



Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em
Nanociências e Materiais Avançados



Dissertação de Mestrado

Wendel Magalhães Wierzba

**Efeitos de grupos substituintes da 2,2'-bipiridina
coordenada ao Re(I) para potencial aplicação de
fotorredução de CO₂**

Orientador: Prof. Dr. André Sarto Polo

Santo André – SP

2023

Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Dissertação de Mestrado

Wendel Magalhães Wierzba

**Efeitos de grupos substituintes da 2,2'-bipiridina
coordenada ao Re(I) para potencial aplicação de
fotorredução de CO₂**

Documento apresentado como requisito
para obtenção do título de Mestre em
Nanociências e Materiais Avançados, sob
orientação do Prof. Dr. André Sarto Polo.

Santo André – SP

2023

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Magalhães Wierzba, Wendel

Efeitos de grupos substituintes da 2,2'-bipiridina coordenada ao Re(I) para potencial aplicação de fotorredução de CO₂ / Wendel Magalhães Wierzba. — 2023.

69 fls.

Orientador: André Sarto Polo

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2023.

1. Conversão de energia. 2. fotorredução de CO₂. 3. compostos de coordenação de Re(I). 4. ligantes polipiridínicos. I. Sarto Polo, André. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2023. III. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Fundação Universidade Federal do ABC

Avenida dos Estados, 500 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SPCEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato, WENDEL MAGALHÃES WIERZBA realizada em 22 de Novembro de 2023:

Documento assinado digitalmente
gov.br KARINA PASSALACQUA MORELLI FRIN
Data: 22/11/2023 18:39:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) KARINA PASSALACQUA MORELLI FRIN
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Documento assinado digitalmente
gov.br WENDEL ANDRADE ALVES
Data: 22/11/2023 16:32:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) WENDEL ANDRADE ALVES
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Documento assinado digitalmente
gov.br ANDRE SARTO POLO
Data: 22/11/2023 16:03:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) ANDRE SARTO POLO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC -
Presidente

Prof.(a) ANDERSON ORZARI RIBEIRO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) FLAVIO LEANDRO DE SOUZA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

**Prof.(a) JULIANA DOS SANTOS DE
SOUZA**
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) (co)orientador(a).

Santo André, 30 de novembro de 2023.

Assinatura do autor: Wendel Uiverso

Assinatura do orientador: _____

**O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de
Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de
Financiamento 001**

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. André Sarto Polo, pela confiança depositada em mim, pela orientação dedicada, pelas excelentes discussões e oportunidades proporcionadas ao longo deste trabalho. Sou grato também por constantemente instigar minha curiosidade e indicar caminhos que enriqueceram minha pesquisa.

Aos professores Prof. Dr^a. Karina Passalacqua Morelli Frin, Prof^a. Dr. Sergio Brochsztain e Prof. Dr. Anderson Orzari Ribeiro, pela participação ativa e pelas valiosas sugestões oferecidas durante o exame de qualificação. Suas contribuições foram essenciais para o aprimoramento deste estudo.

Ao MSc. Lucas Polimante, pela generosa assistência prestada ao longo da construção do projeto e pelo valioso apoio durante todo o desenvolvimento do trabalho. Sua colaboração foi fundamental para o sucesso desta pesquisa.

Ao programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, que me acolheu e proporcionou o suporte necessário para a realização deste estudo, tanto a mim quanto ao meu orientador. Sou grato pela infraestrutura e pelo ambiente acadêmico propício à aprendizagem e ao crescimento profissional.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), FAPESP e CNPq pelo auxílio financeiro concedido, tornando possível a realização desta pesquisa. Sua contribuição foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Altina Magalhães de Omena Conde e Edson Wierzba, pelo incondicional apoio e amor ao longo de toda minha jornada acadêmica. Agradeço por sempre estarem presentes, me ouvirem nos momentos difíceis e compartilharem alegrias nos momentos de triunfo.

À minha companheira, Maria Eduarda Marques, por seu constante encorajamento e apoio incondicional, independentemente dos obstáculos que enfrentei. Sua presença foi um pilar fundamental ao longo dessa caminhada.

Aos amigos Vinicius Monteiro, Chrystian Humberto, Lucas Gonzaga e, da UFABC, Beatriz Rocha, Leonardo Ferreira e Heloísa de Cássia, pela convivência amigável, pela ajuda mútua e pelos momentos agradáveis compartilhados. Sua presença tornou esta jornada mais leve e memorável.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para esta dissertação, o meu mais sincero agradecimento. Cada um de vocês desempenhou um papel significativo, e sou profundamente grato por todo apoio, incentivo e contribuições que tornaram este trabalho possível.

*"O maior inimigo do conhecimento não
é a ignorância, é a ilusão do
conhecimento."*

Stephen Hawking

RESUMO

Mimetizar a natureza utilizando um conjunto fotosintético artificial adequado, que converta energia solar em outras formas de energia de maneira eficiente, é um dos principais caminhos para suprir a demanda energética mundial. Tomando como modelos os fotossistemas naturais, complexos de metais de transição são utilizados para atuar como fotocatalisadores, e compostos polipiridínicos de Re(I) podem ser utilizados como tais fotocatalisadores no armazenamento de energia solar em ligações químicas através da fotorredução de CO₂ e modificações na estrutura desses compostos permitem alterar seletividade, estabilidade e eficiência. O presente projeto insere-se neste contexto e investigou complexos de Re(I), do tipo *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl], no qual NN = bpy, Mebpy, (CH₃O)bpy, Brbpy, (HO₂C)bpy e (H₃CO₂C)bpy. em processos de conversão de energia solar em energia química através da fotorredução de CO₂, variando o substituinte nas posições 4,4' da 2,2'-bipiridina. As modificações sintéticas buscaram a correlação entre a capacidade aceptora/doadora de cargas deste substituinte com as suas propriedades fotoquímicas, fotofísicas e em reações fotocatalíticas de redução de CO₂. Estes processos e relações ainda não são totalmente compreendidos, e estas novas informações serão contribuições significativas para este campo de pesquisa, pois auxiliarão no desenvolvimento de sistemas mais eficientes de conversão de energia solar em química através da fotorredução de CO₂.

Os compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl], em que NN = bpy, Mebpy, (CH₃O)bpy, Brbpy, (HO₂C)bpy e (H₃CO₂C)bpy, foram preparados visando modular as propriedades espectroscópicas, eletroquímicas, fotoquímicas e fotofísicas dos compostos em função do caráter doador ou aceptor dos substituintes. A presença de substituintes com efeito retirador de cargas resultou em um deslocamento batocrômico das bandas de absorção em relação ao complexo sem substituintes (Rebpy), enquanto os substituintes doadores de carga resultaram no deslocamento hipsocrômico das bandas de absorção. A voltametria cíclica e de pulso diferencial demonstraram que essa tendência com relação a capacidade aceptora/doadora de carga dos substituintes se mantém para com os potenciais redox dos compostos, de forma que o caráter aceptor de elétrons dos substituintes diminui a densidade eletrônica no centro metálico, tornando seus potenciais de oxidação mais positivos e seus potenciais de redução menos negativos, em relação ao complexo sem substituinte. Já os substituintes com caráter doador de cargas causaram o efeito contrário, nos quais seus potenciais de oxidação diminuíram e seus potenciais de redução ficaram mais negativos. Seus espectros de emissão apresentam bandas largas e não estruturadas, com perfis muito parecidos, diferenciando-se pelos comprimentos de onda de emissão máximos e intensidades de emissão, tipicamente observadas

na fotoluminescência do estado excitado $^3\text{MLCT}$ de compostos polipiridínicos carbonílicos de Re(I) , com tendência similar observada nos espectros de absorção.

Os experimentos de fotoquímica e fotofísica, utilizando um doador de sacrifício (TEOA), revelaram que os complexos apresentaram rápida supressão redutiva dos estados $^3\text{MLCT}$ pelo TEOA, que revela informações importantes sobre a estabilidade do intermediário do ciclo fotocatalítico de redução de CO_2 . Os resultados fotofísicos revelaram uma tendência nos quais os complexos com substituintes retiradores de carga, Br, (HO_2C) e $(\text{H}_3\text{CO}_2\text{C})$, acomodam de forma mais favorável a carga negativa na espécie reduzida em um elétron formada após a supressão redutiva, enquanto os substituintes doadores de carga têm um efeito negativo, em relação ao complexo sem substituinte. A formação e estabilidade da espécie reduzida em um elétron (OERS – one-electron-reduced species), presente no ciclo fotocatalítico de redução de CO_2 também foi avaliada. Os resultados apresentaram tempos de vida de decaimento no escuro com a sequência $\text{Re-CH}_3\text{Obpy-Cl} < \text{Re-Mebpy-Cl} < \text{Re-bpy-Cl} < \text{Re-(HO}_2\text{C)bpy-Cl} < \text{Re-Brbpy-Cl}$, mostrando uma possível dependência com relação ao substituinte do ligante bipyridínico. Na presença de CO_2 , o decaimento da OERS demonstrou ser mais rápido em relação aos valores medidos sob atmosfera de argônio. Demonstra que as espécies reduzidas em um elétron dos complexos reagem com CO_2 . Os valores de $\tau_{1/2}$ seguem praticamente a mesma tendência observada na presença de argônio, de forma que os compostos com substituintes retiradores apresentam maiores tempo de vida em relação aos outros substituintes.

Palavras-chave: Conversão de energia solar, fotorredução de CO_2 , compostos de coordenação de Re(I) , ligantes polipiridínicos, substituintes aceptores e doadores de carga.

ABSTRACT

The utilization of suitable forms to convert solar energy is one of the many ways to supply the world's energy demand. Transition metals and integrated photocatalysts can be used as photocatalysts, such as Re(I) coordination complexes that can be used to store energy in chemical bonds through CO₂ reduction, and modifications in their structure allow to change selectivity and efficiency. The present work is part of this context and will investigate Re(I) complexes that follow *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] type, in the conversion of solar energy into chemical energy through CO₂ photoreduction, varying the substituents of 2,2'-bipyridine, and investigate the correlation between the donor/acceptor capacity and photochemical and photophysical properties and in photocatalytic CO₂ reduction reactions. These processes and relationships are not yet fully understood, and this new study will be a significant contribution to this field of research, as they will help in the development of more efficient systems for converting solar energy into chemistry through CO₂ photoreduction.

Compounds of *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] type, where NN = bpy, Mebpy, (CH₃O)bpy, Brbpy, (HO₂C)bpy and (H₃CO₂C)bpy, were prepared aiming to modulate the spectroscopic, electrochemical, photochemical and photophysical properties of the compounds as a function of the donor or acceptor character of the substituents. The presence of electron-withdrawing substituents resulted in a bathochromic shift of the absorption bands comparing to the complex without substituents (Rebpy), while the electron-donating substituents resulted in a hypsochromic shift of the absorption bands. Cyclic and differential pulse voltammetry showed that this trend regarding the charge acceptor/donor capacity of the substituents is maintained with the redox potentials of the compounds, so that the electron acceptor character of the substituents decreases the electron density in the metal center, causing its oxidation potentials more positive and its reduction potentials less negative, comparing to the complex without substituent. On the other hand, substituents with electron-donor character caused the opposite effect, in which their oxidation potentials decreased and their reduction potentials became more negative. Their emission spectra present broad and unstructured bands, with very similar profiles, differing by the maximum emission wavelengths and emission intensities, typically observed in the ³MLCT excited state photoluminescence of Re(I) carbonyl polypyridine compounds, with similar trend observed in the absorption spectra.

Photochemistry and photophysics experiments, using a sacrificial donor (TEOA) showed that the complexes have fast reductive quenching of ³MLCT states by TEOA, which reveals important information about the intermediate stability of the photocatalytic cycle of CO₂ reduction. The photophysical results showed a tendency in which complexes with electron-

withdrawing substituents, Br, (HO₂C) and (H₃CO₂C), accommodate the negative charge on the one electron reduced specie formed after reductive suppression, while the electron-donor substituents have a negative effect, comparing to Re(bpy). The formation and stability of the one-electron-reduced species (OERS) present in the photocatalytic cycle of CO₂ reduction was also investigated. The results showed dark decay lifetimes with the sequence Re-CH₃O**bpy**-Cl < Re-Me**bpy**-Cl < Re-**bpy**-Cl < Re-(HO₂C)**bpy**-Cl < Re-Br**bpy**-Cl, showing a possible dependence to the bipyridine ligand substituent. In the presence of CO₂, the decay of the OERS was shown to be faster in relation to the values measured under an argon atmosphere. This demonstrates that the one-electron reduced species of the complexes react with CO₂. The values of $\tau_{1/2}$ follow practically the same trend observed in the presence of argon, so that compounds with electron-withdrawing substituents have a longer lifetime in comparing to other substituents.

Keywords: Solar energy conversion, Re(I) coordination compounds, polypyridine ligands, electron-withdrawing/donor substituents, CO₂ photoreduction

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Absorbância
d	Dubleto (RMN)
D	Doador de elétrons de sacrifício
dd	Duplo dubletos (RMN)
$E_{1/2}$	Potencial de meia-onda
E^0	Potencial formal de redução
Fc/Fc ⁺	Ferroceno/íon ferroceno
ΔG_{ES}	Energia livre de Gibbs armazenada no estado excitado
ΔG_{red}	Forma motriz para a supressão redutiva
¹ H RMN	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
k_{nr}	Constante de velocidade de decaimento não-radiativo
k_q	Constante de velocidade de supressão
k_r	Constante de velocidade de decaimento radiativo
K_{SV}	Constante de Stern-Volmer
MLCT	Transferência de carga do metal para o ligante – <i>Metal-to-Ligand Charge Transfer</i>
OERS	Espécie reduzida em um elétron – <i>One-electron reduced species</i>
PL	Fotoluminescência
ppm	Partes por milhão
s	Singleto (RMN)
v	Velocidade de varredura
δ	Deslocamento químico (RMN)
ϵ	Coefficiente de absorvidade molar
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação
λ_{irr}	Comprimento de onda de irradiação
λ_{max}	Comprimento de onda máximo

$\tau_{1/2}$	Tempo de meia-vida
τ_{PL}	Tempo de vida de fotoluminescência
ϕ_{PL}	Rendimento quântico de fotoluminescência
Mebpy	4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina
(CH ₃ O)bpy	4,4'-dimetóxi-2,2'-bipiridina
Brbpy	4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina
(HO ₂ C)bpy	Ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina
(H ₃ CO ₂ C)bpy	dimetil[2,2'-bipiridina]-4,4'-dicarboxilato

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potenciais de meia-onda determinados para os complexos <i>fac</i> -[Re(NN)(CO) ₃ Cl] em 0.1 mol L ⁻¹ TBAPF ₆ /acetonitrila (v (CV) = 100 mV s ⁻¹ ; v (DPV) = 10 mV s ⁻¹ ; T = 298 K). Os valores destacados correspondem à primeira redução do ligante e a primeira oxidação Re ⁺²⁺ , respectivamente.	39
Tabela 2. Máximos de emissão (λ_{em}) dos compostos [Re(bpy)(CO) ₃ Cl], [Re(Mebpy)(CO) ₃ Cl], [Re(Brbpy)(CO) ₃ (Cl)], [Re((HO ₂ C)bpy)(CO) ₃ (Cl)], [Re((H ₃ CO ₂ C)bpy)(CO) ₃ (Cl)] e [Re((CH ₃ O)bpy)(CO) ₃ (Cl)] em acetonitrila. Também são apresentados os dados de energia livre de Gibbs armazenada no estado excitado ³ MLCT (ΔG_{ES}) e os potenciais redox do estado excitado dos compostos em acetonitrila.....	42
Tabela 3. Rendimento quântico de fotoluminescência (Φ_{PL}), tempos de vida de fotoluminescência (τ_{PL}), constantes de decaimentos radiativo (k_r) e não-radiativos (k_{nr}) dos compostos <i>fac</i> -[Re(NN)(CO) ₃ Cl] em DMF. λ_{exc} = 370 nm, T = 298 K.....	43
Tabela 4. Energia livre de Gibbs (ΔG_{red}), Constantes de Stern-Volmer (K_{SV}), tempos de vida de fotoluminescência e constantes de velocidade de supressão redutiva (k_q) em DMF.....	46
Tabela 5. Comprimentos de onda do máximo de absorção das bandas de menor energia da OERS of <i>fac</i> -[Re(NN)(CO) ₃ Cl] e valores de $\tau_{1/2}$ da formação fotoquímica das espécies OERS dos complexos <i>fac</i> -[Re(NN)(CO) ₃ Cl].	49
Tabela 6. Tempos de vida de decaimento da OERS dos compostos <i>fac</i> -[Re(NN)(CO) ₃ Cl] em soluções 5:1 DMF:TEOA sob atmosfera de argônio ou de CO ₂	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de energia por fonte primária ao longo dos anos ⁶	20
Figura 2. Mecanismo de reação geral para a fotocatalise de redução de CO ₂ através do <i>fac</i> -[Re(bpy)(CO) ₃ L]. ^{49, 51}	24
Figura 3. Mecanismo proposto para redução de CO ₂ com <i>fac</i> -[Re(bpy)(CO) ₃ L] em DMF-TEOA adaptado de T. Nakajima et al. ⁴⁷	25
Figura 4. Estrutura geral dos compostos <i>fac</i> -[Re(bpy)(CO) ₃ Cl], <i>fac</i> -[Re(Mebpy)(CO) ₃ Cl], <i>fac</i> -[Re((CH ₃ O)bpy)(CO) ₃ Cl], <i>fac</i> -[Re(Brbpy)(CO) ₃ Cl], <i>fac</i> -[Re((HO ₂ C)bpy)(CO) ₃ Cl] e <i>fac</i> -[Re((H ₃ CO ₂ C)bpy)(CO) ₃ Cl].	27
Figura 5. Esquema utilizado para experimentos de formação e estabilidade da OERS	32
Figura 6. Representação de voltamograma cíclico para um processo eletroquímico reversível 33	
Figura 7. Diagrama de energia dos potenciais redox dos estados fundamentais e excitados, e a energia livre de Gibbs armazenada no estado excitado.	33
Figura 8. Espectro eletrônico de [Re(bpy)(CO) ₃ Cl] (—), [Re(Mebpy)(CO) ₃ Cl] (—), [Re(Brbpy)(CO) ₃ Cl] (—), [Re((HO ₂ C)bpy)(CO) ₃ Cl] (—), [Re((H ₃ CO ₂ C)bpy)(CO) ₃ Cl] (—) e [Re((CH ₃ O)bpy)(CO) ₃ Cl] (—) em acetonitrila. A figura destacada mostra as bandas de absorção de menor energia. Também são apresentados seus comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}) e coeficientes de absorvidade molar (ϵ) identificados por cores.	36
Figura 9. Tendência entre o caráter elétron-doador do substituínte 4,4'-bpy e o comprimento de onda de absorção de menor energia dos complexos [Re(bpy)(CO) ₃ Cl] (—), [Re(Mebpy)(CO) ₃ Cl] (—), [Re(Brbpy)(CO) ₃ Cl] (—), [Re((HO ₂ C)bpy)(CO) ₃ Cl] (—), [Re((H ₃ CO ₂ C)bpy)(CO) ₃ Cl] (—) e [Re((CH ₃ O)bpy)(CO) ₃ Cl] (—)	37
Figura 10. Voltamogramas cíclico (linha sólida) e de pulso diferencial (linha trajada) dos compostos <i>fac</i> -[Re(NN)(CO) ₃ Cl] em 0.1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ /acetonitrila (v (CV) = 100 mV s ⁻¹ ; v (DPV) = 10 mV s ⁻¹ ; T = 298 K). A seta indica a direção da varredura.	39
Figura 11. Relação entre os potenciais de oxidação (a) ou de redução (b) dos complexos de Re com as suas respectivas constantes de Hammett.	39
Figura 12. Variação dos deslocamentos químicos dos hidrogênios identificados como A, B e C em função do em função da constante de Hammett do substituínte 4,4'-bpy.	40
Figura 13. Espectros de emissão dos compostos [Re(bpy)(CO) ₃ Cl] (—), [Re(Mebpy)(CO) ₃ Cl] (—), [Re(Brbpy)(CO) ₃ Cl] (—), [Re((HO ₂ C)bpy)(CO) ₃ Cl] (—), [Re((H ₃ CO ₂ C)bpy)(CO) ₃ Cl] (—) e [Re((CH ₃ O)bpy)(CO) ₃ Cl] (—) em acetonitrila e seus respectivos máximos de emissão destacados	41
Figura 14. Fotoluminescência dos decaimentos de emissão dos compostos <i>fac</i> -[Re(NN)(CO) ₃ Cl] em função do tempo com laser de excitação em 375 nm realizada em DMF deaerado.	43
Figura 15. Diagrama de energia do processo de supressão reductiva do estado excitado de um fotocatalisador <i>fac</i> -[Re(NN)(CO) ₃ Cl] por trietanolamina (TEOA). Adaptado de Y. Yamazaki et al. ³³	44
Figura 16. Espectro de fotoluminescência do a) Re-bpy-Cl, b)Re-Mebpy-Cl, c)Re-(HO ₂ C)bpy-Cl, d)Re-(H ₃ CO ₂ C)bpy-Cl e e)Re-(CH ₃ O)bpy em DMF deaerado em várias concentrações de TEOA (indicadas nas figuras) (λ_{exc} = 370 nm, v = 600 nm min ⁻¹ , T = 298 k).....	45
Figura 17. Variação de intensidade de emissões em função da concentração de supressor dos compostos <i>fac</i> -[Re(NN)(CO) ₃ Cl] em DMF deaerado (λ_{exc} = 370 nm, v = 600 nm min ⁻¹ , T = 298 k).	46
Figura 18. Relação entre a Energia Livre de Gibbs, ΔG_{red} e a Constante de Hammett, σ_p , dos substituintes dos ligantes NN dos complexos <i>fac</i> -[Re(NN)(CO) ₃ Cl].	47

Figura 19. Espectros eletrônicos medidos durante a) formação da OERS em argônio, b) decaimento da OERS em argônio, c) formação da OERS em CO₂ e d) decaimento da OERS em CO₂ do Re-Mebpy-Cl em 5:1 DMF:TEOA e irradiação de luz 365 nm. A intensidade de luz foi de $1,0 \times 10^{-8}$ einstein s⁻¹.....48

Figura 20. Curva de decaimento normalizada de *fac*-[Re(Mebpy)(CO)₃Cl] após irradiação, sob atmosfera de argônio ou de CO₂, ($\lambda_{irr} = 365$ nm; $I_0 = 1,0 \times 10^{-8}$ einstein s⁻¹; $\lambda_{acomp} = 519$ nm)50

FIGURA A I – Espectro de RMN ¹H NMR do *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] em CD₃CN (500 MHz, T = 300 K).....60

FIGURA A II - Espectro de RMN ¹H NMR do *fac*-[Re(Mebpy)(CO)₃Cl] em CD₃CN (500 MHz, T = 300 K).60

FIGURA A III - Espectro de RMN ¹H NMR do *fac*-[Re(Brbpy)(CO)₃Cl] em CD₃CN (500 MHz, T = 300 K).61

FIGURA A IV - Espectro de RMN ¹H NMR do *fac*-[Re((HO₂C)bpy)(CO)₃Cl] em CD₃CN (500 MHz, T = 300 K).61

FIGURA A V - Espectro de RMN ¹H NMR do *fac*-[Re((CH₃O)bpy)(CO)₃Cl] em CD₃CN (500 MHz, T = 300 K).62

FIGURA A VI - Espectro de RMN ¹H NMR do *fac*-[Re((H₃CO₂C)bpy)(CO)₃Cl] em CD₃CN (500 MHz, T = 300 K).62

Figura B I – Segunda replicata dos Espectros de fotoluminescência do a) Re-bpy-Cl, b)Re-Mebpy-Cl, c)Re-(HO₂C)bpy-Cl, d)Re-(H₃CO₂C)bpy-Cl e e)Re-(CH₃O)bpy em DMF deaerado em várias concentrações de TEOA (indicadas nas figuras) ($\lambda_{exc} = 370$ nm, $\nu = 600$ nm min⁻¹, T = 298 k).63

Figura B II – Terceira replicata dos Espectros de fotoluminescência do a) Re-bpy-Cl, b)Re-Mebpy-Cl, c)Re-(HO₂C)bpy-Cl, d)Re-(H₃CO₂C)bpy-Cl e e)Re-(CH₃O)bpy em DMF deaerado em várias concentrações de TEOA (indicadas nas figuras) ($\lambda_{exc} = 370$ nm, $\nu = 600$ nm min⁻¹, T....64

Figura B III - Replicata 2 de variação de intensidade de emissões em função da concentração de supressor dos compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] em DMF deaerado ($\lambda_{exc} = 370$ nm, $\nu = 600$ nm min⁻¹, T = 298 k).65

Figura B IV - Replicata 3 de variação de intensidade de emissões em função da concentração de supressor dos compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] em DMF deaerado ($\lambda_{exc} = 370$ nm, $\nu = 600$ nm min⁻¹, T = 298 k).65

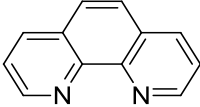
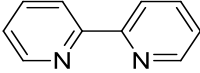
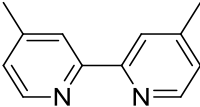
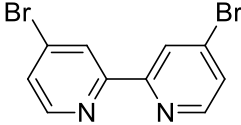
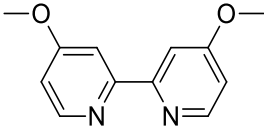
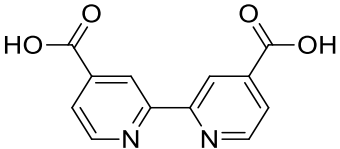
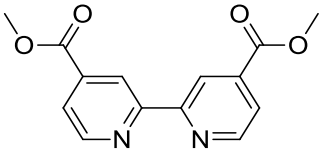
Figura C V - Espectros eletrônicos medidos durante a) formação da OERS em argônio, b) decaimento da OERS em argônio, c) formação da OERS em CO₂ e d) decaimento da OERS em CO₂ do Re-(HO₂C)bpy-Cl em 5:1 DMF:TEOA e irradiação de luz 365 nm. A intensidade de luz foi de $1,0 \times 10^{-8}$ einstein s⁻¹.....67

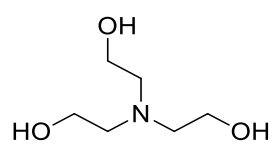
Figura C VI - Espectros eletrônicos medidos durante a) formação da OERS em argônio, b) decaimento da OERS em argônio, c) formação da OERS em CO₂ e d) decaimento da OERS em CO₂ do Re-(CH₃O)bpy-Cl em 5:1 DMF:TEOA e irradiação de luz 365 nm. A intensidade de luz foi de $1,0 \times 10^{-8}$ einstein s⁻¹.....67

Figura C VII - Curva de decaimento normalizada de *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] após irradiação com luz monocromática de 365 nm com intensidade de $1,0 \times 10^{-8}$ einstein s⁻¹ sob atmosfera de argônio ou de CO₂, como indicado na figura. As variações de absorbância foram monitoradas em 505 nm, como indicado na tabela Tabela 5.68

Figura C VIII - Curva de decaimento normalizada de <i>fac</i> -[Re(Brbpy)(CO) ₃ Cl] após irradiação com luz monocromática de 365 nm com intensidade de $1,0 \times 10^{-8}$ einsein s ⁻¹ sob atmosfera de argônio ou de CO ₂ , como indicado na figura. As variações de absorbância foram monitoradas em 507 nm, como indicado na tabela Tabela 5.	68
Figura C IX - Curva de decaimento normalizada de <i>fac</i> -[Re((CH ₃ O)bpy)(CO) ₃ Cl] após irradiação com luz monocromática de 365 nm com intensidade de $1,0 \times 10^{-8}$ einsein s ⁻¹ sob atmosfera de argônio ou de CO ₂ , como indicado na figura. As variações de absorbância foram monitoradas em 500 nm, como indicado na tabela Tabela 5.	69
Figura C X - Curva de decaimento normalizada de <i>fac</i> -[Re((HO ₂ C)bpy)(CO) ₃ Cl] após irradiação com luz monocromática de 365 nm com intensidade de $1,0 \times 10^{-8}$ einsein s ⁻¹ sob atmosfera de argônio ou de CO ₂ , como indicado na figura. As variações de absorbância foram monitoradas em 522 nm, como indicado na tabela Tabela 5.	69

LISTA DE COMPOSTOS

Estrutura	Nome	Abreviatura
	1,10-fenantrolina	phen
	2,2'-bipirina	bpy
	4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina	Mebpy
	4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina	Brbpy
	4,4'-Dimetoxi-2,2'-bipiridina	(CH ₃ O)bpy
	Ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico	(HO ₂ C)bpy
	Dimetil 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato	(H ₃ CO ₂ C)bpy



Trietanolamina

TEOA

Sumário

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	27
3. PARTE EXPERIMENTAL	28
3.1. MATERIAIS	28
3.2. SÍNTESES	28
3.3. MÉTODOS	30
3.4. TRATAMENTO DE DADOS	33
4. DISCUSSÕES E RESULTADOS	36
4.1. ESPECTROS ELETRÔNICOS	36
4.2. ELETROQUÍMICA	38
4.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	40
4.4. ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA E CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA.....	41
4.5. SUPRESSÃO DO ESTADO EXCITADO	44
4.6. FORMAÇÃO E ESTABILIDADE DA ESPÉCIE REDUZIDA EM UM ELÉTRON (OERS)	47
4.7. CONCLUSÕES.....	51
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
6. REFERÊNCIAS	54
7. ANEXOS	60
ANEXO A – ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	60
ANEXO B – ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE TEOA	63
ANEXO C – FORMAÇÃO E ESTABILIDADE DA ESPÉCIE REDUZIDA EM UM ELÉTRON (OERS- ONE ELECTRON REDUCED SPECIES)	66

1. Introdução

Os problemas causados pelo aquecimento global, poluição do ar e esgotamento dos recursos de combustíveis fósseis e a necessidade de um fornecimento de energia segura, limpa e sustentável estão, sem dúvidas, entre os desafios científicos e técnicos mais importantes que a humanidade enfrenta no século XXI¹⁻⁴. Prevê-se que a demanda mundial de energia duplique até 2050 e triplique até o final do século². Esta grande demanda poderia ser atendida a partir de recursos de energia fóssil, principalmente carvão, gás natural e etc, que já têm sido extensivamente utilizados nas últimas décadas, Figura 1. Entretanto, a acumulação de emissões de CO₂ na atmosfera torna necessário criar, desenvolver e implementar sistemas de produção de energia neutra em carbono em uma escala que corresponda ou exceda o fornecimento de energia atual de todas as fontes combinadas, a fim de manter os níveis atmosféricos de CO₂ até meados do século.⁵ Atender a esta demanda global de energia de maneira sustentável exigirá não apenas maior eficiência energética e novos métodos de uso de combustíveis existentes, mas também um enorme esforço para aumentar a quantidade de novas formas de energias neutras em carbono⁵. Frente à crescente necessidade de fornecimento de energia, fontes de energia renováveis como solar, eólica ou geotérmica, estão ganhando espaço pois são interessantes para suprir a demanda energética mundial.

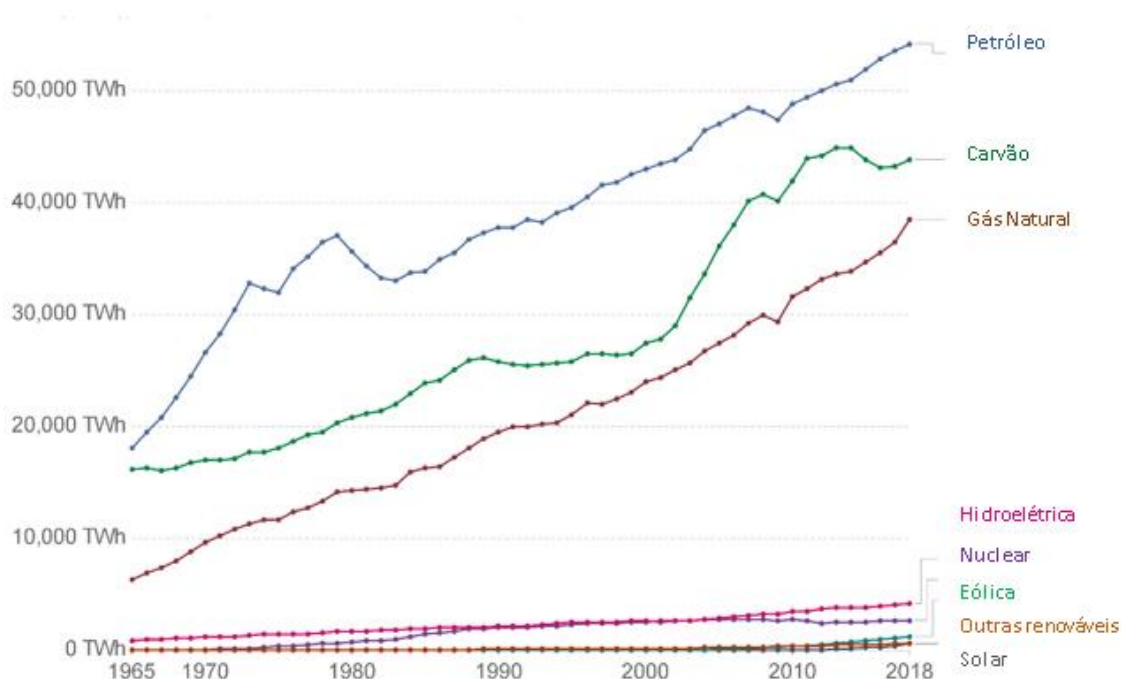


Figura 1. Consumo de energia por fonte primária ao longo dos anos⁶

Entre as fontes renováveis, a energia solar é de longe o maior recurso explorável, fornecendo cerca de 4×10^{20} J por hora que é mais do que toda a energia consumida em um ano

inteiro no planeta⁷. Tendo em vista a quantidade de energia solar disponível e a demanda energética mundial, devem ser desenvolvidas maneiras de convertê-la e armazená-la. Uma abordagem especialmente atraente é armazenar a energia solar convertida em compostos químicos, através de um processo inspirado na fotossíntese. A fotossíntese, isto é, a conversão da luz solar em energia química, é considerada a reação orgânica mais vital para a evolução da vida.⁸ A fotossíntese em plantas converte energia luminosa em energia química e é estimado que produzem mais de 100 bilhões de toneladas de biomassa seca anualmente, o que é igual a uma velocidade média de armazenamento de aproximadamente 100 TW.⁹⁻¹⁰ Esse processo natural, que inclui absorção de luz, separação de carga, divisão de água e transferência de elétrons e prótons, é a base de todos os organismos vivos. Sem fotossíntese a vida em nosso planeta não teria existido¹⁰. O desenvolvimento de sistemas artificiais de conversão de energia solar para energia química visa mimetizar a separação de carga provocada pela luz que ocorre na reação fotossintética.¹¹⁻¹⁵ Os desafios científicos envolvidos na mimetização deste processo, incluem sistemas para capturar e converter energia solar e, em seguida, armazená-la produzindo um combustível como hidrogênio, metano, metanol ou outras espécies de carbono.⁵

A redução de CO₂ a compostos ricos em energia, utilizando a luz solar como fonte, tem sido um campo de pesquisa bem atraente,¹⁶⁻¹⁹ principalmente porque carregadores de energia intermediários, que geralmente causam problemas de armazenamento e transporte, não são necessários. Para a conversão de energia solar em combustíveis, a separação de carga induzida pela luz deve ser acoplada a reações redox para a formação de combustível. Tomando como modelos os fotossistemas, foi preparada uma grande variedade de complexos de metais de transição para atuarem como catalisadores na oxidação da água. Isto levou ao desenvolvimento de células de síntese fotoeletroquímica para formação de combustível solar. Esses catalisadores devem ser capazes de armazenar vários equivalentes redox e realizar reações de transformação de combustível como oxidação da água e redução de CO₂.²⁰

A redução de CO₂ em um elétron que resulta em $\bullet\text{CO}_2^-$ é altamente endergônica ($\Delta E = -1,9$ V vs. NHE em água pH 7).²¹ Já a redução de CO₂ multieletrônica é um processo viável e pode resultar em produtos ricos energeticamente, como mostra da Equação (1) à Equação (6). A redução fotoquímica de CO₂ em dois elétrons resulta mais comumente CO e HCOOH, que são produtos úteis e desejáveis. Por exemplo, CO pode ser convertido em hidrocarbonetos líquidos utilizando o processo de Fischer-Tropsch.²² Assim como ácido fórmico é útil como material de armazenamento líquido para H₂.²³



Assim, o desenvolvimento de catalisadores que possuem propriedades adequadas para conduzir a redução multieletrônica de CO_2 e que diminuem energias de ativação são necessários.

Em um mecanismo genérico, a fotorredução se torna viável utilizando complexos de metais de transição, inicialmente composta por um fotossensibilizador (F), geralmente este um composto de coordenação, que absorve luz visível, e atinge um estado excitado F^* , Equação (7). Este estado excitado é suprimido redutivamente pelo doador de sacrifício, D, gerando o fotossensibilizador reduzido, $\text{F}^{\cdot-}$, e o doador oxidado $\text{D}^{\cdot+}$, Equação (8). O fotossensibilizador reduzido promove a transferência eletrônica eficiente para o catalisador, cat, reduzindo-o à $\text{cat}^{\cdot-}$, Equação (9), que por sua vez, conduz a formação do produto desejado a partir do CO_2 e é regenerado, Equação (10).²⁴



Na fotorredução de CO_2 multieletrônica, o fotossensibilizador deve possuir algumas propriedades para funcionalizar o sistema, como maior absorção no comprimento de onda de excitação que os outros componentes da reação, como a espécie doadora de elétrons e o catalisador, e ter tempo de vida do estado excitado longo o suficiente para realizar a transferência de elétrons para o catalisador. Complexos de Ru(II), Os(II), Ir(III), além de porfirinas de metais e cromóforos orgânicos foram reportados como fotossensibilizadores eficientes em sistemas de fotorredução de CO_2 .²⁵⁻³⁵

O doador de elétrons de sacrifício influencia diretamente a habilidade do sistema fotocatalítico. Aminas, como trietilamina (TEA) ou trietanolamina (TEOA) são tipicamente utilizadas como doadores de elétrons em reações de redução fotoquímica de CO_2 .^{28, 31, 33-34}

Ascorbatos, compostos de modelo NADH como 1-benzil-1,4-dihidronicotinamida (BNAH) e derivados de dihidro-1H-benzo[*d*]imidazol (BIH) também têm sido utilizados como doadores de sacrifício.³⁶⁻⁴⁰

Para avaliar a eficiência destes sistemas são utilizadas algumas relações, e as principais são o rendimento quântico de fotoluminescência (ϕ) e o número de *Turnover*. O rendimento quântico de fotoluminescência (ϕ) é a medida fótons incidentes que resultam em produtos de redução de CO₂ e é calculado através da razão entre a concentração de produtos de redução de CO₂ e a quantidade de fótons incidentes. O número de *Turnover* (TON) é um parâmetro que representa o número de reduções que ocorrem por catalisador ao longo de sua vida útil e é calculado como a razão molar de produtos de redução de CO₂ em relação ao catalisador inicialmente presente. Qualquer catalisador que reduz CO₂ a CO ou a ácido fórmico, termodinamicamente também é capaz de reduzir prótons a hidrogênio. A seletividade catalítica (CS), é definida como a razão molar de produtos de redução de CO₂ pela de hidrogênio, e assim fornece informações interessantes a respeito da formação de produtos em relação a formação de hidrogênio.⁴¹ Neste contexto, é desejável que os catalisadores tenham alta eficiência de redução de CO₂ e alta seletividade de produtos, suprimindo a formação de H₂.

Complexos de Ru(II), Co(II), Ni(II), Mn(I), Ir(III) e Re(I) compõem uma classe de catalisadores eficientes para a redução de CO₂. Diferentes fotocatalisadores para redução de CO₂ com base em metais, semicondutores e compostos de coordenação já foram reportados com uma larga variabilidade em termos de estabilidade e seletividade.^{33, 42-46} Enquanto metais e semicondutores exigem boa estabilidade, mas pobre seletividade, complexos de metais podem converter CO₂ seletivamente em CO, mas eles falham em termos de longa estabilidade. Um catalisador simples e relativamente robusto para conversão de CO₂ em CO é baseado em complexos de Re(I) com formula geral $fac-[Re^I(NN)(CO)_3(L)]^{(0/+)}$ (onde NN = ligante bipyridínico e L = Cl⁻, Br⁻, CH₃CN e etc.).

O mecanismo proposto para a fotorredução de CO₂ a partir de fotocatalisadores do tipo $fac-[Re^I(NN)(CO)_3(L)]$ é ilustrado na Figura 2. Após a absorção de luz pelo complexo, seu estado excitado ³MLCT é suprimido redutivamente pelo doador de elétrons de sacrifício, o que resulta nesta espécie reduzida em um elétron (OERS). A espécie reduzida em um elétron do catalisador $fac-[Re(NN)(CO)_3L]$ tem duas funções. Uma delas é ser um precursor para o intermediário que reage com CO₂ após a liberação do ligante axial.⁴⁷ É bem conhecido que a OERS libera o ligante axial, resultando em uma espécie radical, $[Re^I(NN^\bullet)(CO)_3]^-$.^{30, 34, 48} O outro papel da OERS é fornecer um segundo elétron para o aduto de CO₂, resultando na redução em dois elétrons do

do substrato e liberando CO. Neste ponto, o fotocatalisador inicial pode ser regenerado pela recoordenação do ligante axial.^{34, 47, 49-50}

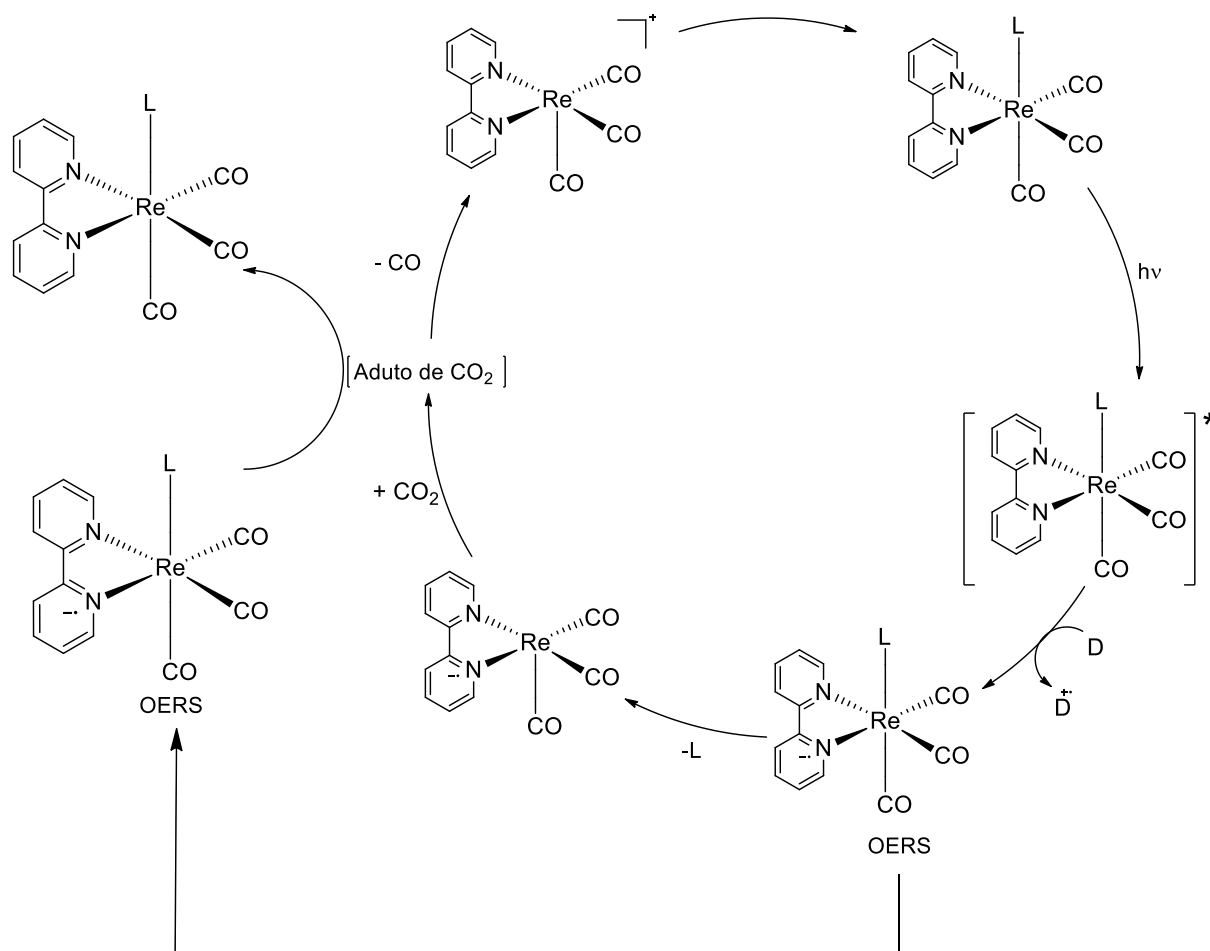


Figura 2. Mecanismo de reação geral para a fotocatalise de reducao de CO₂ através do $fac-[Re(bpy)(CO)_3L]$.^{49, 51}

Nestes sistemas de fotocatalise de reducao de CO₂ deste modelo, que utilizam uma solução de DMF-TEOA (solvente-agente de sacrificio), parte do complexo inicial é convertido rapidamente no aduto TEOA-CO₂ pela troca do ligante axial e inserção de CO₂ na ligação Re-O.²⁸ Este aduto age principalmente com um catalisador. O complexo inicial $fac-[Re(NN)(CO)_3L]$ que resta na solução age como um fotossensibilizador e tem seu estado excitado 3MLCT suprimido redutivamente pelo TEOA, gerando a OERS.⁵² Dois complexos fotoquimicamente reduzidos fornecem elétrons para o aduto de TEOA-CO₂, reduzindo o CO₂ capturado. Durante as reações fotocatalíticas, uma combinação dos mecanismos podem acontecer,²⁸ como é ilustrado na Figura 3.

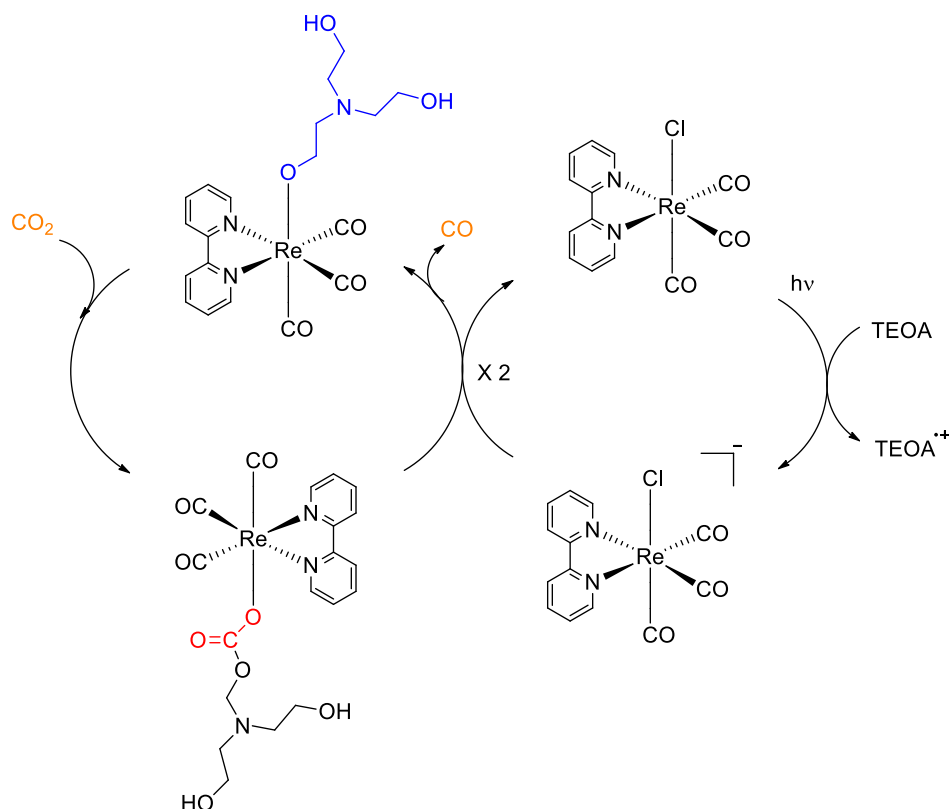


Figura 3. Mecanismo proposto para redução de CO_2 com $\text{fac-}[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{L}]$ em DMF-TEOA adaptado de T. Nakajima et al.⁴⁷

No geral, estes compostos de coordenação do tipo $\text{fac-}[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NN})(\text{CO})_3(\text{L})]$, apresentaram propriedades que os tornam adequados para atuar como fotocatalisadores, ou seja, a mesma molécula possui as funções de fotossensibilizador e de catalisador, pois absorvem a luz visível, possuem tempos de vida do estado excitado longos o suficiente para conduzir as reações subsequentes e também apresentam atividade catalítica, além de múltiplos estados redox acessíveis, tanto no centro metálico quanto nos ligantes.⁴⁷ Eles têm sido bastante utilizados por possuírem rendimentos relativamente altos de fotocatalise e seletividade para redução de CO_2 , apesar de exibirem baixa estabilidade e pobre absorção de radiação solar.^{24, 34, 52-53} Por exemplo, o número de *Turnover* (TON_{CO}) reportado para estes compostos varia de 9 a 35 em uma mistura de DMF/trietanolamina (TEOA), dependendo do substituinte do ligante bipyridínico.⁵⁴ Sabendo a importância de entender os sistemas de fotocatalisadores, um grande número de estudos foram feitos com objetivo de melhorar estes valores de TON, e assim, estratégias sucederam ao incluir variações no ligante polipiridínico.^{30, 55-60}

Alguns diferentes ligantes polipiridínicos foram investigados nestes sistemas, como bipyridinas, fenantrolinas e etc.⁶¹ Modificações no substituinte R do catalisador $\text{fac-}[\text{Re}(\text{R-bpy})(\text{CO})_3\text{L}]$ (onde $\text{R} = \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3, \text{tBu}, \text{H}, \text{CN}, \text{CF}_3$; $\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{py}(\text{OTf})$, ou $\text{CH}_3\text{CN}(\text{OTf})$) foram estudadas para entender como afetam a estabilidade, atividade e sobrepotencial do catalisador

e verificar o efeito do substituinte na afinidade do catalisador pelo CO₂ e outros intermediários relevantes para o mecanismo catalítico em eletrocatalise de redução de CO₂. Nesta investigação, os complexos com R = CH₃ e tBu apresentaram maiores frequências de turnover (TOF) e maiores sobrepotenciais em relação ao seu correspondente sem substituinte.⁶² Assim, a investigação do efeito de grupos substituintes nestes ligantes ainda não foi realizada, de forma sistemática, para entender como a capacidade doadora e/ou aceptora de carga destes substituintes afeta os mecanismos de reações fotocatalíticas de redução de CO₂, nas condições experimentais de uma fotocatalise.

Este trabalho consistiu na investigação das propriedades fotoquímicas e fotofísicas de complexos de Re(I), do tipo *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] visando sua possível aplicação em processos de conversão de energia solar em energia química através da fotorredução de CO₂, variando o substituinte nas posições 4,4 da bipyridina, de modo a buscar a correlação entre a capacidade aceptora/doadora de cargas destes substituintes com as suas propriedades em reações fotocatalíticas de redução de CO₂. As modificações foram realizadas de modo a compreender como tais parâmetros influenciam nos mecanismos de fotocatalise de redução de CO₂ e trazer informações sobre os processos de transferência de cargas dentro dos sistemas propostos. Estes processos e relações ainda não são totalmente compreendidos, e estas novas informações adquiridas nesse trabalho são contribuições significativas para este campo de pesquisa, pois foi possível estabelecer tendências entre as constantes de hammet dos substituintes com suas propriedades e também com suas velocidades de formação e decaimento na presença de CO₂, e assim, auxiliam no desenvolvimento de sistemas mais eficientes de conversão de energia solar em química através da fotorredução de CO₂.

2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi investigar propriedades fotoquímicas e fotofísicas de compostos de coordenação rênio(I) com potencial aplicação em sistemas de conversão de energia solar para energia química através da fotorredução de CO_2 . Para entender os efeitos que controlam a eficiência desses sistemas, foram estabelecidas relações entre as mudanças nas estruturas moleculares dos compostos de forma sistemática com base nas diferentes capacidades de doar/receber elétrons do substituinte bipyridínico com suas propriedades eletroquímicas, espectroscópicas, fotofísicas e fotoquímicas. Tais propriedades influenciam na dinâmica das várias reações e processos de transferência de elétrons que impulsionam ou inibem a conversão de energia solar em energia química.

Assim, também é objetivo desde projeto a investigação dos processos envolvidos na fotocatalise de redução de CO_2 e os mecanismos atuantes, para um maior entendimento de como estes sistemas de estudo funcionam em relação as modificações realizadas. Para atingir os objetivos propostos, serão preparados os compostos $fac\text{-[Re(bpy)(CO)}_3\text{Cl]}$, $fac\text{-[Re(Mebpy)(CO)}_3\text{Cl]}$, $fac\text{-[Re}((\text{CH}_3\text{O})\text{bpy})(\text{CO)}_3\text{Cl]}$, $fac\text{-[Re(Brbpy)(CO)}_3\text{Cl]}$, $fac\text{-[Re}((\text{HO}_2\text{C})\text{bpy})(\text{CO)}_3\text{Cl]}$ e $fac\text{-[Re}((\text{H}_3\text{CO}_2\text{C})\text{bpy})(\text{CO)}_3\text{Cl]}$, apresentados na Figura 4.

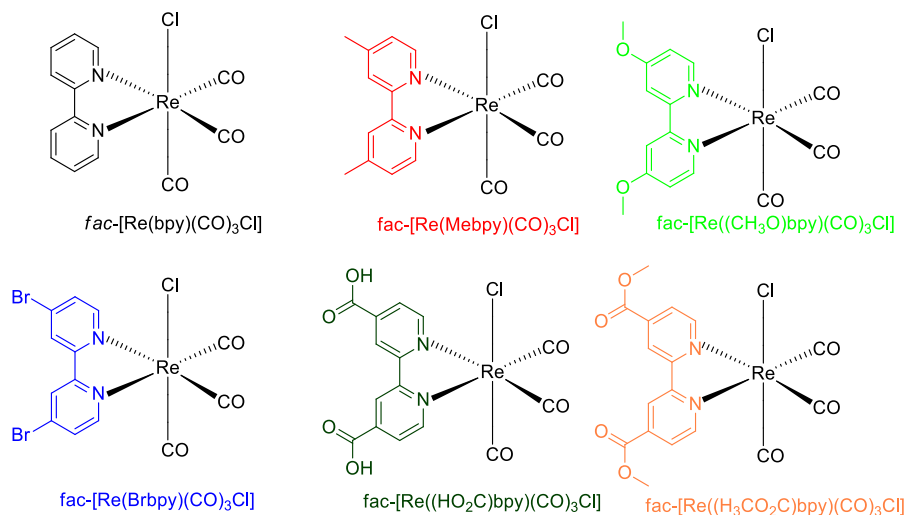


Figura 4. Estrutura geral dos compostos $fac\text{-[Re(bpy)(CO)}_3\text{Cl]}$, $fac\text{-[Re(Mebpy)(CO)}_3\text{Cl]}$, $fac\text{-[Re}((\text{CH}_3\text{O})\text{bpy})(\text{CO)}_3\text{Cl]}$, $fac\text{-[Re(Brbpy)(CO)}_3\text{Cl]}$, $fac\text{-[Re}((\text{HO}_2\text{C})\text{bpy})(\text{CO)}_3\text{Cl]}$ e $fac\text{-[Re}((\text{H}_3\text{CO}_2\text{C})\text{bpy})(\text{CO)}_3\text{Cl]}$.

3. Parte Experimental

3.1. Materiais

Os seguintes materiais e reagentes foram utilizados como que recebidos de seus fornecedores comerciais: 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Aldrich, 99%), 2,2'-bipiridina (Vetec, 98%), 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina (Ark Pharm, 98%), 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (Oakwood Chemical, 98%), 1,10-fenantrolina (phen; Strem, 99%), acetato de sódio trihidratado (Synth, 99,0%), Na₂Cr₂O₇ (Synth, 99,5%), H₂SO₄ (Merck, 95-97%), NaOH (Sigma-Aldrich, >98%), HCl (Synth, 36,5%), metanol (Synth, 99,8%), diclorometano (Synth, 99,5%), Na₂SO₄ (Synth, anidro, 99,0%), tolueno (Synth, 99,5%), [Re(CO)₅Cl] (Aldrich, 98%), xileno (Synth, 98,5%), éter etílico (Synth, 98,0%), n-pentano (Synth, 99%), etanol (Merck, LiChrosolv, ≥99,9%), acetone (Synth, ≥99,5%), n-hexano (Synth, PA, 100%), acetonitrila (Sigma-Aldrich, HPLC grade, ≥99,9% or Burdick & Jackson, spectrophotometric grade), CD₃CN (Aldrich, ≥99,8%), N,N-dimetilformamida (DMF EMPARTA grade solventes; 99,5%), trietanolamina (TEOA; Sigma-Aldrich, ≥99%), tetra-n-butilamônio hexafluorofosfato (TBAPF₆; Aldrich, 98%), ferroceno (Aldrich, 98%), gás argônio (Airgas, >99,99%), gás CO₂ (White Martins, >99,8%), peneira molecular (Sigma-Aldrich, 4 Å). N,N-dimetilformamida (DMF; Merck, 99,5%) foi seco com peneira molecular de 4 Å. K₃[Fe(C₂O₄)₃].3H₂O foi utilizado de estudos prévios.⁶³

3.2. Sínteses

3.2.1. Síntese do ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico, (HO₂C)bpy

O ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina, (HO₂C)bpy, foi preparado com pequenas modificações no procedimento descrito na literatura⁶⁴. Inicialmente, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina foi lentamente adicionado a uma solução de Na₂Cr₂O₇ em H₂SO₄ concentrado e a mistura foi agitada por 30 minutos em um banho de gelo. Água deionizada gelada foi adicionada à solução restante e o precipitado foi filtrado e lavado com água. O sólido foi coletado por filtração à vácuo e dissolvido em água com adição de NaOH até pH 10. O produto final foi precipitado pela adição de HCl à solução até atingir pH 2 e o sólido branco resultante foi coletado, lavado com água e seco em dessecador. A cristalização foi realizada até que a cor do sólido ficasse branca, sem resquícios amarelados ou verdes. Desta forma, foi obtido o composto (HO₂C)bpy (Rendimento = 93%. *Anal. Calc.* para C₁₂H₈N₂O₄: C, 58,97%; H, 3,28%; N, 11,47%. Obtido: C, 57,74%; H, 3,24%; N, 11,08%).

3.2.2. Síntese do 4,4'-dimetoxicarbonil-2,2'-bipiridina, (H₃CO₂C)bpy

O 4,4'-dimetoxicarbonil-2,2'-bipiridina, (H₃CO₂C)bpy, foi preparado seguindo os procedimentos descritos na literatura.⁶⁵ Em um balão de fundo redondo foi adicionado o composto de partida, (HO₂C)bpy, previamente preparado, junto com de metanol e H₂SO₄

concentrado. A mistura foi aquecida à temperatura de ebulição e o refluxo foi mantido por 24 horas. Após este período, a solução foi resfriada à temperatura ambiente, adicionou-se água deionizada e o pH da solução foi ajustado em 8 pela adição de uma solução aquosa de NaOH 25%. A seguir, o produto de interesse foi extraído com diclorometano. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e rotoevaporada para obtenção do sólido branco, que foi recristalizado a partir de tolueno para obtenção do diéster de interesse. Desta forma, foi preparado o composto (H₃CO₂C)bpy (Rendimento = 86%. Anal. Calc. para C₁₄H₁₂N₂O₄: C, 61,72%; N, 10,28%; H, 4,41%. Obtido: C, 61,66%, N, 9,92%; H, 4,36%).

3.2.3. Síntese dos complexos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl], NN = bpy, Mebpy, Brbpy, (CH₃O)bpy e (H₃CO₂C)bpy

As sínteses dos complexos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl], nos quais NN = bpy, Mebpy, Brbpy, (CH₃O)bpy e (H₃CO₂C)bpy, foram realizadas com base em procedimentos reportados para compostos Re-NN-Cl.⁶⁶⁻⁶⁷

Em um balão de fundo redondo de três bocas, [Re(CO)₅Cl] e o ligante NN em questão, na proporção 1 : 1,5, respectivamente, foram suspensos em xileno. A mistura foi aquecida até o refluxo por 2 – 6 horas, dependendo do ligante usado, sob atmosfera de argônio. As reações foram monitoradas através das variações de seus espectros eletrônicos para garantir a reação completa. A mistura foi filtrada enquanto a solução ainda estava quente e o sólido foi lavado com éter etílico. Quando necessário, o sólido obtido foi recristalizado com n-pentano a partir de solução em diclorometano.

Re-bpy-Cl (Rendimento = 77%. Anal. Calc. para C₁₃H₈ClN₂O₃Re: C, 33,81; H, 1,75; N, 6,07%; Obtido: C, 34,24; H, 1,73; N, 5,73%. RMN ¹H (CD₃CN, 500 MHz, δ/ppm): 8,82 (d, 2H, J = 5,5 Hz); 8,22 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 8,00 (dt, 2H, J = 8,1 e 1,3 Hz); 7,43 (dt, 2H, J = 5,5 e 1,3 Hz)).

Re-Mebpy-Cl (Rendimento = 81%. Anal. Calc. para C₁₅H₁₂ClN₂O₃Re: C, 36,77; H, 2,47; N, 5,72%; Obtido: C, 37,37; H, 2,47; N, 5,49%. RMN ¹H (CD₃CN, 500 MHz, δ/ppm): 8,62 (d, 2H, J = 5,6 Hz); 8,06 (s, 2H); 7,24 (d, 2H, J = 5,6); 2,35 (s, 6H)).

Re-Brbpy-Cl (Rendimento = 77%. Anal. Calc. para C₁₃H₆BrClN₂O₃Re: C, 25,20; H, 0,98; N, 4,52%; Obtido: C, 25,61; H, 0,97; N, 4,36%. RMN ¹H (CD₃CN, 500 MHz, δ/ppm): 8,49 (d, 2H, J = 5,9 Hz); 8,33 (d, 2H, J = 2,0 Hz); 7,49 (dd, 2H, J = 5,9 e 2,0 Hz)).

Re-(CH₃O)bpy-Cl (Rendimento = 80%. RMN ¹H (CD₃CN, 500 MHz, δ/ppm): 8,55 (d, 2H, J = 6,5 Hz); 7,67 (d, 2H, J = 2,7 Hz); 6,91 (dd, 2H, J = 6,5 e 2,7 Hz); 3,82 (s, 6H)).

Re-(H₃CO₂C)bpy-Cl (Rendimento = 71%. RMN ¹H (CD₃CN, 500 MHz, δ/ppm): 8,97 (d, 2H, J = 5,8 Hz); 8,73 (s, 2H); 7,85 (dd, 2H, J = 5,8 e 1,7 Hz); 3,80 (s, 6H)).

3.2.4. Síntese do complexo *fac*-[Re((HO₂C)bpy)(CO)₃Cl]

Já a síntese do *fac*-[Re((HO₂C)bpy)(CO)₃Cl], foi realizada com base em um procedimento similar ao anterior, com algumas modificações, baseado na literatura.⁵⁴

Em um balão de fundo redondo de três bocas, [Re(CO)₅Cl] e o ligante (HO₂C)bpy, na proporção 1 : 1,2, respectivamente, foram suspensos em etanol. A mistura foi aquecida até o refluxo por 7 horas sob atmosfera de argônio. A reação foi monitorada através das variações de seu espectro eletrônico para garantir a reação completa. A mistura foi filtrada enquanto a solução ainda estava quente e o sólido foi lavado com éter etílico. O sólido obtido foi recristalizado a partir de acetona com hexano.

Re-(HO₂C)bpy-Cl (Rendimento = 71%. Anal. Calc. para C₁₅H₈ClN₂O₇Re: C, 32,76; H, 1,47; N, 5,09%; Obtido: C, 32,29; H, 1,65; N, 4,78%. RMN ¹H (CD₃CN, 500 MHz, δ/ppm): 8,89 (d, 2H, J = 5,6 Hz); 8,76 (s, 2H); 7,80 (dd, 2H, J = 5,6 e 1,6 Hz).

3.3. Métodos

3.3.1. Análise Elementar

Os teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e oxigênio dos compostos preparados foram pelo Analisador Elementar Flash EA 1112 (Thermo Scientific) em funcionamento na Central Experimental Multiusuário da UFABC

3.3.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

As análises de ressonância magnética nuclear, RMN, de ¹H foram realizadas no espectrômetro de ressonância magnética nuclear Varian - 500 MHz, disponível na Central Experimental Multiusuário da UFABC. As amostras foram dissolvidas em solventes deuterados e seus picos residuais foram utilizados como referência interna.

3.3.3. Espectroscopia Eletrônica Uv-vis

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis foram obtidos no espectrofotômetro modelo 8453 da Agilent. O equipamento realiza varreduras de 190 a 1100 nm utilizando um arranjo de diodos. Os espectros foram obtidos em cubetas de quartzo fundido de 1,000 cm.

3.3.4. Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão foram obtidos em uma cubeta de quartzo com quatro faces polidas e de 1,000 cm de caminho óptico no espectrofluorímetro Cary Eclipse da Varian que utiliza uma lâmpada de xenônio como fonte de radiação, realiza varreduras de 190 a 1100 nm. A velocidade de varredura pode ser ajustada entre 0,01 a 24000 nm min⁻¹ e as fendas podem ser variadas entre 1,5 a 20 nm. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente em acetonitrila

e/ou DMF após purgar as amostras com argônio por 30 minutos, com comprimento de excitação em 370 nm.

3.3.5. Eletroquímica

As características eletroquímicas dos compostos preparados foram avaliadas por voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial, utilizando um potenciostato/galvanostato μ autolab tipo III, usando um arranjo composto por um eletrodo de trabalho de carbono vítreo (Metrohm), um eletrodo auxiliar de platina (Metrohm) e um eletrodo de pseudo-referência de fio de prata (Metrohm) em acetonitrila. Os compostos foram dissolvidos em uma solução de acetonitrila com hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) que foi utilizado como eletrólito suporte. O par Fc/Fc^+ foi utilizado como padrão interno. As soluções foram previamente purgadas com argônio por 15 minutos e durante a realização da medida o fluxo de argônio foi mantido sobre a solução em análise. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e os de pulso diferencial com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Todos os potenciais são reportados versus o eletrodo normal de hidrogênio (NHE), utilizando $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +630 \text{ mV vs. NHE}$ em acetonitrila.⁶⁸

3.3.6. Actinometria Química

A intensidade da luz incidente nas medições fotoquímicas foi determinada depois de cada experimento usando o actinômetro químico descrito para Hatchard-Parker, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.^{63, 69} Uma solução de actinômetro 6 mmol L^{-1} foi preparada dissolvendo $0,15 \text{ mmol}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($73,68 \text{ mg}$) em $2,5 \text{ mL}$ de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), e diluindo para 25 mL com água destilada. Em seguida, $3,5 \text{ mL}$ desta solução foi transferido para uma cubeta de quartzo de $1,000 \text{ cm}$ de caminho óptico e irradiada com luz por um determinado período de tempo sob agitação. $1,5 \text{ mL}$ da solução irradiada foi adicionado a um balão volumétrico de 10 mL contendo 4 mL de $0,1\%$ de solução aquosa de 1,10- fenantrolina e $0,5 \text{ mL}$ de tampão (solução estoque: $0,1 \text{ mol}$ de acetato de sódio tri-hidratado ($13,62 \text{ g}$), 1 mL de H_2SO_4 concentrado, diluído para 100 mL com água deionizada), e o volume foi completado com água deionizada. Uma solução de referência foi preparada da mesma maneira, exceto que não foi irradiada. Ambas as soluções foram mantidas no escuro (cerca de uma hora), e a diferença de absorvância entre as amostras foi medida em 510 nm .

3.3.7. Reações Fotoquímicas – Irradiação de Luz

Para investigar as reações fotoquímicas, foram realizadas irradiações em 365 nm com uma lâmpada Oriel 200 W de alta pressão $\text{Hg}(\text{Xe})$ (modelo 6921) e uma fonte universal Newport modelo 69907. O comprimento de onda de irradiação de luz foi selecionado utilizando um filtro de interferência apropriado. O tempo de irradiação foi controlado através do modo

cinético do próprio espectrofotômetro modelo 8453 da Agilent acoplado ao sistema e um cronômetro. A intensidade de luz foi mantida por volta de $1,0 \times 10^{-8}$ einstein s^{-1} .

Para a investigação da formação da espécie reduzida em um elétron (OERS) dos compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl], uma solução de 3,5 mL de DMF-TEOA (5:1 v/v) contendo o complexo selecionado foi transferido para um sistema especialmente projetado, composto por uma cubeta de quartzo de 1,000 cm de caminho óptico, a fonte de irradiação selecionada em 365 nm em perpendicular a um espectrofotômetro, para medições dos espectros de absorção durante a irradiação, Figura 5. A absorbância das soluções foi ajustada para aproximadamente $A = 1,5$ no comprimento de onda de irradiação. As soluções foram purgadas com gás argônio por 30 min antes das medições. Após medir os espectros de absorção das soluções iniciais, elas foram irradiadas com luz monocromática de 365 nm por intervalos de tempo especificados e os espectros de absorção correspondentes foram medidos imediatamente. As soluções foram irradiadas até que não fossem observadas alterações espectrais ao longo do tempo.

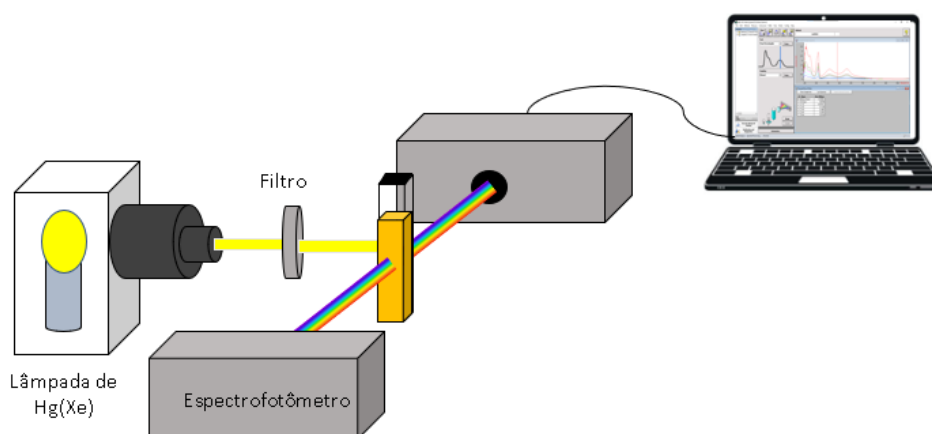


Figura 5. Esquema utilizado para experimentos de formação e estabilidade da OERS

Para investigar a estabilidade da espécie reduzida de um elétron dos compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] e reatividade com CO₂, 3,5 mL de uma solução de DMF-TEOA (5:1 v/v) contendo o complexo de Rênio(I) selecionado com absorbância ajustada para aproximadamente $A = 1,5$ a 365 nm, foi transferido para uma cubeta selada de quartzo de 1,000 cm. As soluções foram purgadas por 30 min antes das medições com gás argônio ou CO₂. As soluções foram então irradiadas com luz monocromática de 365 nm até que a conversão máxima para a espécie reduzida de um elétron fosse alcançada. Imediatamente após a interrupção da irradiação, os perfis de decaimento das espécies reduzidas foram monitorados no escuro por mudanças na absorbância em comprimentos de onda característicos dessas espécies.

3.4. Tratamento de Dados

3.4.1. Eletroquímica

Os picos de potenciais anódico (E_{AP}) e catódico (E_{CP}) foram extraídos através da análise direta dos voltamogramas cíclicos, Figura 6, quando possível. Os potenciais de meia onda ($E_{1/2}$) foram determinados utilizando a Equação (11).

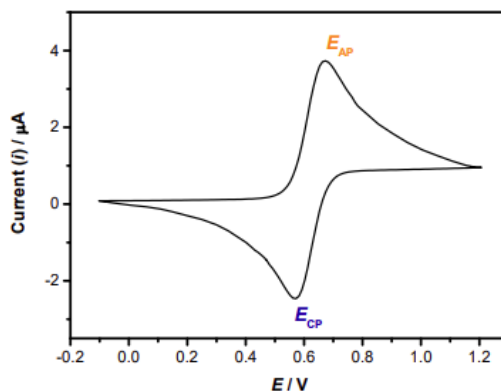


Figura 6. Representação de voltamograma cíclico para um processo eletroquímico reversível

$$E_{1/2} = \frac{E_{AP} + E_{CP}}{2} \quad (11)$$

Alternativamente, os valores de $E_{1/2}$ foram extraídos dos voltamogramas de pulso diferencial.

3.4.2. Determinação dos Potenciais dos Estados Excitados

A energia livre de Gibbs armazenada no estado excitado 3MLCT , ΔG_{ES} , foi estimada através do cruzamento entre os espectros de excitação e emissão.

Os potenciais dos estados excitados do doador de elétron (E_{ox}^*) ou aceptor (E_{red}^*), Figura 7, foram estimados através da subtração ou adição, respectivamente, os valores de ΔG_{ES} aos potenciais redox do estado fundamental para a primeira oxidação (E_{ox}) ou redução (E_{red}) medidos eletroquimicamente, como mostrado nas Equações (12) e (13), com unidades de ΔG_{ES} em eV.^{33, 70-71}

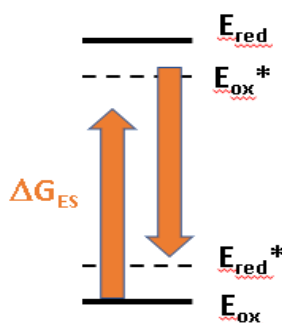


Figura 7. Diagrama de energia dos potenciais redox dos estados fundamentais e excitados, e a energia livre de Gibbs armazenada no estado excitado.

$$E_{ox}^* = E_{ox} - DG_{ES} \quad (12)$$

$$E_{red}^* = E_{red} + DG_{ES} \quad (13)$$

3.4.3. Determinação do Rendimento Quântico de Fotoluminescência (ϕ_{PL})

O rendimento quântico de fotoluminescência dos complexos, ϕ_{PL} , foi determinado de acordo com a Equação (14),⁷² onde $\int I_{PL}$ e $\int I_{PL}^{ref}$ são as intensidades de fotoluminescência integradas da amostra e do compostos de referência, respectivamente, A e A_{ref} são as absorvâncias da amostra e da referência no comprimento de onda de excitação, n é o índice de refração do solvente no qual a amostra foi dissolvida, n_{ref} é o índice de refração do solvente no qual a referência foi preparada, e ϕ_{PL}^{ref} é o rendimento quântico de fotoluminescência do compostos de referência já conhecido.

$$\phi_{PL} = \frac{\int I_{PL} A_{ref} n^2}{\int I_{PL}^{ref} A n_{ref}^2} \phi_{PL}^{ref} \quad (14)$$

O composto *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] ($\phi_{PL}^{ref} = 0.006$ em acetonitrila) foi utilizado como padrão para determinar o rendimento quântico de fotoluminescência dos compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl].⁷³ Os espectros de fotoluminescência utilizados para determinar os rendimentos quânticos foram obtidos ajustando a concentração das soluções para manter $A \approx A_{ref}$ no comprimento de onda de excitação e absorvância menor que 0,2.

3.4.4. Determinação dos Tempos de Vida de Fotoluminescência, Constantes de Velocidade Decaimento Radiativos e Não-Radiativos

Os tempos de vida de fotoluminescência, τ_{PL} , foram determinados através do ajuste monoexponencial das curvas de decaimento das intensidades de fotoluminescência em função do tempo, Equação (15), no qual B é um fator pré-exponencial.

$$\phi_{PL} = \frac{\int I_{PL} A_{ref} n^2}{\int I_{PL}^{ref} A n_{ref}^2} \phi_{PL}^{ref} \quad (15)$$

A determinação das constantes de velocidade de decaimento radiativo (k_r) e não-radiativo (k_{nr}) foram determinadas usando as Equações (16) e (17), onde ϕ_{PL} é o rendimento quântico de fotoluminescência e τ_{PL} é o tempo de vida de fotoluminescência.⁷⁴⁻⁷⁵

$$k_r = \frac{\phi_{PL}}{\tau_{PL}} \quad (16)$$

$$k_{nr} = \frac{(1 - \phi_{PL})}{\tau_{PL}} \quad (17)$$

3.4.5. Supressão do Estado Excitado

A supressão do estado excitado responsável pela fotoluminescência dos compostos preparados foi analisada através das variações de intensidade de fotoluminescência em função da concentração do supressor. Os dados foram ajustados utilizando a equação de Stern-Volmer, Equação (18), onde $[Q]$ é a concentração do supressor, $\int I_0$ e $\int I$ são as áreas de emissão dos complexos sem o supressor e com o supressor, respectivamente

$$\frac{\int I_0}{\int I} = 1 + K_{SV}[Q] \quad (18)$$

As constantes cinéticas de supressão do estado excitado, k_q foram determinadas através da relação entre dos tempos de vida de fotoluminescência τ_{PL} e as constantes de Stern-Volmer K_{SV} , Equação (19).

$$k_q = \frac{K_{SV}}{\tau_{PL}} \quad (19)$$

4. Discussões e Resultados

4.1. Espectros eletrônicos

Os espectros eletrônicos dos compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] em acetonitrila (Figura 8), exibem bandas de absorção intensas ($\epsilon > 10^3$) entre 250 e 500 nm atribuídas a transições de energia características de compostos de coordenação com ligantes bipyridínico.

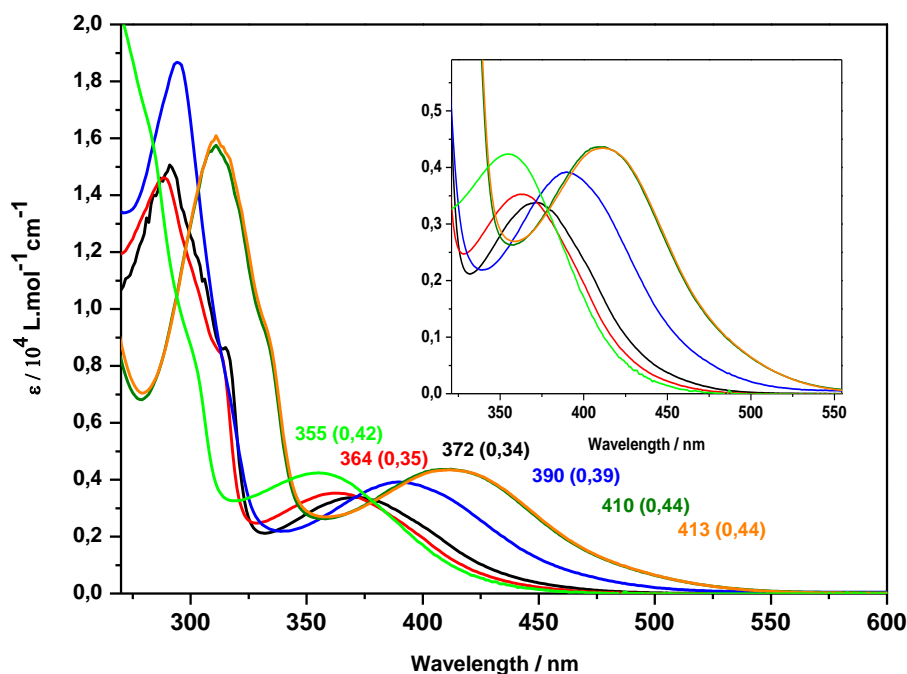


Figura 8. Espectro eletrônico de [Re(bpy)(CO)₃Cl] (—), [Re(Mebpy)(CO)₃Cl] (—), [Re(Brbpy)(CO)₃Cl] (—), [Re((HO₂C)bpy)(CO)₃Cl] (—), [Re((H₃CO₂C)bpy)(CO)₃Cl] (—) e [Re((CH₃O)bpy)(CO)₃Cl] (—) em acetonitrila. A figura destacada mostra as bandas de absorção de menor energia. Também são apresentados seus comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}) e coeficientes de absorvidade molar (ϵ) identificados por cores.

As bandas de maior energia, localizadas entre 250 e 350 nm são atribuídas às transições intraligante, ou seja, localizadas e características dos ligantes bipyridínicos, que também podem ser observadas nos ligantes isolados. Já as bandas de menor energia entre 350 e 500 nm foram atribuídas às transições MLCT, $d\pi_{Re} \rightarrow \pi^*_{NN}$ e são típicas de compostos tricarbônicos polipiridínicos de Re(I).^{66-67, 77-78} Os comprimentos de onda de máxima absorção destas bandas são influenciadas pelos diferentes substituintes das posições 4,4' da bipyridina. A presença de substituintes com efeito retirador de cargas intenso, como Br, (HO₂C) e (H₃CO₂C), resulta em um deslocamento batocrômico destas bandas em comparação ao complexo sem substituintes (Rebpy), ou seja, uma diminuição da energia de separação entre os níveis eletrônicos doador ($d\pi_{Re}$) e o aceptor (π^*_{NN}) do ligante. Este efeito já foi visto em outros complexos de Re(I), Ru(II) e Mn(II), nos quais substituintes retiradores de densidade eletrônica diminuem a energia de separação dos orbitais, enquanto substituintes doadores, como CH₃ e CH₃O aumentam a energia

de separação dos orbitais, resultando no deslocamento hipsocrômico das bandas de absorção.^{62,}

79-83

Esta capacidade doadora ou aceptora de elétrons é descrita através da constante de Hammett (σ_p), na qual pode ser estabelecida uma tendência praticamente linear com os valores para-substituídos das constantes de Hammett, com os comprimentos de absorção de suas bandas de absorção de menor energia, Figura 9.

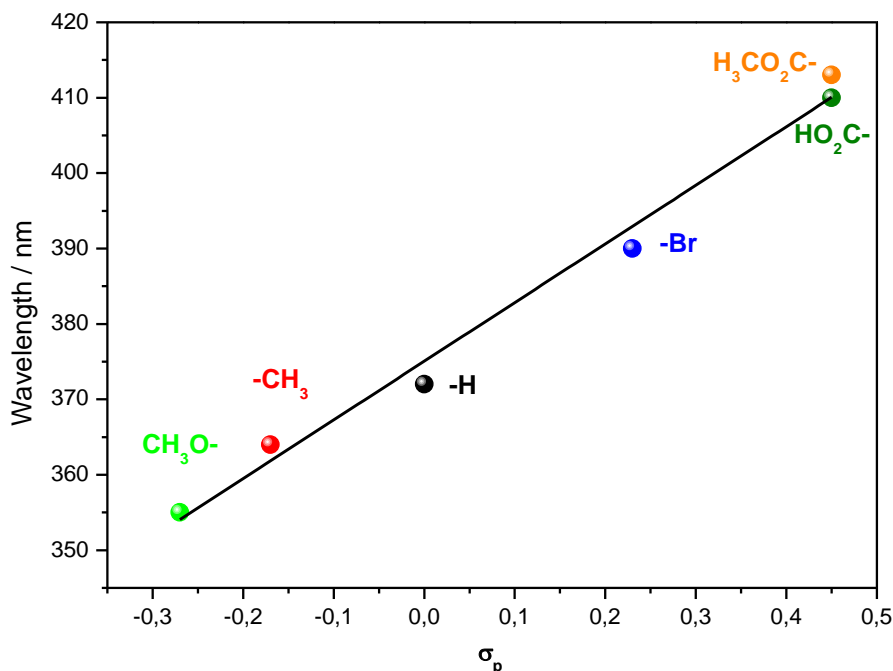


Figura 9. Tendência entre o caráter elétron-doador do substituinte 4,4'-bpy e o comprimento de onda de absorção de menor energia dos complexos $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (—), $[\text{Re}(\text{Mebpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (—), $[\text{Re}(\text{Brbpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (—), $[\text{Re}((\text{HO}_2\text{C})\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (—), $[\text{Re}((\text{H}_3\text{CO}_2\text{C})\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (—) e $[\text{Re}((\text{CH}_3\text{O})\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (—).

A análise das constantes de Hammett para os ligantes para-substituídos estudados revelou uma tendência clara. À medida que a constante de Hammett aumenta, indicando uma diminuição na capacidade doadora do substituinte, observou-se um aumento no comprimento de onda de absorção de menor energia dos complexos em estudo. Essa relação entre a constante de Hammett e o comprimento de onda de absorção sugere que o perfil doador ou aceptor do substituinte na posição para tem um impacto significativo nas propriedades eletrônicas dos compostos.

Este fenômeno pode ser explicado pela interação eletrônica entre o substituinte e o complexo, onde substituintes mais fortemente doadores promovem a diminuição entre os níveis de energia envolvidos na transição eletrônica, resultando em comprimentos de onda menores. Por outro lado, substituintes com uma capacidade doadora reduzida induzem

complexos com energias de absorção maiores, refletidas em comprimentos de onda mais longos.

4.2. Eletroquímica

As propriedades eletroquímicas dos complexos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] foram investigadas via técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial, Figura 10. Os processos de redução na região entre -2,0 e -0,6 V vs. NHE foram atribuídos principalmente aos processos redox centrados nos ligantes polipiridínicos.⁸⁴⁻⁸⁶ Os processos de oxidação foram observados entre +1,5 e 2,0 V vs NHE, correspondentes à oxidação do centro metálico (Re^I→Re^{II}).

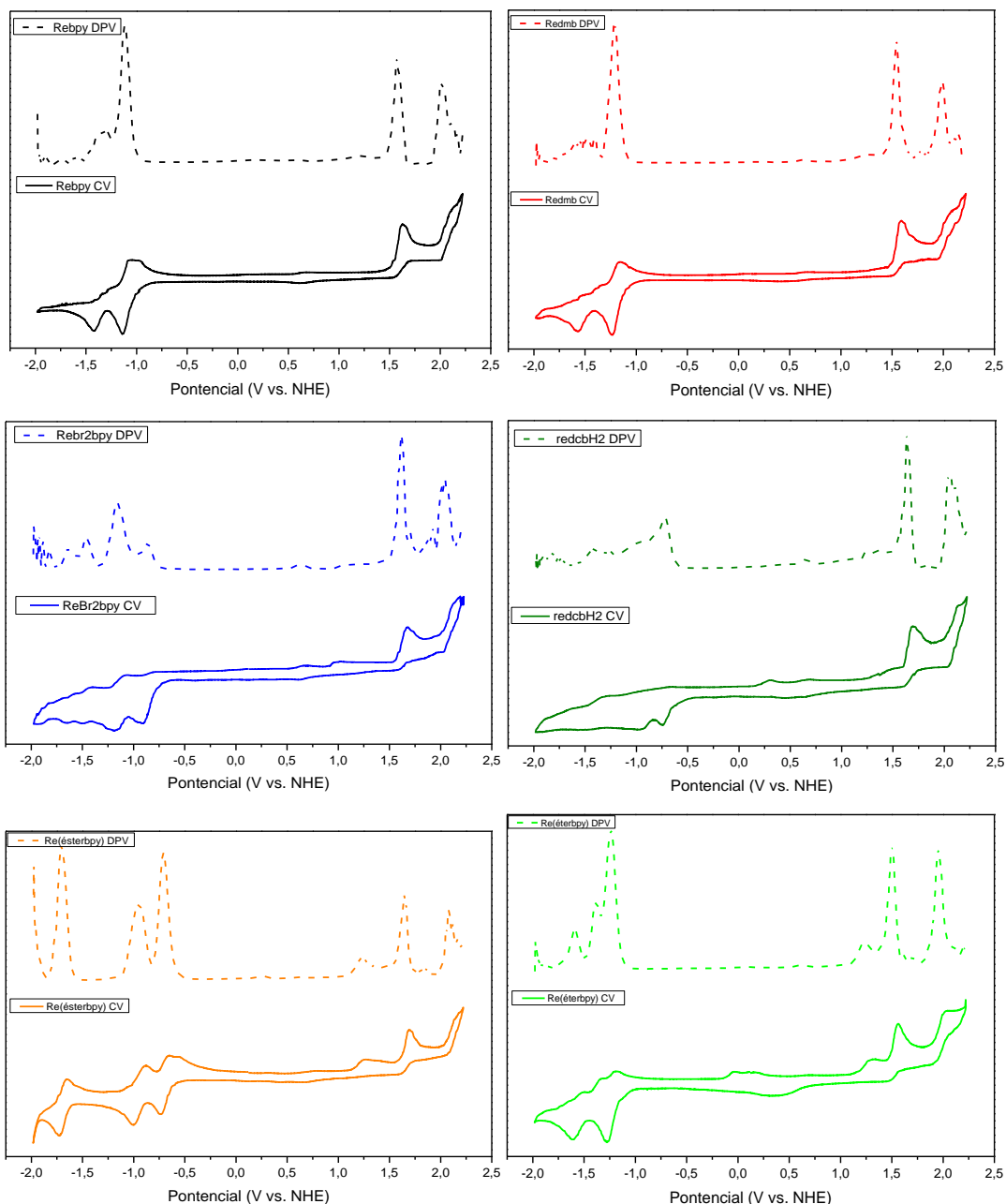


Figura 10. Voltamogramas cíclico (linha sólida) e de pulso diferencial (linha traçada) dos compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] em 0.1 mol L⁻¹ de TBAPF₆/acetonitrila (v (CV) = 100 mV s⁻¹; v (DPV) = 10 mV s⁻¹; T = 298 K). A seta indica a direção da varredura.

Tabela 1. Potenciais de meia-onda determinados para os complexos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] em 0.1 mol L⁻¹ TBAPF₆/acetonitrila (v (CV) = 100 mV s⁻¹; v (DPV) = 10 mV s⁻¹; T = 298 K). Os valores destacados correspondem à primeira redução do ligante e a primeira oxidação Re^{+/2+}, respectivamente.

Composto	$E_{1/2}$ / V vs. NHE	
[Re((H ₃ CO ₂ C)bpy)(CO) ₃ (Cl)]	-1,71; -0,94; -0,71	+1,64 ; 2,08
[Re((HO ₂ C)bpy)(CO) ₃ (Cl)]	-0,73	+1,63 ; 2,03
[Re(Brbpy)(CO) ₃ (Cl)]	-1,47; -1,15; -0,87	+1,62 ; +2,04
[Re(bpy)(CO) ₃ (Cl)]	-1,31; -1,11	+1,57 ; +2,00
[Re(Mebpy)(CO) ₃ (Cl)]	-1,55; -1,20	+1,54 ; +1,99
[Re((CH ₃ O)bpy)(CO) ₃ (Cl)]	-1,59; -1,38; -1,23	+1,50 ; 1,95

A presença de substituintes com caráter doador ou aceptor de elétrons distintos também influencia diretamente nos potenciais de oxidação e redução dos complexos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl]. O maior caráter aceptor de elétrons dos substituintes (HO₂C), (H₃CO₂C) e Br, como já observado nos espectros eletrônicos, diminuem a densidade eletrônica no centro metálico, tornando seus potenciais de oxidação mais positivos e seus potenciais de redução menos negativos, em relação ao complexo sem substituinte bpy. Já os substituintes com caráter doador de cargas CH₃ e CH₃O causaram o efeito contrário, nos quais seus potenciais de oxidação diminuíram e seus potenciais de redução ficaram mais negativos, Tabela 1. A tendência de aumento linear dos valores de potenciais redox em função das constantes de Hammett σ_p , CH₃ O > CH₃ > bpy-H > Br > (HO₂C) = (H₃CO₂C) de ligante é observada abaixo, Figura 11. Estas pequenas mudanças nos valores de $E_{1/2}$ em função do substituinte e tendência já foram descritos outras vezes na literatura para diversos compostos similares.^{62, 80-81, 84, 87}

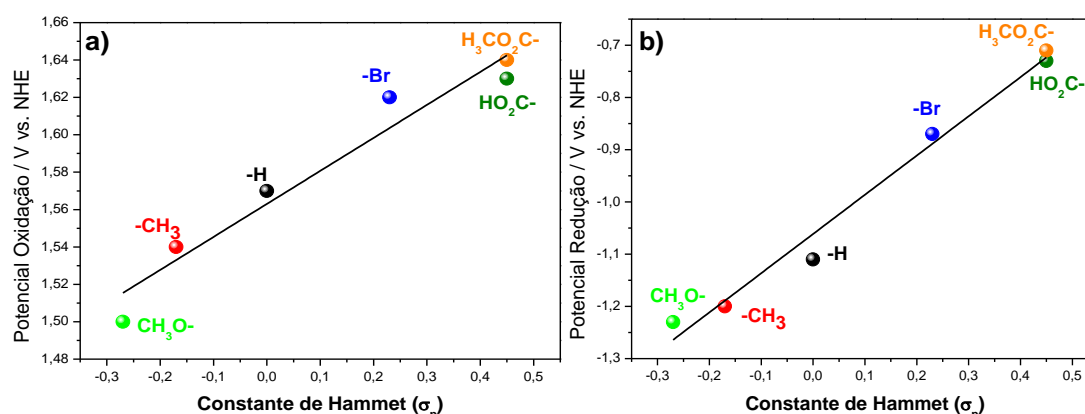


Figura 11. Relação entre os potenciais de oxidação (a) ou de redução (b) dos complexos de Re com as suas respectivas constantes de Hammett.

4.3. Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear dos compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] são apresentados da FIGURA A I a FIGURA A VI nos anexos.

Em todos complexos, os hidrogênios ligados aos anéis piridínicos apresentam valores de deslocamento químico típicos destes ligantes, com deslocamento químico na região entre 7-9 ppm, pois são desblindados pelo campo anisotrópico gerado pelos elétrons do sistema π do anel. Ao comparar os complexos entre si, é nítida a influência entre os deslocamentos químicos em função da capacidade doadora ou aceptora de cargas do substituinte. A metila (CH₃) é um substituinte doador de densidade eletrônica e, portanto, não gera um efeito de blindagem da nuvem eletrônica dos prótons piridínicos, assim como o éter (CH₃O). Já os substituintes retiradores de densidade eletrônica desblindam os prótons da estrutura e assim resultando em um maior deslocamento químico para estes, como é observado nos complexos com Br, (HO₂C) e (H₃CO₂C) de substituintes. A mesma tendência observada anteriormente com relação aos potenciais redox também é observada para os deslocamentos químicos, em função da constante de Hammett, Figura 12.

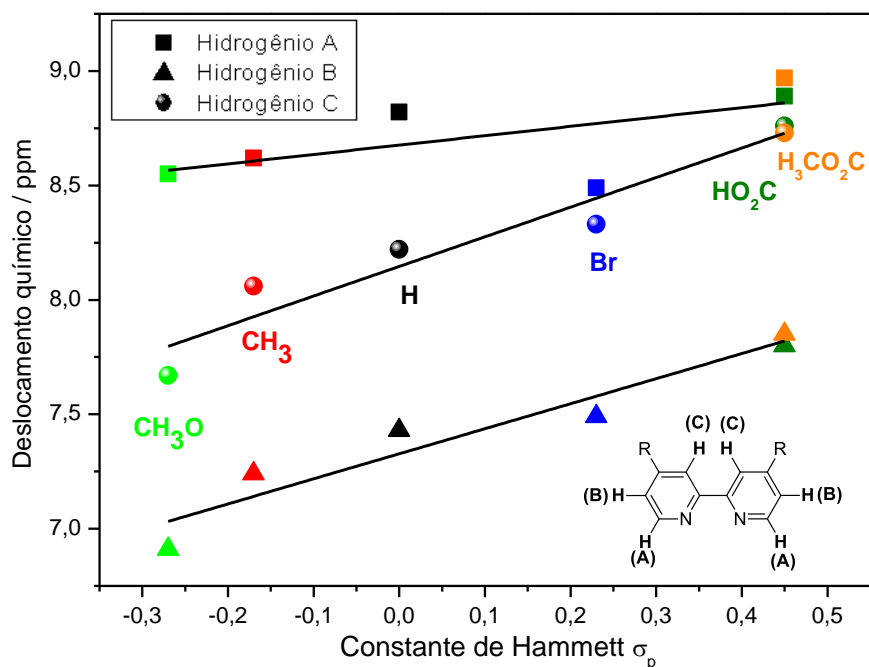


Figura 12. Variação dos deslocamentos químicos dos hidrogênios identificados como A, B e C em função do em função da constante de Hammett do substituinte 4,4'-bpy.

É interessante notar que a curva do hidrogênio identificado como “A”, e especialmente mais distante do substituinte, é menos inclinada que as demais, devido a menor influência dos grupos substituintes, ao mesmo tempo que é o hidrogênio mais desblindado pelo efeito de

eletronegatividade do nitrogênio vizinho, e, portanto, apresenta maiores valores de deslocamento químico.

4.4. Espectroscopia de Fotoluminescência e Caracterização Fotofísica

Os espectros de fotoluminescência em acetonitrila dos compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] apresentam suas bandas de emissão largas e não estruturadas, na região entre 530 e 620 nm, diferenciando-se pelos comprimentos de onda de emissão máximos e intensidades de emissão, Figura 13. Estas bandas são tipicamente observadas na fotoluminescência do estado excitado ³MLCT de compostos polipiridínicos carbonílicos de Re(I) similares.^{66, 77, 88-89} A fotoluminescência do estado tripleto é observada para estes compostos devido ao efeito do átomo pesado, ou seja, a existência de muitos elétrons induz a existência de mais níveis vibrônicos, aumentando o acoplamento spin-órbita e consequentemente facilitando o processo de cruzamento intersistemas proibido pela regra de seleção de spin.⁹⁰

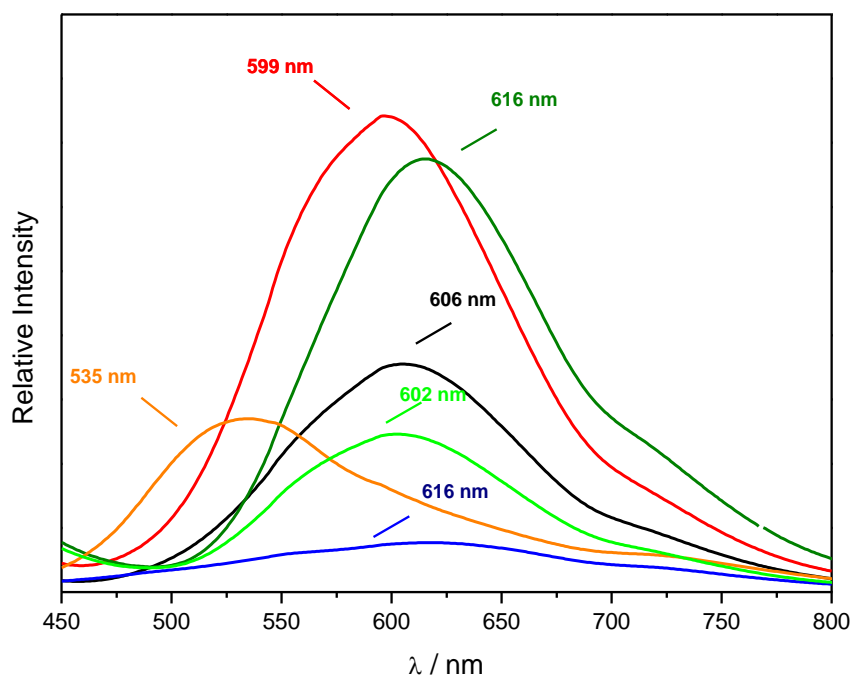


Figura 13. Espectros de emissão dos compostos [Re(bpy)(CO)₃Cl] (—), [Re(Mebpy)(CO)₃Cl] (—), [Re(Brbpy)(CO)₃Cl] (—), [Re((HO₂C)bpy)(CO)₃Cl] (—), [Re((H₃CO₂C)bpy)(CO)₃Cl] (—) e [Re((CH₃O)bpy)(CO)₃Cl] (—) em acetonitrila e seus respectivos máximos de emissão destacados

Como mostrado na Tabela 2, os máximos de emissão dos compostos são diferentes e variam sistematicamente de acordo com o substituinte existente no anel bipiridínico. O máximo de emissão dos complexos *fac*-[Re(Mebpy)(CO)₃Cl] e *fac*-[Re((CH₃O)bpy)(CO)₃Cl], assim como seus máximos de absorção, se mostram deslocados para um comprimento de onda de maior energia em relação ao complexo sem substituinte. Isso se deve à presença do grupo doador de carga na bipiridina, que desfavorece minimamente a acomodação dos elétrons nos orbitais do ligante no estado excitado ³MLCT, resultando no deslocamento hipsocrômico de seu máximo de

emissão. Assim, os máximos de emissão dos compostos contendo substituintes retiradores de cargas, $[\text{Re}(\text{Brbpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ e $[\text{Re}((\text{HO}_2\text{C})\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$, se mostram deslocados para um comprimento de onda de menor energia em relação ao complexo sem substituinte. Resultados similares já foram observados na literatura, nos quais grupos retiradores de elétrons em anéis aromáticos causam deslocamentos batocrômicos.⁹¹⁻⁹² O composto com substituinte ($\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}$) apresentou uma banda de emissão deslocada para maior energia em relação a tendência estabelecida para os demais compostos. Isso pode ser explicado pela quantidade de prótons disponíveis em solução, que podem ser ligados como ácido de Lewis ao par de elétrons livres do oxigênio da carbonila, causando uma alteração na distribuição de cargas na molécula e consequentemente nos níveis de energia envolvidos nas transições eletrônicas. Este efeito de protonação/deprotonação do ligante nas propriedades espectrais já foi observado anteriormente em compostos similares.⁹³

Tabela 2. Máximos de emissão (λ_{em}) dos compostos $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $[\text{Re}(\text{Mebpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $[\text{Re}(\text{Brbpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $[\text{Re}((\text{HO}_2\text{C})\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $[\text{Re}((\text{H}_3\text{CO}_2\text{C})\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ e $[\text{Re}((\text{CH}_3\text{O})\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ em acetonitrila. Também são apresentados os dados de energia livre de Gibbs armazenada no estado excitado $^3\text{MLCT}$ (ΔG_{ES}) e os potenciais redox do estado excitado dos compostos em acetonitrila.

Composto	λ_{emiss} (nm)	ΔG_{ES} / eV	$E^\circ(\text{Re}^{2+/*}) / \text{V vs. NHE}$	$E^\circ(\text{Re}^{+*/0}) / \text{V vs. NHE}$
$[\text{Re}((\text{H}_3\text{CO}_2\text{C})\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$	535	2,77	-1,08	2,01
$[\text{Re}((\text{HO}_2\text{C})\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$	616	2,49	-0,83	1,73
$[\text{Re}(\text{Brbpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$	616	2,75	-1,05	1,80
$[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$	606	2,72	-1,05	1,51
$[\text{Re}(\text{Mebpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$	599	2,70	-1,11	1,45
$[\text{Re}((\text{CH}_3\text{O})\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$	602	2,65	-0,96	1,23

A energia livre de Gibbs armazenada no estado excitado dos complexos não apresentou nenhuma tendência muito clara em relação à influência dos substituintes, apesar de ter sido observado tal influência e tendências para os dados eletrônicos e eletroquímicos. Os complexos com substituintes CH_3O , ($\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}$) e Br, dentro das condições experimentais, apresentaram os menores valores de rendimento quântico de fotoluminescência (ϕ_{PL}), sugerindo que seus decaimentos não-radiativos competem com a desativação do estado excitado através da emissão de luz.^{77, 94} Os tempos de vida do estado excitado dos compostos *fac*- $[\text{Re}(\text{NN})(\text{CO})_3\text{Cl}]$, τ_{PL} , foram determinados por um ajuste monoexponencial, Equação (15), das curvas de decaimento das intensidades de fotoluminescência em função do tempo após excitação 375 nm, monitorando seus comprimentos de onda máximo de fotoluminescência, Figura 14. Os valores de τ_{PL} exibiram uma tendência similar os valores de ϕ_{PL} , com exceção do maior valor de τ_{PL} para

o composto *fac*-[Re((HO₂C)bpy)(CO)₃Cl], que exibiu o maior valor de tempo de vida na Tabela 3. Além disso, a tendência de rendimento quântico de fotoluminescência está de acordo com as constantes de desativação dos processos não radiativos (k_{nr}) Tabela 3. O complexo com ligante Brbpy apresentou um dos menores rendimentos quânticos e maior constante k_{nr} , refletido diretamente por seu menor tempo de vida de fotoluminescência⁹⁵⁻⁹⁶. A mesma tendência é observada para os demais compostos, sendo que o complexo com ligante (HO₂C)bpy apresentou menor k_{nr} e conseqüentemente maior τ_{PL} .

Tabela 3. Rendimento quântico de fotoluminescência (Φ_{PL}), tempos de vida de fotoluminescência (τ_{PL}), constantes de decaimentos radiativo (k_r) e não-radiativos (k_{nr}) dos compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] em DMF. $\lambda_{exc} = 370$ nm, T = 298 K.

Composto	$\phi_{PL} / 10^{-3}$	τ_{PL} / ns	$k_r / 10^4 s^{-1}$	$k_{nr} / 10^6 s^{-1}$
[Re(bpy)(CO) ₃ Cl]	5,7	23,3 ± 0,6	24,8	42,7
[Re(Mebpy)(CO) ₃ Cl]	8,0	32,6 ± 5,2	24,5	30,4
[Re(Brbpy)(CO) ₃ Cl]	0,5	5,4 ± 0,72	9,3	184,0
[Re((HO ₂ C)bpy)(CO) ₃ Cl]	6,4	60 ± 11	10,7	16,6
[Re((H ₃ CO ₂ C)bpy)(CO) ₃ Cl]	0,6	13,8 ± 5,2	4,58	72,2
[Re((CH ₃ O)bpy)(CO) ₃ Cl]	3,6	19,1 ± 4,8	19,0	52,1

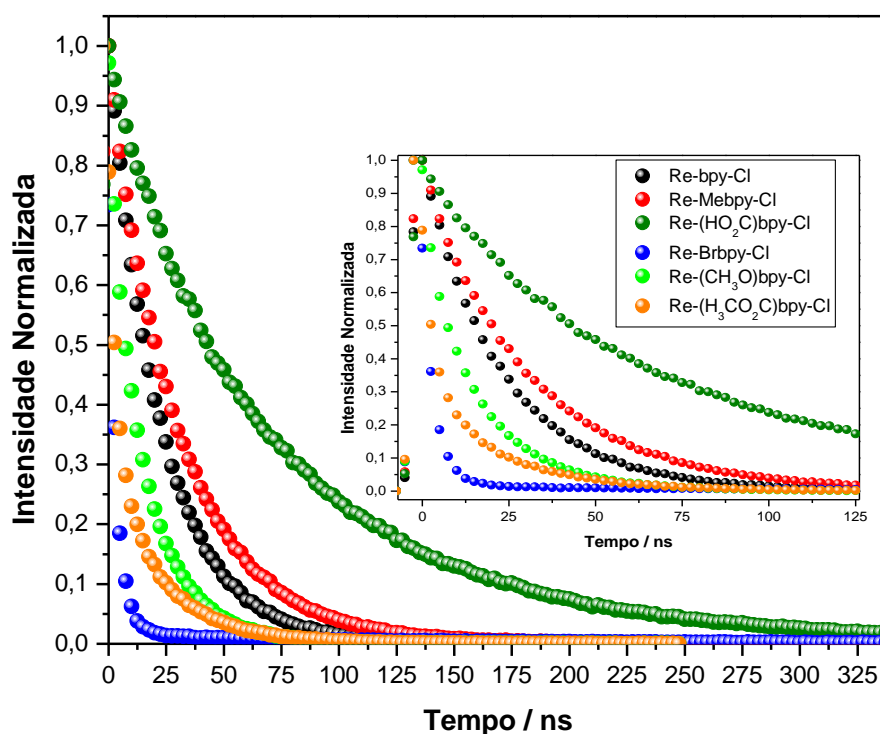


Figura 14. Fotoluminescência dos decaimentos de emissão dos compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] em função do tempo com laser de excitação em 375 nm realizada em DMF deaerado.

As constantes de decaimento radiativo (k_r) e não-radiativo (k_{nr}), Tabela 3, foram determinadas utilizando as equações (16) e (17), e as razões k_{nr}/k_r refletem diretamente nos valores de ϕ_{PL} . Os valores de k_r se diferenciaram bastante entre os compostos. As constantes k_{nr} também se diferenciaram entre si, de forma que o composto com o ligante Brbpy apresentou o maior valor de constante de decaimento não-radiativo, o que significa que este ligante deve favorecer caminhos de desativação. Isso pode ser explicado através do efeito do substituinte de átomo pesado (Br), que favorece o acoplamento spin-orbita e conseqüentemente os processos de desativação não-radiativos.⁹⁷⁻⁹⁹

4.5. Supressão do Estado Excitado

O processo de supressão redutiva dos estados ${}^3MLCT_{Re \rightarrow NN}$ dos complexos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] por um doador de elétrons, Equação (20), é a primeira etapa da redução fotocatalítica de CO₂ que ocorre após a absorção de luz³⁴, Equação (21), e resulta na espécie reduzida em um elétron (OERS) *fac*-[Re(NN[•])(CO)₃Cl]⁻, Figura 15.

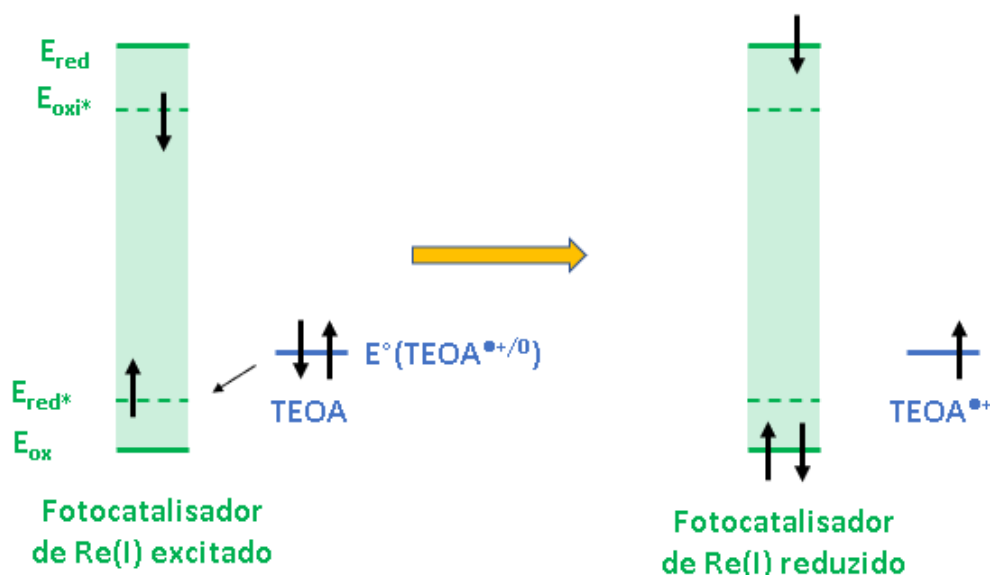
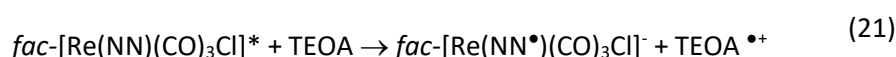
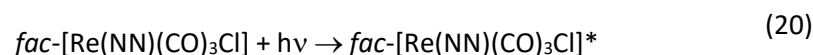


Figura 15. Diagrama de energia do processo de supressão redutiva do estado excitado de um fotocatalisador *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] por trietanolamina (TEOA). Adaptado de Y. Yamazaki et al.³³

Os potenciais de redução $E^\circ(Re^{+/0})$ de todos os complexos foram investigados previamente, Tabela 2, e são positivos o suficiente para seus estados excitados ${}^3MLCT_{Re \rightarrow NN}$ serem suprimidos redutivamente pelo TEOA, pois $E^\circ(TEOA^{\bullet+}/0) = 0,50$ V vs. NHE.¹⁰⁰ Assim, o

processo de supressão redutiva pelo TEOA foi investigado pelas mudanças nas intensidades de fotoluminescência em função da concentração do doador de elétrons, Figura 16. O composto *fac*-[Re(Brbpy)(CO)₃Cl] apresenta baixa intensidade de emissão, mesmo com condições experimentais otimizadas, impossibilitando a realização destes experimentos de supressão utilizando o TEOA.

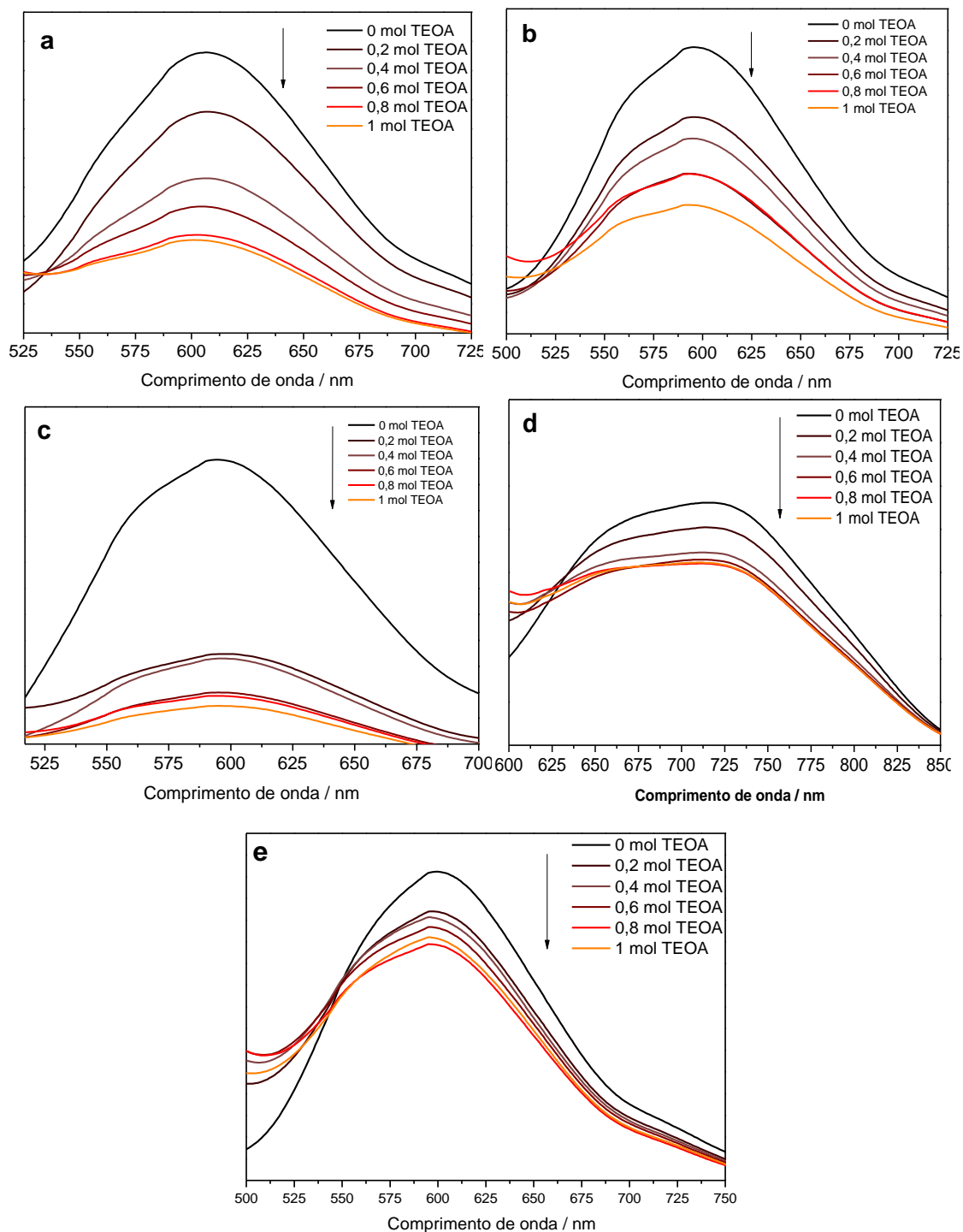


Figura 16. Espectro de fotoluminescência do a) Re-bpy-Cl, b) Re-Mebpy-Cl, c) Re-(HO₂C)bpy-Cl, d) Re-(H₃CO₂C)bpy-Cl e e) Re-(CH₃O)bpy em DMF de aerado em várias concentrações de TEOA (indicadas nas figuras) ($\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$, $\nu = 600 \text{ nm min}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$).

A variação das intensidades de emissão em função da concentração de supressor, obedeceu a equação de Stern-Volmer, Equação (18). Relações lineares entre as intensidades de fotoluminescência e a variação de concentração do supressor TEOA foram observadas. As constantes de Stern-Volmer, K_{SV} , determinados variaram entre 0,87 e 1,60 L mol⁻¹, Tabela 4. Dividindo K_{SV} pelos tempos de vida de fotoluminescência determinado para cada um dos compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃C] na ausência de TEOA em DMF, Tabela 3, temos as constantes de velocidade de supressão bimolecular, k_q . As constantes k_q obtidas, Tabela 4, são da ordem de 10⁷ – 10⁸ L mol⁻¹ s⁻¹, típico para a supressão redutiva do estado excitado ³MLCT_{Re→NN} de compostos polipiridínicos tricarbonílicos de rênio.^{34, 52, 101}

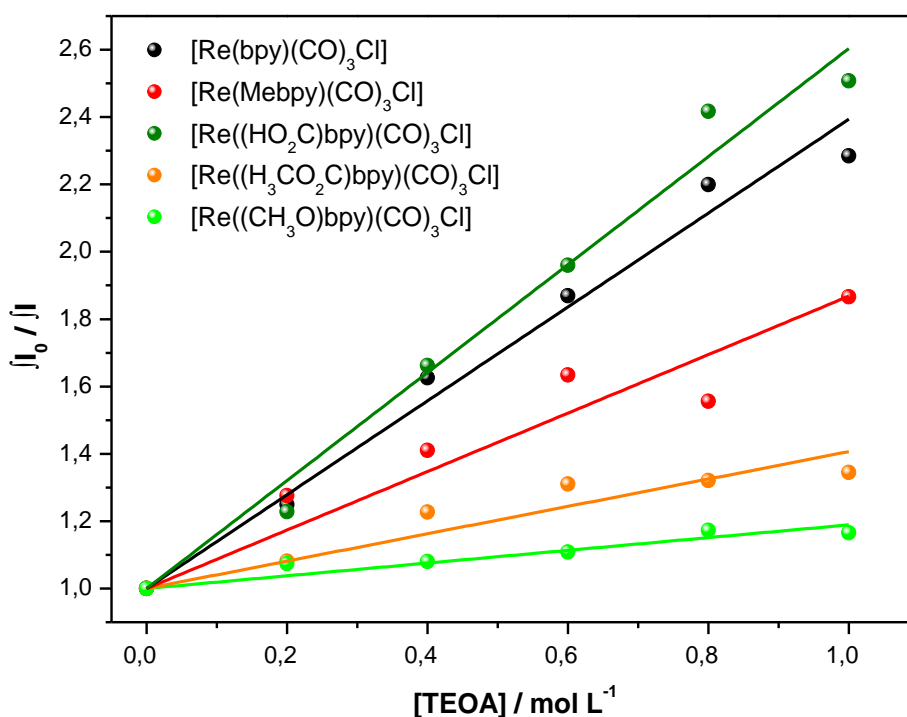


Figura 17. Variação de intensidade de emissões em função da concentração de supressor dos compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃C] em DMF deaerado ($\lambda_{exc} = 370$ nm, $\nu = 600$ nm min⁻¹, T = 298 k).

Tabela 4. Energia livre de Gibbs (ΔG_{red}), Constantes de Stern-Volmer (K_{SV}), tempos de vida de fotoluminescência e constantes de velocidade de supressão redutiva (k_q) em DMF

Composto	$\Delta G_{red} / \text{kcal mol}^{-1}$	$K_{SV} / \text{mol L}^{-1}$	τ_{PL} / ns	$k_q / 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
[Re((CH ₃ O)bpy)(CO) ₃ Cl]	-28	0,16 ± 0,01	19,1 ± 4,8	0,99
[Re(Mebpy)(CO) ₃ Cl]	-33	0,91 ± 0,04	32,6 ± 5,2	2,67
[Re(bpy)(CO) ₃ Cl]	-35	1,39 ± 0,04	23,3 ± 0,6	5,97
[Re(Brbpy)(CO) ₃ Cl]	-42	-	5,4 ± 0,7	-
[Re((HO ₂ C)bpy)(CO) ₃ Cl]	-40	1,60 ± 0,05	60,0 ± 11,2	2,67
[Re((H ₃ CO ₂ C)bpy)(CO) ₃ Cl]	-46	0,41 ± 0,01	13,8 ± 5,2	2,96

A relação entre a Energia Livre de Gibbs ΔG_{red} para a supressão redutiva do estado excitado $^3\text{MLCT}$ dos complexos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] e a capacidade doadora ou aceptora de cargas dos substituintes de cada complexo dada pela função de Hammett é apresentada na Figura 18.

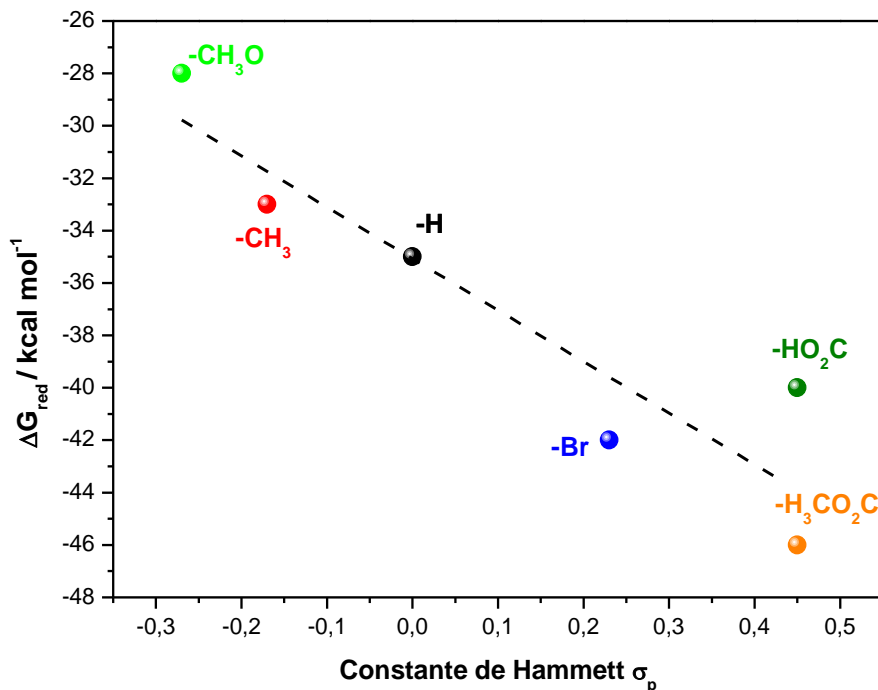


Figura 18. Relação entre a Energia Livre de Gibbs, ΔG_{red} e a Constante de Hammett, σ_p , dos substituintes dos ligantes NN dos complexos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl].

A tendência observada sugere que os complexos com substituintes retiradores de carga, Br, (HO₂C) e (H₃CO₂C), favorecem a redução, enquanto os substituintes doadores de carga têm um efeito negativo, em relação ao complexo sem substituinte.

4.6. Formação e Estabilidade da Espécie Reduzida em um elétron (OERS)

A supressão redutiva do estado excitado 0 do fotocatalisador *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] por um doador de sacrifício, é o primeiro passo para a redução fotocatalítica de CO₂, que ocorre após a absorção de luz³⁴, resultando na espécie reduzida em um elétron (OERS) *fac*-[Re(NN^{*})(CO)₃Cl]. A formação da OERS da fotocatalise foi investigada através da irradiação de soluções dos complexos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] em DMF-TEOA 5:1 v/v sob atmosfera de argônio ou CO₂ com luz monocromática ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$) e medidas do espectro de absorção em função do tempo de irradiação e após a irradiação, Figura 19 e Figura C I à Figura C VI. O processo de formação da OERS depende não apenas do processo de transferência eletrônica fotoinduzido redutivo do doador de elétrons para o estado excitado do fotocatalisador, mas também de outros processos,

como o processo de recombinação de cargas da OERS para a espécie de TEOA oxidada em um elétron.⁷⁶

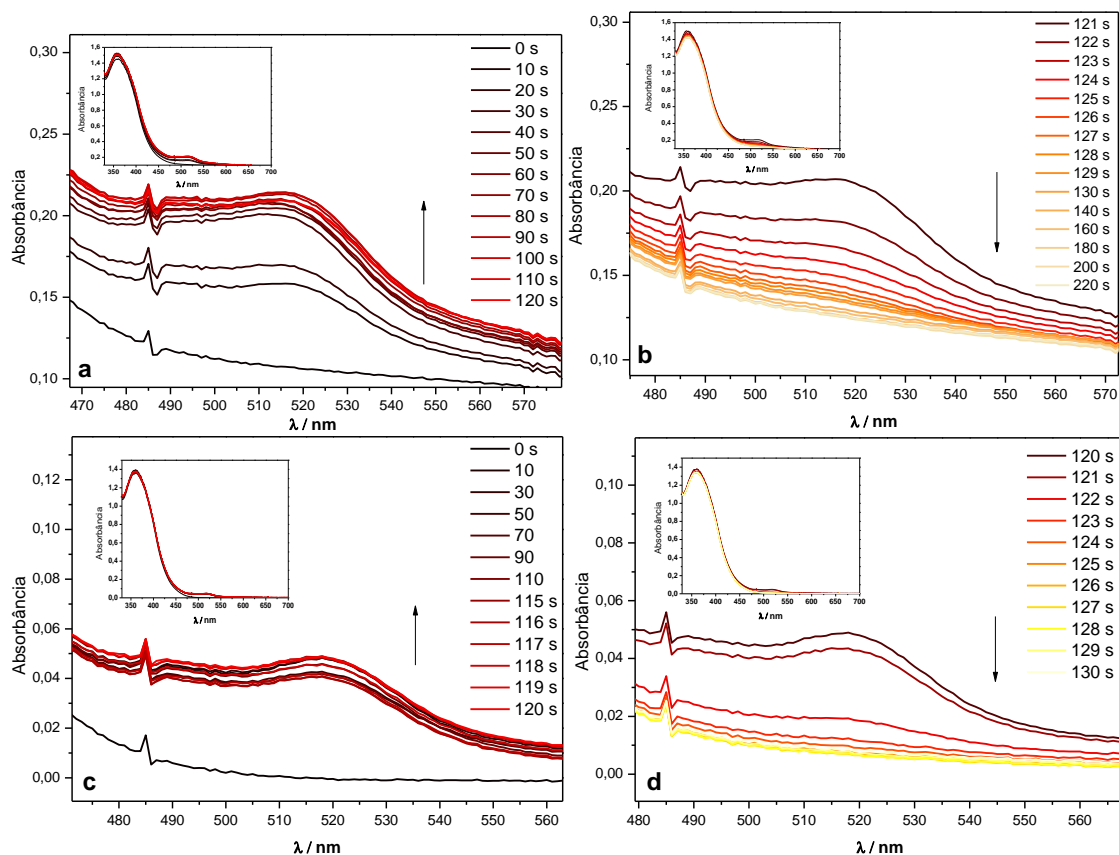


Figura 19. Espectros eletrônicos medidos durante a) formação da OERS em argônio, b) decaimento da OERS em argônio, c) formação da OERS em CO₂ e d) decaimento da OERS em CO₂ do Re-Mebpy-Cl em 5:1 DMF:TEOA e irradiação de luz 365 nm. A intensidade de luz foi de $1,0 \times 10^{-8}$ einstein s⁻¹.

A irradiação das amostras resultou na aparição de bandas de absorção largas entre 500 e 600 nm para todos os complexos, onde seus máximos são apresentados na Tabela 5. Estas bandas são características do ânion radical para o ligante polipiridínico ($NN^{\bullet -}$)³⁴. Como estas bandas são em comprimentos de onda que apenas podem ser absorvidos pela OERS e não pelos complexos iniciais, elas podem conter informações espectrais úteis na investigação de formação da OERS. Variações similares podem ser observadas também na presença de uma atmosfera de CO₂.

As velocidades de formação das espécies OERS exibiram uma tendência clara em relação a capacidade doadora/aceptora de elétrons dos substituintes dos ligantes piridínicos, com exceção do ligante (CH₃O)bpy, Tabela 5. Os ligantes com capacidade aceptora (Brbpy e (HO₂C)bpy) possuem os maiores tempos de formação da espécie OERS, enquanto os ligantes sem substituinte e com o substituinte de capacidade doadora (Mebpy) apresentaram os menores tempos de formação, tanto sob atmosfera de argônio, quanto em atmosfera de CO₂. Também é notável que numericamente, com exceção do complexo com (CH₃O)bpy, os tempos de formação

das espécies OERS são iguais para os dois tipos de atmosfera utilizados. Este efeito de ligantes na formação das espécies OERS não é muito comum, pois na literatura apenas pequenos efeitos dos ligantes são observados na velocidade de formação fotoquímica das espécies OERS.^{30, 34}

Tabela 5. Comprimentos de onda do máximo de absorção das bandas de menor energia da OERS of *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] e valores de $\tau_{1/2}$ da formação fotoquímica das espécies OERS dos complexos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl].

Composto	Máximo de absorção da OERS / nm	$\tau_{1/2}$ formação em Ar / s	$\tau_{1/2}$ formação em CO ₂ / s
[Re((CH ₃ O)bpy)(CO) ₃ Cl]	500	59 ± 26	10 ± 9
[Re(Mebpy)(CO) ₃ Cl]	519	12 ± 7	4 ± 2
[Re(bpy)(CO) ₃ Cl]	505	5 ± 1	4 ± 1
[Re(Brbpy)(CO) ₃ Cl]	507	64 ± 19	54 ± 34
[Re((HO ₂ C)bpy)(CO) ₃ Cl]	495; 522	341 ± 138	389 ± 107

A espécie reduzida em um elétron do catalisador *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] tem duas funções. Uma delas é ser um precursor para o intermediário que reage com CO₂.⁴⁷ É bem conhecido que a OERS libera o ligante axial, neste caso o Cl, resultando em uma espécie radical, [Re^I(NN[•])(CO)₃].^{30, 34, 48} Esta espécie deve coordenar o solvente, e subsequentemente formar um aduto de CO₂, como um complexo Re-CO₂-TEOA.²⁸ A estabilidade da OERS em relação a dissociação do ligante axial depende principalmente da capacidade do ligante piridínico de acomodar o elétron desemparelhado, conforme o primeiro potencial de redução menos negativo dos complexos iniciais, e também da identidade do ligante axial.¹⁰² O outro papel da OERS é fornecer elétrons para os adutos de CO₂. Assim, existe um conflito de necessidades das propriedades da OERS do fotocatalisador *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl]: A OERS deve ser estável para fornecer elétrons, mas a sua primeira função requer instabilidade.⁴⁷ Portanto, um balanço ideal de estabilidade para a OERS é necessário.

Neste contexto, a estabilidade das OERS dos fotocatalisadores *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] e suas respectivas reatividades com CO₂ foram investigadas. A OERS foi produzida pela fotoirradiação de soluções de *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] em 5:1 DMF:TEOA com uma luz monocromática ($\lambda_{irr} = 365$ nm, $1,0 \times 10^{-8}$ einstein s⁻¹) até que a máxima conversão para a OERS fosse atingida. Imediatamente após parar a irradiação, os perfis de decaimento da OERS, Figura 20 e Figura C VII a Figura C X, foram monitorados no escuro pelas variações de absorbância no comprimento de onda de menor de energia de máxima absorção indicado na Tabela 5. Os experimentos foram realizados em atmosfera de argônio e CO₂ e os tempos de vida de decaimento são mostrados na Tabela 6.

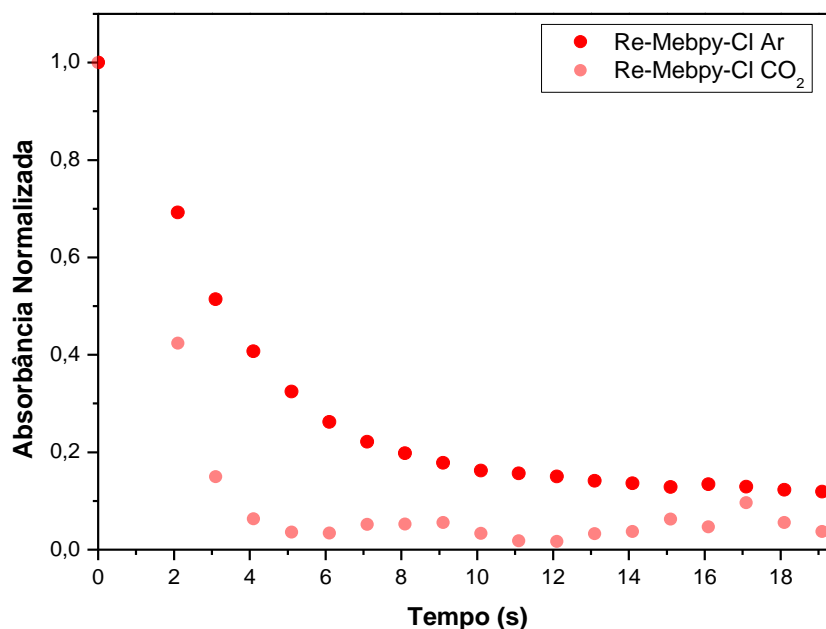


Figura 20. Curva de decaimento normalizada de *fac*-[Re(Mebpy)(CO)₃Cl] após irradiação, sob atmosfera de argônio ou de CO₂, ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$; $I_0 = 1,0 \times 10^{-8} \text{ einstein s}^{-1}$; $\lambda_{\text{acomp}} = 519 \text{ nm}$)

Tabela 6. Tempos de vida de decaimento da OERS dos compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] em soluções 5:1 DMF:TEOA sob atmosfera de argônio ou de CO₂.

Composto	$\tau_{1/2} / \text{s}$	
	Decaimento em Argônio	Decaimento em CO ₂
[Re((CH ₃ O)bpy)(CO) ₃ Cl]	3,5 ± 0,2	2,7 ± 0,2
[Re(Mebpy)(CO) ₃ Cl]	3,9 ± 0,6	2,0 ± 0,1
[Re(bpy)(CO) ₃ Cl]	7,5 ± 1,3	2,4 ± 2,5
[Re(Brbpy)(CO) ₃ Cl]	1094,0 ± 36,1	270,9 ± 31,1
[Re((HO ₂ C)bpy)(CO) ₃ Cl]	46,1 ± 7,0	17,5 ± 5,7

Sob atmosfera de argônio, os tempos de vida de decaimento no escuro seguem a sequência Re-(CH₃O)bpy-Cl < Re-Mebpy-Cl < Re-bpy-Cl < Re-(HO₂C)bpy-Cl < Re-Brbpy-Cl, mostrando uma possível dependência com relação ao substituinte do ligante piridínico. Na presença de CO₂, o decaimento da OERS demonstrou ser mais rápido em relação aos valores medidos sob atmosfera de argônio. Isso demonstra que as espécies reduzidas em um elétron dos complexos reagem com CO₂.³⁴ Os valores de $\tau_{1/2}$ seguem praticamente a mesma tendência observada na presença de argônio, de forma que os compostos com substituintes retiradores apresentam maiores tempo de vida em relação aos outros substituintes.

5. Conclusões

Os compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] foram sintetizados com sucesso. Suas estruturas e propriedades espectroscópicas, eletroquímicas, fotoquímicas e fotofísicas foram caracterizadas por diversas técnicas como ressonância magnética nuclear, análise elementar, espectroscopia de absorção na região do UV-vis, espectroscopia de fotoluminescência, voltametria cíclica e de pulso diferencial e etc. Tais experimentos foram úteis para o entendimento de como os substituintes dos ligantes bipyridínicos influenciam em suas propriedades importantes para a fotorredução de CO₂.

Através dos espectros de absorção foi possível verificar uma tendência com relação a influência dos diferentes substituintes. A presença de substituintes com efeito retirador de cargas resultou no deslocamento batocrômico das bandas de absorção, efeito já visto em outros complexos de Re(I), Ru(II) e Mn(I), nos quais substituintes retiradores de densidade eletrônica diminuem a energia de separação dos orbitais, enquanto substituintes doadores, aumentam a energia de separação dos orbitais, resultando no deslocamento hipsocrômico das bandas de absorção, como visto nos espectros de absorção na região do UV-vis. Os espectros de emissão dos compostos exibiram a mesma tendência. Ou seja, os compostos com substituintes retiradores da bipyridina apresentam bandas de emissão deslocadas para um comprimento de onda de maior energia em relação ao complexo sem substituinte. Isso ocorre, pois, a presença do grupo doador de carga na bipyridina, desfavorece minimamente a acomodação dos elétrons nos orbitais do ligante no estado excitado ³MLCT. Já os compostos com substituintes doadores de carga apresentam bandas de emissão deslocadas para um comprimento de onda de menor energia em relação ao complexo sem substituinte, tendo o efeito contrário.

As voltametrias cíclica e de pulso diferencial mostraram processos de redução na região entre -2,0 e -0,6 V vs. NHE foram atribuídos principalmente aos processos redox centrados nos ligantes polipiridínicos e processos de oxidação foram observados entre +1,5 e 2,0 V vs NHE correspondentes à oxidação do centro metálico. A presença de substituintes com caráter doador ou aceptor de elétrons distintos também influencia diretamente nos potenciais de oxidação e redução dos complexos. O maior caráter aceptor de elétrons dos substituintes diminui a densidade eletrônica no centro metálico, tornando seus potenciais de oxidação mais positivos e seus potenciais de redução menos negativos, em relação ao complexo sem substituinte. Já os substituintes com caráter doador de cargas causam o efeito contrário, nos quais seus potenciais de oxidação diminuíram e seus potenciais de redução ficaram mais negativos.

Os experimentos de supressão do estado excitado $^3\text{MLCT}$ dos compostos investigaram o processo de supressão redutiva pelo doador de elétrons de sacrificio (TEOA). Os dados foram ajustados utilizando a equação de Stern-Volmer e relações lineares entre as intensidades de fotoluminescência e a variação de concentração do supressor TEOA foram observadas. As constantes de Stern-Volmer, K_{sv} , variaram entre 0,87 e $1,60 \text{ L mol}^{-1}$. Também foi observada uma tendência da relação de força motriz de redução dos centros metálicos com relação a capacidade doadora/aceptora dos substituintes, sugerindo que sugere que os complexos com substituintes retiradores de carga acomodam de forma mais favorável a carga negativa na espécie OERS formada após a supressão redutiva, enquanto os substituintes doadores de carga têm um efeito negativo, em relação ao complexo sem substituinte.

O estudo de formação e estabilidade da espécie reduzida em um elétron (OERS) mostrou que as velocidades de formação das espécies OERS exibem uma tendência em relação a capacidade doadora/aceptora elétrons dos substituintes dos ligantes piridínicos. Os ligantes com capacidade aceptora possuem os maiores tempos de formação da espécie OERS, enquanto os ligantes sem substituinte e com o substituinte de capacidade doadora apresentaram os menores tempos de formação, tanto sob atmosfera de argônio, quanto em atmosfera de CO_2 . Também foi possível identificar que os tempos de formação das espécies OERS são iguais para os dois tipos de atmosfera utilizados. Sob atmosfera de argônio, os tempos de vida de decaimento no escuro seguem a sequência $\text{Re}-(\text{CH}_3\text{O})\text{bpy}-\text{Cl} < \text{Re}-\text{Mebpy}-\text{Cl} < \text{Re}-\text{bpy}-\text{Cl} < \text{Re}-(\text{HO}_2\text{C})\text{bpy}-\text{Cl} < \text{Re}-\text{Brbpy}-\text{Cl}$, mostrando uma possível dependência com relação ao substituinte do ligante bipyridínico. Na presença de CO_2 , o decaimento da OERS demonstrou ser mais rápido em relação aos valores medidos sob atmosfera de argônio. Isso demonstra que as espécies reduzidas em um elétron dos complexos reagem com CO_2 . Os valores de $\tau_{1/2}$ seguem praticamente a mesma tendência observada na presença de argônio, de forma que os compostos com substituintes retiradores apresentam maiores tempo de vida em relação aos outros substituintes.

6. Considerações finais

A natureza dos diferentes substituintes nas posições 4,4 da 2,2'-bipiridina, ou seja, a capacidade aceptora/doadora de cargas deste substituinte afeta diretamente propriedades eletrônicas, eletroquímicas e a cinética de formação das espécies reduzidas em um elétron (OERS). Foi possível estabelecer relações entre alterações nas densidades eletrônicas e propriedades espectroscópicas e eletroquímicas dos compostos de acordo com o caráter doador ou aceptor de elétrons dos substituintes. O conhecimento de tais propriedades e da cinética de formação da espécie reduzida em um elétron é essencial pois esta classe de compostos pode ser utilizada em diversas outras aplicações, como por exemplo em dispositivos moleculares ou para fotossíntese artificial.

Os ligantes com capacidade aceptora apresentam os maiores tempos de formação da espécie OERS, enquanto aqueles sem substituinte e com o substituinte de capacidade doadora exibem os menores tempos de formação, tanto em atmosfera de argônio quanto em atmosfera de CO₂. Em particular, na presença de CO₂, o decaimento da OERS ocorre de forma mais rápida em comparação com os valores medidos sob atmosfera de argônio, indicando uma reação das espécies reduzidas em um elétron dos complexos com o CO₂. Além disso, a velocidade de decaimento segue praticamente a mesma tendência observada na presença de argônio, em que os compostos com substituintes retiradores apresentam maior tempo de vida em relação aos outros substituintes.

7. Referências

1. Panwar, N. L.; Kaushik, S. C.; Kothari, S., Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15* (3), 1513-1524.
2. Guney, M. S.; Tepe, Y., Classification and assessment of energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *75*, 1187-1197.
3. Liu, C.; Li, F.; Ma, L.-P.; Cheng, H.-M., Advanced Materials for Energy Storage. *Advanced Materials* **2010**, *22* (8), E28-E62.
4. Ibrahim, H.; Ilinca, A.; Perron, J., Energy storage systems—Characteristics and comparisons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2008**, *12* (5), 1221-1250.
5. Lewis, N. S.; Nocera, D. G., Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103* (43), 15729-15735.
6. BP, *Statistical Review of World Energy*. 2019.
7. Reynal, A.; Palomares, E., Ruthenium Polypyridyl Sensitisers in Dye Solar Cells Based on Mesoporous TiO₂. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011* (29), 4509-4526.
8. Li, D.; Xiong, K.; Shi, K.; Yang, Z.; Liu, C.; Feng, X.; Lu, X., Photosynthesis-inspired design approach of a liquid phase heterogeneous photoreactor. *Green Chemistry* **2011**, *13* (7), 1784-1790.
9. Souza, S. S. P., A. O. T., A química de coordenação e a produção de combustíveis solares. *Química Nova* **2014**, *37* (5), 886-895.
10. Barber, J., Photosynthetic energy conversion: natural and artificial. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (1), 185-196.
11. Hammarström, L.; Hammes-Schiffer, S., Artificial Photosynthesis and Solar Fuels. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42* (12), 1859-1860.
12. Huynh, M. H. V.; Dattelbaum, D. M.; Meyer, T. J., Excited state electron and energy transfer in molecular assemblies. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249* (3), 457-483.
13. Pellegrin, Y.; Odobel, F., Molecular devices featuring sequential photoinduced charge separations for the storage of multiple redox equivalents. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255* (21), 2578-2593.
14. Alstrum-Acevedo, J. H.; Brennaman, M. K.; Meyer, T. J., Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis. 2. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44* (20), 6802-6827.
15. Kalyanasundaram, K.; Graetzel, M., Artificial photosynthesis: biomimetic approaches to solar energy conversion and storage. *Current opinion in biotechnology* **2010**, *21* (3), 298-310.
16. Kamata, R.; Kumagai, H.; Yamazaki, Y.; Sahara, G.; Ishitani, O., Photoelectrochemical CO₂ Reduction Using a Ru(II)–Re(I) Supramolecular Photocatalyst Connected to a Vinyl Polymer on a NiO Electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (6), 5632-5641.
17. Wang, D.; Wang, Y.; Brady, M. D.; Sheridan, Matthew V.; Sherman, B. D.; Farnum, B. H.; Liu, Y.; Marquard, S. L.; Meyer, G. J.; Dares, C. J.; Meyer, T. J., A donor-chromophore-catalyst assembly for solar CO₂ reduction. *Chemical Science* **2019**, *10* (16), 4436-4444.
18. Louis, M. E.; Fenton, T. G.; Rondeau, J.; Jin, T.; Li, G., Solar CO₂ Reduction Using Surface-Immobilized Molecular Catalysts. *Comments on Inorganic Chemistry* **2016**, *36* (1), 38-60.
19. Ha, E.-G.; Chang, J.-A.; Byun, S.-M.; Pac, C.; Jang, D.-M.; Park, J.; Kang, S. O., High-turnover visible-light photoreduction of CO₂ by a Re(i) complex stabilized on dye-sensitized TiO₂. *Chemical Communications* **2014**, *50* (34), 4462-4464.
20. McConnell, I.; Li, G.; Brudvig, G. W., Energy Conversion in Natural and Artificial Photosynthesis. *Chemistry & Biology* **2010**, *17* (5), 434-447.

21. Koppenol, W. H.; Rush, J. D., Reduction potential of the carbon dioxide/carbon dioxide radical anion: a comparison with other C1 radicals. *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91* (16), 4429-4430.
22. Hildebrandt, D.; Glasser, D.; Hausberger, B.; Patel, B.; Glasser, B. J., Chemistry. Producing transportation fuels with less work. *Science* **2009**, *323* (5922), 1680-1.
23. Singh, A. K.; Singh, S.; Kumar, A., Hydrogen energy future with formic acid: a renewable chemical hydrogen storage system. *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6* (1), 12-40.
24. Takeda, H.; Ishitani, O., Development of efficient photocatalytic systems for CO₂ reduction using mononuclear and multinuclear metal complexes based on mechanistic studies. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254* (3), 346-354.
25. Kimura, E.; Wada, S.; Shionoya, M.; Okazaki, Y., New Series of Multifunctionalized Nickel(II)-Cyclam (Cyclam = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane) Complexes. Application to the Photoreduction of Carbon Dioxide. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33* (4), 770-778.
26. Tamaki, Y.; Koike, K.; Morimoto, T.; Yamazaki, Y.; Ishitani, O., Red-Light-Driven Photocatalytic Reduction of CO₂ using Os(II)–Re(I) Supramolecular Complexes. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52* (20), 11902-11909.
27. Thoi, V. S.; Kornienko, N.; Margarit, C. G.; Yang, P.; Chang, C. J., Visible-Light Photoredox Catalysis: Selective Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide by a Nickel N-Heterocyclic Carbene–Isoquinoline Complex. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (38), 14413-14424.
28. Morimoto, T.; Nakajima, T.; Sawa, S.; Nakanishi, R.; Imori, D.; Ishitani, O., CO₂ Capture by a Rhenium(I) Complex with the Aid of Triethanolamine. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (45), 16825-16828.
29. Hori, H.; Johnson, F. P. A.; Koike, K.; Ishitani, O.; Ibusuki, T., Efficient photocatalytic CO₂ reduction using [Re(bpy)(CO)₃{P(OEt)₃}]⁺. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, *96* (1), 171-174.
30. Koike, K.; Hori, H.; Ishizuka, M.; Westwell, J. R.; Takeuchi, K.; Ibusuki, T.; Enjouji, K.; Konno, H.; Sakamoto, K.; Ishitani, O., Key Process of the Photocatalytic Reduction of CO₂ Using [Re(4,4'-X₂-bipyridine)(CO)₃PR₃]⁺ (X = CH₃, H, CF₃; PR₃ = Phosphorus Ligands): Dark Reaction of the One-Electron-Reduced Complexes with CO₂. *Organometallics* **1997**, *16* (26), 5724-5729.
31. Matsuoka, S.; Kohzuki, T.; Pac, C.; Ishida, A.; Takamuku, S.; Kusaba, M.; Nakashima, N.; Yanagida, S., Photocatalysis of oligo(p-phenylenes): photochemical reduction of carbon dioxide with triethylamine. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96* (11), 4437-4442.
32. Ogata, T.; Yamamoto, Y.; Wada, Y.; Murakoshi, K.; Kusaba, M.; Nakashima, N.; Ishida, A.; Takamuku, S.; Yanagida, S., Phenazine-Photosensitized Reduction of CO₂ Mediated by a Cobalt-Cyclam Complex through Electron and Hydrogen Transfer. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (31), 11916-11922.
33. Yamazaki, Y.; Takeda, H.; Ishitani, O., Photocatalytic reduction of CO₂ using metal complexes. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2015**, *25*, 106-137.
34. Takeda, H.; Koike, K.; Inoue, H.; Ishitani, O., Development of an Efficient Photocatalytic System for CO₂ Reduction Using Rhenium(I) Complexes Based on Mechanistic Studies. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (6), 2023-2031.
35. de Souza, A. A. N.; Silva, N. S.; Müller, A. V.; Polo, A. S.; Brocksom, T. J.; de Oliveira, K. T., Porphyrins as Photoredox Catalysts in Csp²–H Arylations: Batch and Continuous Flow Approaches. *The Journal of Organic Chemistry* **2018**, *83* (24), 15077-15086.
36. Nakada, A.; Koike, K.; Nakashima, T.; Morimoto, T.; Ishitani, O., Photocatalytic CO₂ Reduction to Formic Acid Using a Ru(II)–Re(I) Supramolecular Complex in an Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54* (4), 1800-1807.
37. Tamaki, Y.; Koike, K.; Ishitani, O., Highly efficient, selective, and durable photocatalytic system for CO₂ reduction to formic acid. *Chemical Science* **2015**, *6* (12), 7213-7221.

38. Ishida, H.; Terada, T.; Tanaka, K.; Tanaka, T., Photochemical carbon dioxide reduction catalyzed by bis(2,2'-bipyridine)dicarbonylruthenium(2+) using triethanolamine and 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide as an electron donor. *Inorganic Chemistry* **1990**, *29* (5), 905-911.
39. Tamaki, Y.; Morimoto, T.; Koike, K.; Ishitani, O., Photocatalytic CO₂ reduction with high turnover frequency and selectivity of formic acid formation using Ru(II) multinuclear complexes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2012**, *109* (39), 15673-8.
40. Tamaki, Y.; Koike, K.; Morimoto, T.; Ishitani, O., Substantial improvement in the efficiency and durability of a photocatalyst for carbon dioxide reduction using a benzoimidazole derivative as an electron donor. *Journal of Catalysis* **2013**, *304*, 22-28.
41. Morris, A. J.; Meyer, G. J.; Fujita, E., Molecular approaches to the photocatalytic reduction of carbon dioxide for solar fuels. *Acc Chem Res* **2009**, *42* (12), 1983-94.
42. White, J. L.; Baruch, M. F.; Pander, J. E.; Hu, Y.; Fortmeyer, I. C.; Park, J. E.; Zhang, T.; Liao, K.; Gu, J.; Yan, Y.; Shaw, T. W.; Abelev, E.; Bocarsly, A. B., Light-Driven Heterogeneous Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes. *Chemical Reviews* **2015**, *115* (23), 12888-12935.
43. Kattel, S.; Liu, P.; Chen, J. G., Tuning Selectivity of CO₂ Hydrogenation Reactions at the Metal/Oxide Interface. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (29), 9739-9754.
44. Navalón, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H., Photocatalytic CO(2) reduction using non-titanium metal oxides and sulfides. *ChemSusChem* **2013**, *6* (4), 562-77.
45. Hoffmann, N., Homogeneous Photocatalytic Reactions with Organometallic and Coordination Compounds—Perspectives for Sustainable Chemistry. *ChemSusChem* **2012**, *5* (2), 352-371.
46. Elgrishi, N.; Chambers, M. B.; Wang, X.; Fontecave, M., Molecular polypyridine-based metal complexes as catalysts for the reduction of CO₂. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (3), 761-796.
47. Kuramochi, Y.; Ishitani, O.; Ishida, H., Reaction mechanisms of catalytic photochemical CO₂ reduction using Re(I) and Ru(II) complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *373*, 333-356.
48. Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R., Photochemical and Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide Mediated by (2,2'-Bipyridine)tricarbonylchlororhenium(I) and Related Complexes as Homogeneous Catalysts. *Helvetica Chimica Acta* **1986**, *69* (8), 1990-2012.
49. Sahara, G.; Ishitani, O., Efficient Photocatalysts for CO₂ Reduction. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54* (11), 5096-5104.
50. Takeda, H.; Koike, K.; Morimoto, T.; Inumaru, H.; Ishitani, O., Photochemistry and photocatalysis of rhenium(I) diimine complexes. In *Advances in Inorganic Chemistry*, Eldik, R. v.; Stochel, G., Eds. Academic Press: 2011; Vol. 63, pp 137-186.
51. Müller, A. V.; Faustino, L. A.; de Oliveira, K. T.; Patrocínio, A. O. T.; Polo, A. S., Visible-Light-Driven Photocatalytic CO₂ Reduction by Re(I) Photocatalysts with N-Heterocyclic Substituents. *ACS Catalysis* **2023**, *13* (1), 633-646.
52. Kutal, C.; Weber, M. A.; Ferraudi, G.; Geiger, D., A mechanistic investigation of the photoinduced reduction of carbon dioxide mediated by tricarbonylbromo(2,2'-bipyridine)rhenium(I). *Organometallics* **1985**, *4* (12), 2161-2166.
53. Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R., Efficient photochemical reduction of CO₂ to CO by visible light irradiation of systems containing Re(bipy)(CO)₃X or Ru(bipy)₃²⁺-Co²⁺ combinations as homogeneous catalysts. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, (9), 536-538.
54. Faustino, L. A.; Souza, B. L.; Nunes, B. N.; Duong, A.-T.; Sieland, F.; Bahnemann, D. W.; Patrocínio, A. O. T., Photocatalytic CO₂ Reduction by Re(I) Polypyridyl Complexes Immobilized on Niobates Nanoscrolls. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6* (5), 6073-6083.

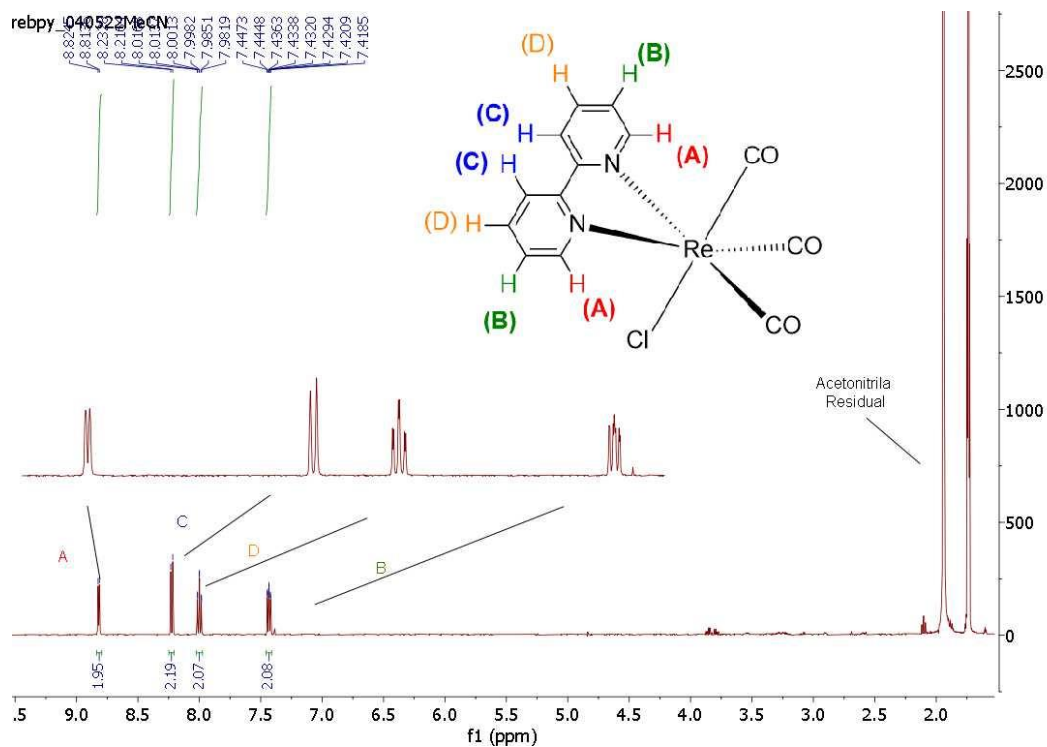
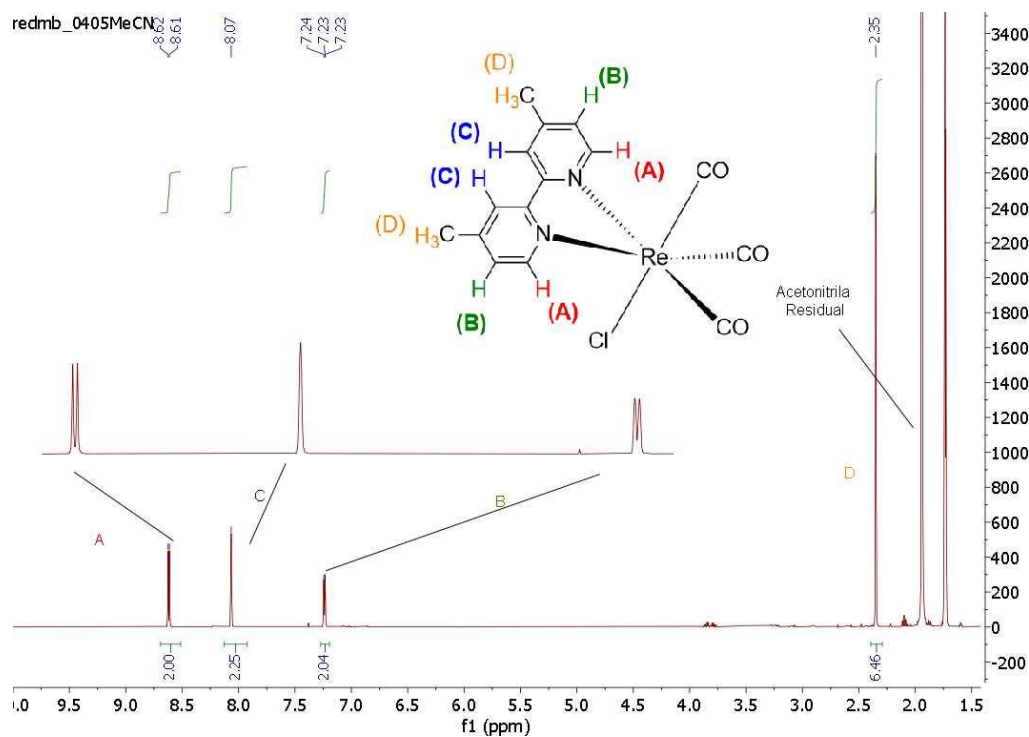
55. Andrade, G. A.; Pistner, A. J.; Yap, G. P. A.; Lutterman, D. A.; Rosenthal, J., Photocatalytic Conversion of CO₂ to CO Using Rhenium Bipyridine Platforms Containing Ancillary Phenyl or BODIPY Moieties. *ACS Catalysis* **2013**, *3* (8), 1685-1692.
56. Rohacova, J.; Ishitani, O., Photofunctional multinuclear rhenium(i) diimine carbonyl complexes. *Dalton Transactions* **2017**, *46* (28), 8899-8919.
57. Mukuta, T.; Simpson, P. V.; Vaughan, J. G.; Skelton, B. W.; Stagni, S.; Massi, M.; Koike, K.; Ishitani, O.; Onda, K., Photochemical Processes in a Rhenium(I) Tricarbonyl N-Heterocyclic Carbene Complex Studied by Time-Resolved Measurements. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56* (6), 3404-3413.
58. Ching, H. Y. V.; Wang, X.; He, M.; Perujo Holland, N.; Guillot, R.; Slim, C.; Griveau, S.; Bertrand, H. C.; Policar, C.; Bedioui, F.; Fontecave, M., Rhenium Complexes Based on 2-Pyridyl-1,2,3-triazole Ligands: A New Class of CO₂ Reduction Catalysts. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56* (5), 2966-2976.
59. Portenkirchner, E.; Kianfar, E.; Sariciftci, N. S.; Knör, G., Two-Electron Carbon Dioxide Reduction Catalyzed by Rhenium(I) Bis(imino)acenaphthene Carbonyl Complexes. *ChemSusChem* **2014**, *7* (5), 1347-1351.
60. Chabolla, S. A.; Machan, C. W.; Yin, J.; Dellamary, E. A.; Sahu, S.; Gianneschi, N. C.; Gilson, M. K.; Tezcan, F. A.; Kubiak, C. P., Bio-inspired CO₂ reduction by a rhenium tricarbonyl bipyridine-based catalyst appended to amino acids and peptidic platforms: incorporating proton relays and hydrogen-bonding functional groups. *Faraday Discussions* **2017**, *198* (0), 279-300.
61. Kurz, P.; Probst, B.; Spingler, B.; Alberto, R., Ligand Variations in [ReX(diimine)(CO)₃] Complexes: Effects on Photocatalytic CO₂ Reduction. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *2006* (15), 2966-2974.
62. Clark, M. L.; Cheung, P. L.; Lessio, M.; Carter, E. A.; Kubiak, C. P., Kinetic and Mechanistic Effects of Bipyridine (bpy) Substituent, Labile Ligand, and Brønsted Acid on Electrocatalytic CO₂ Reduction by Re(bpy) Complexes. *ACS Catalysis* **2018**, *8* (3), 2021-2029.
63. Fiorito, P. A.; Polo, A. S., A New Approach toward Cyanotype Photography Using Tris-(oxalato)ferrate(III): An Integrated Experiment. *Journal of Chemical Education* **2015**, *92* (10), 1721-1724.
64. Donnici, C. L.; Máximo Filho, D. H.; Moreira, L. L. C.; Reis, G. T. d.; Cordeiro, E. S.; Oliveira, I. M. F. d.; Carvalho, S.; Paniago, E. B., 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. *Jour. of the Bra. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 455-460.
65. Dellaciana, L.; Dressick, W. J.; Vonzelewsky, A., SYNTHESIS OF 4,4'-DIVINYL-2,2'-BIPYRIDINE. *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27* (2), 163-165.
66. Ramos, L. D.; da Cruz, H. M.; Morelli Frin, K. P., Photophysical properties of rhenium(i) complexes and photosensitized generation of singlet oxygen. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2017**, *16* (4), 459-466.
67. Itokazu, M. K.; Polo, A. S.; de Faria, D. L. A.; Bignozzi, C. A.; Iha, N. Y. M., Syntheses and spectroscopic characterization of fac-[Re(CO)₃(phen)(L)]PF₆, L=trans- and cis-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene. *Inorganica Chimica Acta* **2001**, *313* (1), 149-155.
68. Pavlishchuk, V. V.; Addison, A. W., Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C. *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *298* (1), 97-102.
69. Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R., Chemical actinometry (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2004**, *76* (12), 2105-2146.
70. Nayak, A.; Roy, S.; Sherman, B. D.; Alibabaei, L.; Lapedes, A. M.; Brennaman, M. K.; Wee, K.-R.; Meyer, T. J., Phosphonate-Derivatized Porphyrins for Photoelectrochemical Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (6), 3853-3860.

71. Sun, Y.; Onicha, A. C.; Myahkostupov, M.; Castellano, F. N., Viable Alternative to N719 for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, *2* (7), 2039-2045.
72. Rabek, J. F., *Experimental methods in photochemistry and photophysics*. Wiley: 1982.
73. Woźna, A.; Kapturkiewicz, A., The luminescence properties of the heteroleptic $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}\pi\text{N})\text{Cl}]$ and $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}\pi\text{N})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ complexes in view of the combined Marcus–Jortner and Mulliken–Hush formalism. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (45), 30468-30480.
74. Martí, A. A.; Mezei, G.; Maldonado, L.; Paroliti, G.; Raptis, R. G.; Colón, J. L., Structural and photophysical characterisation of fac-[tricarboxyl(chloro)-(5,6-epoxy-1,10-phenanthroline)rhenium(I)]. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, *2005*, 118-124.
75. Toptygin, D.; Savtchenko, R. S.; Meadow, N. D.; Roseman, S.; Brand, L., Effect of the Solvent Refractive Index on the Excited-State Lifetime of a Single Tryptophan Residue in a Protein. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106* (14), 3724-3734.
76. Ozawa, K.; Tamaki, Y.; Kamogawa, K.; Koike, K.; Ishitani, O., Factors determining formation efficiencies of one-electron-reduced species of redox photosensitizers. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *153* (15), 154302.
77. Ramos, L. D.; Sampaio, R. N.; de Assis, F. F.; de Oliveira, K. T.; Homem-de-Mello, P.; Patrocínio, A. O. T.; Frin, K. P. M., Contrasting photophysical properties of rhenium(I) tricarbonyl complexes having carbazole groups attached to the polypyridine ligand. *Dalton Transactions* **2016**, *45* (29), 11688-11698.
78. Mamud, J. F.; Biazolla, G.; Marques, C. S.; Cerchiaro, G.; de Queiroz, T. B.; Keppler, A. F.; Polo, A. S., Z to E light-activated isomerization of α -pyridyl-N-arylnitrone ligands sensitized by rhenium(I) polypyridyl complexes. *Inorganica Chimica Acta* **2021**, *514*, 120009.
79. Thompson, D. W.; Ito, A.; Meyer, T. J., $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and other remarkable metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excited states. *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85* (7), 1257-1305.
80. Rotundo, L.; Azzi, E.; Deagostino, A.; Garino, C.; Nencini, L.; Priola, E.; Quagliotto, P.; Rocca, R.; Gobetto, R.; Nervi, C., Electronic Effects of Substituents on fac-M(bpy-R)(CO)₃ (M = Mn, Re) Complexes for Homogeneous CO₂ Electroreduction. *Frontiers in Chemistry* **2019**, *7*.
81. Stanbury, M.; Compain, J.-D.; Chardon-Noblat, S., Electro and photoreduction of CO₂ driven by manganese-carbonyl molecular catalysts. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *361*, 120-137.
82. Smieja, J. M.; Kubiak, C. P., $\text{Re}(\text{bipy-tBu})(\text{CO})_3\text{Cl}$ —improved Catalytic Activity for Reduction of Carbon Dioxide: IR-Spectroelectrochemical and Mechanistic Studies. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49* (20), 9283-9289.
83. Teixeira Veiga, E.; Vidal Müller, A.; Duarte Ramos, L.; Passalacqua Morelli Frin, K.; Sarto Polo, A., Interrelationship between the Ancillary Ligand Structure, Acid–Base Properties, and TiO₂ Surface Coverage of RuII Dyes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *2018* (23), 2680-2688.
84. Bullock, J. P.; Carter, E.; Johnson, R.; Kennedy, A. T.; Key, S. E.; Kraft, B. J.; Saxon, D.; Underwood, P., Reactivity of Electrochemically Generated Rhenium (II) Tricarbonyl α -Diimine Complexes: A Reinvestigation of the Oxidation of Luminescent $\text{Re}(\text{CO})_3(\alpha\text{-Diimine})\text{Cl}$ and Related Compounds. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47* (17), 7880-7887.
85. Luong, J. C.; Faltynnek, R. A.; Wrighton, M. S., Ground- and excited-state oxidation-reduction chemistry of (triphenyltin)- and (triphenylgermanium)tricarbonyl(1,10-phenanthroline)rhenium and related compounds. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102* (27), 7892-7900.
86. Paolucci, F.; Marcaccio, M.; Paradisi, C.; Roffia, S.; Bignozzi, C. A.; Amatore, C., Dynamics of the Electrochemical Behavior of Diimine Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes in Strictly Aprotic Media. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (24), 4759-4769.

87. Worl, L. A.; Duesing, R.; Chen, P.; Ciana, L. D.; Meyer, T. J., Photophysical properties of polypyridyl carbonyl complexes of rhenium(I). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1991**, (S), 849-858.
88. Morelli Frin, K. P.; da Rocha, D. C.; Mamud, J. F.; Polo, A. S., Photoisomerization of dinuclear rhenium(I) bpe-based compounds. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2018**, *17* (10), 1443-1449.
89. Frin, A. V. M. M. R. G. L. D. R. A. S. P. K. P. M., A importância do estado excitado 3MLCT de compostos de Ru(II), Re(I) e Ir(III) no desenvolvimento de fotossensores, oleds e fotorredução de CO₂. *Quim. Nova* **2017**, *40* (2), 200-213.
90. Müller, A. V.; Gonçalves, M. R.; Ramos, L. D.; Polo, A. S.; Frin, K. P. M., The importance of the 3MLCT excited state of Ru(II), Re(I) and Ir(III) compounds on development of photosensors, oleds and CO₂ photoreduction. *Química Nova* **2017**, *40* (2), 200-213.
91. Ibnaouf, K. H.; Elzupir, A. O.; AlSalhi, M. S.; Alaamer, A. S., Influence of functional groups on the photophysical properties of dimethylamino chalcones as laser dyes. *Optical Materials* **2018**, *76*, 216-221.
92. Peng, X.; Deng, J.-G.; Xu, H.-B., Substituent and solvent effects on the fluorescent and photochromic properties of 2-(2-pyridyl)imidazole containing diarylethene derivatives. *RSC Advances* **2013**, *3* (46), 24146-24153.
93. Faustino, L. A.; Hora Machado, A. E.; Patrocinio, A. O. T., Photochemistry of fac-[Re(CO)₃(dcbH₂)(trans-stpy)]⁺: New Insights on the Isomerization Mechanism of Coordinated Stilbene-like Ligands. *Inorganic Chemistry* **2018**, *57* (5), 2933-2941.
94. Hu, Y.-X.; Zhao, G.-W.; Dong, Y.; Lü, Y.-L.; Li, X.; Zhang, D.-Y., New rhenium(I) complex with thiadiazole-annulated 1,10-phenanthroline for highly efficient phosphorescent OLEDs. *Dyes and Pigments* **2017**, *137*, 569-575.
95. Bixon, M.; Jortner, J.; Cortes, J.; Heitele, H.; Michel-Beyerle, M. E., Energy Gap Law for Nonradiative and Radiative Charge Transfer in Isolated and in Solvated Supermolecules. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98* (30), 7289-7299.
96. Yang, X.-Z.; Wang, Y.-L.; Guo, J.-Y.; Zhang, T.-T.; Jia, J.-F.; Wu, H.-S., The effect of group-substitution on structures and photophysical properties of rhenium(I) tricarbonyl complexes with pyridyltetrazole ligand: A DFT/TDDFT study. *Materials Chemistry and Physics* **2016**, *178*, 173-181.
97. Gan, S.; Hu, S.; Li, X.-L.; Zeng, J.; Zhang, D.; Huang, T.; Luo, W.; Zhao, Z.; Duan, L.; Su, S.-J.; Tang, B. Z., Heavy Atom Effect of Bromine Significantly Enhances Exciton Utilization of Delayed Fluorescence Luminogens. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10* (20), 17327-17334.
98. Masetti, F.; Mazzucato, U.; Galiazzo, G., Heavy atom effect on the luminescence of phenanthrene. *Journal of Luminescence* **1971**, *4* (1), 8-12.
99. Mońka, M.; Serdiuk, I. E.; Kozakiewicz, K.; Hoffman, E.; Szumilas, J.; Kubicki, A.; Park, S. Y.; Bojarski, P., Understanding the internal heavy-atom effect on thermally activated delayed fluorescence: application of Arrhenius and Marcus theories for spin-orbit coupling analysis. *Journal of Materials Chemistry C* **2022**.
100. Sampaio, R. N.; Grills, D. C.; Polyansky, D. E.; Szalda, D. J.; Fujita, E., Unexpected Roles of Triethanolamine in the Photochemical Reduction of CO₂ to Formate by Ruthenium Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142* (5), 2413-2428.
101. Thanasekaran, P.; Liao, R.-T.; Manimaran, B.; Liu, Y.-H.; Chou, P.-T.; Rajagopal, S.; Lu, K.-L., Photoluminescence Electron-Transfer Quenching of Rhenium(I) Rectangles with Amines. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110* (37), 10683-10689.
102. Stor, G. J.; Hartl, F.; van Outersterp, J. W. M.; Stufkens, D. J., Spectroelectrochemical (IR, UV/Vis) Determination of the Reduction Pathways for a Series of [Re(CO)₃(α-diimine)L']^{0/+} (L' = Halide, OTf⁻, THF, MeCN, n-PrCN, PPh₃, P(OMe)₃) Complexes. *Organometallics* **1995**, *14* (3), 1115-1131.

8. ANEXOS

ANEXO A – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear

FIGURA A I – Espectro de RMN ^1H NMR do $\text{fac-[Re(bpy)(CO)}_3\text{Cl]}$ em CD_3CN (500 MHz, T = 300 K).FIGURA A II – Espectro de RMN ^1H NMR do $\text{fac-[Re(Mebpy)(CO)}_3\text{Cl]}$ em CD_3CN (500 MHz, T = 300 K).

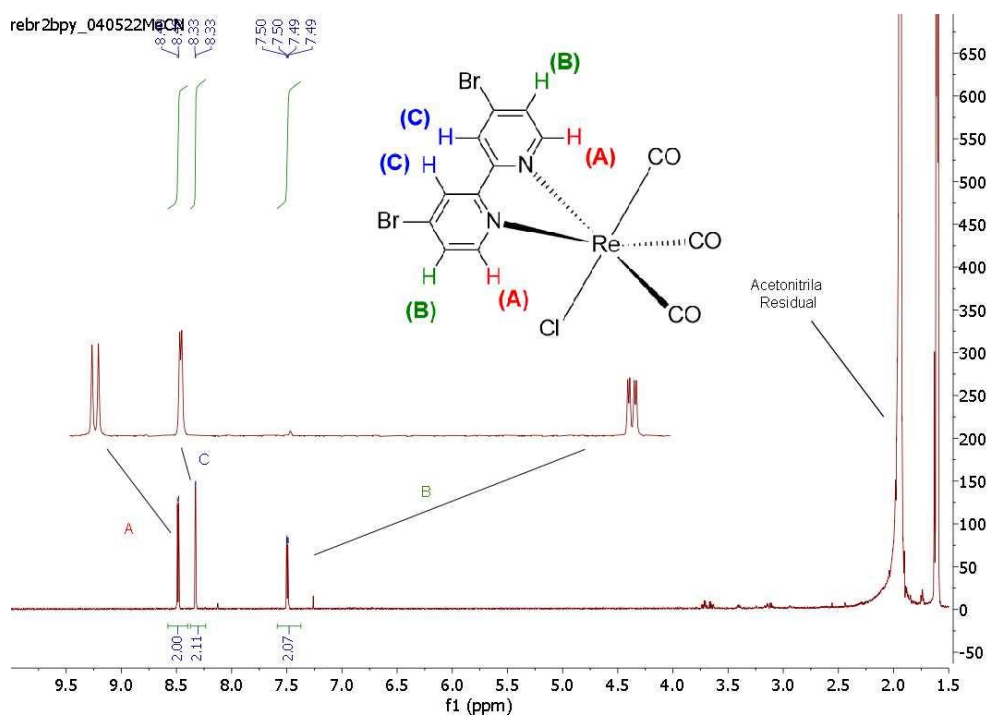


FIGURA A III - Espectro de RMN ^1H NMR do *fac*-[Re(Brbpy)(CO) $_3$ Cl] em CD_3CN (500 MHz, T = 300 K).

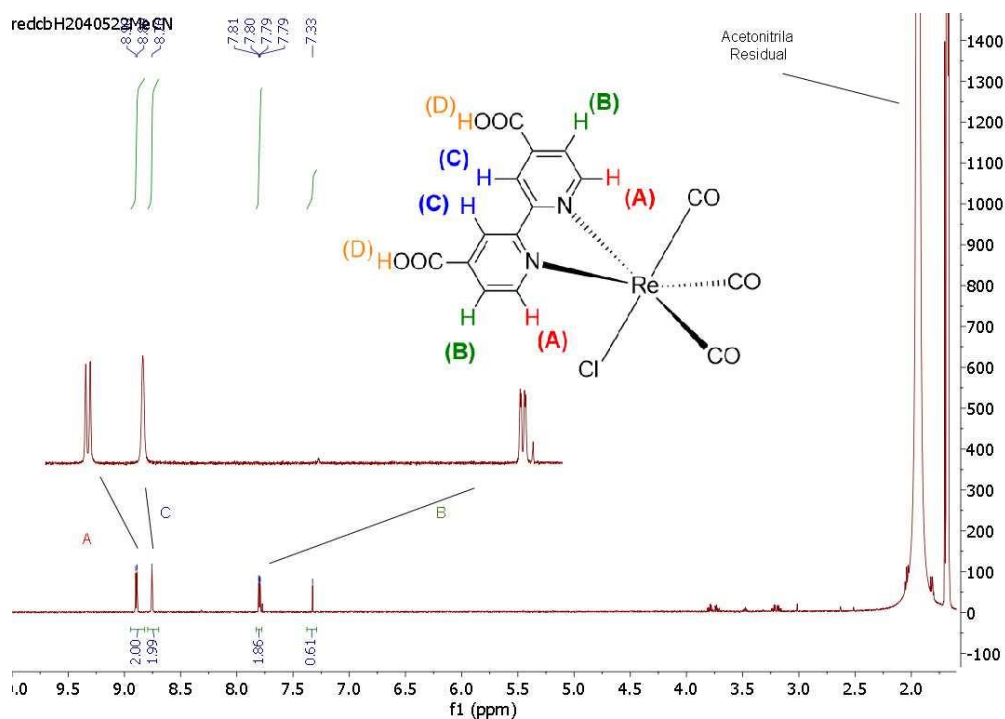


FIGURA A IV - Espectro de RMN ^1H NMR do *fac*-[Re((HO $_2$ C)bpy)(CO) $_3$ Cl] em CD_3CN (500 MHz, T = 300 K).

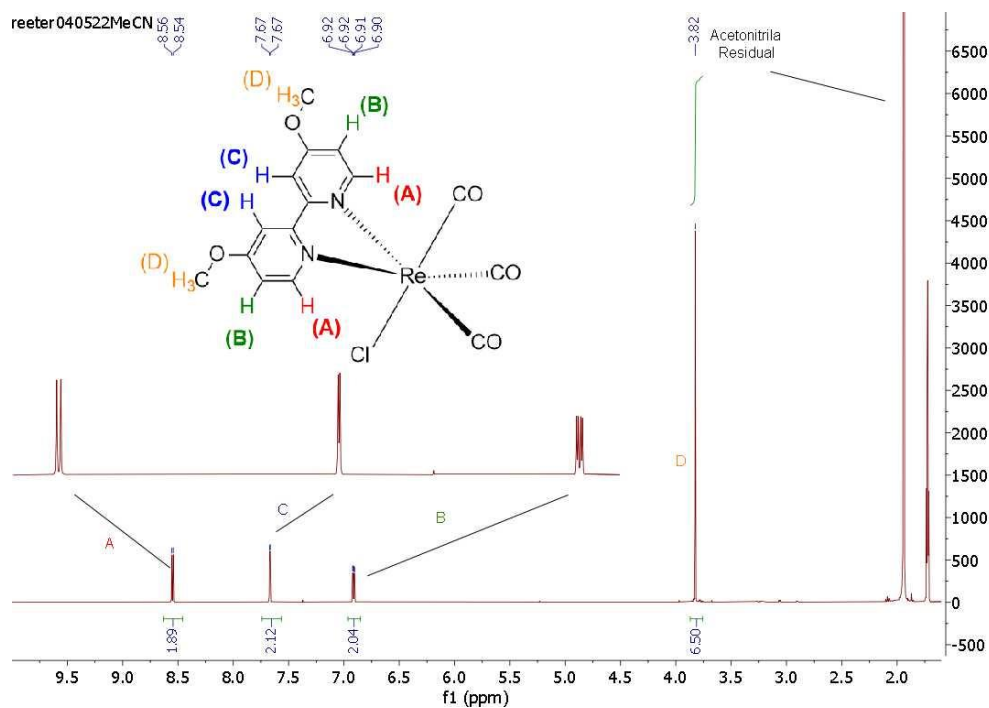


FIGURA A V - Espectro de RMN ¹H NMR do *fac*-[Re((CH₃O)bpy)(CO)₃Cl] em CD₃CN (500 MHz, T = 300 K).

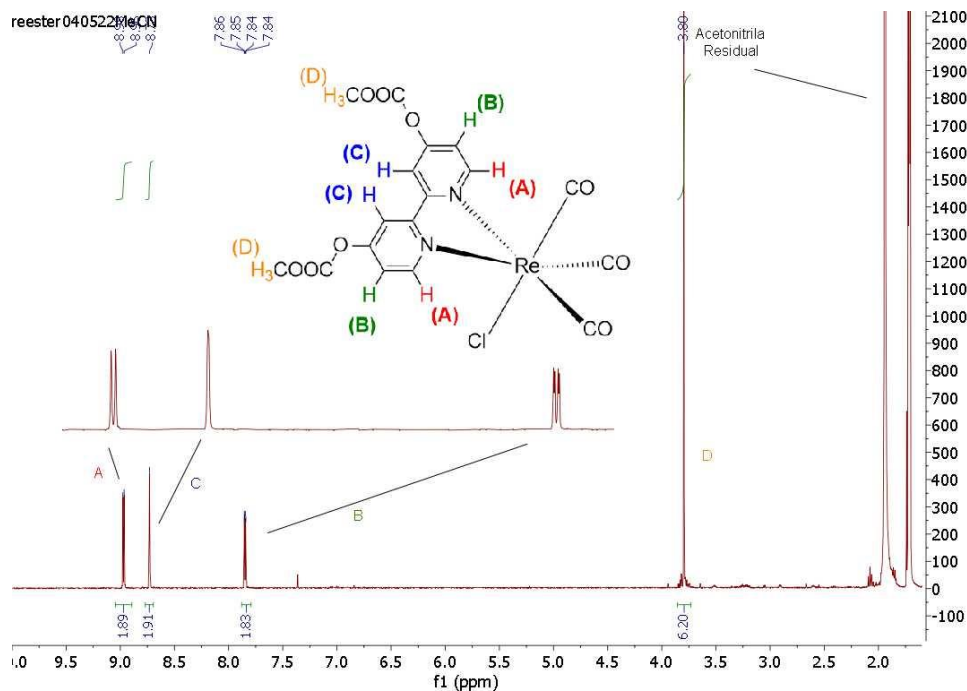


FIGURA A VI - Espectro de RMN ¹H NMR do *fac*-[Re((H₃CO₂C)bpy)(CO)₃Cl] em CD₃CN (500 MHz, T = 300 K).

ANEXO B – Espectros de Fotoluminescência em Várias Concentrações de TEOA

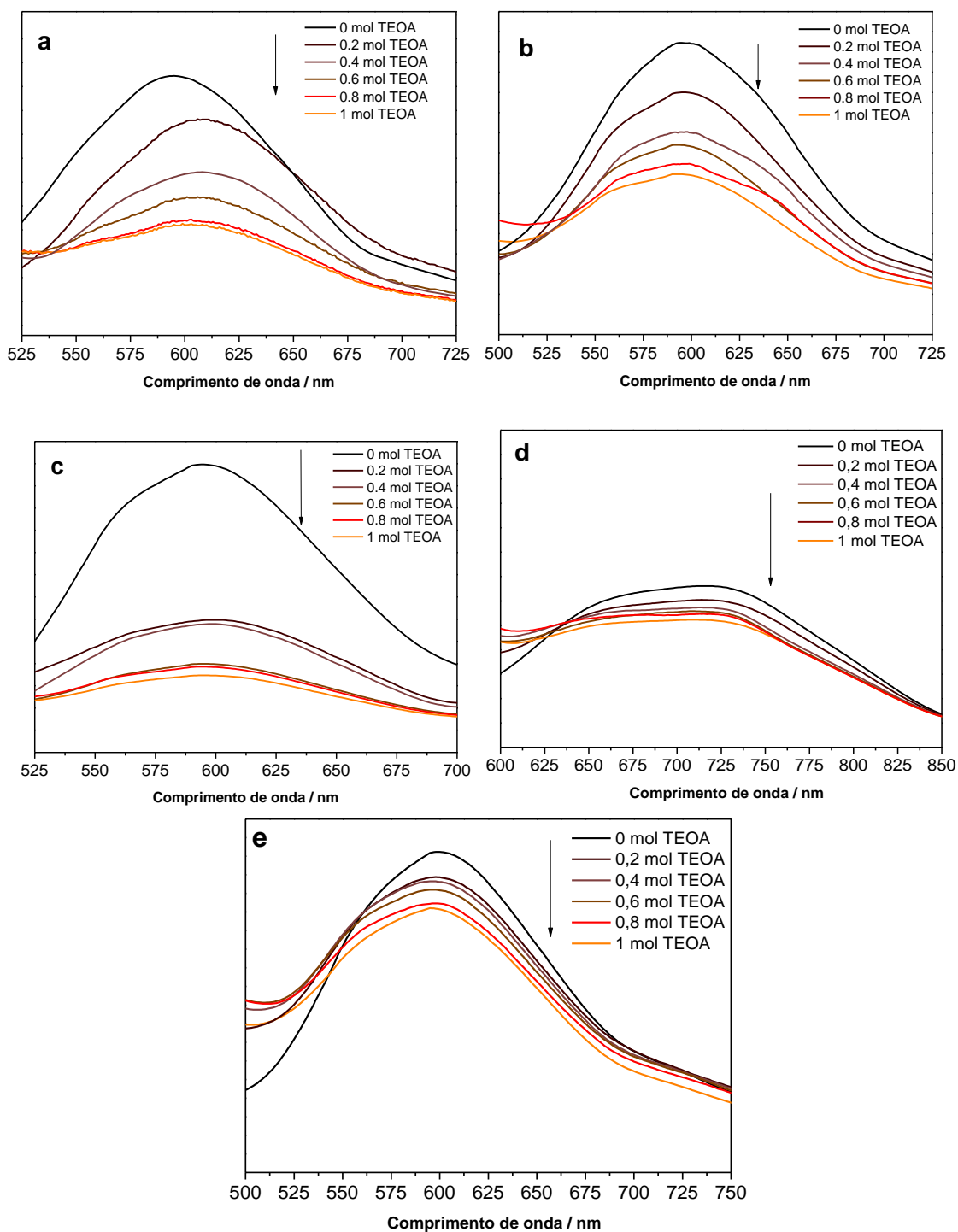


Figura B I – Segunda replicata dos Espectros de fotoluminescência do a) Re-bpy-Cl, b) Re-Mebpy-Cl, c) Re-(HO₂C)bpy-Cl, d) Re-(H₃CO₂C)bpy-Cl e e) Re-(CH₃O)bpy em DMF deaerado em várias concentrações de TEOA (indicadas nas figuras) ($\lambda_{exc} = 370$ nm, $\nu = 600$ nm min⁻¹, T = 298 K).

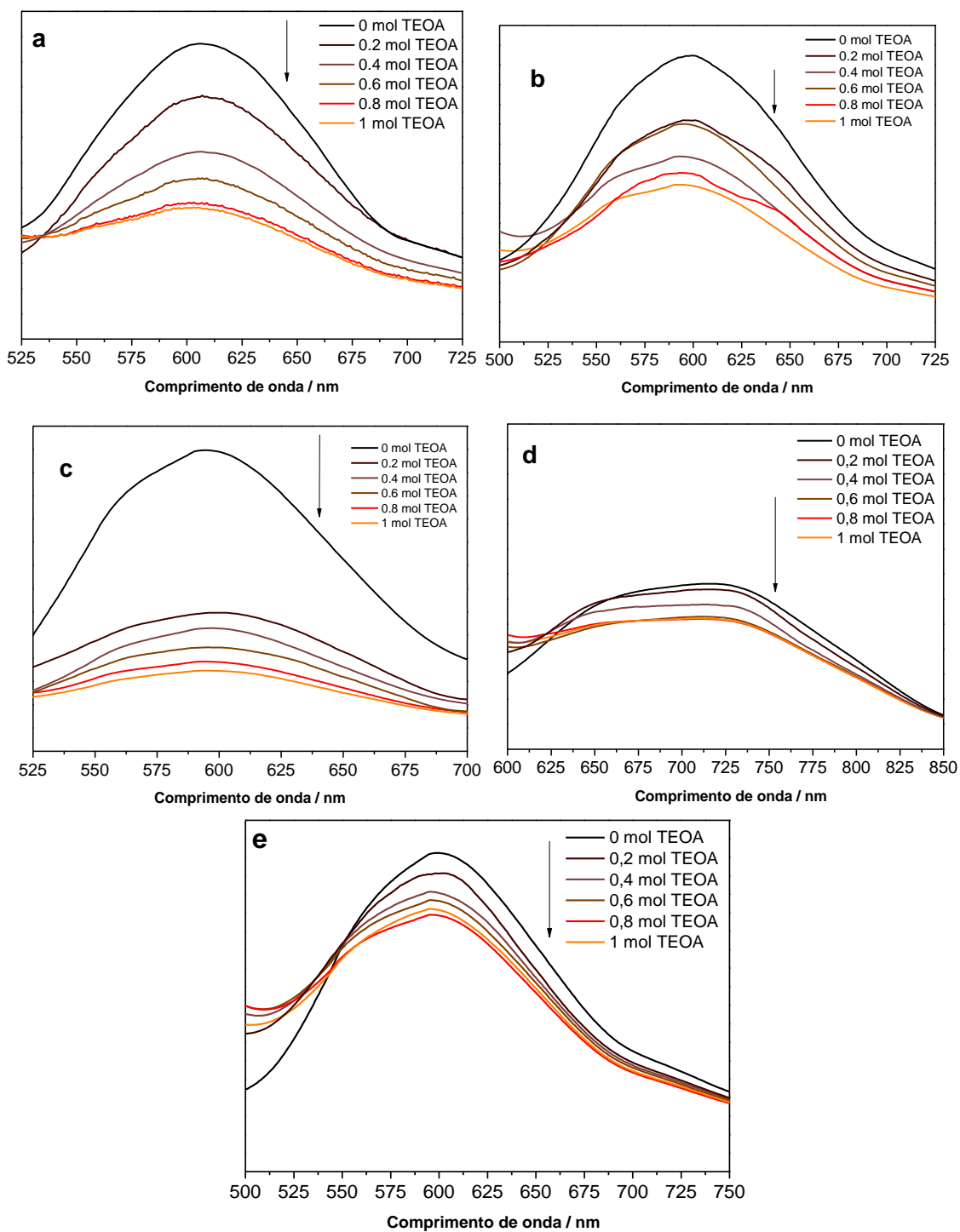


Figura B II – Terceira replicata dos Espectros de fotoluminescência do a) Re-bpy-Cl, b) Re-Mebpy-Cl, c) Re-(HO₂C)bpy-Cl, d) Re-(H₃CO₂C)bpy-Cl e e) Re-(CH₃O)bpy em DMF de aerado em várias concentrações de TEOA (indicadas nas figuras) ($\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$, $\nu = 600 \text{ nm min}^{-1}$, T

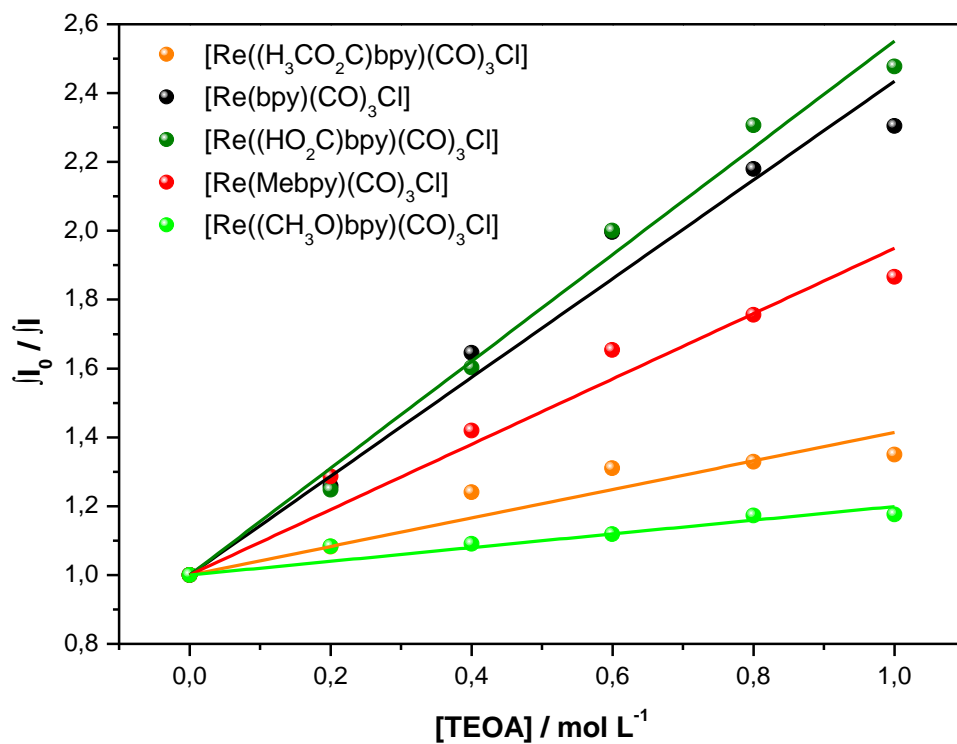


Figura B III - Replicata 2 de variação de intensidade de emissões em função da concentração de supressor dos compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] em DMF deaerado ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$, $\nu = 600 \text{ nm min}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$).

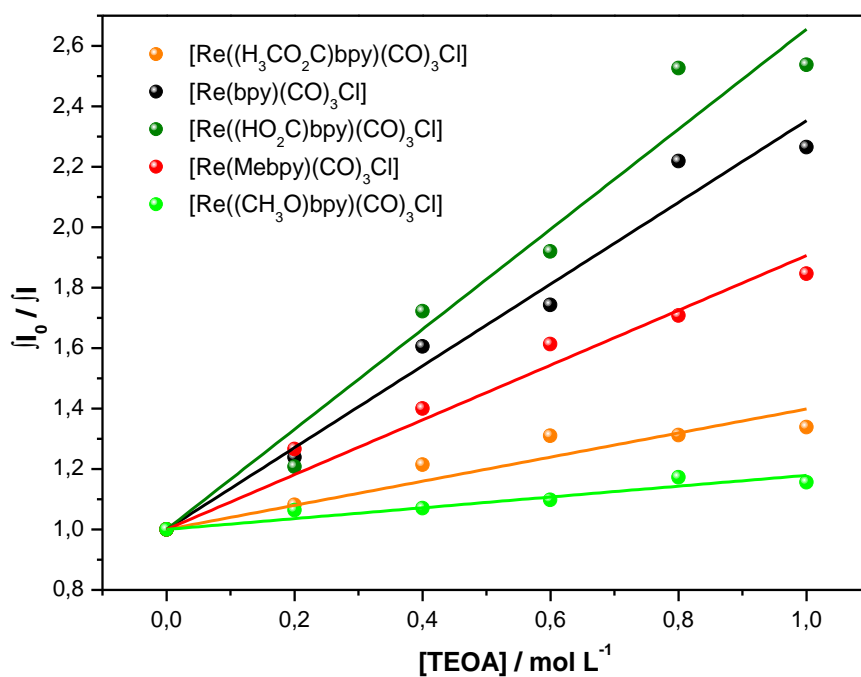


Figura B IV - Replicata 3 de variação de intensidade de emissões em função da concentração de supressor dos compostos *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] em DMF deaerado ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$, $\nu = 600 \text{ nm min}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$).

ANEXO C – Formação e Estabilidade da Espécie Reduzida em Um Elétron (OERS- One electron reduced species)

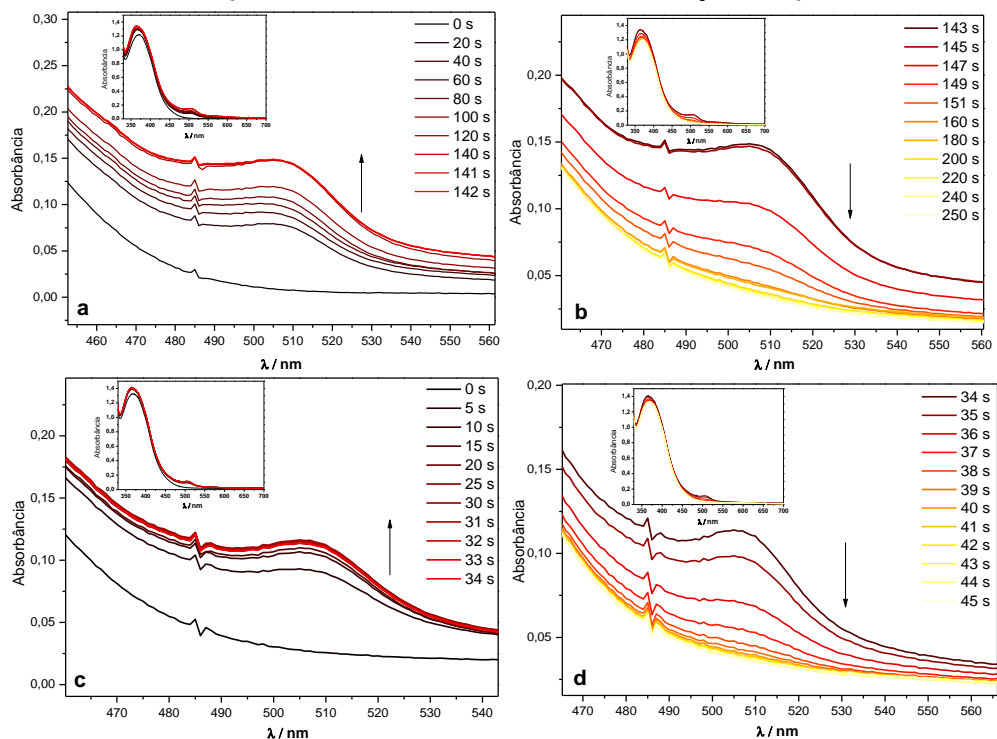


Figura C I - Espectros eletrônicos medidos durante a) formação da OERS em argônio, b) decaimento da OERS em argônio, c) formação da OERS em CO_2 e d) decaimento da OERS em CO_2 do Re-bpy-Cl em 5:1 DMF:TEOA e irradiação de luz 365 nm. A intensidade de luz foi de $1,0 \times 10^{-8}$ einstein s^{-1} .

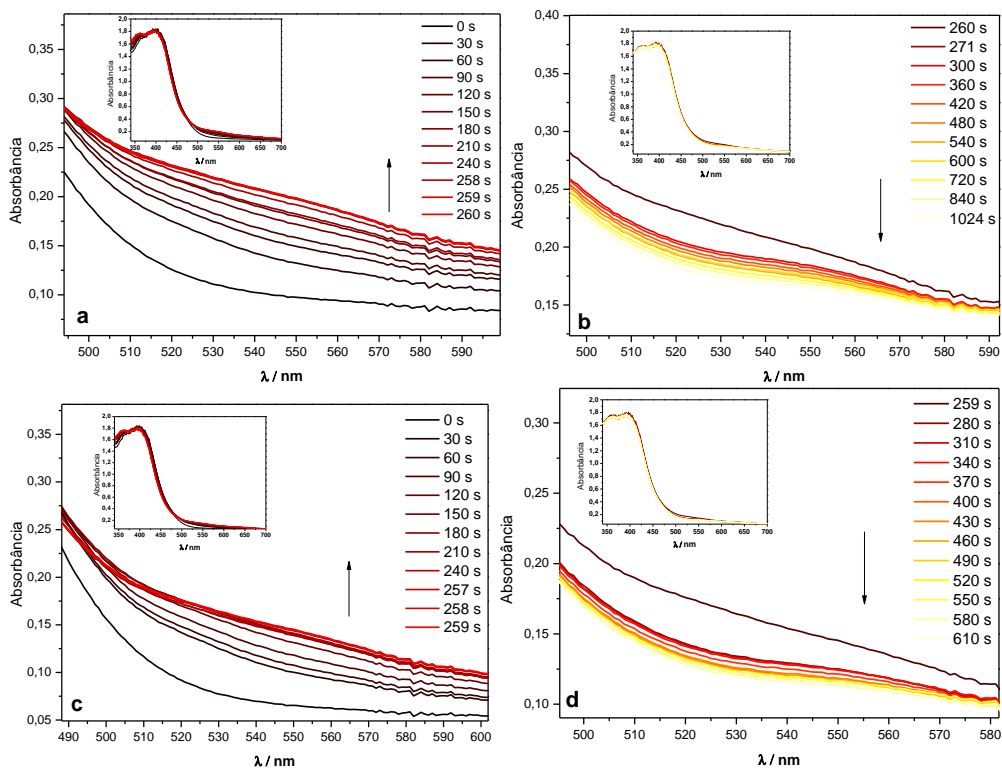


Figura C II - Espectros eletrônicos medidos durante a) formação da OERS em argônio, b) decaimento da OERS em argônio, c) formação da OERS em CO_2 e d) decaimento da OERS em CO_2 do Re-Brbpy-Cl em 5:1 DMF:TEOA e irradiação de luz 365 nm. A intensidade de luz foi de $1,0 \times 10^{-8}$ einstein s^{-1} .

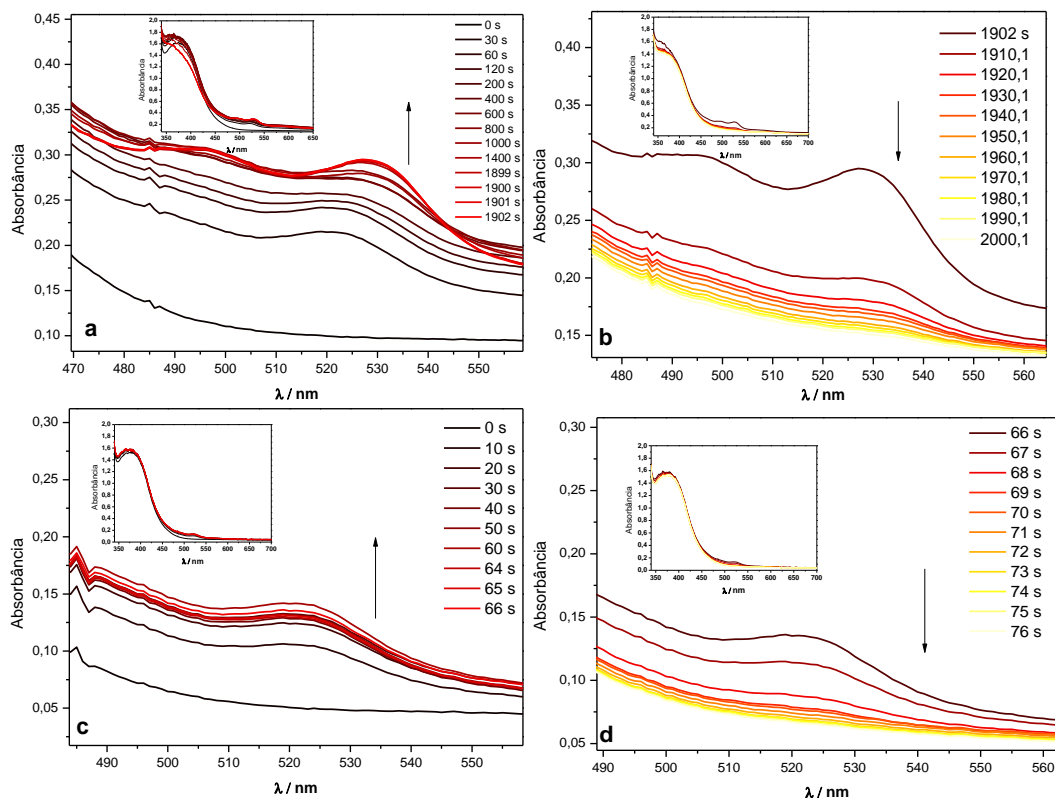


Figura C V - Espectros eletrônicos medidos durante a) formação da OERS em argônio, b) decaimento da OERS em argônio, c) formação da OERS em CO_2 e d) decaimento da OERS em CO_2 do $\text{Re}-(\text{HO}_2\text{C})\text{bpy-Cl}$ em 5:1 DMF:TEOA e irradiação de luz 365 nm. A intensidade de luz foi de $1,0 \times 10^{-8}$ einstein s^{-1} .

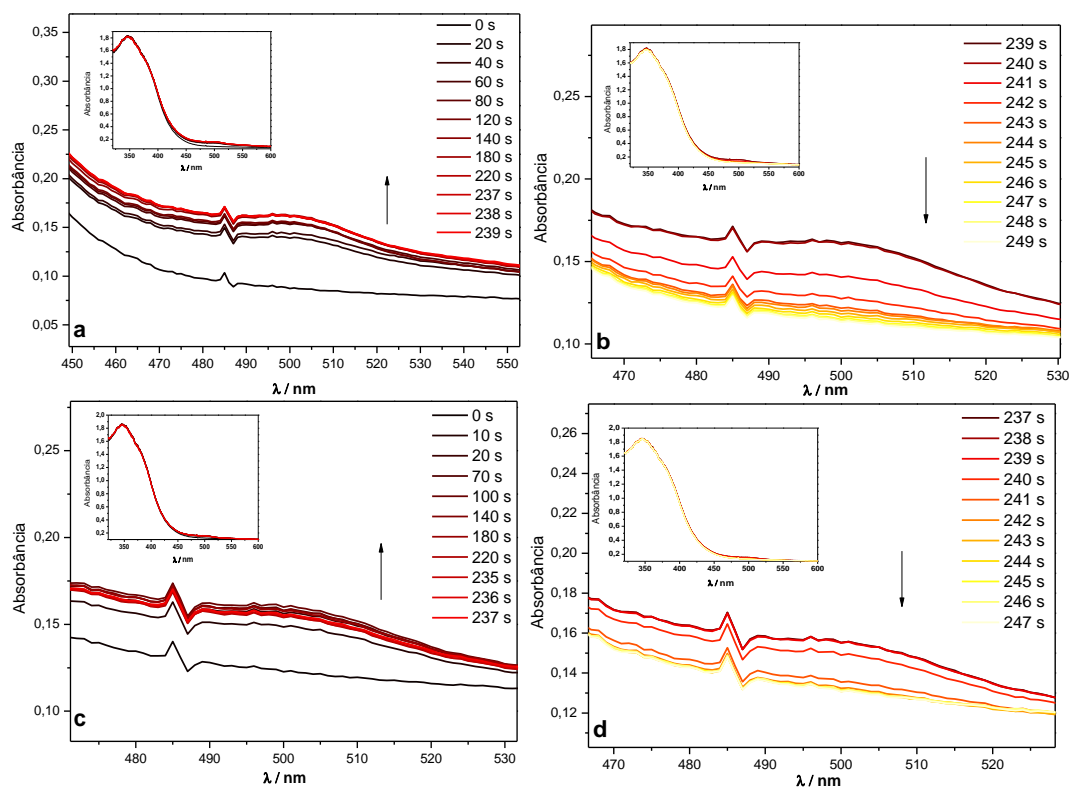


Figura C VI - Espectros eletrônicos medidos durante a) formação da OERS em argônio, b) decaimento da OERS em argônio, c) formação da OERS em CO_2 e d) decaimento da OERS em CO_2 do $\text{Re}-(\text{CH}_3\text{O})\text{bpy-Cl}$ em 5:1 DMF:TEOA e irradiação de luz 365 nm. A intensidade de luz foi de $1,0 \times 10^{-8}$ einstein s^{-1} .

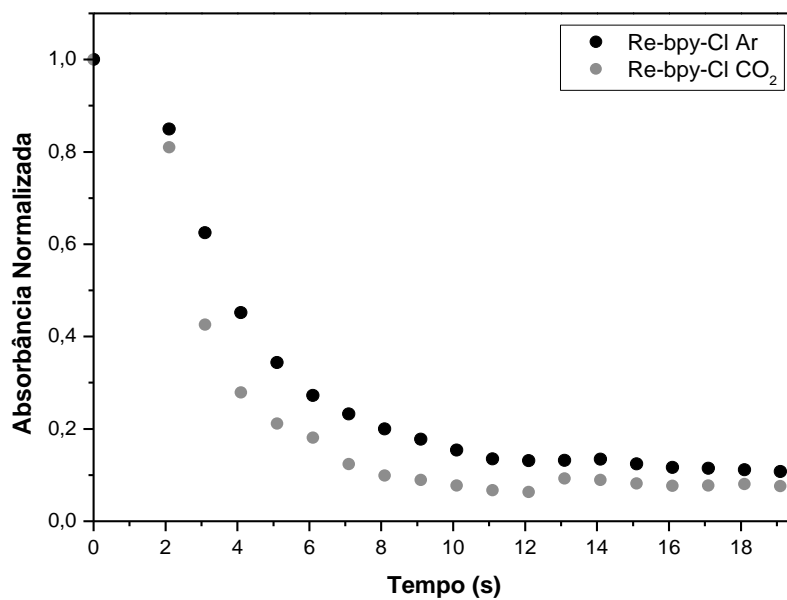


Figura C VII - Curva de decaimento normalizada de *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] após irradiação com luz monocromática de 365 nm com intensidade de $1,0 \times 10^{-8}$ einstein s⁻¹ sob atmosfera de argônio ou de CO₂, como indicado na figura. As variações de absorbância foram monitoradas em 505 nm, como indicado na tabela Tabela 5.

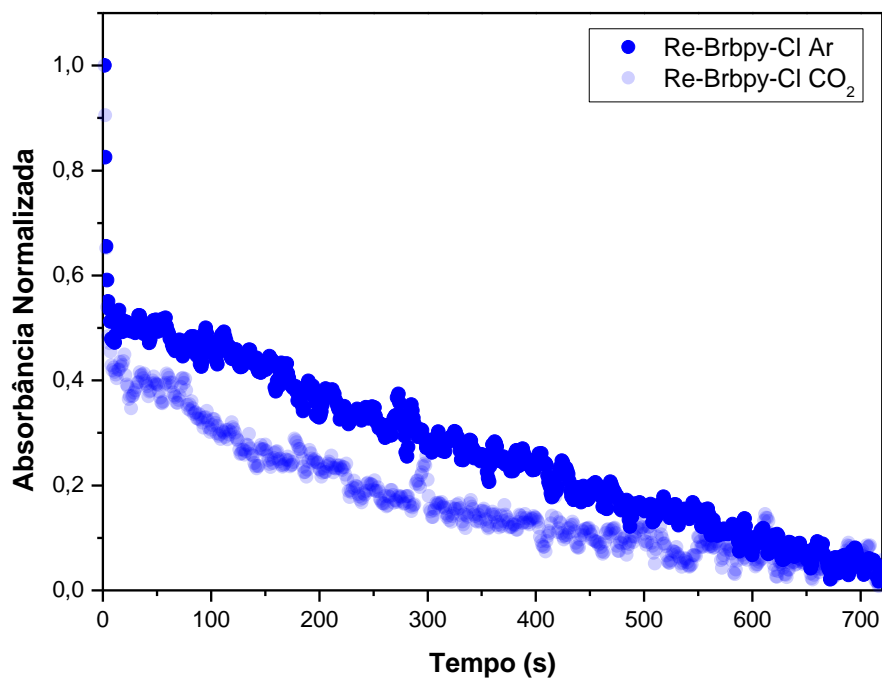


Figura C VIII - Curva de decaimento normalizada de *fac*-[Re(Brbpy)(CO)₃Cl] após irradiação com luz monocromática de 365 nm com intensidade de $1,0 \times 10^{-8}$ einstein s⁻¹ sob atmosfera de argônio ou de CO₂, como indicado na figura. As variações de absorbância foram monitoradas em 507 nm, como indicado na tabela Tabela 5.

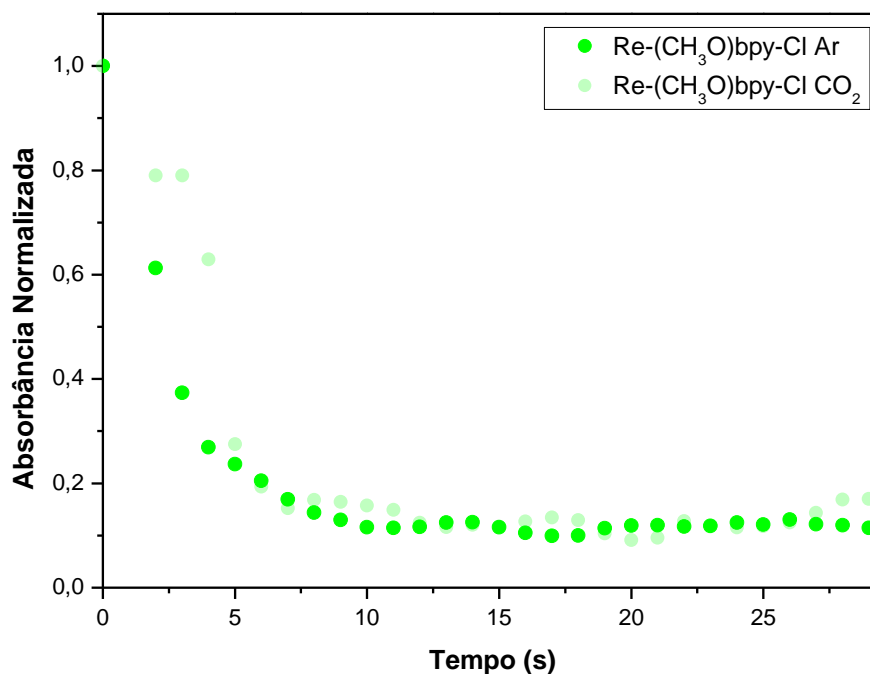


Figura C IX - Curva de decaimento normalizada de $fac-[Re((CH_3O)bpy)(CO)_3Cl]$ após irradiação com luz monocromática de 365 nm com intensidade de $1,0 \times 10^{-8}$ einstein s^{-1} sob atmosfera de argônio ou de CO_2 , como indicado na figura. As variações de absorbância foram monitoradas em 500 nm, como indicado na tabela Tabela 5.

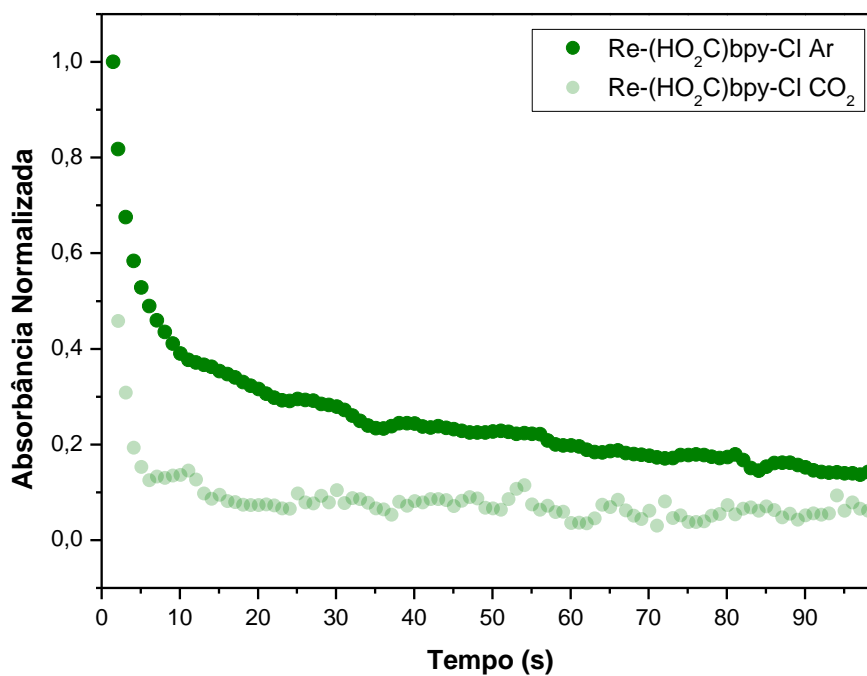


Figura CX - Curva de decaimento normalizada de $fac-[Re((HO_2C)bpy)(CO)_3Cl]$ após irradiação com luz monocromática de 365 nm com intensidade de $1,0 \times 10^{-8}$ einstein s^{-1} sob atmosfera de argônio ou de CO_2 , como indicado na figura. As variações de absorbância foram monitoradas em 522 nm, como indicado na tabela Tabela 5.