58		
		5,4	0,25	9,9	0,46		
		7,8	0,24	14,2	0,44		
	4,8	3,7	0,35	6,7	0,63		
345		5,9	0,28	10,8	0,51	0,28 ± 0,03	0,51 ± 0,06
		8,9	0,28	16,2	0,51		
	4,8	3,1	0,29	5,6	0,53		
		5,8	0,28	10,6	0,50		
		8,2	0,26	14,9	0,47		
	4,8	3,7	0,34	6,4	0,60		
		5,5	0,26	9,5	0,45		
		8,1	0,25	14,0	0,44		
	4,8	3,3	0,31	5,7	0,53		
350		5,5	0,26	9,5	0,45	0,28 ± 0,03	0,48 ± 0,06
		8,4	0,26	14,5	0,45		
	4,8	3,3	0,31	5,7	0,53		
		5,5	0,26	9,6	0,45		
		8,1	0,25	14,1	0,44		
					Média	**0,28 ± 0,03**	**0,51 ± 0,06**

Tabela XXXVIII. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *cis→trans* do complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(bpy)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN sob irradiação em 255 nm a 298 K (I_0 = 5,61x10^{14} quanta s^{-1}, Δt = 60 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise	$\Phi_{cis\rightarrow trans}$	$\Phi^{médio}_{cis\rightarrow trans}$
	1,0	0,086	0,02	
		0,451	0,05	
		0,398	0,03	
	1,0	0,166	0,04	
340		0,306	0,04	0,04 ± 0,01
		0,422	0,04	
	1,0	0,194	0,05	
		0,387	0,05	
		0,474	0,04	
	1,0	0,150	0,04	
		0,345	0,04	
		0,510	0,04	
	1,0	0,110	0,03	
345		0,329	0,04	0,04 ± 0,01
		0,422	0,03	
	1,0	0,202	0,05	
		0,377	0,04	
		0,452	0,04	
	1,0	0,150	0,03	
		0,345	0,04	
		0,510	0,04	
	1,0	0,110	0,03	
350		0,329	0,04	0,04 ± 0,01
		0,422	0,03	
	1,0	0,202	0,05	
		0,377	0,04	
		0,452	0,03	
			Média	**0,04 ± 0,01**

Tabela XXXIX. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN sob irradiação em 313 nm a 298 K (I_0 = 4,97x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 4 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	8,6	3,8	0,30	6,5	0,51		
		7,5	0,29	12,9	0,50		
		10,2	0,27	17,5	0,46		
	8,6	4,0	0,32	6,9	0,54		
355		7,3	0,29	12,6	0,49	0,28 ± 0,02	0,48 ± 0,04
		10,9	0,29	18,7	0,49		
	8,6	3,2	0,25	5,6	0,43		
		6,9	0,27	11,8	0,46		
		9,9	0,26	16,9	0,44		
	8,6	3,2	0,25	5,6	0,44		
		6,9	0,27	11,9	0,47		
		9,6	0,25	16,7	0,43		
	8,6	4,2	0,33	7,3	0,58		
360		7,5	0,29	13,0	0,51	0,28 ± 0,03	0,48 ± 0,05
		10,6	0,28	18,5	0,48		
	8,6	3,7	0,29	6,4	0,50		
		6,9	0,27	12,0	0,47		
		9,5	0,25	16,4	0,43		
	8,6	3,5	0,27	6,3	0,49		
		6,6	0,26	11,9	0,46		
		9,8	0,26	17,7	0,46		
	8,6	3,9	0,30	6,9	0,54		
365		7,0	0,27	12,5	0,49	0,27 ± 0,01	0,48 ± 0,03
		10,5	0,27	18,8	0,49		
	8,6	3,3	0,26	6,0	0,47		
		6,7	0,26	11,9	0,46		
		10,2	0,26	18,3	0,47		
					Média	**0,27 ± 0,02**	**0,48 ± 0,04**

Tabela XL. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans*→*cis* do complexo complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN sob irradiação em 334 nm a 298 K (I_0 = 1,70x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 10 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	7,1	3,6	0,27	6,1	0,47		
		7,3	0,28	12,5	0,47		
		10,3	0,26	17,6	0,44		
	7,2	3,9	0,30	6,7	0,51		
355		7,1	0,27	12,2	0,46	0,27 ± 0,02	0,47 ± 0,03
		10,3	0,26	17,6	0,45		
	7,1	3,9	0,29	6,6	0,50		
		7,3	0,28	12,6	0,47		
		9,8	0,25	16,8	0,42		
	7,1	3,8	0,29	6,5	0,50		
		7,2	0,27	12,4	0,47		
		10,2	0,26	17,6	0,45		
	7,2	3,9	0,30	6,7	0,52		
360		6,8	0,26	11,8	0,45	0,28 ± 0,02	0,48 ± 0,03
		10,1	0,26	17,8	0,45		
	7,1	3,7	0,28	6,4	0,48		
		8,2	0,31	14,3	0,54		
		10,4	0,26	18,1	0,46		
	7,1	3,6	0,27	6,5	0,49		
		6,6	0,25	12,0	0,45		
		9,8	0,25	17,5	0,44		
	7,2	3,8	0,29	6,8	0,52		
365		6,7	0,26	12,0	0,46	0,26 ± 0,02	0,47 ± 0,03
		9,8	0,25	17,6	0,45		
	7,1	3,4	0,26	6,2	0,47		
		7,8	0,30	14,0	0,53		
		9,9	0,25	17,8	0,45		
					Média	**0,27 ± 0,02**	**0,47 ± 0,03**

Tabela XLI. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN sob irradiação em 365 nm a 298 K (I_0 = 6,62x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 8 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	1,5	3,2	0,31	5,6	0,53		
		6,0	0,28	10,2	0,49		
		8,7	0,28	14,8	0,47		
	1,5	2,8	0,27	4,7	0,45		
355		5,9	0,28	10,1	0,48	0,28 ± 0,01	0,48 ± 0,02
		8,4	0,27	14,4	0,46		
	1,5	3,0	0,29	5,2	0,50		
		5,7	0,27	9,8	0,47		
		8,5	0,27	14,5	0,46		
	1,5	3,2	0,31	5,6	0,53		
		6,1	0,29	10,6	0,51		
		8,8	0,28	15,3	0,49		
	1,5	3,2	0,31	5,6	0,54		
360		6,0	0,29	10,5	0,50	0,29 ± 0,01	0,50 ± 0,02
		8,8	0,28	15,3	0,49		
	1,5	2,8	0,27	4,9	0,47		
		5,9	0,28	10,5	0,49		
		8,6	0,27	15,3	0,48		
	1,5	2,9	0,28	5,3	0,50		
		5,7	0,27	10,2	0,49		
		8,3	0,26	14,9	0,47		
	1,5	3,3	0,32	5,9	0,57		
365		6,1	0,30	11,0	0,53	0,27 ± 0,02	0,49± 0,04
		8,5	0,27	15,3	0,49		
	1,5	2,6	0,24	4,6	0,44		
		5,3	0,25	9,5	0,45		
		8,1	0,26	14,5	0,46		
					Média	**0,28 ± 0,02**	**0,49 ± 0,03**

Tabela XLII. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN sob irradiação em 404 nm a 298 K (I_0 = 4,63x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 15 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente}$	% fotólise real	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{aparente\ médio}$	$\Phi_{trans\rightarrow cis}^{real\ médio}$
	3,1	4,0	0,32	6,8	0,55		
		6,6	0,27	11,3	0,45		
		9,7	0,26	16,7	0,45		
	3,1	3,6	0,29	6,2	0,50		
355		6,7	0,27	11,4	0,46	0,27 ± 0,02	0,47 ± 0,03
		9,6	0,26	16,4	0,44		
	3,1	3,4	0,27	5,8	0,46		
		6,6	0,26	11,3	0,45		
		9,8	0,26	16,8	0,45		
	3,1	3,7	0,30	6,5	0,52		
		7,0	0,28	12,1	0,49		
		9,8	0,26	17,0	0,46		
	3,1	3,8	0,30	6,6	0,53		
360		6,8	0,27	11,8	0,47	0,27 ± 0,02	0,48 ± 0,03
		9,8	0,26	17,1	0,46		
	3,1	3,2	0,26	5,6	0,45		
		6,4	0,26	11,2	0,45		
		9,8	0,26	17,0	0,46		
	3,1	3,6	0,29	6,5	0,52		
		6,7	0,27	12,1	0,49		
		9,2	0,25	16,5	0,44		
	3,1	3,7	0,30	6,6	0,53		
365		6,7	0,27	12,0	0,48	0,27 ± 0,02	0,48 ± 0,03
		9,5	0,25	17,0	0,46		
	3,1	3,4	0,27	6,1	0,49		
		6,1	0,24	10,9	0,44		
		9,3	0,25	16,6	0,45		
					Média	**0,27 ± 0,02**	**0,47 ± 0,03**

Tabela XLIII. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *trans→cis* do complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*trans*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN sob irradiação em 436 nm a 298 K, (I_0 = 9,55x10^{15} quanta s^{-1}, Δt = 5 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise aparente	$\Phi^{aparente}_{trans\rightarrow cis}$	% fotólise real	$\Phi^{real}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{aparente\ médio}_{trans\rightarrow cis}$	$\Phi^{real\ médio}_{trans\rightarrow cis}$
	2,8	2,3	0,27	4,0	0,45		
		5,0	0,28	8,5	0,48		
		7,5	0,28	12,8	0,48		
	2,8	2,9	0,33	5,0	0,57		
355		5,7	0,33	9,8	0,56	0,29 ± 0,02	0,50 ± 0,04
		8,1	0,31	13,8	0,53		
	2,8	2,5	0,29	4,3	0,49		
		4,8	0,27	8,2	0,47		
		7,0	0,27	12,0	0,46		
	2,8	2,7	0,31	4,7	0,54		
		5,4	0,31	9,3	0,53		
		7,5	0,29	12,9	0,49		
	2,8	2,6	0,30	4,5	0,52		
360		5,7	0,33	10,0	0,57	0,30 ± 0,01	0,52 ± 0,03
		7,9	0,30	13,7	0,52		
	2,8	2,7	0,31	4,6	0,53		
		5,1	0,29	8,8	0,50		
		7,3	0,28	12,7	0,49		
	2,8	2,8	0,32	5,0	0,57		
		5,3	0,30	9,5	0,54		
		7,4	0,28	13,4	0,51		
	2,8	2,6	0,29	4,6	0,52		
365		5,1	0,29	9,1	0,52	0,29 ± 0,02	0,52 ± 0,03
		7,1	0,27	12,7	0,48		
	2,8	2,7	0,31	4,9	0,56		
		5,0	0,28	8,9	0,51		
		7,1	0,27	12,8	0,49		
					Média	**0,30 ± 0,02**	**0,51 ± 0,03**

Tabela XLIV. Rendimentos quânticos de fotoisomerização *cis*→*trans* do complexo *fac*-[{Re(CO)$_3$(dmcb)}$_2$μ(*cis*-bpe)]$^{2+}$ em CH_3CN sob irradiação em 255 nm a 298 K (I_0 = 5,61x10^{14} quanta s^{-1}, Δt = 60 s).

$\lambda_{acompanhamento}$ / nm	Concentração/ 10^{-4} mol L^{-1}	% fotólise	$\Phi_{cis\rightarrow trans}^{real}$	$\Phi_{cis\rightarrow trans}^{médio}$
355	9,6	0,087	0,02	0,03 ± 0,02
		0,207	0,02	
		0,264	0,02	
	9,4	0,257	0,06	
		0,355	0,04	
		0,458	0,04	
	9,4	0,035	0,01	
		0,264	0,03	
		0,275	0,02	
360	9,6	0,024	0,01	0,02 ± 0,01
		0,184	0,02	
		0,181	0,02	
	9,4	0,111	0,03	
		0,222	0,03	
		0,350	0,03	
	9,4	0,071	0,02	
		0,289	0,04	
		0,291	0,02	
365	9,6	0,215	0,06	0,04 ± 0,02
		0,221	0,03	
		0,264	0,03	
	9,4	0,212	0,06	
		0,190	0,03	
		0,195	0,02	
	9,4	0,149	0,04	
		0,317	0,05	
		0,276	0,03	
			Média	**0,03 ± 0,01**

7. Referências

[1] Organização das Nações Unidas (ONU). Annual report: Letter from the executive director (2019). Disponível em: <https://www.unenvironment.org/annualreport/2019/index.php>. Acesso em: 30 de maio de 2020.

[2] Ipea- Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. Sustentabilidade Ambiental no Brasil: biodiversidade, economia e bem-estar humano, Livro 7. *In*: Albino R. A., José A. M. (org.). **Sustentabilidade Ambiental**. Brasilia: Ipea, 2010, 640p. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/livros/livros/livro07_sustentabilidadeambienta.pdf>. Acesso em: 30 de maio de 2020.

[3] P. Nema, S. Nema, P. Roy, An overview of global climate changing in current scenario and mitigation action, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 2329–2336.

[4] S. Vijayavenkataraman, S. Iniyan, R. Goic, A review of climate change, mitigation and adaptation, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 878–897.

[5] R. Bayford, T. Rademacher, I. Roitt, S.X. Wang, Emerging applications of nanotechnology for diagnosis and therapy of disease: A review, *Physiol. Meas.* 38 (2017) R183–R203.

[6] M. Selva, Nanotechnologies for the sustainable valorization of biowastes, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 24 (2020) 38–41.

[7] T. Hyeon, L. Manna, S.S. Wong, Sustainable nanotechnology, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 5755–5757.

[8] Q. Zhang, E. Uchaker, S.L. Candelaria, G. Cao, Nanomaterials for energy conversion and storage, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3127–3171.

[9] J. Rohacova, O. Ishitani, Photofunctional multinuclear rhenium(I) diimine carbonyl complexes, *Dalt. Trans.* 46 (2017) 8899–8919.

[10] S. Saha, J.F. Stoddart, Photo-driven molecular devices, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 77–92.

[11] E. Mattia, S. Otto, Supramolecular systems chemistry, *Nat. Nanotechnol.* 10 (2015) 111–119.

[12] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, Photochemistry and photophysics of coordination compounds: An extended view, *Coord. Chem. Rev.* 171 (1998) 3–16.

[13] H.E. Toma, Molecular Materials and Devices: Developing New Functional Systems Based on the Coordination Chemistry Approach, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 845–869.

[14] S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Ruthenium, *Top. Curr. Chem.* 280 (2007) 117–214.

[15] G.J. Meyer, Molecular approaches to solar energy conversion with coordination compounds anchored to semiconductor surfaces, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6852–6864.

[16] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices, *Coord. Chem. Rev.* 177 (1998) 347–414.

[17] 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.* 250 (2006) 1669–1680.

[18] A. Vogler, H. Kunely, Charge Transfer excitation of coordination compounds. generation of reactive intermediates, in: K. Kalyanasundaram, M. Grätzel (Orgs.), **Photosensitization and photocatalysis using inorganic and oganometallic compounds**. Amsterdam: Springer, 1993, 71–111p.

[19] B.J. Powell, Theories of phosphorescence in organo-transition metal complexes - From relativistic effects to simple models and design principles for organic light-emitting diodes, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 46–79.

[20] A. VlcekJr., Mechanistic roles of metal-to-ligand charge-transfer excited states in organometallic photochemistry, *Coord. Chem. Rev.* 177 (1998) 219–256.

[21] A. Vogler, H. Kunkely, Photoreactivity of metal-to-ligand charge transfer excited states, *Coord. Chem. Rev.* 177 (1998) 81–96

[22] A. Vogler, H. Kunkely, Charge transfer excitation of organometallic compounds: Spectroscopy and photochemistry, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 273–278.

[23] J.G. Vos, M.T. Pryce, Photoinduced rearrangements in transition metal compounds, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 2519–2532.

[24] V. Balzani, G. Bergamini, S. Campagna, F. Puntoriero, Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Overview and general concepts, *Top. Curr. Chem.* 280 (2007) 1–36.

[25] K.A. Grice, Carbon dioxide reduction with homogenous early transition metal complexes: Opportunities and challenges for developing CO_2 catalysis, *Coord. Chem. Rev.* 336 (2017) 78–95.

[26] I.G. Powers, C. Uyeda, Metal-metal bonds in catalysis, *ACS Catal.* 7 (2017) 936–958.

[27] K.P.S. Zanoni, R.L. Coppo, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha, Ir(III) complexes designed for light-emitting devices: beyond the luminescence color array, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 14559–14573.

[28] C.L. Ho, W.Y. Wong, Metal-containing polymers: Facile tuning of photophysical traits and emerging applications in organic electronics and photonics, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2469–2502.

[29] K.K.-W. Lo, S.P.-Y. Li, Utilization of the photophysical and photochemical properties of phosphorescent transition metal complexes in the development of photofunctional cellular sensors, imaging reagents, and cytotoxic agents, *RSC Adv.* 4 (2014) 10560.

[30] C. Bazzicalupi, A. Bianchi, E. García-España, E. Delgado-Pinar, Metals in supramolecular chemistry, Inorganica Chim. Acta. 417 (2014) 3–26.

[31] R.C. Amaral, K.P.S. Zanoni, L.S. Matos, N.Y. Murakami Iha, Supramolecular Approach in Energy Conversion Devices, *J. Braz. Chem. Soc.* 31 (2020), 2176-2199.

[32] M. Wrighton, D.L. Morse, L. David, Nature of the lowest excited state in tricarbonylchloro-1,10-phenanthrolinerhenium(I) and related complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 998–1003.

[33] A. Kumar, S.-S. Sun, A.J. Lees, Photophysics and Photochemistry of organometallic rhenium diimine complexes, *Top. Organomet. Chem.* 29 (2009) 1-35.

[34] M. Kayanuma, C. Daniel, H. Köppel, E. Gindensperger, Photophysics of isomerizable Re(I) complexes: a theoretical analysis, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2693–2703

[35] K.K.W. Lo, K.Y. Zhang, S.P.Y. Li, Recent exploitation of luminescent rhenium(I) tricarbonyl polypyridine complexes as biomolecular and cellular probes, Eur. *J. Inorg. Chem.* (2011) 3551–3568.
[36] S. Hostachy, C. Policar, N. Delsuc, Re(I) carbonyl complexes: Multimodal platforms for inorganic chemical biology, Coord. Chem. Rev. 351 (2017) 172–188.
[37] K.K.-W. Lo, A.W.-T. Choi, W.H.-T. Law, Applications of luminescent inorganic and organometallic transition metal complexes as biomolecular and cellular probes, *Dalt. Trans.* 41 (2012) 6021.
[38] K.K.-W. Lo, M.-W. Louie, K.Y. Zhang, Design of luminescent iridium(III) and rhenium(I) polypyridine complexes as *in vitro* and *in vivo* ion, molecular and biological probes, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 2603–2622.
[39] K.K.-W.W. Lo, Luminescent rhenium(I) and iridium(III) polypyridine complexes as biological probes, imaging reagents, and photocytotoxic agents, A*cc. Chem. Res.* 48 (2015) 2985–2995.
[40] R.G. Balasingham, M.P. Coogan, F.L. Thorp-Greenwood, Complexes in context: attempting to control the cellular uptake and localisation of rhenium fac-tricarbonyl polypyridyl complexes, *Dalt. Trans.* 40 (2011) 11663.
[41] C. Otero, A. Carreño, R. Polanco, F.M. Llancalahuen, R. Arratia-Pérez, M. Gacitúa, J.A. Fuentes, Rhenium(I) complexes as probes for prokaryotic and fungal cells by fluorescence microscopy: do ligands matter?, *Front. Chem.* 7 (2019) 1–12.
[42] G.-W. Zhao, J.-H. Zhao, Y.-X. Hu, D.-Y. Zhang, X. Li, Recent advances of neutral rhenium(I) tricarbonyl complexes for application in organic light-emitting diodes, *Synth. Met.* 212 (2016) 131–141.
[43] M. Panigati, M. Mauro, D. Donghi, P. Mercandelli, P. Mussini, L. De Cola, G. D'Alfonso, Luminescent dinuclear rhenium(I) complexes containing bridging 1,2-diazine ligands: photophysical properties and application, *Coord. Chem. Rev.* 256 (2012) 1621–1643.
[44] S.K. Mizoguchi, G. Santos, A.M. Andrade, F.J. Fonseca, L. Pereira, N.Y. Murakami Iha, Luminous efficiency enhancement of PVK based OLEDs with *fac*-[ClRe(CO)$_3$(bpy)], *Synth. Met.* 161 (2011) 1972–1975.
[45] Y. Kou, Y. Nabetani, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, H. Tachibana, H. Inoue, Direct detection of key reaction intermediates in photochemical CO_2 reduction sensitized by a rhenium bipyridine complex, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 6021–6030.
[46] C. Ci, J.J. Carbó, R. Neumann, C. De Graaf, J.M. Poblet, Photoreduction mechanism of CO_2 to CO catalyzed by a rhenium(I)–polyoxometalate hybrid compound, *ACS Catal.* 6 (2016) 6422–6428.
[47] H.-Y. Cheong, S.-Y. Kim, Y.-J. Cho, D.W. Cho, C.H. Kim, H.-J. Son, C. Pac, S.O. Kang, Photosensitization behavior of Ir(III) complexes in selective reduction of CO_2 by Re(I)-complex-anchored TiO_2 hybrid catalyst, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 12042–12053.
[48] F. Ragone, H.H.M.M. Saavedra, P.M.D.D. Gara, G.T. Ruiz, E. Wolcan, Photosensitized generation of singlet oxygen from Re(I) complexes: a photophysical study using LIOAS and luminescence techniques, *J. Phys. Chem. A.* 117 (2013) 4428–4435.
[49] E. Gindensperger, H. Köppel, C. Daniel, Mechanism of visible-light photoisomerization of a rhenium(I) carbonyl–diimine complex, *Chem. Commun.* 46 (2010) 8225.

[50] A.O.T. Patrocinio, M.K. Brennaman, T.J. Meyer, N.Y. Murakami Iha, Excited-state dynamics in *fac*-[Re(CO)$_3$(Me$_4$phen)(L)]$^+$, *J. Phys. Chem. A.* 114 (2010) 12129–12137. d

[51] M. Busby, F. Hartl, P. Matousek, M. Towrie, A. Vlček, Ultrafast excited state dynamics controlling photochemical isomerization of N -Methyl-4-[*trans*-2-(4-pyridyl)ethenyl]pyridinium coordinated to a {Re^I(CO)$_3$(2,2′-bipyridine)} chromophore, *Chem. - A Eur. J.* 14 (2008) 6912–6923.

[52] A.O.T. Patrocínio, N.Y. Murakami Iha, Photoswitches and luminescent rigidity sensors based on *fac*-[Re(CO)$_3$(Me$_4$phen)(L)]$^+$, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 10851–10857.

[53] A. Vlček, M. Busby, Ultrafast ligand-to-ligand electron and energy transfer in the complexes *fac*-[Re^I(L)(CO)$_3$(bpy)]$^{n+}$, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 1755–1762.

[54] J. Bossert, C. Daniel, *trans–cis* photoisomerization of the styrylpyridine ligand in [Re(CO)$_3$(2,2′-bipyridine)(*t*-4-styrylpyridine)]$^+$: role of the metal-to-ligand charge-transfer excited states, *Chem. - A Eur. J.* 12 (2006) 4835–4843.

[55] A.S. Polo, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha, Photoinduced luminescence of *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(stpy)]$^+$ in CH$_3$CN and PMMA, *J. Photochem. Photobiol. A.* 181 (2006) 73–78.

[56] K.M. Frin, N.Y. Murakami Iha, Photoinduced isomerization and luminescence of *fac*-[Re(CO)$_3$(ph$_2$phen)(bpe)]$^+$, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 1664–1671.

[57] 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.* 105 (2005) 3000–3008.

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

[59] K.P.S. Zanoni, N.Y. Murakami Iha, Reversible *trans*⇌*cis* photoisomerizations of [Re(CO)$_3$(ph$_2$phen)(stpyCN)]$^+$ towards molecular machines, *Dalt. Trans.* 46 (2017) 9951–9958.

[60] 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.* 107 (2003) 4092–4095.

[61] M.K. Itokazu, A. Sarto 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.* 160 (2003) 27–32.

[62] M.K. Itokazu, A.S. Polo, D.L.A. de Faria, C.A. Bignozzi, N.Y. Murakami Iha, Syntheses and spectroscopic characterization of *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(L)]PF$_6$, L=*trans*- and *cis*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene, *Inorganica Chim. Acta.* 313 (2001) 149–155.

[63] M.K. Itokazu, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha, Light driven isomerization of coordinated ligand and modulation of *fac*-[Re(CO)$_3$(phen)(*trans*-bpe)]PF$_6$ photoluminescence in rigid media, *Int. J. Photoenergy.* 3 (2001) 143–164.

[64] R. Argazzi, E. Bertolasi, C. Chiorboli, C.A. Bignozzi, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha, Intramolecular Energy Transfer Processes in Binuclear Re−Os Complexes, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 6885–6891.

[65] J.D. Lewis, R.N. Perutz, J.N. Moore, Proton-controlled photoisomerization:

rhenium(I) tricarbonyl bipyridine linked to amine or azacrown ether groups by a styryl pyridine bridging ligand, *Chem. Commun.* 1 (2000) 1865–1866.
[66] V.W. Yam, V.C. Lau, L. Wu, Synthesis, photophysical, photochemical and electrochemical properties of rhenium(I) diimine complexes with photoisomerizable pyridyl-azo, -ethenyl or -ethyl ligands, *Dalt. Trans.* (1998) 1461–1468.
[67] M.S. Wrighton, D.L. Morse, L. Pdungsap, Intraligand lowest excited states in tricarbonylhalobis(styrylpyridine)rhenium(I) complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2073–2079.
[68] C. Daniel, Photochemistry and photophysics of transition metal complexes: quantum chemistry, *Coord. Chem. Rev.* 282–283 (2015) 19–32.
[69] M. Kayanuma, C. Daniel, E. Gindensperger, Spectroscopic trends in a series of Re(I) α-diimine complexes as a function of the antenna/photoisomerizable ligands: a TD-DFT and MS-CASPT2 study, *Can. J. Chem.* 92 (2014) 979–986.
[70] A.O.T. Patrocinio, K.P.M. Frin, N.Y. Murakami Iha, Solid state molecular device based on a rhenium(I) polypyridyl complex immobilized on TiO_2 films, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 5889–5896.
[71] V. Sathish, E. Babu, A. Ramdass, Z.-Z.Z. Lu, T.-T.T. Chang, M. Velayudham, P. Thanasekaran, K.-L.L. Lu, W.-S.S. Li, S. Rajagopal, Photoswitchable alkoxy-bridged binuclear rhenium(I) complexes - a potential probe for biomolecules and optical cell imaging, *Rsc Adv.* 3 (2013) 18557–18566.
[72] K.P.M. Frin, K.P.S. Zanoni, N.Y. Murakami Iha, Optomechanical *trans*-to-*cis* and *cis*-to-*trans* isomerization and unusual photophysical behavior of *fac*-$[Re(CO)_3(phen)(CNstpy)]^+$, *Inorg. Chem. Commun.* 20 (2012) 105–107.
[73] M. Kayanuma, E. Gindensperger, C. Daniel, Inorganic photoisomerization: the case study of rhenium(I) complexes, *Dalt. Trans.* 41 (2012) 13191.
[74] K.P.M. Frin, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha, ^1H NMR spectroscopy as a tool to determine accurate photoisomerization quantum yields of stilbene-like ligands coordinated to rhenium(I) polypyridyl complexes, *Inorganica Chim. Acta.* 363 (2010) 294–300.
[75] S. Erbas-Cakmak, D.A. Leigh, C.T. McTernan, A.L. Nussbaumer, Artificial molecular machines, *Chem. Rev.* 115 (2015) 10081–10206.
[76] E. Merino, M. Ribagorda, Control over molecular motion using the *cis–trans* photoisomerization of the azo group, *Beilstein J. Org. Chem*. 8 (2012) 1071–1090.
[77] Y. Kamiya, H. Asanuma, Light-driven DNA nanomachine with a photoresponsive molecular engine, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 1663–1672.
[78] S. Kassem, T. Van Leeuwen, A.S. Lubbe, M.R. Wilson, B.L. Feringa, D.A. Leigh, Artificial molecular motors, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 2592–2621.
[79] A. Bianchi, E. Delgado-Pinar, E. García-España, C. Giorgi, F. Pina, Highlights of metal ion-based photochemical switches, *Coord. Chem. Rev.* 260 (2014) 156–215.
[80] N. Hampp, Bacteriorhodopsin as a Photochromic Retinal Protein for Optical Memories, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1755–1776.
[81] D.H. Waldeck, Photoisomerization dynamics of stilbenes, *Chem. Rev.* 91 (1991) 415–436.
[82] J. Saltiel, Y.-P. Sun, *cis-trans* isomerization of C=C double bonds, *in.* **Photochromism**. Amsterdam: Springer, 2003, 64–164 .
[83] M. Mac, A. Danel, T. Uchacz, S. Gorycka, K. Górz, S. Leśniewski, E. Kulig, Investigation of the photoisomerisation process in four p-benzoxazoyl-substituted stilbenes, *Photochem. Photobiol. Sci.* 9 (2010) 357–364.

[84] N.J. Turro, **Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules**, Suasalito: Univesity Science Books, 1991, 638p.
[85] H. Corner, H.J. Kuhn, *cis-trans* photoisomerization of stilbenes and stilbene-like molecules. *In.* D.C. Neckers, D.H. Volman, G.V. Biinau (Org.), **Advances in photochemistry**. Volume 19. New Jersey: John Wiley & Sons, 1995, 1-117p.
[86] M. Grätzel, Solar Energy Conversion by dye-sensitized photovoltaic cells, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6841–6851.
[87] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature* 414 (2001) 338–344.
[88] M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. C*. 4 (2003) 145–153.
[89] M.-E. Ragoussi, T. Torres, New generation solar cells: concepts, trends and perspectives, *Chem. Commun.* 51 (2015) 3957–3972.
[90] V. Sugathan, E. John, K. Sudhakar, Recent improvements in dye sensitized solar cells: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 52 (2015) 54–64.
[91] M. Ye, X. Wen, M. Wang, J. Iocozzia, N. Zhang, C. Lin, Z. Lin, Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes, *Mater. Today.* 18 (2015) 155–162.
[92] V. Saxena, D.K. Aswal, Surface modifications of photoanodes in dye sensitized solar cells: enhanced light harvesting and reduced recombination, *Semicond. Sci. Technol.* 30 (2015) 064005.
[93] M. Pazoki, U.B. Cappel, E.M.J. Johansson, A. Hagfeldt, G. Boschloo, Characterization techniques for dye-sensitized solar cells, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 672–709.
[94] N. Sharifi, F. Tajabadi, N. Taghavinia, Recent developments in dye-sensitized solar cells, *ChemPhysChem.* 15 (2014) 3902–3927.
[95] Z. Yu, N. Vlachopoulos, M. Gorlov, L. Kloo, Liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Dalt. Trans.* 40 (2011) 10289. d
[96] L. Zhang, J.M. Cole, Anchoring groups for dye-sensitized solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 3427–3455.
[97] G. Hashmi, K. Miettunen, T. Peltola, J. Halme, I. Asghar, K. Aitola, M. Toivola, P. Lund, Review of materials and manufacturing options for large area flexible dye solar cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 3717–3732.
[98] A. Fakharuddin, R. Jose, T.M. Brown, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, A perspective on the production of dye-sensitized solar modules, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3952–3981.
[99] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B.F.E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nat. Chem.* 6 (2014) 242–7.
[100] T. Higashino, H. Imahori, Porphyrins as excellent dyes for dye-sensitized solar cells: recent developments and insights, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 448–463.
[101] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawa, M. Hanaya, Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes, *Chem. Commun.* 51 (2015) 15894–15897.
[102] A.S. Polo, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha, Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1343–1361.
[103] S. Chaurasia, J.T. Lin, Metal-free sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Chem. Rec.* 16 (2016) 1311–1336.

[104] M.K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells: a brief overview, *Sol. Energy*. 85 (2011) 1172–1178.
[105] C.A. Bignozzi, R. Argazzi, R. Boaretto, E. Busatto, S. Carli, F. Ronconi, S. Caramori, The role of transition metal complexes in dye sensitized solar devices, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 1472–1492.
[106] S. Shalini, R.B. Prabhu, S. Prasanna, T.K. Mallick, S. Senthilarasu, Review on natural dye sensitized solar cells: operation, materials and methods, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 51 (2015) 1306–1325..
[107] G. Calogero, A. Bartolotta, G. Di Marco, A. Di Carlo, F. Bonaccorso, Vegetable-based dye-sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 3244–3294.
[108] N.A. Ludin, A.M.A.-A. Mahmoud, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, K. Sopian, N.S.A. Karim, Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 31 (2014) 386–396.
[109] H. Hug, M. Bader, P. Mair, T. Glatzel, Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells, *Appl. Energy*. 115 (2014) 216–225.
[110] M.A.M. Al-Alwani, A.B. Mohamad, N.A. Ludin, A.A.H. Kadhum, K. Sopian, Dye-sensitised solar cells: development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 65 (2016) 183–213.
[111] G. Richhariya, A. Kumar, P. Tekasakul, B. Gupta, Natural dyes for dye sensitized solar cell: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 69 (2017) 705–718.
[112] H. Zhou, L. Wu, Y. Gao, T. Ma, Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers, *J. Photochem. Photobiol. A.* 219 (2011) 188–194.
[113] A.O.T. Patrocínio, S.K. Mizoguchi, L.G. Paterno, C.G. Garcia, N.Y. Murakami Iha, Efficient and low cost devices for solar energy conversion: Efficiency and stability of some natural-dye-sensitized solar cells, *Synth. Met.* 159 (2009) 2342–2344.
[114] A.O.T. Patrocínio, N.Y. Murakami Iha, Em busca da sustentabilidade: Células solares sensibilizadas por extratos naturais, *Quim. Nova.* 33 (2010) 574–578.
[115] C.G. Garcia, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha, Fruit extracts and ruthenium polypyridinic dyes for sensitization of TiO_2 in photoelectrochemical solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A*. 160 (2003) 87–91.
[116] H. Chang, Y.-J. Lo, Pomegranate leaves and mulberry fruit as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy.* 84 (2010) 1833–1837.
[117] G. Calogero, J.-H.H. Yum, A. Sinopoli, G. Di Marco, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy.* 86 (2012) 1563–1575.
[118] S. Suhaimi, M.M. Shahimin, Effect of varied extracting solvent on stability and reliability of DSSCs using natural dyes as photosensitizer, in: 2014 IEEE Student Conf. Res. Dev., IEEE, 2014: p. 1–6.
[119] M. Thambidurai, N. Muthukumarasamy, Dhayalan Velauthapillai, N. Sabari Arul, S. Agilan, R. Balasundaraprabhu, Dye-sensitized ZnO nanorod based photoelectrochemical solar cells with natural dyes extracted from Ixora coccinea, Mulberry and Beetroot, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 22 (2011) 1662–1666.
[120] A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha, Blue sensitizers for solar cells: Natural dyes from Calafate and Jaboticaba, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 1936–1944.
[121] A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha, Clean and renowable energy from dye-sensitized solar cells using fruit extract, in: Proc. Rio 3 World Clim. Energy Event, 2003: p. 91–93.

[122] T.S. Senthil, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapillai, S. Agilan, M. Thambidurai, R. Balasundaraprabhu, Natural dye (cyanidin 3-O-glucoside) sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cell fabricated using liquid electrolyte/quasi-solid-state polymer electrolyte, *Renew. Energy.* 36 (2011) 2484–2488.
[123] K. Wattananate, C. Thanachayanont, N. Tonanon, ORAC and VIS spectroscopy as a guideline for unmodified red-purple natural dyes selection in dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy.* 107 (2014) 38–43.
[124] C.G. Garcia, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha, Photoelectrochemical solar cell using extract of Eugenia jambolana Lam as a natural sensitizer, *An. Acad. Bras. Cienc.* 75 (2003) 163–165.
[125] S.A. Taya, T.A. El-Agez, K.S. Elrefi, M.S. Absel-Latif, Dye-sensitized solar cells based on dyes extracted from dried plant leaves, *Turkish J. Phys.* 39 (2015) 24–30.
[126] M. Hamadanian, J. Safaei-Ghomi, M. Hosseinpour, R. Masoomi, V. Jabbari, Uses of new natural dye photosensitizers in fabrication of high potential dye-sensitized solar cells (DSSCs), *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27 (2014) 733–739.
[127] P.M. Sirimanne, M.K.I. Senevirathna, 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*. 177 (2006) 324–327.
[128] Q. Dai, J. Rabani, Photosensitization of nanocrystalline TiO_2 films by pomegranate pigments with unusually high efficiency in aqueous medium, *Chem. Commun.* (2001) 2142–2143.
[129] T. Hosseini, I. Flores-Vivian, K. Sobolev, N. Kouklin, Concrete embedded dye-synthesized photovoltaic solar cell, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1–5.
[130] U. Adithi, S. Thomas, V. Uma, N. Pradeep, Electrical characterization of dye sensitized nano solar cell using natural pomegranate juice as photosensitizer, in: AIP Conf. Proc., 2013: p. 208–209.
[131] A.R. Hernández-Martínez, M. Estevez, S. Vargas, F. Quintanilla, R. Rodríguez, Natural pigment-based dye-sensitized solar cells, *J. Appl. Res. Technol.* 10 (2012) 38–47.
[132] M.H. Bazargan, M.M. Byranvand, A.N. Kharat, L. Fatholahi, Natural pomegranate juice as photosensitizers for dye- sensitized solar cell (DSSC), *Optoelectron. Adv. Mater.* 5 (2011) 360–362.
[133] M. Hossein Bazargan, Performance of nano structured dye-sensitized solar cell utilizing natural sensitizer operated with platinum and carbon coated counter electrodes, *Dig. J. Nanomater. Biostructures.* 4 (2009) 723–727.
[134] M.M. Byranvand, M.H. Bazargan, N.A. Kharat, Fabrication and investigation of flexible dye sensitized nanocrystalline solar cell utilizing natural sensitizer operated with gold coated counter electrode, *Dig. J. Nanomater. Biostructures.* 5 (2010) 645–650.
[135] F. Jafari, A. Behjat, A.R. Khoshroo, M. Ghoshani, A dye-sensitized solar cell based on natural photosensitizers and a PEDOT:PSS/TiO_2 film as a counter electrode, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 69 (2015) 20502.
[136] L.K. Singh, T. Karlo, A. Pandey, Pomegranate dye as a green energy material, in: 2012 1st Int. Conf. Power Energy NERIST, IEEE, 2012: p. 1–5.
[137] K.E. Jasim, Natural dye-sensitized solar cell based on nanocrystalline TiO_2, *Sains Malaysiana.* 41 (2012) 1011–1016.
[138] V. Senthilnathan, S. Ganesan, Novel spray pyrolysis for dye-sensitized solar cell, *J.*

Renew. Sustain. Energy. 2 (2010) 063102.

[139] M. Mousavi-Kamazani, M. Salavati-Niasari, M. Goudarzi, A. Gharehbaii, A Facile novel sonochemical-assistance synthesis of $NiSe_2$ quantum dots to improve the efficiency of dye-sensitized solar cells, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 26 (2016) 259–263.

[140] C.L. Donnici, D.H.M. Fiho, C.L.L. Moreira, G.T. Reis, E.S. 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*. 9 (1998) 455–460.

[141] P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, Microwave assisted organic synthesis - a review, *Tetrahedron.* 57 (2001) 9225–9283.

[142] J.K. Hino, L. Della 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.* 31 (1992) 1072–1080.

[143] C.G. Hatchard, C.A. Parker, A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 235 (1956) 518–536.

[144] K.P.S. Zanoni, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha, All-nano-TiO_2 compact film for high-performance dye-sensitized solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 10421–10428.

[145] J.R. Schoonover, G.F. Strouse, R. Brian Dyer, W. Douglas Bates, P. Chen, T.J. Meyer, Application of time-resolved, step-scan fourier transform infrared spectroscopy to excited-state electronic structure in polypyridyl complexes of rhenium(I), *Inorg. Chem.* 35 (1996) 273–274.

[146] A.O.T. Patrocinio, L.G. Paterno, N.Y. Murakami Iha, Role of polyelectrolyte for layer-by-layer compact TiO_2 films in efficiency enhanced dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 17954–17959

[147] K.P.S. Zanoni, **Compostos de coordenação de Ir(III), Re(I) e Ru(II) para aplicações em dispositivos moleculares**. Tese (Doutorado em Ciências no Programa de Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2016, 179p. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-27042018-081643/pt-br.php>. Acesso em: 31 de maio de 2020.

[148] K.P.M. Frin, **Propriedades fotoquímicas de alguns complexos de ferro(II) e rênio(I)**. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008, 143p. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46134/tde-17052016-143939/es.php>. Acesso em: 31 de maio de 2020.

[149] A. Woźna, A. Kapturkiewicz, The luminescence properties of the heteroleptic $[Re(CO)_3(N\cap N)Cl]$ and $[Re(CO)_3(N\cap N)(CH_3CN)]^+$ complexes in view of the combined Marcus–Jortner and Mulliken–Hush formalism, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 30468–30480.

[150] W.D. Wright, A re-determination of the trichromatic coefficients of the spectral colours, *Trans. Opt. Soc.* 30 (1929) 141–164.

[151] A. David, K.A.G. Smet, L. Whitehead, Methods for Assessing Quantity and Quality of Illumination, *Annu. Rev. Vis. Sci.* 5 (2019) 479–502.

[152] CIE, Funções para o cálculo das coodenadas CIE, disponíveis em: http://www.cie.co.at/publ/abst/datatables15_2004/z2.txt; http://www.cie.co.at/publ/abst/datatables15_ 2004/x2.txt; http://www.cie.co.at/publ/abst/datatables15_2004/y2.txt , acessado em 01 de mar. de 2017.

[153] J. Zhang, J.J. Vittal, W. Henderson, J.R. Wheaton, I.H. Hall, T.S.A. Hor, Y.K. Yan, Tricarbonylrhenium(I) complexes of phosphine-derivatized amines, amino acids and a model peptide: Structures, solution behavior and cytotoxicity, *J. Organomet. Chem.* 650 (2002) 123–132.

[154] A. Banu, **Synthetic procedures for the functionalisation of the $Re(CO)_3^+$ unit**. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Cardiff University. Cardiff, 2009, 157p. Disponível em: <https://orca.cf.ac.uk/54766/1/U585155.pdf>. Acesso em: 30 de maio de 2020.

[155] D. Gupta, M. Sathiyendiran, Rhenium-carbonyl-based supramolecular coordination complexes: synthesis, structure and properties, *ChemistrySelect.* 3 (2018) 7439–7458.

[156] L. A. Worl, R. Duesing, P. Chen, L. Della Ciana, T.J. Meyer, Photophysical properties of polypyridyl carbonyl complexes of rhenium(I), *Dalt. Trans.* (1991) 849.

[157] F. Franco, C. Cometto, C. Garino, C. Minero, F. Sordello, C. Nervi, R. Gobetto, Photo- and electrocatalytic reduction of CO_2 by [$Re(CO)_3${α,α′-diimine-(4-piperidinyl-1,8-naphthalimide)}Cl] complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015 (2015) 296–304.

[158] Y. Kim, F.W.. Vanhelmont, C.L. Stern, J.T. Hupp, Synthesis and photophysical properties of luminescent rhenium(I) and manganese(I) polypyridine complexes containing pendant 1,3,4-oxadiazole/triarylamine assemblies, *Inorganica Chim. Acta.* 318 (2001) 53–60.

[159] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, **Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity**, 4ª edição, New York, 1993.

[160] D.D. Mayberry, V.N. Nesterov, M.G. Richmond, Ambidentate ligand reactivity with the rhenium(I) compounds $[BrRe(CO)_4]_2$ and *cis* -$BrRe(CO)_4$ L: a kinetic and mechanistic study, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017 (2017) 3990–3998.

[161] J.D. Atwood, T.L. Brown, *Cis* labilization of ligand dissociation. I. ^{13}CO monoxide exchange and phosphorus ligand substitution with $Mn(CO)_5Br$ and $Re(CO)_5Br$, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3380–3385.

[162] F. Villafañe, $Re^{I}(CO)_3$ complexes with diimine ligands synthesized in situ, *Coord. Chem. Rev.* 339 (2017) 128–137.

[163] L.A. Crandall, C.A. Bogdanowicz, A. Hasheminasab, K. Chanawanno, R.S. Herrick, C.J. Ziegler, $Re(CO)_3$-templated formation of aza(dibenzo)dipyrromethenes, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 3209–3211.

[164] A.J. Osinski, T. Blesener, A. Hasheminasab, C. Holstrom, V.N. Nemykin, R.S. Herrick, C.J. Ziegler, $Re(CO)_3$ -templated synthesis of semihemiporphyrazines, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 12527–12530.

[165] L.C.C. Lee, K.K. Leung, K.K.W. Lo, Recent development of luminescent rhenium(i) tricarbonyl polypyridine complexes as cellular imaging reagents, anticancer drugs, and antibacterial agents, *Dalt. Trans.* 46 (2017) 16357–16380.

[166] L. Wallace, D.P. Rillema, Photophysical Properties of rhenium(I) tricarbonyl complexes containing alkyl- and aryl-substituted phenanthrolines as ligands, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 3836–3843.

[167] P. Bergamini, F. Fabrizi DeBiani, L. Marvelli, N. Mascellani, M. Peruzzini, R. Rossi,

P. Zanello, Substitution of labile triflate in [(triphos)Re(CO)$_2$(OTf)]: a new synthetic route to mononuclear and dinuclear Re(I) complexes, *New J. Chem.* 23 (1999) 207–217.

[168] N.J. Curtis, P.A. Lay, A.M. Sargeson, G.A. Lawrance, Hydrolysis of coordinated trifluoromethanesulfonate from cobalt(III), rhodium(III), iridium(III), and chromium(III) pentaamines, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 484–488.

[169] S. Sato, T. Morimoto, O. Ishitani, Photochemical synthesis of *mer*-[Re(bpy)(CO)$_3$Cl], *Inorg. Chem.* 46 (2007) 9051–9053.

[170] M.K. Itokazu, **Reações fotoinduzidas em alguns complexos de rênio e desenvolvimento de dispositivos moleculares**. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005, 152p. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46134/tde-28062016-112017/en.php>. Acesso em: 31 de maio de 2020.

[171] J.D. Lewis, J.N. Moore, Infrared and resonance Raman studies of metal cation sensors in which an azacrown ether is linked to (bpy)Re(CO)$_3$ via an alkenyl or alkynyl spacer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4595.

[172] A. Vlček, Ultrafast excited-state processes in Re(I) carbonyl-diimine complexes: from excitattion to photochemistry, *Top. Organomet.* 29 (2010) 73–114.

[173] M.E. Castro, M.J. Percino, V.M. Chapela, M. Ceron, G. Soriano-Moro, J. Lopez-Cruz, F.J. Melendez, Theoretical and experimental spectroscopic analysis of cyano-substituted styrylpyridine compounds, *Int. J. Mol. Sci.* 14 (2013) 4005–4029.

[174] C.M. Burba, R. Frech, Spectroscopic measurements of ionic association in solutions of LiPF6, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 15161–15164.

[175] A. Milton Franklin Benial, V. Ramakrishnan, R. Murugesan, Infrared and laser Raman studies of [Ni(II)(dppe)Cl$_2$] and [Co(III)(dppe)$_2$Cl$_2$]PF$_6$ (dppe=1,2-bis(diphenylphosphino)ethane), *Spectrochim. Acta Part A*. 58 (2002) 1703–1712.

[176] H. Xu, W. Huang, X. Liu, R. Chen, Q. Sun, W. Lai, Q. Su, W. Huang, X. Liu, Recent progress in metal–organic complexes for optoelectronic applications, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 3259–3302.

[177] O.S. Wenger, L.M. Henling, M.W. Day, J.R. Winkler, H.B. Gray, Photoswitchable luminescence of rhenium(I) tricarbonyl diimines, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2043–2048.

[178] K.P.M. Frin, N.Y. Murakami Iha, Modulation of *trans*-to-*cis* photoisomerization and photoluminescence of 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene or 4-styrylpyridine coordinated to *fac*-tricarbonyl(5-chloro-1,10-phenathroline)rhenium(I), *Inorganica Chim. Acta.* 376 (2011) 531–537.

[179] J.-L. Lin, C.-W. Chen, S.-S. Sun, A.J. Lees, Photoswitching tetranuclear rhenium(i) tricarbonyl diimine complexes with a stilbene-like bridging ligand, *Chem. Commun.* 47 (2011) 6030.

[180] A.S. Polo, **Sistemas químicos integrados via complexos de rênio(I) e rutênio(II) na conversão de energia**. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007, 144p. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46134/tde-26042007-112045/pt-br.php>. Acesso em: 31 de maio de 2020.

[181] A.O.T. Patrocinio, **Complexos de Re(I) e filmes de TiO_2 em dispositivos moleculares fotoinduzidos**.Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007, 196p. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46134/tde-10122009-134525/pt-

br.php>. Acesso em: 31 de maio de 2020.
[182] M.K. Itokazu, A. Sarto Polo, D.L.A. Faria, C.A. Bignozzi, N.Y. Murakami Iha, Synteses and spectroscopic characterization of *fac*-[$Re(CO)_3$(phen)(L)]PF_6, L = *trans*- and *cis*-1,2-bis(4-pytidyl)ethylene, *Inorganica Chim. Acta.* 313 (2001) 149–155.
[183] L.D. Ramos, H.M. da Cruz, K.P. Morelli Frin, Photophysical properties of rhenium(I) complexes and photosensitized generation of singlet oxygen, *Photochem. Photobiol. Sci.* 16 (2017) 459–466.
[184] V.W.W. Yam, Y. Yang, J. Zhang, B.W.K. Chu, N. Zhu, Synthesis, characterization, and photoisomerization studies of azo- and stilbene-containing surfactant rhenium(I) complexes, *Organometallics.* 20 (2001) 4911–4918.
[185] P. Chen, T.J. Meyer, Medium effects on charge transfer in metal complexes, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1439–1478.
[186] A.J. Lees, Luminescence properties of organometallic complexes, *Chem. Rev.* 87 (1987) 711–743.
[187] J.A. McCleverty, T.J. Meyer, **Comprehensive coordination Chemistry II, Volume 2: Fundamentals: physical methods, theoretical analysis, and case studies**, Amsterdam, 2003, 795p.
[188] C.-C. Ko, V. Wing-Wah Yam, Transition metal complexes with photochromic ligands - photosensitization and photoswitchable properties, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 2063.
[189] V.W.-W. Yam, V.C.-Y. Lau, K.-K. Cheung, Synthesis, photophysics and photochemistry of novel luminescent rhenium(I) photoswitchable materials, *Chem. Commun.* 2 (1995) 259–261.
[190] A. Nardelli, E. Deuschle, L.D. de Azevedo, J.L.N. Pessoa, E. Ghisi, Assessment of light emitting diodes technology for general lighting: a critical review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 75 (2017) 368–379.
[191] J.R. Schoonover, G.F. Strouse, Time-resolved vibrational spectroscopy of electronically excited inorganic complexes in solution, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1335–1355.
[192] M.K. Kuimova, W.Z. Alsindi, J. Dyer, D.C. Grills, O.S. Jina, P. Matousek, A.W. Parker, P. Portius, X. Zhong Sun, M. Towrie, C. Wilson, J. Yang, M.W. George, Using picosecond and nanosecond time-resolved infrared spectroscopy for the investigation of excited states and reaction intermediates of inorganic systems, *Dalt. Trans.* 3 (2003) 3996–4006.
[193] M.W. George, J.J. Turner, Excited states of transition metal complexes studied by time-resolved infrared spectroscopy, *Coord. Chem. Rev.* 177 (1998) 201–217.
[194] K.P.M. Frin, D.C. Rocha, J.F. Mamud, A.S. Polo, Photoisomerization of di-nuclear rhenium(I) bpe-based compounds, *Photochem. Photobiol. Sci.* 17 (2018) 1443–1449.
[195] M.K. Itokazu, A. Sarto 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*. 160 (2003) 27–32.
[196] V.W.-W. Yam, V.C.-Y. Lau, K.-K. Cheung, Synthesis, photophysics and photochemistry of novel luminescent rhenium(I) photoswitchable materials, *Chem. Commun.* 0 (1995) 259.
[197] M. Ameri, F. Samavat, E. Mohajerani, M.-R. Fathollahi, Facile realization of efficient blocking from ZnO/TiO_2 mismatch interface in dye-sensitized solar cells and precise

microscopic modeling adapted by circuit analysis, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 49 (2016) 225601.
[198] C.C. Raj, R. Prasanth, A critical review of recent developments in nanomaterials for photoelectrodes in dye sensitized solar cells, *J. Power Sources.* 317 (2016) 120–132.
[199] I. Concina, A. Vomiero, Metal oxide semiconductors for dye- and quantum-dot-sensitized solar cells, *Small.* 11 (2015) 1744–1774.
[200] W. Nunley, J.S. Bechtel, **Infrared optoelectronics devices and applications**, Marcel Dekker, New York, 1987, 288p.
[201] J.-E. Moser, Solar cells: Later rather than sooner, *Nat. Mater.* 4 (2005) 723–724.
[202] J. Gong, J. Liang, K. Sumathy, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): fundamental concepts and novel materials, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 5848–5860.
[203] J. Xia, N. Masaki, K. Jiang, S. Yanagida, Sputtered Nb_2O_5 as an effective blocking layer at conducting glass and TiO_2 interfaces in ionic liquid-based dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.* 5 (2007) 138–140
[204] J. Xia, N. Masaki, K. Jiang, S. Yanagida, Fabrication and characterization of thin Nb_2O_5 blocking layers for ionic liquid-based dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A*. 188 (2007) 120–127.
[205] M.S. Góes, E. Joanni, E.C. Muniz, R. Savu, T.R. Habeck, P.R. Bueno, F. Fabregat-Santiago, Impedance spectroscopy analysis of the effect of TiO_2 blocking layers on the efficiency of dye sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 12415–12421.
[206] P.J. Cameron, L.M. Peter, Characterization of titanium dioxide blocking layers in dye-sensitized nanocrystalline solar cells, *J. Phys. Chem. B.* (2003) 14394–14400.
[207] Y. Zheng, S. Klankowski, Y. Yang, J. Li, Preparation and characterization of TiO_2 barrier layers for dye-sensitized solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 10679–10686.
[208] K. Basu, D. Benetti, H. Zhao, L. Jin, F. Vetrone, A. Vomiero, F. Rosei, Enhanced photovoltaic properties in dye sensitized solar cells by surface treatment of SnO_2 photoanodes, *Sci. Rep.* 6 (2016) 23312.
[209] J. Huo, Y. Tu, M. Zheng, J. Wu, Fabrication a thin nickel oxide layer on photoanodes for control of charge recombination in dye-sensitized solar cells, *J. Solid State Electrochem.* (2017) 1–9.
[210] G.S. Selopal, N. Memarian, R. Milan, I. Concina, G. Sberveglieri, A. Vomiero, Effect of blocking layer to boost photoconversion efficiency in ZnO dye-sensitized solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 11236–11244.
[211] L. Wei, P. Wang, Y. Yang, Y. Dong, R. Fan, W. Song, Y. Qiu, Y. Yang, T. Luan, Enhanced performance of dye sensitized solar cells by using a reduced graphene oxide/TiO_2 blocking layer in the photoanode, *Thin Solid Films.* 639 (2017) 12–21.
[212] P. Sudhagar, K. Asokan, J.H. Jung, Y.G. Lee, S. Park, Y.S. Kang, Efficient performance of electrostatic spray-deposited TiO_2 blocking layers in dye-sensitized solar cells after swift Heavy ion beam irradiation, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 1–7.
[213] J. Xia, N. Masaki, K. Jiang, S. Yanagida, Deposition of a thin film of TiO_x from a titanium metal target as novel blocking layers at conducting glass/TiO_2 interfaces in ionic liquid mesoscopic TiO_2 dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 25222–25228.

[214] A. Sangiorgi, R. Bendoni, N. Sangiorgi, A. Sanson, B. Ballarin, Optimized TiO_2 blocking layer for dye-sensitized solar cells, *Ceram. Int.* 40 (2014) 10727–10735.
[215] J.N. Hart, D. Menzies, Y.B. Cheng, G.P. Simon, L. Spiccia, TiO_2 sol-gel blocking layers for dye-sensitized solar cells, *Comptes Rendus Chim.* 9 (2006) 622–626.
[216] D. Grosso, How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 17033.
[217] F. Al-Juaid, A. Merazga, F. Abdel-Wahab, M. Al-Amoudi, ZnO Spin-coating of TiO_2 photo-electrodes to enhance the efficiency of associated dye-sensitized solar cells, *World J. Condens. Matter Phys.* 02 (2012) 192–196.
[218] D.H. Kim, M. Woodroof, K. Lee, G.N. Parsons, Atomic layer deposition of high performance ultrathin TiO_2 blocking layers for dye-sensitized solar cells, *ChemSusChem*. 6 (2013) 1014–1020.
[219] W. Niu, X. Li, S.K. Karuturi, D.W. Fam, H. Fan, S. Shrestha, L.H. Wong, A.I.Y. Tok, Applications of atomic layer deposition in solar cells, Nanotechnology. 26 (2015) 064001.
[220] A.G. Agrios, I. Cesar, P. Comte, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Nanostructured composite films for dye-sensitized solar cells by electrostatic layer-by-layer deposition, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5395–5397.
[221] B.N. Nunes, L.F. Paula, Í.A. Costa, A.E.H. Machado, L.G. Paterno, A.O.T. Patrocinio, Layer-by-layer assembled photocatalysts for environmental remediation and solar energy conversion, J*. Photochem. Photobiol. C*. 32 (2017) 1–20.
[222] A.O.T. Patrocínio, L.G. Paterno, N.Y. Murakami Iha, Layer-by-layer TiO_2 films as efficient blocking layers in dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A*. 205 (2009) 23–27.
[223] R.L. Coppo, B.H. Farnum, B.D. Sherman, N.Y. Murakami Iha, T.J. Meyer, The role of layer-by-layer, compact TiO_2 films in dye-sensitized photoelectrosynthesis cells, *Sustain. Energy Fuels.* 1 (2017) 112–118.
[224] R.L. Coppo, **Dispositivos moleculares para conversão de energia: filmes compactos de TiO_2 em DSPECs e complexos de Ir(III)**. Tese (Doutorado em Ciências no Programa de Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2018, 115p. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-07052019-112745/pt-br.php>. Acesso em: 31 de maio de 2020.
[225] L.F. Paula, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha, R.M. Paniago, A. E.H. Machado, A.O.T. Patrocinio, New layer-by-layer Nb_2O_5–TiO_2 film as an effective underlayer in dye-sensitised solar cells, *RSC Adv.* 4 (2014) 10310–10316.
[226] L.S. Matos, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha, New LbL-TiO_2/ZnO compact films to improve performance of dye-sensitized solar cells, *ChemistrySelect.* 4 (2019) 265–270.
[227] N. Muhammad, K.P.S. Zanoni, N.Y. Murakami Iha, S. Ahmed, The Use of rutile- and anatase-titania layers towards back light scattering in dye-sensitized Solar cells, *ChemistrySelect.* 3 (2018) 10475–10482.
[228] K.P.S. Zanoni, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha, F.D. Abreu, I.M.M. de Carvalho, Versatile ruthenium(II) dye towards blue-light emitter and dye-sensitizer for solar cells, *Spectrochim. Acta Part A*. 198 (2018) 331–337.
[229] J. Li, R.-H. Lü, a.-C. Zhao, X.-L. Wang, C.-Y. Liu, Q.-Y. Zhang, X.-H. Wang, D. Umuhoza, X.-Y. Jin, C. Lu, Z.-G. Li, M.-D. Yu, Isolation and expression analysis of anthocyanin biosynthetic genes in Morus alba L., *Biol. Plant.* 58 (2014) 618–626.

[230] D.T. Santos, P.C. Veggi, M.A.A. Meireles, Extraction of antioxidant compounds from Jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) skins: Yield, composition and economical evaluation, *J. Food Eng.* 101 (2010) 23–31.
[231] R. Sharma, F. Aqil, J. Jeyabalan, R. Gupta, I. Singh, Quantitative analysis of Eugenia jambolana (*Willd. ex O.Ber*g) for its major anthocyanins by densitometry, *J. Planar Chromatogr. – Mod. TLC*. 26 (2013) 363–369.
[232] H. Alighourchi, M. Barzegar, S. Abbasi, Anthocyanins characterization of 15 Iranian pomegranate (*Punica granatum* L.) varieties and their variation after cold storage and pasteurization, *Eur. Food Res. Technol.* 227 (2008) 881–887.
[233] F. Teoli, S. Lucioli, P. Nota, A. Frattarelli, F. Matteocci, A.D. Di Carlo, E. Caboni, C. Forni, Role of pH and pigment concentration for natural dye-sensitized solar cells treated with anthocyanin extracts of common fruits, *J. Photochem. Photobiol. A*. 316 (2016) 24–30.
[234] N.J. Cherepy, G.P. Smestad, M. Grätzel, J.Z. Zhang, M. Gratzel, J.Z. Zhang, Ultrafast electron injection: Implications for a photoelectrochemical cell utilizing an anthocyanin dye-sensitized TiO_2 nanocrystalline electrode, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 9342–9351.
[235] G. Calogero, G. Di Marco, S. Caramori, S. Cazzanti, R. Argazzi, C.A. Bignozzi, Natural dye senstizers for photoelectrochemical cells, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 1162.
[236] S. Meng, J. Ren, E. Kaxiras, Natural dyes adsorbed on TiO_2 nanowire for photovoltaic applications: enhanced light absorption and ultrafast electron injection, *Nano Lett.* 8 (2008) 3266–3272.
[237] S. Nakade, T. Kanzaki, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, Role of electrolytes on charge recombination in dye-sensitized TiO_2 solar cell (1): the case of solar cells using the I^-/I_3^- redox couple, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 3480–3487.
[238] J. Wu, Z. Lan, S. Hao, P. Li, J. Lin, M. Huang, L. Fang, Y. Huang, Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Pure Appl. Chem.* 80 (2008) 2241–2258.
[239] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, Electrolytes in dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.* 115 (2015) 2136–2173.
[240] S. Lee, J.H. Noh, H.S. Han, D.K. Yim, D.H. Kim, J. Lee, J.Y. Kim, H.S. Jung, K.S. Hong, Nb-Doped TiO_2: A New Compact Layer Material for TiO_2 Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 6878–6882.
[241] M. Liberatore, L. Burtone, T.M. Brown, A. Reale, A. Di Carlo, F. Decker, S. Caramori, C.A. Bignozzi, On the effect of Al_2O_3 blocking layer on the performance of dye solar cells with cobalt based electrolytes, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 173113.
[242] J. Xia, N. Masaki, K. Jiang, Y. Wada, S. Yanagida, Importance of blocking layers at conducting glass/TiO_2 interfaces in dye-sensitized ionic-liquid solar cells, *Chem. Lett.* 35 (2006) 252–253.
[243] J. Xia, N. Masaki, K. Jiang, S. Yanagida, Sputtered Nb_2O_5 as a novel blocking layer at conducting glass/TiO_2 interfaces in dye-sensitized ionic liquid solar cells, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 8092–8097.
[244] A. Sacco, M.S. Di Bella, M. Gerosa, A. Chiodoni, S. Bianco, M. Mosca, R. Macaluso, C. Calì, C.F. Pirri, Enhancement of photoconversion efficiency in dye-sensitized solar cells exploiting pulsed laser deposited niobium pentoxide blocking layers, *Thin Solid Films.* 574 (2015) 38–42.
[245] A.R. Pascoe, L. Bourgeois, N.W. Duffy, W. Xiang, Y.-B. Cheng, Surface state recombination and passivation in nanocrystalline TiO_2 dye-sensitized solar cells, *J.*

Phys. Chem. C. 117 (2013) 25118–25126.
[246] P.J. Cameron, L.M. Peter, S. Hore, How important is the back reaction of electrons via the substrate in dye-sensitized nanocrystalline solar cells?, J*. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 930–936.
[247] R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha, Molecular engineered rhenium(I) carbonyl complexes to promote photoisomerization of coordinated stilbene-like ligands in the visible region, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 13081–13087.
[248] R.C. Amaral, L.S. Matos, K.P.S. Zanoni, N.Y. Murakami Iha, Photoreversible molecular motion of stpyCN coordinated to *fac*-$[Re(CO)_3(NN)]^+$ complexes, *J. Phys. Chem. A.* 122 (2018) 6071–6080.
[249] G.C. Vougioukalakis, A.I. Philippopoulos, T. Stergiopoulos, P. Falaras, Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2602–2621.
[250] K.P.S. Zanoni, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha, F.D. Abreu, I.M.M. De Carvalho, Versatile ruthenium(II) dye towards blue-light emitter and dye-sensitizer for solar cells, *Spectrochim. Acta Part A*. 198 (2018) 331–337.
[251] M.D.S. de P. Silva, I.C.N. Diógenes, I.M.M. de Carvalho, K.P.S. Zanoni, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha, Novel heteroleptic ruthenium complexes for dye sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A.* 314 (2016) 75–80.
[252] R.C. Amaral, D.R.M. Barbosa, K.P.S. Zanoni, N.Y. Murakami Iha, Natural sensitizers for DSCs improved with nano-TiO_2 compact layer, *J. Photochem. Photobiol. A*. 346 (2017) 144–152.

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Ronaldo Costa Amaral

Local e data de nascimento: Nascido em Ananindeua – PA em 01/03/1988

2. EDUCAÇÃO

Escola Agrotécnica Federal de Castanhal - Pará, Castanhal-PA, 2007.

Agropecuária (Médio/Técnico)

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica-RJ, 2012.

Química (Licenciatura/Bacharelado)

3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

1. Treinamento na técnica de Ressonância Magnética Nuclear para operar os equipamentos Brucker AC-200 (200 MHz) e Varian Unity Inova (300 MHz), central multiusuário do IQ-USP, 2012.
2. Química Computacional Experimental (Carga horária: 60h), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), 2011.
3. Extensão universitária em Introdução à Fotoquímica Orgânica I (Carga horária: 32h), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), 2010.

4. OCUPAÇÃO

1. Professor de Ensino Básico, Técnico e Tecnológico (EBTT) 40 h com dedicação exclusiva, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP), 2017 até o presente.
2. Bolsista de Doutorado, CAPES (processo nº 33002010191P0).
3. Bolsista de Doutorado, CNPq (processo nº 1386558/2012-9).
4. Bolsista de Iniciação Cientifica / PROIC (Programa de Iniciação Científica), UFRRJ.
5. Bolsista de Iniciação à Docência / PIBID (Programa Institucional de Iniciação à Docência), CAPES.

5. ARTIGOS COMPLETOS

1. R.C. Amaral, K.P.S. Zanoni, L.S. Matos, N.Y. Murakami Iha. *Supramolecular approach in energy conversion devices*, Journal of the Brazilian Chemical Society, 2020, 31, 2176-2199.

2. L.S. Matos, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha. *New LbL-TiO_2/ZnO compact films to improve performance of dye-sensitized solar cells*, ChemistrySelect, 2019, 4, 265-270.

3. R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha. Molecular engineered rhenium(I) carbonyl complexes to promote photoisomerization of coordinated stilbene-like ligands in the visible region, Dalton Transactions, 2018, 47, 13081-13087.

4. R.C. Amaral, L.S. Matos, K.P.S. Zanoni, N.Y. Murakami Iha. *Photoreversible molecular motion of stpyCN coordinated to fac-$[Re(CO)_3(NN)]^+$ complexes*, Journal of Physical Chemistry A, 2018, 122, 6071-6080.

5. L.S. Matos, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha. *Visible Photosensitization of trans-styrylpyridine coordinated to fac-$[Re(CO)_3(dcbH_2)]^+$: New Insights*, Inorganic Chemistry, 2018, 57, 9616-9326.

6. T.M. Pereira, D.F.P. Franco, F. Vitório, R.C. Amaral, A.C. Ponzoni, A.E. Kümmerle. *Microwave-assisted synthesis and pKa determination of umbeliferone: An experiment for the undergraduate organic chemistry laboratory*, Química Nova, 2018, 41, 1205-1208.

7. K.P.S. Zanoni, R.C Amaral, N.Y. Murakami Iha, F.D. Abreu, I.M.M. de Carvalho. *Versatile ruthenium(II) dye towards blue-light emitter and dye-sensitizer for solar cells*. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 198, 331-337.

8. R.C. Amaral, D.R.M. Barbosa, K.P.S. Zanoni, N.Y. Murakami Iha. *Natural sensitizers for DSCs improved with nano-TiO_2 compact layer*, Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 2017, 346,144-152.

9. T.M. Pereira, F. Vitório, R.C. Amaral, K.P.S. Zanoni, N.Y. Murakami Iha. A.E. Kümmerle, *Microwave-assisted synthesis and photophysical studies of novel fluorescent N-acylhydrazone and semicarbazone-7-OH-coumarin dyes*, New Journal of Chemistry, 2016, 40, 8846-8854.

10. M.S.P. Silva, I.C.N. Diógenes, I.M.M. Carvalho, K.P.S. Zanoni, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha. *Novel heteroleptic ruthenium complexes for dye sensitized solar cells*, Journal of Photochemistry and Photobiology, A - Chemistry, 2016, 314, 75-80.

11. K.P.S, Zanoni, R.L. Coppo, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha. *Ir(III) complexes designed for light-emitting devices: beyond the luminescence color array*, Dalton Transactions, 2015, 44, 4559-14573,

12. K.P.S. Zanoni, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha. *All-nano-TiO_2 compact film for high performance dye-sensitized solar cells*, ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6, 10421-10428.

13. L.F. Paula, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha, R.M. Paniago, A.E.H. Machado, A.O.T. Patrocinio. *New layer-by-layer Nb_2O_5-TiO_2 film as an effective underlayer in dye-sensitised solar cells*, RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences, 2014, 4, 10310.

6. RESUMOS EM CONGRESSOS

1. R. C. Amaral, L.S. Matos, K.P.S. Zanoni, N.Y. Murakami Iha, *The key role of the ^{3}ILstpyCN state in the photobehavior of fac-[Re(CO)$_3$(NN)(trans-stpyCN)]$^+$ complexes*. In: Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2018, Fortaleza. XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2018.

2. L.S. Matos, R. C. Amaral, N.Y. Murakami Iha, *Visible photosensitization of trans-stpy coordinated to fac-[Re(CO)$_3$(dcbH$_2$)]$^+$: new insights*. In: Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2018, Fortaleza. XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2018.

3. R. C. Amaral, K.P.S. Zanoni, L.S. Matos, N.Y. Murakami Iha, *Photoreactivity of fac-[Re(CO)$_3$(NN)(trans-stpyCN)]$^+$ complexes toward molecular machines*. In: 46th World Chemistry Congress, 40^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química and IUPAC 49th General Assembly, 2017, São Paulo. Sustainability & Diversity through Chemistry, 2017. p. 1416.

4. L.S. Matos, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha, *DSCs improved with TiO_2/ZnO compact films*. In: International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds (ISPPCC), 2017, Oxford-UK. 2nd International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds, 2017. p. 163.

5. R.C. Amaral, D.R.M. Barbosa, K.P.S. Zanoni, N.Y. Murakami Iha, *Role of electrolytes in natural dye sensitized solar cells*. In: Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología (ELAFOT), 2017, Córdoba - Argentina. XIII Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología (XIII ELAFOT), 2017. v. 2017. p. 57.

6. T.M. Pereira, F. Vitório, R.C. Amaral, K.P.S. Zanoni, N.Y. Murakami Iha, A.E. Kümmerle, *Síntese assistida por microondas e estudo fotofísico de novos derivados fluorescentes de 7- OH-cumarinas*. In: Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Águas de Lindóia-SP. 38ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015.

7. R.C. Amaral, K.P.S. Zanoni, B.K. Kariyazaki, D.R.M. Barbosa, N.Y. Murakami Iha, *Sol-Gel nano-TiO_2 application in an innovative compact film for improved DSC*. In: Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), 2014, João Pessoa-PB. XIII Encontro da SBPMat, 2014. v. 13. p. 633-633.

8. K.P.S. Zanoni, R.C. Amaral, B.K. Kariyazaki, R.L. Coppo, N.Y. Murakami Iha, *Photophysical elucidation of emissive Ir(III) complexes towards light-emitting devices (LEDs)*. In: Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), 2014, João Pessoa-PB. XIII Encontro da SBPMat, 2014. v. 13. p. 868-868.

9. D.R.M. Barbosa, R.C. Amaral, K.P.S. Zanoni, N.Y. Murakami Iha, *Tecnologia Sustentável: Extratos Naturais para Geração de Energia*. In: Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica da USP (SIICUSP), 2014, São Paulo. 22º SIICUSP, 2014.

10. N.Y. Murakami Iha, D.R.M. Barbosa, K.P.S. Zanoni, R.L. Coppo, R.C. Amaral, *Artificial photosynthesis via dye-sensitized solar cells*. In: International Conference on Artificial Photosynthesis, 2014, Hyogo - Japan. 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis. Japan: AnAple, 2014. p. 65-65.

11. N.Y. Murakami Iha, K.P.S. Zanoni, R. C. Amaral, *Strategies for energy conversion devices*. In: Conferencia Internacional Nanoenergia, 2014, Cuernavaca - México. 4ª Edición Conferencia Internacional Nanoenergia, 2014.

12. D.F.P. Franco, R. C. Amaral, C.H.C.S. Oliveira, D. Cesarin-Sobrinho, A. E. Kümmerle, *Síntese, fluorescência da 7-Hidroxi-Cumarina e derivado, e uso na detecção de tumores sólidos em condições de hipóxia celular*. In: 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindoia. Química sem fronteiras, 2013.

13. R.C. Amaral, Kümmerle, A. E., *Estudo preliminar da síntese da 7-hidróxi-cumarina via irradiação de micro-ondas e seu uso como marcador celular de tumores sólidos. In*: XXI Jornada de Iniciação Científica da UFRRJ, 2011, seropédica. Diversidade na pesquisa contemporânea, 2011.

7. PRÊMIOS E DISTINÇÕES

1. Trabalho selecionado para apresentação oral: “Photoreactivity of *fac*-$[Re(CO)_3(NN)(\textit{trans}\text{-stpyCN})]^+$ complexes toward molecular machines”, 40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química and IUPAC 49th General Assembly, 2017, São Paulo. Sustainability & Diversity through Chemistry, 2017.
2. Capa do Periódico Dalton Transactions, RSC (Volume 44, Fascículo 33, 2015): "Ir(III) complexes designed for light-emitting devices: beyond the luminescence color array", Dalton Transactions, RSC.
3. Melhor Painel - Sub-área Fotoquímica: "Síntese assistida por micro-ondas e estudo fotofísico de novos derivados fluorescentes de 7-OH cumarinas", 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química de 2015.

8. OUTRAS ATIVIDADES

Monitorias

1. Monitor da disciplina Química de Coordenação (QFL 2145) no 2º semestre de 2015, como o voluntário, sob supervisão da Prof. Dr. Henrique Eisi Toma.
2. Monitor da Disciplina Química Básica para licenciatura em geociências (QFL0607) no 1º semestre de 2015, com bolsa do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE), sob supervisão da Profa. Dra. Elizabeth Pinheiro Gomes Areas.
3. Monitor da Disciplina Química Inorgânica para engenharia (QFL2129) no 1º semestre de 2013, com bolsa do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE), sob supervisão da Profa. Dra. Ana Maria da Costa Ferreira.
4. Monitor da disciplina Química de Coordenação (QFL 2145) no 2º semestre de 2012, como o voluntário, sob supervisão da Profa. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha.
5. Monitor de Química durante o ano de 2006, com bolsa da Escola Agrotécnica Federal de Castanhal - Pará, sob supervisão do Prof. Carlos Roberto Miranda de Oliveira.

Participação em Eventos

Avaliador na 15ª Feira Brasileira de Ciências e Engenharia (FEBRACE), 2017, São Paulo – SP.

Avaliador na 16ª Feira Brasileira de Ciências e Engenharia (FEBRACE), 2018, São Paulo – SP.

Coorientação

Coorientação do aluno de iniciação científica Danilo Rodrigues de Moura Barbosa, bolsista PIBIC/CNPq de 2013 a 2014, projeto intitulado: Aplicação de corantes naturais e avaliação da eficiência de camadas de contato e bloqueio nas células solares.