

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

KARINA PASSALACQUA MORELLI FRIN

**Propriedades fotoquímicas de alguns
complexos de ferro(II) e rênio(I)**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
30/04/2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

KARINA PASSALACQUA MORELLI FRIN

**Propriedades fotoquímicas de alguns
complexos de ferro(II) e rênio(I)**

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

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Neyde Y. Murakami Iha

São Paulo
2008

***Ao Eduardo, por todo apoio,
amor, alegria e compreensão
ao longo desta jornada.***

AGRADECIMENTOS

À Profa. Neyde, pela orientação segura, apoio, companheirismo e principalmente confiança e compreensão nestes anos de convivência.

Aos meus pais, José Everaldo e Silvana, e aos meus irmãos, por terem me dado o apoio e incentivo necessários para chegar a este ponto.

À Ana Paula, que, mesmo a distância, sempre esteve presente.

Ao Prof. Dr. Marcelo Gehlen, pela utilização do laser.

Ao Prof. Dr. Elia Tfouni, pela orientação na iniciação científica.

Aos companheiros do grupo, André, Otávio, Sérgio, Jane e Bárbara, por toda ajuda, discussões científicas e não científicas, companheirismo e por estarem presentes nos momentos mais difíceis.

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

Aos queridos amigos da salinha, Mariana, Renata, Vivian, Joelson, Wendel e Gisele, pelo companheirismo e pela valiosa amizade.

Aos ex-estagiários do grupo, Rodrigo, Aroldo, Christian Telhada e Vivian, pelo convívio agradável.

À Cida e aos técnicos da central analítica, em especial Fernando e Márcio, pela ajuda.

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

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

O mais nobre prazer é a alegria de compreender.

Leonardo Da Vinci

Índice

Resumo	i
Abstract	iii
Lista de abreviaturas e símbolos	v
Lista de compostos	vi
1. Introdução	1
2. Objetivos	13
3. Parte experimental	14
3.1. Preparação e purificação de compostos	14
3.2. Aparelhagens e técnicas experimentais.....	24
3.3. Tratamento de dados.....	29
4. Resultados e discussão	35
4.1. Complexos polipiridínicos de rênio(I)	35
4.1.1. Caracterização e propriedades espectrais.....	35
4.1.2. Fotoisomerização dos compostos <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (NN)(<i>trans</i> -L)] ⁺ em acetonitrila ...	49
4.1.3. Propriedade fotofísica dos compostos	77
4.2. Complexos pentacianoferrato(II)	88
4.2.1. Determinação do pKa dos ligantes <i>aba</i> e <i>ab</i>	89
4.2.2. Propriedades espectrais	96
4.2.3. Fotossustituição do cianeto	99
5. Conclusões	118
6. Apêndice	121
7. Referências	133

Resumo

Frin, K.P.M. Propriedades fotoquímicas de alguns complexos de ferro(II) e rênio(I). 2008. 143 p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades fotoquímica e/ou fotofísica de alguns compostos de coordenação de rênio(I) e ferro(II).

A irradiação dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-L)]^+$, NN= 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (ph₂phen) ou 5-cloro-1,10-fenantrolina (Clphen) e L = 1,2-bis(4-piridil)etileno (bpe) ou 4-estirilpiridina (stpy), em acetonitrila ou em filme de poli(metacrilato de metila) (PMMA) resulta em variações espectrais condizentes com a fotoisomerização *trans-cis* do ligante coordenado.

A determinação dos rendimentos quânticos para a fotorreação pela variação espectral resultou em valores aparentes, uma vez que o reagente e o fotoproduto absorvem na mesma região. Para a determinação do rendimento quântico real, Φ_{real} , utilizou-se a técnica de ¹H RMN, na qual os sinais do fotoproduto e do reagente são observados em regiões distintas com diferentes constantes de acoplamento.

Os valores de Φ_{real} obtidos para $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$ (ph₂phen: $\Phi_{313} = 0,43 \pm 0,03$; $\Phi_{365} = 0,44 \pm 0,02$; $\Phi_{404} = 0,43 \pm 0,02$; Clphen: $\Phi_{313} = 0,56 \pm 0,03$; $\Phi_{365} = 0,55 \pm 0,04$; $\Phi_{404} = 0,57 \pm 0,06$) são independentes do comprimento de onda de irradiação, indicando a existência de um único canal para a população do estado excitado ³IL_{trans-bpe}. Por outro lado, para $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-stpy)]^+$, os valores de Φ_{real} sob irradiação a 404 nm são menores que os determinados para os demais comprimentos de onda de irradiação (ph₂phen: $\Phi_{313} = 0,60 \pm 0,05$; $\Phi_{365} = 0,64 \pm 0,09$; $\Phi_{404} = 0,42 \pm 0,03$; Clphen: $\Phi_{313} = 0,52 \pm 0,05$; $\Phi_{365} = 0,58 \pm 0,02$; $\Phi_{404} = 0,41 \pm 0,06$), indicando que, a energias maiores, em que o ligante absorve significativamente, deve existir a contribuição de outro canal para a população do estado excitado ³IL_{trans-stpy}. A eficiência do fotoproceto foi avaliada por meio da substituição dos ligantes NN e/ou L, e a diferença nos valores de Φ_{real} entre os complexos deve estar relacionada principalmente com as distintas eficiências de cruzamento intersistemas.

O fotoprocesso altera as propriedades fotofísicas desses complexos. Os isômeros *trans* apresentam fraca ou nenhuma emissão a 298 K, enquanto os fotoprodutos, *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*cis*-L)]⁺, apresentam intensa luminescência dominada pelo estado excitado ³MLCT_{Re→NN}, que é sensível à rigidez do meio.

A reatividade fotoquímica dos pentacianoferratos(II) [Fe(CN)₅(NN)]³⁻, NN= 2-aminobenzilamina (aba), 2-aminobenzamida (ab), 2-(dimetilaminometil)-3-hidroxipiridina (dmampy), 2-aminometilpiridina (ampy), 2-aminoetilpiridina (aepy) ou 2-(2-metilaminoetil)piridina (maepy), também foi investigada. A irradiação desses complexos resulta na fotossubstituição do CN⁻, a qual só pode ser detectada quando o ligante possui um segundo grupo coordenante nas proximidades da esfera de coordenação.

Os rendimentos quânticos da fotossubstituição são dependentes do comprimento de onda de irradiação ($\Phi_{313} = 0,13 \pm 0,01$; $\Phi_{334} = 0,091 \pm 0,001$; $\Phi_{365} = 0,056 \pm 0,002$; $\Phi_{404} = 0,022 \pm 0,002$; $\Phi_{436} = 0,015 \pm 0,001$, por exemplo, para NN = aba) e indicam a existência de canais distintos pelos quais a fotorreação ocorre ou as diferentes eficiências de cruzamento intersistema para a população do estado excitado reativo.

A eficiência do fotoprocesso também depende do ligante utilizado ($\lambda_{irr} = 365$ nm: $\Phi_{aba} = 0,056$, $\Phi_{ab} = 0,14$, $\Phi_{ampy} = 0,046$, $\Phi_{aepy} = 0,066$, $\Phi_{maepy} = 0,069$ e $\Phi_{dmampy} = 0,12$). Na série das diaminas, o rendimento quântico é maior para [Fe(CN)₅(ab)]³⁻, que possui dois sítios para ocorrer o fechamento do anel. Na série das aminopiridinas, observa-se a influência do comprimento da cadeia na eficiência do fechamento do anel. A presença de metilas ligadas ao nitrogênio alifático deve ter pouca ou nenhuma influência na eficiência do fotoprocesso.

Palavras-chave: complexos polipiridínicos de rênio(I), fotoisomerização, emissão ³MLCT, rigidocromismo, pentacianoferrato(II), fotossubstituição.

Abstract

Frin, K.P.M. Photochemistry properties of some iron(II) and rhenium(I) complexes. 2008. 143 p. Ph.D. Thesis – Graduated Program in Chemistry, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The photochemical and/or photophysical properties of some coordination compounds of rhenium(I) and iron(II) were investigated.

Photolyses of the $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-L)]^+$ complexes, NN = 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (ph₂phen) or 5-chloro-1,10-phenanthroline (Clphen), and L = 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (bpe) or 4-styrylpyridine (stpy) in acetonitrile or in poly(methylmethacrilate) (PMMA) films led to spectral changes due to the *trans-cis* photoisomerization process of the coordinated ligand.

Determination of quantum yields for the photoreaction from absorption spectral changes resulted in apparent values once the reactant and the photoproduct absorb in the same region. For the true quantum yields determination, Φ_{true} , the ¹H NMR spectroscopy was employed since the signals of the photoproduct and the reactant are observed in distinct regions with different coupling constants.

The Φ_{true} determined for $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$ (ph₂phen: $\Phi_{313} = 0.43 \pm 0.03$; $\Phi_{365} = 0.44 \pm 0.02$; $\Phi_{404} = 0.43 \pm 0.02$; Clphen: $\Phi_{313} = 0.56 \pm 0.03$; $\Phi_{365} = 0.55 \pm 0.04$; $\Phi_{404} = 0.57 \pm 0.06$) are independent on the irradiation wavelength indicating only one pathway for the ³IL_{trans-bpe} excited state population. On the other hand, for $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-stpy)]^+$ the Φ_{true} under 404 nm irradiation are lower than those determined for the others irradiation wavelengths (ph₂phen: $\Phi_{313} = 0.58 \pm 0.04$; $\Phi_{365} = 0.64 \pm 0.09$; $\Phi_{404} = 0.42 \pm 0.04$; Clphen: $\Phi_{313} = 0.54 \pm 0.02$; $\Phi_{365} = 0.58 \pm 0.03$; $\Phi_{404} = 0.42 \pm 0.06$) which indicate that at higher energies, where the ligand absorbs significantly, there is another pathway that contributes to the ³IL_{trans-stpy} excited state population. The photoprocess efficiency was evaluated by changing the NN and/or L ligands, and the differences between the Φ_{true} can be rationalized mainly in terms of distinct intersystem crossing efficiencies.

The photoprocess changes the photophysical properties of these complexes. While the *trans* isomers exhibit weak or no emission at 298 K, the photoproducts, *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*cis*-L)]⁺, exhibit intense emission driven by ³MLCT_{Re→NN} excited state, which is sensitive to the medium rigidity.

The photochemical reactivity of pentacyanoferrate(II) complexes [Fe(CN)₅(NN)]³⁻, NN = 2-aminobenzilamine (aba), 2-aminobenzamide (ab), 2-(dimethylaminomethyl)-3-hydroxypyridine (dmampy), 2-aminomethylpyridine (ampy), 2-aminoethylpyridine (aepy), or 2-(2-methylaminoethyl)pyridine (maepy), were also investigated. Irradiation of these complexes results in the CN⁻ photosubstitution which is detected only when the ligand has an additional coordinating group available near the coordination sphere.

The photosubstitution quantum yields are dependent on the irradiation wavelength ($\Phi_{313} = 0.13 \pm 0.01$; $\Phi_{334} = 0.091 \pm 0.001$; $\Phi_{365} = 0.056 \pm 0.002$; $\Phi_{404} = 0.022 \pm 0.002$; $\Phi_{436} = 0.015 \pm 0.001$ for NN = aba), indicating the existence of distinct pathways in which the photoreaction takes place or the distinct population of the reactive excited state due to different intersystem crossing efficiencies.

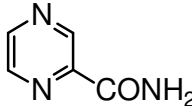
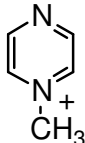
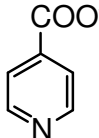
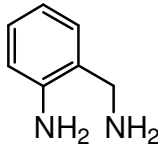

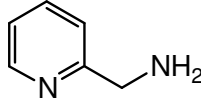
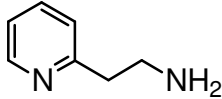
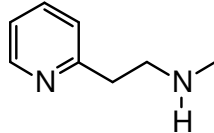
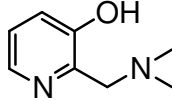
The efficiency of the photoprocess is also dependent on the ligand ($\lambda_{irr} = 365$ nm: $\Phi_{aba} = 0.056$, $\Phi_{ab} = 0.14$, $\Phi_{ampy} = 0.046$, $\Phi_{aepy} = 0.066$, $\Phi_{maepy} = 0.069$ e $\Phi_{dmampy} = 0.12$). For the diamines complexes, the higher quantum yield is observed for [Fe(CN)₅(ab)]³⁻, which exhibit two sites to occur the ring closure. For the aminopyridines, it is observed the importance of the chain length on the closure ring efficiency. And that the presence of methyl groups attached to the nitrogen has weak or no influence on the photoprocess efficiency.

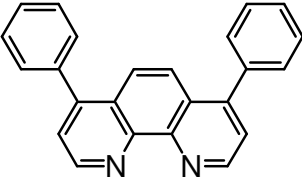
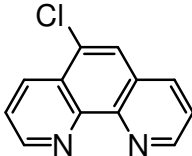
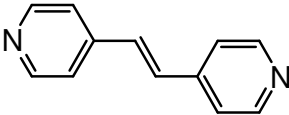
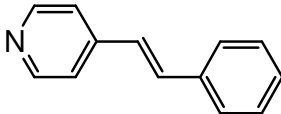
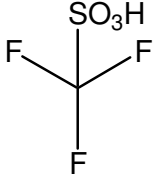
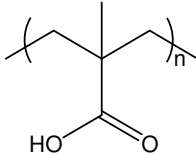
Keywords: polypyridyl rhenium(I) complexes, photoisomerization, ³MLCT emission, rigidochromism, pentacyanoferrate(II), photosubstitution.

Lista de abreviaturas e símbolos

NN ou $\widehat{N-N}$	ligantes polipiridínicos, aminopiridínicos ou diaminas
L	ligante ancilar
IL	transferência de carga intraligante
MLCT	transferência de carga do metal para o ligante
λ	comprimento de onda
λ_{\max}	comprimento de onda no máximo de absorção
λ_{acomp}	comprimento de onda de acompanhamento
λ_{exc}	comprimento de onda de excitação
ϵ	absortividade molar
Φ	rendimento quântico
EPA	solução de éter etílico, isopentano e etanol (5:5:2 em volume)
ν	velocidade de varredura
$^1\text{H RMN}$	ressonância magnética nuclear de prótons
ϕ	rendimento quântico de emissão
t_{irr}	tempo de irradiação
δ	deslocamento químico
J	constante de acoplamento
I_0	intensidade de luz incidente
V	volume

Lista de compostos

Nome	Abreviatura	Estrutura
pirazinamida	pzam	
N-metilpirazínio	mpz ⁺	
isonicotinato	isnic ⁻	
2-aminobenzilamina	aba	
2-aminobenzamida	ab	
2-aminometilpiridina	ampy	
2-aminoetilpiridina	aepy	
2-(2-metilaminoetil)piridina	maepy	
2-(dimetilaminometil)-3-hidroxipiridina	dmampy	

Nome	Abreviatura	Estrutura
4,7-difenil-1,10-fenantrolina	ph ₂ phen	
5-cloro-1,10-fenantrolina	Clphen	
<i>trans</i> -1,2-bis(4-piridil)etileno	<i>trans</i> -bpe	
<i>trans</i> -4-estirilpiridina	<i>trans</i> -stpy	
ácido trifluorometanosulfônico	Htfms	
poli(metacrilato de metila)	PMMA	

1. Introdução

Os fenômenos fotoquímicos são conhecidos há muito tempo, principalmente em termos qualitativos, como o envelhecimento do papel e o descoramento de tintas. São também de extrema importância para a vida, na fotossíntese e no processo de visão, por exemplo, e na indústria, onde são aplicados na reprodução de imagens, catálise, degradação de poluentes, polimerização, entre outros [1-5].

O estudo sistemático dos fenômenos fotoquímicos é um campo relativamente novo na ciência. Até os anos 70, a maioria dos trabalhos estava relacionada à fotoquímica de compostos orgânicos. Desde então, observa-se um maior interesse no estudo do comportamento fotoquímico de compostos inorgânicos, principalmente os compostos de coordenação [1, 4, 6-16].

A química desses compostos é extremamente rica, pois sua estrutura, estabilidade e reatividade dependem do centro metálico, do estado de oxidação que esse metal se encontra e do tipo de ligante coordenado. Além disso, os compostos de coordenação, quando excitados, podem ter características oxidantes ou redutoras, sendo capazes de transferir elétrons ou energia, catalizar reações ou realizar processos fotoquímicos e fotofísicos.

Para a obtenção das propriedades desejadas, os compostos de coordenação podem ser preparados utilizando-se conceitos de engenharia molecular. De fato, os sistemas moleculares organizados podem ser adaptados para realizar funções importantes, atuando como dispositivos ou máquinas moleculares ao receber um estímulo externo como luz, elétrons, íons etc. Uma característica importante dos compostos de coordenação é o fato de a maioria deles possuir transições eletrônicas numa ampla faixa de radiação. Tais características espectrais podem ser convenientemente aproveitadas para captar de maneira eficiente o espectro solar.

Esses compostos podem ser projetados de tal forma que a luz possa ser utilizada como estímulo para realizar funções, o que os torna muito interessantes para a aplicação em dispositivos moleculares fotoativos.

Ao absorver luz, uma espécie é promovida ao seu estado excitado, que, por sua vez, pode ser desativado por meio de processos radiativos e não radiativos, incluindo reações químicas que levam à formação de uma nova espécie. As reações fotoquímicas envolvendo compostos de coordenação podem ser classificadas conforme as alterações produzidas, por exemplo, nos números formais de oxidação do composto (fotorredox), na composição da esfera de coordenação (fotossustituição, fotoisomerização) ou no ligante coordenado (fotoisomerização do ligante coordenado, fotociclicização, fotoadição, entre outras). Observa-se freqüentemente que as reações fotorredox são induzidas pela irradiação da banda de transferência de carga e que as de fotossustituição são promovidas pela excitação da banda d-d, enquanto as reações que envolvem o ligante coordenado estão associadas com uma excitação envolvendo as transições eletrônicas entre os orbitais localizados no ligante. No entanto, essa classificação das reações fotoquímicas de acordo com o tipo de transição envolvida só é válida como uma primeira aproximação, uma vez que as bandas podem sobrepor-se ou a excitação de um tipo de transição pode resultar na população de um outro estado excitado por meio dos processos de conversão interna e/ou cruzamento intersistema [1, 4].

Nas décadas de 70-90, muitos estudos concentraram-se na caracterização qualitativa e quantitativa da fotorreatividade de diferentes classes de compostos de Cr(III), Co(III), Ru(II), Fe(II), Re(I), entre outros [7-12]. Investigações quantitativas cada vez mais sofisticadas têm sido constantemente estimuladas pelo progresso gradativo dos métodos experimentais e pela busca por novos materiais.

Em uma reação endergônica, reagentes de energia mais baixa são convertidos em um composto mais energético. Essas reações podem ser utilizadas na conversão de luz em energia química. A natureza faz exatamente isso no processo da fotossíntese, Figura 1, convertendo reagentes de baixo conteúdo energético como o CO_2 e a H_2O em produtos de maior conteúdo energético, como a glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) e o O_2 , transformando energia luminosa em energia química.

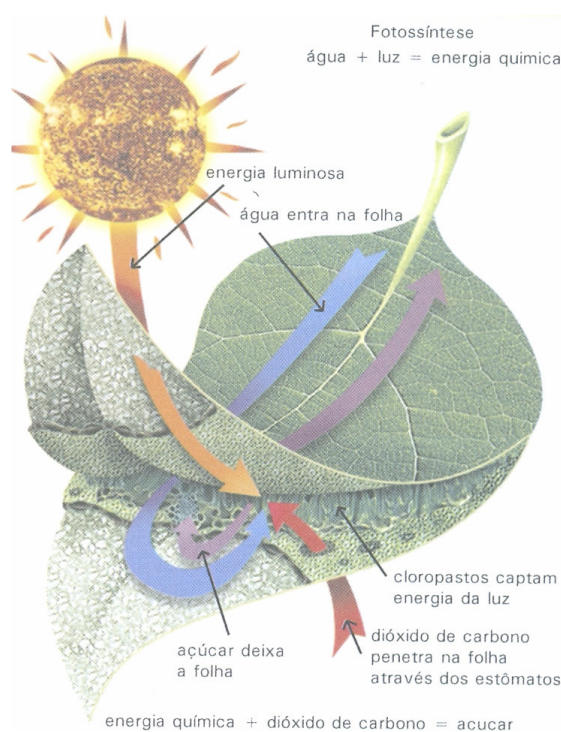


Figura 1. Representação esquemática da fotossíntese [5].

O processo de fotossíntese também promove uma eficiente separação de cargas por meio da propagação da cadeia de transferência de energia e transferência de elétrons, o que evita processos de recombinação. Portanto, para produzir trabalho útil, os processos de transferência de energia e de elétrons envolvendo as espécies excitadas têm que competir favoravelmente com os outros processos.

A ciência vem tentando mimetizar os processos biológicos fotoinduzidos, como a fotossíntese. Nesse contexto, os compostos de coordenação vêm sendo mais intensamente investigados por apresentarem características bastante interessantes, como a alta absorção de luz na região do visível e o tempo de vida do estado excitado relativamente longo. Por exemplo, alguns compostos polipiridínicos de rutênio(II) podem adsorver-se em óxidos metálicos semicondutores e atuar como sensibilizadores. Quando o sistema é exposto à luz, o sensibilizador injeta elétrons na banda de condução do óxido, promovendo uma separação de cargas eficiente e, conseqüentemente, viabiliza a conversão de energia solar em elétrica. Considerando-se a crise energética mundial e principalmente a preocupação com o aquecimento global, a possibilidade de gerar energia elétrica usando luz solar como fonte primária de energia, Figura 2, tem motivado diversos grupos de pesquisa a estudarem as propriedades fotoquímicas dos compostos de rutênio(II) [17-26].

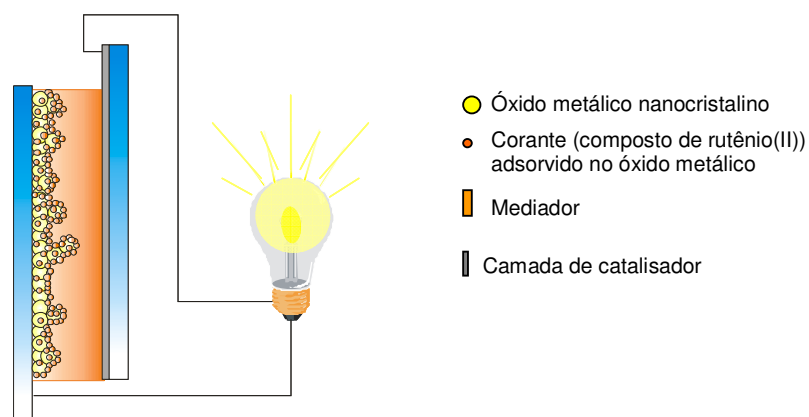


Figura 2. Representação esquemática do processo de geração de corrente elétrica utilizando uma célula solar sensibilizada por corante, Dye-Cell[®] [27].

Outro exemplo de reação endergônica é a isomerização *trans-cis* fotoinduzida de compostos do tipo estilbeno, cujas reações foram amplamente investigadas [28-32]. O processo de isomerização desses compostos é acompanhado por alterações nos ângulos de diedro e o decréscimo da distância entre os carbonos na posição 1 e

4 de 9,0 Å da espécie na forma *trans* para 5,5 Å da espécie na forma *cis*, resultando em uma diminuição na distância entre os carbonos 1 e 4. Essas mudanças podem ser convenientemente utilizadas para gerar movimentos direcionados e reversíveis em escala molecular.

Esses movimentos moleculares podem ser observados, por exemplo, quando se ancora uma das extremidades da cadeia de um polímero linear de diazobenzeno ou derivados [33-35] à ponta da agulha de um microscópio de força atômica e a outra extremidade a um substrato, Figura 3. As cadeias poliméricas na configuração *trans* estão estendidas e, quando irradiadas a 365 nm, $h\nu_1$, são convertidas à forma *cis*, o que provoca uma flexão na haste da agulha. Sob irradiação a 420 nm, $h\nu_2$, o polímero volta à forma *trans* e pode atuar como uma máquina molecular.

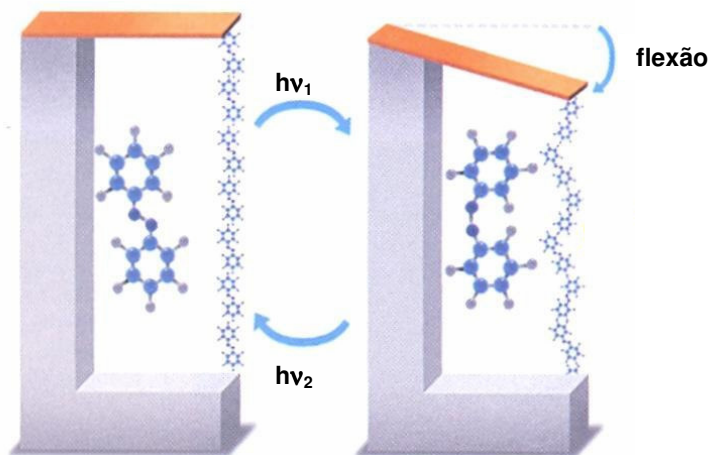


Figura 3. Fotoisomerização reversível do polímero de diazobenzeno resultando em um movimento de flexão.

Comportamento semelhante foi relatado quando ligantes do tipo estilbenos foram coordenados a um centro metálico como o rênio(I) [26, 36-48]. Essa coordenação estende a absorção a energias menores, permitindo que a fotoisomerização ocorra em energias em que o ligante livre não absorve. Além disso, em alguns casos, a coordenação favorece a população do estado excitado

responsável pela fotoisomerização devido à presença de um átomo pesado que aumenta a eficiência de cruzamento intersistema. Nesse contexto, os complexos polipiridínicos de rênio(I) chamam bastante a atenção devido à presença de níveis de energia adequados para sensibilizar o estado excitado responsável pela fotoisomerização.

Alguns complexos polipiridínicos de rênio(I) são ainda utilizados em reações fotocromáticas [49-51]. Por exemplo, a irradiação a 350 nm resulta em uma reação de fechamento do anel do derivado do ligante 1,2-bis-(3-tienil)-eteno coordenado ao rênio(I) [51], Figura 4. O processo pode ser revertido pela irradiação a 620 nm. As alterações estruturais resultam em mudanças de cor, o que pode ser aproveitado em um dispositivo molecular fotocromático e/ou fotointerruptor.

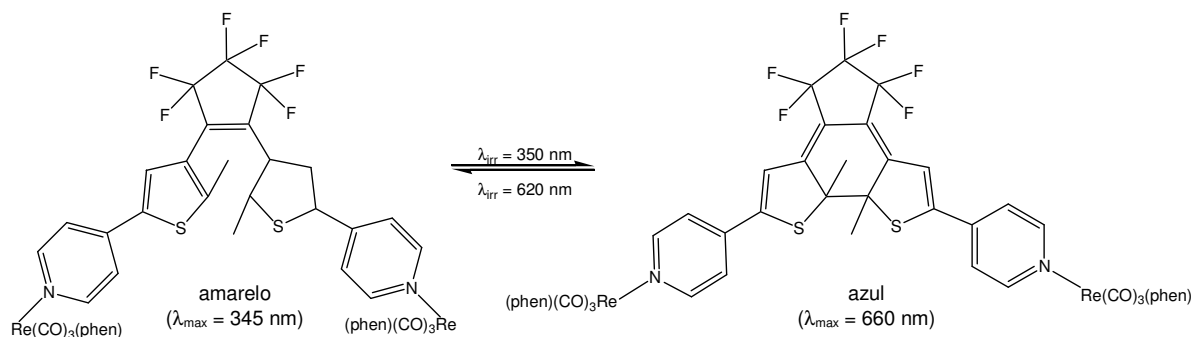


Figura 4. Exemplo de um dispositivo molecular fotocromático obtido pela fotociclicação do derivado do 1,2-bis-(3-tienil)-eteno coordenado ao rênio(I) [51].

Portanto, além da transferência de elétrons e de energia, o armazenamento e o processamento de informação a nível molecular também são de interesse tecnológico. Este último, pela interconversão binária induzida pela luz, que resulta em dispositivos fotointerruptores. Além dessas aplicações, podem-se citar os dispositivos luminescentes ou fotossensores que sinalizam e avaliam a presença de determinadas substâncias químicas.

As fotorreações que resultam em alteração na composição da esfera de coordenação são também bastante investigadas. As reações de fotossustituição também podem promover processos endergônicos, iniciar polimerizações fotoinduzidas [52], atuar na fotodegradação de polímeros [16, 53] e no desenvolvimento de dispositivos fotocromáticos [14].

Numa polimerização fotoinduzida, a irradiação gera espécies intermediárias, que iniciam a reação. Os complexos que possuem ligantes arenos dissociáveis como o complexo $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$, Cp = ciclopentadieno e derivados [52], são os usualmente estudados para iniciar a fotopolimerização. A irradiação nas bandas de campo ligante leva à fotossustituição do ligante areno seguida da coordenação do monômero, Figura 5, que, por sua vez, promove a reação de polimerização.

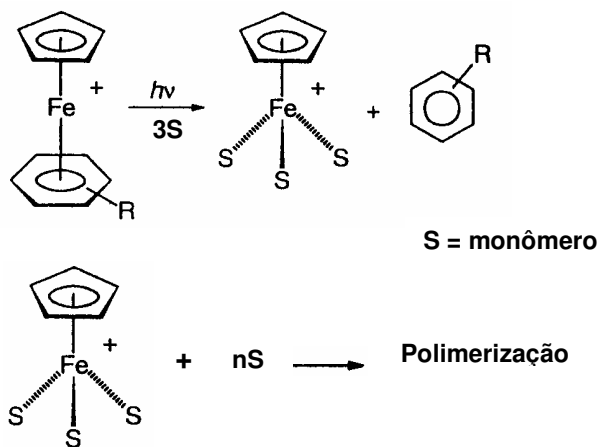


Figura 5. Esquema de uma polimerização fotoinduzida com o complexo $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$.

Durante anos, os químicos buscaram polímeros que fossem resistentes ao tempo, à ação mecânica e à luz. Entretanto, a crescente preocupação com o meio ambiente impulsionou as pesquisas em polímeros que não fossem tão resistentes a esses agentes. Assim, além da polimerização fotoinduzida, uma outra frente da fotoquímica vem se desenvolvendo. O interesse passou também ao estudo de polímeros fotodegradáveis e suas possíveis aplicações.

Estudos para tornar materiais poliméricos fotoquimicamente degradáveis estão descritos na literatura [12, 54, 55]. Uma das formas de promover a fotodegradação [52, 53] envolve a utilização de polímeros com ligações metal-metal, M-M, ao longo da cadeia polimérica. A irradiação leva à quebra das ligações M-M da cadeia polimérica e, conseqüentemente, à sua degradação, Figura 6a. Contudo, faz-se necessário suprimir os radicais produzidos nessa fotólise, caso contrário os mesmos irão se recombinar. No exemplo a seguir, o radical formado liga-se ao oxigênio do ambiente, impedindo a sua recombinação. Os polímeros que contêm ferro, Figura 6b, são os mais baratos e melhores para propósitos ambientais, entretanto, os estudos não se restringem a esse metal. É investigada ainda a fotorreatividade dos polímeros em função do metal utilizado.

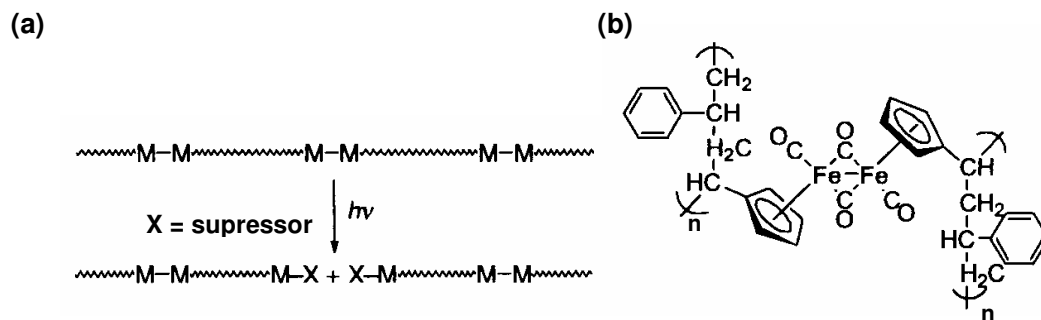


Figura 6. a) Representação esquemática da fotodegradação de polímeros que possuem ligações M-M; b) Exemplo de polímero com ligações M-M [53].

A fotossustituição pode ainda ser utilizada no desenvolvimento de dispositivos fotocromáticos, como exemplificado para o sistema que consiste do fragmento $[\text{Ru}(\text{phen})_2]^{2+}$ coordenado a uma biperidina funcionalizada [56] ou a um tioéter [57]. A sua irradiação leva à fotossustituição do macrociclo por moléculas de solvente, Figura 7, e o aquecimento na presença de etilenoglicol promove a reação reversa. Essas reações são acompanhadas por mudanças de cor, o que permite a utilização desse composto no desenvolvimento de dispositivos fotocromáticos.

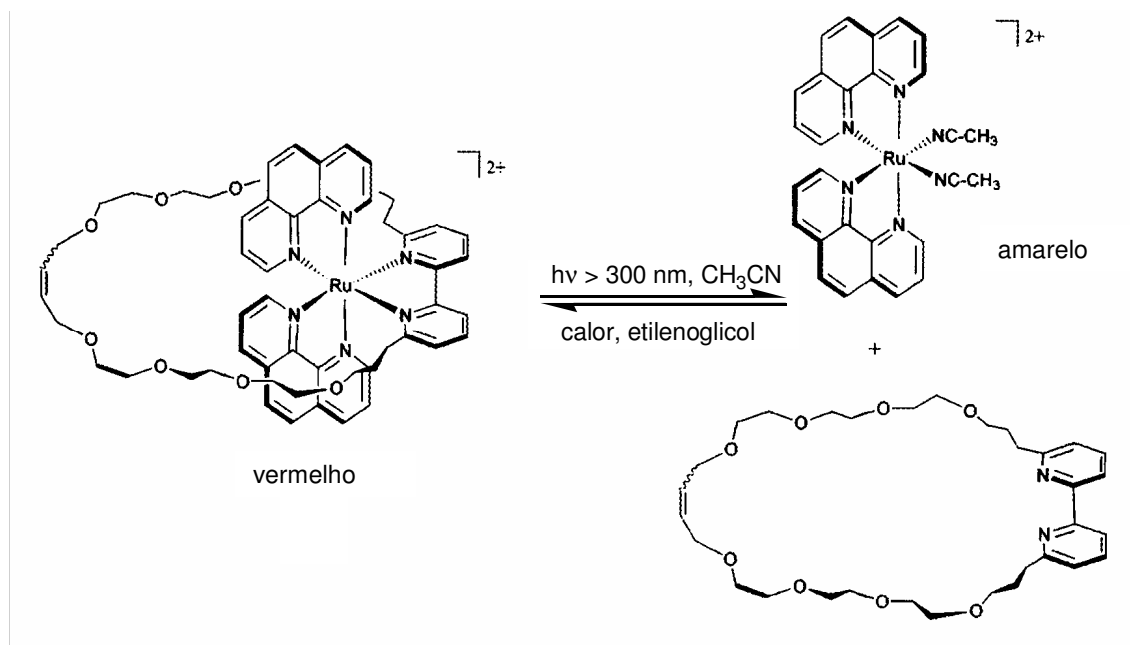


Figura 7. Exemplo de um dispositivo molecular fotocrômico obtido por meio da fotossustituição do macrociclo por moléculas de solvente e a reação de volta por meio da reação térmica [56].

O presente trabalho dá continuidade às investigações da reatividade fotoquímica dos compostos de coordenação e sua utilização em novos materiais e/ou dispositivos. Em especial, o enfoque é dado ao estudo das propriedades fotoquímica e/ou fotofísica de alguns compostos de coordenação de rênio(I) e ferro(II) tanto em caráter acadêmico como em potenciais aplicações que incluem sensores luminescentes, fotointerruptores, conversão de energia etc.

Os complexos polipiridínicos de rênio(I) podem ser utilizados como sensibilizadores em uma variedade de reações fotoquímicas incluindo a fotociclicação [51], a fixação de CO₂ [58, 59] e a fotoisomerização [26, 36-38, 40-48, 60-65].

Os primeiros trabalhos envolvendo a fotoisomerização do ligante *trans*-4-estirilpiridina utilizavam os compostos polipiridínicos de rênio(I) como sensibilizadores do estado excitado pela transferência de energia intermolecular [63, 64]. A coordenação do ligante estirilpiridina e seus derivados a complexos

polipiridínicos de rênio, $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-L)]^+$ NN = ligantes polipiridínicos e L = ligantes fotoisomerizáveis, promove a fotossensibilização do estado excitado responsável pela isomerização por meio da transferência de energia intramolecular e tem a vantagem de não depender do processo difusional. A formação do complexo permite que a fotoisomerização ocorra a energias em que o ligante por si só não absorve. Além disso, a versatilidade sintética torna esses compostos promissores tanto em estudos de caráter acadêmico como em aplicações envolvendo dispositivos fotoativos e/ou fotointerruptores [36, 50, 51, 61], uma vez que as propriedades do estado excitado podem ser moduladas variando-se tanto o ligante polipiridínico como o ligante isomerizável.

A fotoisomerização resulta na alteração das propriedades emissivas desses complexos. Em geral, os complexos com o ligante *trans* apresentam fraca ou nenhuma luminescência à temperatura ambiente, enquanto os fotoprodutos emitem. As propriedades emissivas dos complexos polipiridínicos de rênio(I) também são amplamente relatadas [40, 41, 45-48, 63, 66-74]. As bandas de emissão podem ser observadas à temperatura ambiente e são geralmente atribuídas ao estado excitado ${}^3MLCT_{Re \rightarrow NN}$. O estado 3MLCT é sensível à rigidez do meio e pode ser convenientemente utilizado no monitoramento de polimerização [75-77] e no desenvolvimento de sensores luminescentes [78-81].

Diferentemente dos complexos polipiridínicos de rênio(I), nos pentacianoferratos(II) a reação fotoquímica comumente observada é a fotossubstituição do ligante coordenado.

Os primeiros estudos envolvendo a reatividade fotoquímica dos pentacianoferratos $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$ e $[Fe(CN)_5(CO)]^{3-}$ [6, 82] apresentavam dificuldades na determinação quantitativa do fotoproduto, $[Fe(CN)_5(H_2O)]^{3-}$. O

fotoproducto apresenta baixa absorvidade molar e a sua detecção em baixas concentrações era difícil. Nesses casos, o emprego de ligantes auxiliares otimiza o método analítico por meio da formação de um composto de alta absorvidade molar [39, 83-90].

A fotossustituição do cianeto, que era tida como não observável, foi detectada utilizando-se o efeito de vizinhança no complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{en})]^{3-}$, en = 1,2-etilenodiamina [84]. Posteriormente, o estudo foi estendido a outros complexos com diferentes ligantes diamínicos [39, 85-87]. Isso tornou possível quantificar a fotossustituição do cianeto com rendimentos quânticos comparáveis aos da fotossustituição do CO, das fosfinas, arsinas $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ e derivados [39, 88-90].

Além de proporcionar uma oportunidade de examinar a química do estado excitado, os pentacianoferratos(II)/(III) podem ser convenientemente utilizados no desenvolvimento de portas lógicas [91, 92]. A irradiação desses complexos adsorvidos em TiO_2 pode levar à geração de fotocorrente anódica ou catódica, dependendo do comprimento de onda de irradiação, da presença de oxigênio e do ligante [92].

A tese foi redigida segundo o esquema a seguir:

No Capítulo 2, são apresentados os objetivos da tese.

No Capítulo 3, é apresentada a parte experimental, que consiste na descrição da preparação dos compostos, das aparelhagens e técnicas experimentais utilizadas bem como do tratamento de dados.

A apresentação e a discussão dos resultados são abordadas no Capítulo 4. Na primeira parte são abordados e discutidos os complexos polipiridínicos de rênio(I) e, na segunda parte, os complexos pentacianoferrato(II).

Os dados experimentais completos são apresentados no final da tese (Apêndice) por meio de gráficos, figuras e tabelas que podem ser relevantes à discussão.

2. Objetivos

Os objetivos desta tese de doutorado foram:

- aprofundar e amadurecer as técnicas e os conhecimentos adquiridos por meio do estudo das propriedades fotoquímicas de alguns compostos de coordenação de rênio(I) e ferro(II);
- preparar compostos de rênio(I) com ligantes polipiridínicos e isomerizáveis para investigar os seus comportamentos fotoquímico e fotofísico em meios fluidos e rígidos;
- investigar a reação de fotossubstituição do cianeto nos complexos pentacianoferrato(II) com novos ligantes para entender melhor o processo envolvido e estender as pesquisas que já vinham sendo conduzidas pelo grupo;
- associar o aprendizado acadêmico com a obtenção de dispositivos moleculares fotoquímicos que gerem aplicações em médio prazo.

3. Parte experimental

3.1. Preparação e purificação de compostos

3.1.1. Síntese do tricarbonilcloro(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)rênio(I) – *fac*-[ClRe(CO)₃(ph₂phen)]

O composto foi sintetizado [46] segundo uma adaptação do procedimento descrito anteriormente [40, 41, 63, 93, 94]. Em um balão foram adicionados 0,27 g (0,75 mmol) do complexo [ClRe(CO)₅] (Strem Chemicals) e 0,50 g (1,5 mmol) do ligante 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (Aldrich), ph₂phen, em 30 mL de xileno (Nuclear). A mistura foi mantida sob refluxo por 6 horas e a reação foi monitorada por espectros eletrônicos e cromatografia em camada delgada, TLC. O sólido amarelo formado foi coletado por filtração e lavado com xileno previamente resfriado.

O produto obtido foi recristalizado dissolvendo-se o sólido em diclorometano (Merck) (0,25 g do composto para 10 mL de diclorometano) e adicionando-se lentamente *n*-pentano (Merck) até o turvamento da solução. O sólido formado foi separado por filtração, lavado com *n*-pentano e seco sob vácuo num dessecador. Foram obtidos 0,39 g (0,61 mmol), que correspondem a um rendimento de 82%.

Os resultados da análise elementar para C₂₇H₁₆N₂O₃ClRe foram: calculado C, 50,82%; N, 4,39%; H, 2,53%; obtido C, 51,11%; N, 4,42%; H, 2,47%.
¹H RMN (CD₃CN, δ / ppm): 9,45 (d, 2H), 8,11 (s, 2H), 7,93 (d, 2H), 7,65 (s, 10H).

3.1.2. Síntese do tricarbonil(trifluorometilsulfonato)(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)rênio(I) – *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(ph₂phen)]

O composto foi preparado [46] segundo o procedimento relatado anteriormente para o *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(phen)] [40, 41], com pequenas modificações. Em um balão foram adicionados 0,30 g (0,47 mmol) do

fac-[ClRe(CO)₃(ph₂phen)] em 30 mL de diclorometano. A suspensão foi mantida sob agitação e borbulhamento de argônio por cerca de 1 hora. Em seguida, foram adicionados 0,5 mL (5,6 mmol) de ácido trifluorometanosulfônico (Aldrich), Htfms, e o sistema foi mantido sob agitação e borbulhamento por mais 1 hora à temperatura ambiente.

Após a adição de 100 mL de éter etílico (Synth) à solução, observou-se a formação de um sólido amarelo, que foi separado por filtração e seco sob vácuo num dessecador. Foram obtidos 0,28 g (0,37 mmol), que correspondem a um rendimento de 79%.

Os resultados da análise elementar para C₂₈H₁₆N₂O₆F₃SRe foram: calculado C, 39,11%; N, 3,04%; H, 2,18%; obtido C, 39,21%; N, 3,22%; H, 2,45%.
¹H RMN (CD₃CN, δ / ppm): 9,46 (d, 2H), 8,16 (s, 2H), 8,01 (d, 2H), 7,68 (m, 10H).

3.1.3. Síntese do hexafluorofosfato de tricarbonil(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(*trans*-1,2-bis-(4-piridil)etileno)rênio(I) – *fac*-[Re(CO)₃(ph₂phen)(*trans*-bpe)]PF₆

O composto foi sintetizado [46] com modificações no procedimento descrito anteriormente na literatura para *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]PF₆ [41, 74]. Em um balão foram dissolvidos 0,25 g (0,33 mmol) de *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(ph₂phen)] e 0,19 g (1,0 mmol) do ligante *trans*-1,2-bis-(4-piridil)etileno (Aldrich), *trans*-bpe, em 25 mL de metanol (Applied Biosystems). A solução foi mantida sob refluxo por 9 horas e a reação foi monitorada por espectros eletrônicos e TLC.

Após o resfriamento da solução à temperatura ambiente, foi adicionado, sob agitação, NH₄PF₆ sólido até o turvamento da solução. O sólido resultante foi separado por filtração, lavado com água desionizada e éter etílico gelado. O produto

obtido foi purificado por meio da agitação em isopropanol, resultando em 0,10 g (0,11 mmol), que correspondem a um rendimento de 35%.

Os resultados da análise elementar para $C_{39}H_{26}N_4O_3PF_6Re$ foram: calculado C, 50,37%; N, 6,03%; H, 2,82%; obtido C, 50,07%; N, 5,96%; H, 2,77%. 1H RMN (CD_3CN , δ / ppm): 9,64 (d, 2H), 8,55 (d, 2H), 8,31 (d, 2H), 8,08 (s, 2H), 8,06 (d, 2H), 7,63 (m, 10H), 7,40 (d, 2H), 7,36 (d, 2H), 7,34 (d, 1H), 7,23 (d, 1H).

3.1.4. Síntese do hexafluorofosfato de tricarbonil(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(*trans*-4-estirilpirina)rênio(I) – *fac*-[Re(CO)₃(ph₂phen)(*trans*-stpy)]PF₆

O composto foi preparado segundo uma adaptação do procedimento descrito anteriormente na literatura para *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpy)]PF₆ [40, 41, 45, 74]. Em um balão foram dissolvidos 0,23 g (0,31 mmol) de *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(ph₂phen)] em 45 mL de metanol (Synth) sob agitação e borbulhamento de argônio. A seguir, foram adicionados 0,28 g (1,6 mmol) do ligante *trans*-4-estirilpiridina, *trans*-stpy. A solução foi mantida sob refluxo por 10 horas e a reação foi monitorada por espectros eletrônicos e TLC.

Após o resfriamento da solução à temperatura ambiente, foi adicionado, sob agitação, NH₄PF₆ sólido até o turvamento da solução. O sólido foi separado por filtração, lavado com água desionizada e éter etílico gelado. A recristalização foi feita pela dissolução do sólido em metanol (0,10 g do composto para 10 mL de metanol) e adição de NH₄PF₆ sólido em proporção estequiométrica. Foram obtidos 0,13 g (0,14 mmol), que correspondem a um rendimento de 47%.

Os resultados da análise elementar para $C_{40}H_{29}N_3O_3PF_6Re$ foram: calculado C, 50,74%; N, 4,44%; H, 3,09%; obtido C, 50,11%; N, 4,49%; H, 3,01%.

^1H RMN (CD_3CN , δ / ppm): 9,64 (d, 2H); 8,06 (d, 2H); 8,08 (s, 2H); 7,64 (m, 10H); 8,26 (dd, 2H) 7,33 (dd, 2H); 7,02 (d, 1H); 7,41 (d, 1H); 7,54 (dd, 2H); 7,37 (m, 3H).

3.1.5. Síntese do tricarbonilcloro(5-cloro-1,10-fenantrolina)rênio(I) – *fac*-[ClRe(CO)₃(Clphen)]

O composto foi sintetizado com modificações no procedimento reportado anteriormente [40, 41, 63, 93, 94]. Em um balão foram adicionados 0,60 g (1,7 mmol) do complexo [ClRe(CO)₅] (Strem Chemicals) e 0,61 g (3,0 mmol) do ligante 5-cloro-1,10-fenantrolina (Aldrich), Clphen, em 30 mL de xileno (Nuclear). A mistura foi mantida sob refluxo por 6 horas e a reação foi monitorada por meio de espectros eletrônicos e TLC. O sólido amarelo em suspensão foi coletado por filtração em funil de placa porosa e lavado com xileno previamente resfriado.

A purificação do composto foi feita a partir de uma solução de diclorometano (Merck) (0,10 g do composto para 15 mL de diclorometano) e adição de *n*-pentano (Merck). O sólido formado foi separado por filtração, lavado com *n*-pentano e seco sob vácuo num dessecador. Foram obtidos 0,60 g (1,2 mmol), que correspondem a um rendimento de 70%.

Os resultados da análise elementar para $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}_2\text{Re}$ foram: calculado C, 34,62%; N, 5,38%; H, 1,35%; obtido C, 34,73%; N, 5,55%; H, 1,46%. ^1H RMN (CD_3CN , δ / ppm): 9,47 (dd, 1H); 9,38 (dd, 1H); 9,04 (dd, 1H), 8,71 (dd, 1H); 8,37 (s, 1H); 8,09 (dd, 1H); 7,89 (dd, 1H).

3.1.6. Síntese do tricarbonil(trifluorometilsulfonato)(5-cloro-1,10-fenantrolina)rênio(I) – *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(Clphen)]

O composto foi preparado com pequenas modificações no procedimento descrito anteriormente na literatura para o composto *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(phen)] [40, 41]. Em um balão foram suspensos 0,56 g (1,1 mmol) do *fac*-[ClRe(CO)₃(Clphen)] em 30 mL de diclorometano e a mistura foi mantida sob agitação e borbulhamento de argônio por cerca de 1 hora. Em seguida, foram adicionados 1,1 mL (12 mmol) de ácido trifluorometanosulfônico (Aldrich), Htfms, e o sistema foi mantido sob agitação à temperatura ambiente e atmosfera inerte por mais 1 hora.

O composto foi precipitado pela adição 100 mL de éter etílico (Synth), separado por filtração e seco sob vácuo num dessecador. A massa obtida foi de 0,54 g (0,84 mmol), que correspondem a um rendimento de 78%.

Os resultados da análise elementar para C₁₆H₇N₂O₆F₃SClRe foram: calculado C, 30,32%; N, 4,42%; H, 1,11%; obtido C, 30,14%; N, 4,43%; H, 0,91%. ¹H RMN (CD₃CN, δ / ppm): 9,48 (dd, 1H); 9,40 (dd, 1H); 9,13 (dd, 1H); 8,80 (dd, 1H); 8,44 (s, 1H); 8,16 (dd, 1H); 8,06 (dd, 1H).

3.1.7. Síntese do hexafluorofosfato de tricarbonil(5-cloro-1,10-fenantrolina)(*trans*-1,2-bis-(4-piridil)etileno)rênio(I) – *fac*-[Re(CO)₃(Clphen)(*trans*-bpe)]PF₆

O composto foi sintetizado segundo uma adaptação do procedimento relatado anteriormente para o complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]PF₆ [41, 45]. Em um balão foram adicionados 0,25 g (0,39 mmol) de *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(Clphen)] e 0,21 g (1,2 mmol) do ligante *trans*-1,2-bis-(4-piridil)etileno (Aldrich), *trans*-bpe, em 45 mL de

metanol (Applied Biosystems). A solução foi mantida sob refluxo por 11 horas e a reação foi monitorada por espectros eletrônicos e TLC.

Após o resfriamento da solução à temperatura ambiente, foi adicionado, sob agitação, NH_4PF_6 sólido até o turvamento da solução. O sólido resultante foi separado por filtração, lavado com água desionizada e éter etílico (Merck) gelado. A purificação do produto obtido foi feita por meio da agitação em isopropanol resultando em 0,22 g (0,27 mmol), que correspondem a um rendimento de 80%.

Os resultados da análise elementar para $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_3\text{ClPF}_6\text{Re}$ foram: calculado C, 39,93%; N, 6,90%; H, 2,11%; obtido C, 39,58%; N, 6,81%; H, 2,12%. ^1H RMN (CD_3CN , δ / ppm): 9,69 (dd, 1H); 9,61 (dd, 1H); 9,10 (dd, 1H); 8,77 (dd, 1H); 8,36 (s, 1H); 8,22 (dd, 1H); 8,12 (dd, 1H); 8,56 (d, 2H); 7,42 (d, 2H); 7,30 (d, 1H); 8,22 (d, 2H); 7,32 (d, 2H); 7,20 (d, 1H).

3.1.8. Síntese do hexafluorofosfato de tricarbonil(5-cloro-1,10-fenantrolina)(*trans*-4-estirilpiridina)rênio(I) – *fac*-[Re(CO)₃(Clphen)(*trans*-stpy)]PF₆

O composto foi preparado com pequenas modificações no procedimento descrito anteriormente para o *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-stpy)]PF₆ [41, 45, 74]. Em um balão foram dissolvidos, sob agitação e borbulhamento de argônio, 0,21 g (0,34 mmol) de *fac*-[(tfms)Re(CO)₃(Clphen)] em 25 mL de metanol (Merck). A seguir, foram adicionados 0,17 g (1,0 mmol) de *trans*-stpy. A solução foi mantida sob refluxo por 8 horas e a reação foi monitorada por espectros eletrônicos e TLC.

Após o resfriamento da solução à temperatura ambiente, foi adicionado, sob agitação, NH_4PF_6 sólido até o turvamento da solução. O sólido foi separado por filtração, lavado com água desionizada e éter etílico (Merck) gelado. O produto

obtido foi purificado por meio da agitação em xileno resultando em 0,12 g (0,15 mmol), que correspondem a um rendimento de 42%.

Os resultados da análise elementar para $C_{28}H_{18}N_3O_3ClPF_6Re$ foram: calculado C, 40,64%; N, 5,24%; H, 2,18%; obtido C, 40,78%; N, 5,01%; 2,08%. 1H RMN (CD_3CN , δ / ppm): 9,68 (dd, 1H); 9,60 (dd, 1H); 9,08 (dd, 1H); 8,76 (dd, 1H); 8,35 (s, 1H); 8,21 (dd, 1H); 8,11 (dd, 1H); 8,17 (d, 2H); 7,26 (d, 2H); 7,00 (d, 1H); 7,40 (d, 1H); 7,52 (dd, 2H); 7,35 (m, 4H).

3.1.9. Síntese do perclorato de *trans*-1,2-bis-(4-piridil)etileno – (*trans*-H₂bpe)(ClO₄)₂

Em um béquer foram dissolvidos 0,10 g (0,56 mmol) de *trans*-1,2-bis-(4-piridil)etileno (Aldrich), *trans*-bpe, em 3,0 mL de metanol (Merck). Em seguida, foi adicionado lentamente 1,0 mL (12 mmol) de HClO₄ (Merck) concentrado. O sólido formado foi separado por filtração, lavado com 10 mL de água desionizada e seco sob vácuo em um dessecador. Foram obtidos 0,13 g (0,34 mmol), que correspondem a um rendimento de 60%.

Os resultados da análise elementar para o $C_{12}N_2H_{12}Cl_2O_8$ foram: calculado C, 37,62%; N, 7,31%; H, 3,16%; obtido C, 37,97%; N, 7,88%; H, 3,29%.

3.1.10. Síntese do perclorato de *trans*-4-estirilpiridínio – (*trans*-Hstpy)(ClO₄)

Em um béquer foram dissolvidos 0,20 g (1,1 mmol) de *trans*-4-estirilpiridina, *trans*-stpy, em 20 mL de metanol (Merck). Em seguida, foram adicionados lentamente 6,0 mL (70 mmol) de HClO₄ (Merck) concentrado. O volume foi reduzido até ocorrer o turvamento da solução resultando em um volume final de 13 mL. O sólido foi filtrado, lavado com água para remover o excesso de HClO₄ e seco em

estufa a vácuo (40°C e 10 mm de Hg). Foram obtidos 0,14 g (0,50 mmol), que correspondem a um rendimento de 44%.

Os resultados da análise elementar para o $C_{13}H_{12}NClO_4$ foram: calculado C, 55,43%; N, 4,97%; H, 4,30%; obtido C, 55,53%; N, 4,95%; H, 4,27%.

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

O actinômetro químico $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ foi sintetizado com modificações [1] do procedimento descrito na literatura [95]. Em um balão foram dissolvidos 32,2 g (0,20 mmol) de $K_2(C_2O_4) \cdot H_2O$ (Merck) em 50 mL de água a 40°C sob agitação. A seguir, na ausência de luz, foram adicionados 15,1 g (0,055 mmol) de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Merck) à solução e manteve-se vigorosa agitação durante 30 minutos. Após atingir a temperatura ambiente, a mistura foi deixada sob refrigeração e os cristais verdes formados foram separados por filtração, lavados com água gelada e mantidos no dessecador sob vácuo com sílica. O produto foi recristalizado duas vezes por meio da dissolução do sólido em água a 65,0°C (1,0 g do composto para 1,5 mL de água) seguido de resfriamento lento. Foram obtidos 20,1 g (40,1 mmol) do produto, que correspondem a um rendimento de 73%.

3.1.12. Síntese do aminpentacianoferrato(II) de sódio – $Na_3[(CN)_5Fe(NH_3)] \cdot 3H_2O$

O composto foi sintetizado segundo uma adaptação [96] do procedimento descrito na literatura [97]. Em um balão foram dissolvidos 15,1 g (45,1 mmol) de nitroprussiato de sódio diidratado (Merck), $Na_2[Fe(CN)_5(NO)] \cdot 2H_2O$, previamente pulverizado, em 60 mL de solução de hidróxido de amônio (Nuclear) 6,0 mol.L⁻¹. A solução foi mantida sob agitação num banho de gelo e foi saturada com amônia

proveniente do gotejamento de hidróxido de amônio sobre pastilhas de hidróxido de sódio (Merck) durante quatro horas.

O sólido amarelo formado foi separado por filtração, lavado com 50 mL de etanol (Merck) e dissolvido novamente em 40 mL de uma solução de hidróxido de amônio 3,0 mol.L⁻¹. A mistura foi novamente filtrada e a solução foi adicionada ao primeiro filtrado, previamente tratado com 50 mL de uma solução de hidróxido de amônio 3,0 mol.L⁻¹ e 25,0 g (0,17 mol) de iodeto de sódio (Aldrich). Essa solução permaneceu sob refrigeração para precipitar lentamente o sal complexo aminpentacianoferrato(II) de sódio. O sólido formado foi coletado por filtração, lavado com etanol e mantido sob vácuo num dessecador com sílica. Foram obtidos 8,30 g (25,5 mmol), que correspondem a um rendimento de 49%.

Os resultados da análise elementar para C₅H₉N₆O₃FeNa₃ foram: calculado C, 18,42%; N, 25,78%; H, 2,78%; obtido C, 18,33%; N, 25,64%; H, 2,73%.

3.1.13. Síntese do iodeto de N-metilpirazínio – C₅H₇N₂I

O composto foi sintetizado segundo adaptação [98] do procedimento descrito na literatura [99]. Em um balão de fundo chato foram adicionados lentamente, com um funil de adição, 8,0 g (56 mmol) de iodeto de metila (Aldrich), previamente destilado (T = 41,5°C), em 12 mL de benzeno (Synth) contendo 5,0 g (63 mmol) de pirazina (Aldrich). O sistema foi mantido sob agitação à temperatura ambiente por 48 horas. O sólido amarelo formado foi coletado num funil de placa porosa, lavado com clorofórmio (Vetec) e recristalizado por meio da sua dissolução em etanol (Merck) a 40,0°C (1,2 g do composto para 100 mL de etanol), seguida de um lento resfriamento. O sólido recristalizado foi coletado por filtração e mantido

num dessecador sob vácuo. Foram obtidos 3,32 g (14,8 mmol), que correspondem a um rendimento de 24%.

Os resultados da análise elementar para $C_5H_7N_2I$ foram: calculado C, 27,05%; N, 12,62%; H, 3,18%; obtido C, 26,99%; N, 12,73%; H, 3,30%.

3.1.14. Soluções dos complexos pentacianoferrato(II) com ligantes NN

Os complexos pentacianoferrato(II) com ligantes NN foram preparados diretamente em solução aquosa, dissolvendo o sal aminpentacianoferrato(II) de sódio, $Na_3[(CN)_5Fe(NH_3)].3H_2O$, e o ligante NN (dez vezes em excesso).

3.1.15. Síntese do (2-(dimetilaminometil)-3-hidroxi-piridina)tetracianoferrato(II) de sódio

O composto foi obtido por meio de pequenas modificações no procedimento descrito na literatura [95]. Dentro de uma *glove bag* foram dissolvidos em um balão, sob agitação e atmosfera de argônio, 0,61 g (1,6 mmol) de acetato de ferro(II) hexahidratado, $Fe(CIO_4)_2.6H_2O$, em 10 mL de metanol (Synth). A esta solução foram adicionados 0,70 g (4,8 mmol) de 2-(dimetilaminometil)-3-hidroxi-piridina (Aldrich), dmampy. Em seguida, foram adicionados, sob vigorosa agitação, 20 mL de uma solução aquosa contendo 0,32 g (6,5 mmol) de cianeto de sódio (Baker), resfriado em banho de gelo, resultando em uma solução amarelo escuro. O sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos, seguida pela adição de uma solução de metanol saturada de iodeto de sódio (Aldrich). O produto amarelo foi precipitado com acetona (Synth) e filtrado em funil de placa porosa. Foram obtidos 0,48 g (1,1 mmol), que correspondem a um rendimento de 70%.

Os resultados da análise elementar para $C_{12}H_{18}N_6O_4FeNa_2$ foram: calculado C, 29,60%; N, 17,25%; H, 3,70%; obtido C, 30,07%; N, 15,27%; H, 3,56%.

3.2. Aparelhagens e técnicas experimentais

3.2.1. Espectrofotômetro de absorção na região do ultravioleta e visível

Os espectros eletrônicos foram registrados em um espectrofotômetro Hewlett Packard 8453 *diode-array*, utilizando-se cubetas retangulares de quartzo de caminho óptico igual a 1,000 cm ou 0,100 cm. O aparelho realiza leituras de absorbância e transmitância na região de 190 a 1100 nm.

3.2.2. Instrumentação fotoquímica

As fotólises estacionárias dos compostos foram realizadas em um sistema fotoquímico da Oriel, constituído de uma lâmpada de mercúrio/xenônio de 200 W, modelo 6291, alimentada por uma fonte modelo 68700. A seleção do comprimento de onda de fotólise foi feita por meio de filtros de interferência apropriados. Quando necessário, foi utilizado um filtro de atenuação da Schott glass, modelo NG4. A interrupção do feixe foi feita por um obturador acoplado a um *Shutter Control*, modelo 6347. Os experimentos foram realizados numa cela cilíndrica de quartzo de caminho óptico igual a 5,000 cm ou em uma cubeta retangular de 1,000 cm acoplada a uma de 0,100 cm para os complexos de rênio(I), na qual as leituras de absorbância foram realizadas diretamente. A solução foi homogeneizada por agitação magnética e borbulhamento de argônio e a termostatização (25,0°C) do compartimento da cela de fotólise foi feita com o auxílio de um circulador-termostatizador da Fisher Scientific modelo 9101 ou RM6 da Lauda Brinkmann.

A intensidade luminosa do sistema lâmpada/filtro foi determinada pelo actinômetro químico tris(oxalato)ferrato de potássio antes e depois de cada experimento, seguindo o procedimento descrito na literatura [100].

3.2.3. Ressonância magnética nuclear de ^1H – (^1H RMN)

Os espectros de ^1H RMN foram obtidos num espectrômetro Bruker DPX - 300 (300 MHz), em um DRX – 500 Bruker Avance (500 MHz) da Central Analítica do IQ-USP, ou ainda nos espectrômetros multiusuário Bruker AC - 200 (200 MHz) e Varian Unity Inova (300 MHz). As amostras foram dissolvidas em CD_3CN e como padrão interno foi utilizado o sinal proveniente do CH_3CN residual. O tetracianoferrato(II) sintetizado foi dissolvido em D_2O e como padrão interno foi utilizado o sinal proveniente da água residual.

3.2.4. Análise elementar

As análises elementares foram realizadas pela Central Analítica do IQ-USP num Elemental Analyzer CHN modelo 2400, da Perkin-Elmer, que foi utilizado para a determinação de porcentagens de carbono, nitrogênio e hidrogênio com erro absoluto entre 0,3 e 0,5.

3.2.5. Medidas de pH

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro da Corning, modelo pH/ion meter 450, utilizando um eletrodo de vidro combinado. O instrumento foi calibrado utilizando-se soluções tampão pH 4,00 e 10,00.

3.2.6. Cromatografia de camada delgada (TLC)

As sínteses foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada, TLC. Placas cromatográficas de sílica gel (Aldrich-Z223421-4) com indicador fluorescente em 254 nm foram utilizadas como fase estacionária. O eluente utilizado foi o metanol saturado com NaCl e as manchas foram visualizadas em uma câmara escura com iluminação ultravioleta a 254 e 365 nm.

3.2.7. Cromatografia de troca iônica

As espécies pentacianoferrato(II) e tetracianoferrato(II) foram separadas por cromatografia de troca iônica numa coluna com a resina Ag1-X2 (Bio Rad Laboratories) na forma de Cl⁻. O estudo prévio [1] com misturas simuladas de pentacianoferrato(II) e tetracianoferrato(II) mostrou que o produto fotoquímico pode ser eluído quantitativamente com uma solução de NaCl 0,9 mol.L⁻¹. Em seguida, o pentacianoferrato(II) remanescente pode ser eluído com uma solução da NaCl 3,0 mol.L⁻¹.

3.2.8. Espectros de emissão

As medidas de emissão foram obtidas num espectrofluorômetro *photon-counting* da ISS, modelo PC1, que realiza leituras na região de 200-800 nm. A resolução pode ser controlada pelas fendas nos monocromadores de emissão e excitação, sendo que cada milímetro de fenda corresponde a 8 nm na largura de meia-banda. Os sinais provenientes do efeito de segunda ordem foram removidos utilizando-se filtros adequados.

As concentrações dos compostos estudados foram ajustadas para que apresentassem uma absorvância entre 0,1 e 0,2 nos comprimentos de onda de

excitação. Os experimentos foram sempre precedidos por medidas de um branco utilizando-se a mesma cubeta e solvente. Todas as soluções foram previamente desaeradas com borbulhamento de argônio e os espectros eletrônicos foram registrados antes e depois de cada série de experimentos para garantir a identidade da espécie.

Os espectros de soluções fluidas foram obtidos utilizando-se cubeta retangular de quartzo com as quatro faces lapidadas de caminho óptico igual a 1,000 cm. Os espectros dos filmes de poli(metacrilato de metila), PMMA, com os compostos foram obtidos utilizando-se um arranjo *front face* em que a amostra foi posicionada a 34° em relação ao feixe de excitação. Já os espectros de emissão a 77 K foram obtidos dissolvendo-se os compostos em uma solução como EPA (éter etílico/ isopentano/ etanol, 5:5:2) em um tubo imerso em um frasco de Dewar com N₂ líquido.

O rendimento quântico de emissão dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-L)]⁺ em acetonitrila foi determinado num sistema de fluxo constante de solução para minimizar o processo de fotoisomerização. As fendas de emissão e excitação utilizadas foram 2,00 e 0,25, respectivamente, sendo a última a menor disponível. As concentrações do complexo *fac*-[ClRe(CO)₃(phen)] utilizado como referência e dos complexos analisados, *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-L)]⁺, foram ajustadas para apresentarem valores de absorvância menores que 0,2 no comprimento de onda de excitação.

3.2.9. Emissão resolvida no tempo

As medidas de tempo de vida de emissão foram realizadas pela técnica de contagem de fótons, utilizando-se um espectrômetro CD-900 Edinburgh com

resolução temporal de picosegundos e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R955, disponíveis no laboratório do Prof. Dr. Marcelo Gehlen, no Instituto de Química de São Carlos – USP. As medidas foram realizadas em cubeta de quartzo com as quatro faces lapidadas de caminho óptico igual a 1,000 cm. A fonte de excitação é constituída por um Laser Verdi/Coherent 5 W bombeando um Ti-Safira, Coherent Mira modelo XW, gerando pulsos de 200 fs na região de 700 - 900 nm. Um dobrador de frequência foi utilizado para geração do segundo harmônico e para obter pulsos para excitação na região de 350 - 450 nm [101, 102].

3.2.10. Preparação do filme de PMMA

Os filmes de poli(metacrilato de metila) (Aldrich; $M_w = 101,000$), PMMA, foram preparados como descrito anteriormente [41, 45, 46, 74]. Foram dissolvidos 0,25 g de PMMA em 5,0 mL de acetonitrila HPLC (Aldrich) e, separadamente, foi dissolvida uma massa do composto de interesse em 2,0 mL de acetonitrila. Em seguida, as soluções foram misturadas e homogeneizadas. A solução foi colocada em uma placa de petri dentro de um dessecador protegido da luz e contendo pentóxido de fósforo para remoção de umidade. O filme foi seco evacuando-se o dessecador periodicamente.

3.2.11. Determinação do pKa

As determinações dos pKa foram realizadas numa cubeta de quartzo de 1,000 cm de caminho óptico acoplada a um reservatório com capacidade de 15 mL. Nesse conjunto foram adicionados 13 mL da solução do ligante e adicionado, gota a gota, solução de HCl $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ ou $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. Após cada adição de ácido foi registrado o espectro de absorção e a medida de pH.

3.2.12. Espectros vibracionais na região do infravermelho

Os espectros foram obtidos pela Central Analítica do IQ-USP num aparelho Bomem MB100, na região de 4000 a 350 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr. O brometo de potássio foi previamente triturado e mantido em estufa.

3.3. Tratamento de dados

3.3.1. Determinação do pKa

Os valores de pKa foram determinados a partir de dados de espectroscopia UV-visível e por meio da Equação 1.

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (1)$$

Em que:

$[A^-]$ = concentração da espécie desprotonada;

$[HA]$ = concentração da espécie protonada.

A Equação 1 pode ser expressa em função da absorvância, Equação 2 [1, 103, 104].

$$pH = pKa + \log \frac{(A - A_f)}{(A_0 - A)} \quad (2)$$

Em que:

A = absorvância da mistura;

A_f = absorvância final;

A_0 = absorvância inicial.

A absorvância inicial é referente à espécie desprotonada e a absorvância final à espécie protonada. Quando necessário, os valores de A_0 ou A_f foram estimados

por meio de cálculos iterativos utilizando o programa Microcal Origin® 6.0, partindo-se do seu valor experimental e ajustando-o sucessivamente, até que o gráfico pH *versus* $\log((A-A_t)/(A_0-A))$ apresentasse coeficiente angular unitário. Os valores de pKa foram determinados pelo coeficiente linear da reta.

3.3.2. Determinação da intensidade de luz incidente

A intensidade de luz do sistema lâmpada/filtro foi determinada no início e no fim de cada experimento fotoquímico utilizando-se o actinômetro químico tris(oxalato)ferrato(III) de potássio triidratado e a Equação 3.

$$I_0 = \frac{n_a}{\Phi_a t (1 - 10^{-\varepsilon [a] \ell})} \quad (3)$$

Em que:

- I_0 = intensidade da luz incidente ($\text{quanta} \cdot \text{s}^{-1}$);
- n_a = número de íons Fe^{2+} formados no processo durante o período t (s) de irradiação;
- Φ_a = rendimento quântico do actinômetro no comprimento de onda utilizado;
- ε = absorvidade molar do actinômetro no comprimento de onda utilizado ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$);
- $[a]$ = concentração do actinômetro ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);
- ℓ = caminho óptico (cm);
- $(1 - 10^{-\varepsilon [a] \ell})$ = fração de luz absorvida pelo actinômetro.

Nas condições em que a luz incidente absorvida pelo actinômetro é praticamente igual à unidade, a equação pode ser simplificada, Equação 4.

$$I_0 = \frac{n_a}{\Phi_a t} \quad (4)$$

O número de íons Fe^{2+} , n_a , formados na solução do actinômetro é determinado pela Equação 5.

$$n_a = \frac{6,023 \times 10^{20} V_1 V_3 A_{510}}{\varepsilon V_2 \ell} \quad (5)$$

Em que:

- n_a = número de íons Fe^{2+} formados no processo durante o período t de irradiação;
- V_1 = volume da solução do actinômetro irradiado (mL);
- V_2 = volume da alíquota tomada para análise (mL);
- V_3 = volume final para o qual a alíquota V_2 é diluída (mL);
- A_{510} = absorvância da solução de $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em 510 nm;
- ℓ = caminho óptico (cm);
- ε = absorvidade molar do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em 510 nm ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

3.3.3. Determinação do rendimento quântico da reação fotoquímica

A partir do número de espécies que reagiram fotoquimicamente, n_x , pode-se determinar o rendimento quântico da reação em estudo, Φ_x , por meio da Equação 6, para o caso em que a fração de luz incidente absorvida pela amostra pode ser considerada igual à unidade.

$$\Phi_x = \frac{n_x t_a \Phi_a}{n_a t_x} \quad (6)$$

Em que:

- Φ_x = rendimento quântico da reação fotoquímica a ser determinado;
- Φ_a = rendimento quântico do actinômetro no comprimento de onda de irradiação;
- n_x = número de espécies que sofreram reação fotoquímica;
- n_a = número de íons de actinômetro que sofreram reação química;

t_x = tempo de irradiação da amostra em estudo (s);

t_a = tempo de irradiação do actinômetro (s).

3.3.4. Determinação do número de espécies de fotoproducto utilizando-se a ressonância magnética nuclear de ^1H

Para os casos em que a determinação espectrofotométrica não permite a obtenção de rendimentos quânticos reais, o número de espécies formadas por meio do processo fotoquímico, n_x , foi determinado pela ressonância magnética nuclear de ^1H e pela Equação 7.

$$n_x = n_R \cdot \frac{\int P}{\int R + \int P} \quad (7)$$

Em que:

n_x = número de espécies que sofreram reação fotoquímica;

n_R = número de espécies inicial;

$\int P$ = área do sinal atribuído ao produto fotoquímico;

$\int R$ = área do sinal atribuído ao reagente.

3.3.5. Determinação da absorvidade molar dos complexos $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(cis\text{-L})]^+$ por meio dos dados de ^1H RMN

As absorvidades molares dos complexos com o ligante isomerizável na forma *cis* foram obtidas fotolizando-se uma solução de concentração conhecida dos complexos $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(trans\text{-L})]^+$ em solvente deuterado. A porcentagem de fotólise e conseqüentemente as concentrações das respectivas espécies foram obtidas por meio dos espectros de absorção e de ^1H RMN utilizando-se as intensidades relativas dos sinais correspondentes às espécies *trans* e *cis*. A

absortividade molar dos complexos com o ligante isomerizável na forma *cis* foi determinada a partir da Equação 8.

$$\varepsilon_{cis}(\lambda) = \frac{A_t - \varepsilon_{trans}(\lambda) \cdot \ell \cdot C_{trans}^t}{C_{cis}^t \cdot \ell} \quad (8)$$

Em que:

- $\varepsilon_{cis}(\lambda)$ = absortividade molar da espécie *cis* (L.mol⁻¹.cm⁻¹);
- $\varepsilon_{trans}(\lambda)$ = absortividade molar da espécie *trans* (L.mol⁻¹.cm⁻¹);
- A_t = absorbância da solução no tempo *t*;
- C_{trans}^t = concentração molar da espécie *trans* no tempo *t* (mol.L⁻¹);
- C_{cis}^t = concentração molar da espécie *cis* no tempo *t* (mol.L⁻¹);
- ℓ = caminho óptico (cm).

3.3.6. Determinação do número de espécies de fotoproduto utilizando-se absortividade molar dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*cis*-L)]⁺

A partir da determinação da absortividade molar das espécies *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*cis*-L)]⁺ é possível obter os rendimentos quânticos reais por meio da variação dos espectros eletrônicos. A concentração da espécie *cis* em um dado tempo de fotólise é obtida rearranjando a Equação 8 e o número real de espécies de fotoproduto formado é dado pela Equação 9.

$$n_x = C_{cis}^t \cdot V \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \quad (9)$$

Em que:

- n_x = número de espécies que sofreram reação fotoquímica;
- C_{cis}^t = concentração molar da espécie *cis* no tempo *t*;
- V = volume irradiado (L).

3.3.7. Determinação do rendimento quântico de emissão

O rendimento quântico de emissão foi determinado segundo a Equação 10 [105].

$$\phi_{em} = \frac{\int I_{em}}{\int I_{em}^s} \cdot \frac{A^s}{A} \phi_{em}^s \quad (10)$$

Em que:

- ϕ_{em} = rendimento quântico de emissão da amostra;
- $\int I_{em}$ = área da banda de emissão da amostra;
- $\int I_{em}^s$ = área da banda de emissão do composto *fac*-[ClRe(CO)₃(phen)] utilizado como referência;
- A^s = absorvância da solução do composto *fac*-[ClRe(CO)₃(phen)] utilizado como referência;
- A = absorvância da solução da amostra
- ϕ_{em}^s = rendimento quântico de emissão do composto *fac*-[ClRe(CO)₃(phen)] utilizado como referência.

Para a determinação do rendimento quântico de emissão dos complexos foi utilizado como referência o complexo *fac*-[ClRe(CO)₃(phen)] em acetonitrila [106], $\phi = 0,016$, Apêndice 1, Figura I. Os espectros de emissão utilizados para a determinação do rendimento quântico foram obtidos sempre nas mesmas condições para as amostras e para o *fac*-[ClRe(CO)₃(phen)], ajustando-se as concentrações para que $A_{amostra} \approx A_{fac-[ClRe(CO)_3(phen)]}$ no comprimento de onda de excitação.

4. Resultados e discussão

4.1. Complexos polipiridínicos de rênio(I)

4.1.1. Caracterização e propriedades espectrais

4.1.1.1. Complexos fac -[Re(CO)₃(NN)(*trans*-bpe)]⁺

Os espectros eletrônicos dos compostos fac -[Re(CO)₃(NN)(*trans*-bpe)]⁺ em acetonitrila são apresentados nas Figuras 8 e 9, juntamente com os espectros dos compostos fac -[ClRe(CO)₃(NN)] e dos ligantes livres. Seus parâmetros espectrais estão na Tabela 1.

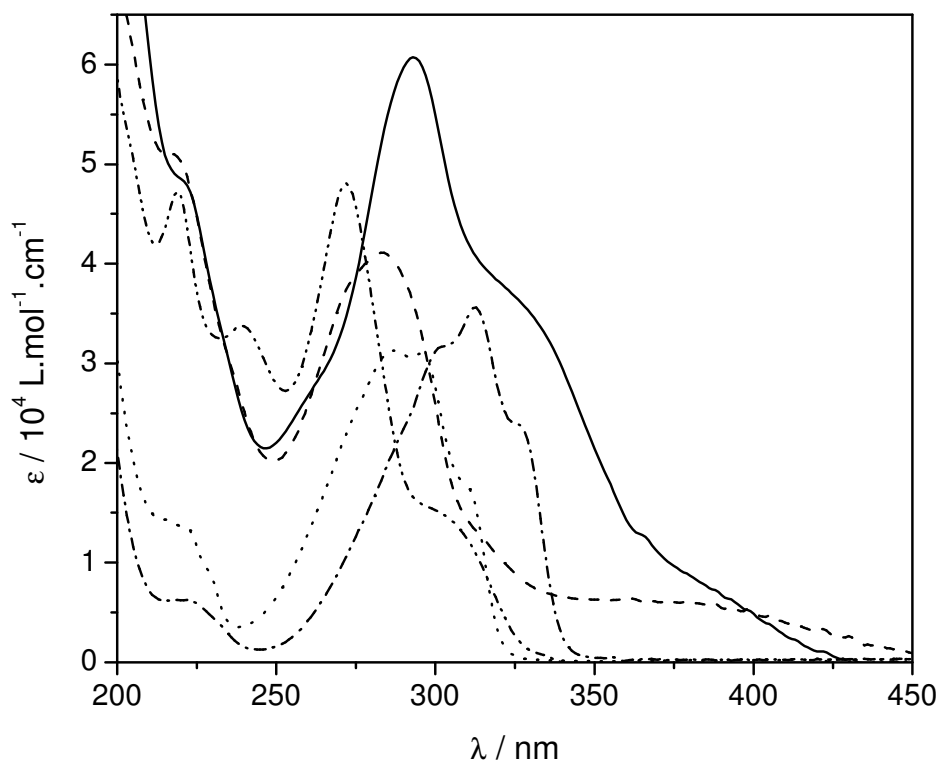


Figura 8. Espectros eletrônicos dos compostos fac -[Re(CO)₃(ph₂phen)(*trans*-bpe)]⁺ (—), fac -[ClRe(CO)₃(ph₂phen)] (----), *trans*-bpe (.....), *trans*-bpe protonado (-·-·-) e ph₂phen (-·-·-) em acetonitrila.

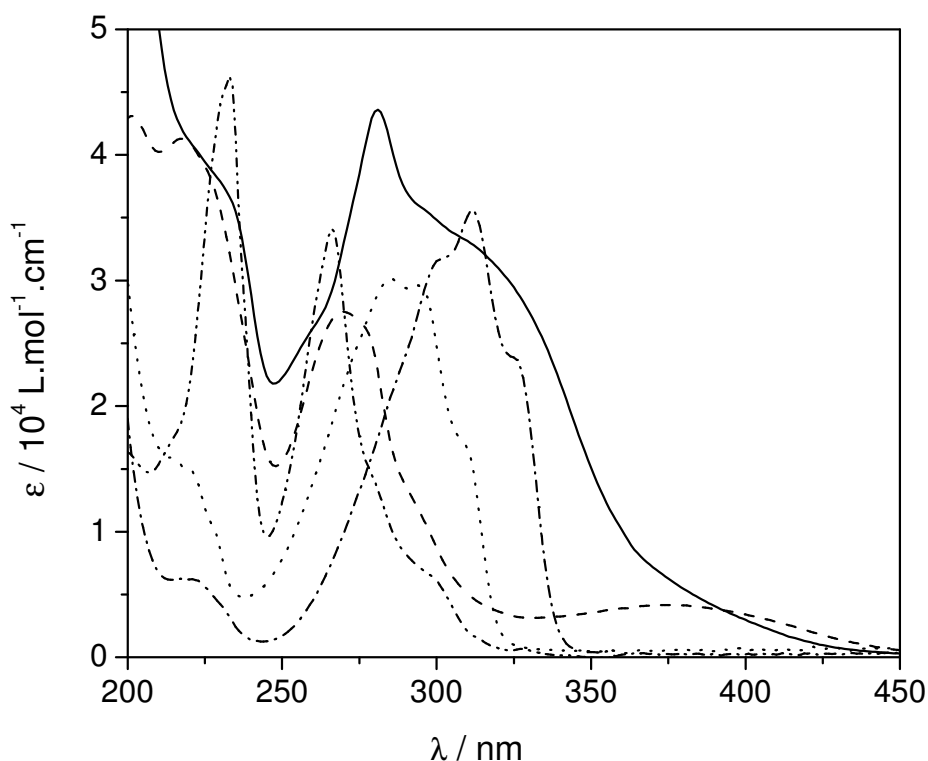


Figura 9. Espectros eletrônicos dos compostos $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-bpe)]^+$ (—), $fac-[ClRe(CO)_3(Clphen)]$ (----), $trans-bpe$ (.....), $trans-bpe$ protonado (-·-·-) e $Clphen$ (- - -) em acetonitrila.

Tabela 1. Parâmetros espectrais dos compostos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$, $fac-[ClRe(CO)_3(NN)]$, ligantes $trans-bpe$, $trans-bpe$ protonado e NN em acetonitrila.

Composto	$\lambda_{max} / nm (\epsilon / 10^4 L.mol^{-1}.cm^{-1})$
$trans-bpe$	220(1,4) ^a , 290(3,0), 310(1,7) ^a
$trans-bpe$ protonado	220(0,6) ^a , 301(3,2) ^a , 312(3,6), 327(2,4) ^a
ph_2phen	219(4,8), 272(4,8), 300(1,6) ^a
$fac-[ClRe(CO)_3(ph_2phen)]$	220(4,8) ^a , 280(3,3), 350(0,63) ^a
$fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-bpe)]^+$	220(5,5) ^a , 295(6,8), 330(3,6) ^{a,b}
$Clphen$	198(1,8) ^a , 231(4,6), 265(3,4), 300(6,0)
$fac-[ClRe(CO)_3(Clphen)]$	217(4,1), 270(2,8), 375(0,42)
$fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-bpe)]^+$	230(3,8) ^a , 280(4,4), 325(3,0) ^{a,b}

^a. ombro; ^b. MLCT e $IL_{trans-bpe}$

As bandas na região de maior energia nos espectros dos complexos $fac-[ClRe(CO)_3(NN)]$ e $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$ são atribuídas às transições internas do ligante polipiridínico, IL_{NN} . A banda observada na região de 330 a 450 nm nos espectros dos complexos $fac-[ClRe(CO)_3(NN)]$ é atribuída à transição de

transferência de carga do metal para o ligante, $MLCT_{Re \rightarrow NN}$, típica desses compostos [40, 46, 47, 63, 66, 68]. Contudo, no espectro de absorção dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$ observa-se que o ombro em 330 nm possui valor de absorvidade molar uma ordem de grandeza maior do que é observado para as transições MLCT em complexos de rênio(I). Observa-se ainda que tanto o *trans*-bpe não coordenado como sua espécie protonada, *trans*-H₂bpe, absorvem nesta região. Assim, pode-se inferir que o ombro na região de 330 nm possui contribuições das transições $MLCT_{Re \rightarrow NN}$ e $IL_{trans-bpe}$ [37, 38, 40, 46, 47, 61, 62, 74].

A extensão da banda de absorção até 425 nm observada para os complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$ é atribuída à transição de transferência de carga do metal para o ligante polipiridínico, $MLCT_{Re \rightarrow NN}$, por comparação ao espectro do respectivo $fac-[ClRe(CO)_3(NN)]$. Os substituintes fenilas e cloro ligados à fenantrolina atuam como grupos retiradores de elétrons, promovendo uma maior estabilização do estado excitado MLCT em comparação ao complexo análogo com a fenantrolina não substituída. Em complexos similares como o $fac-[Re(CO)_3(NN)(py)]^+$, a substituição dos hidrogênios nas posições 4 e 7 por grupos retiradores de elétrons como as fenilas resulta em maior estabilização do estado excitado MLCT [70, 107, 108]. Portanto, por analogia, o efeito de estabilização do estado excitado MLCT deve ser mais pronunciado para o complexo $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-bpe)]^+$ que para o complexo $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-bpe)]^+$.

Os compostos também foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de prótons. Os espectros dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$ em acetonitrila deuterada são apresentados nas Figuras 10 e 11. Os espectros dos demais compostos são apresentados no Apêndice 2, Figuras II a VII. Na Tabela 2

estão os valores de deslocamento químico atribuídos para os compostos *fac*-[ClRe(CO)₃(NN)], *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-bpe)]⁺, ph₂phen, Clphen e *trans*-bpe.

As atribuições dos sinais observados nos espectros de ¹H RMN dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-bpe)]⁺ foram feitas com base nos espectros dos ligantes livres e em outros trabalhos para compostos similares [40, 41, 45-47].

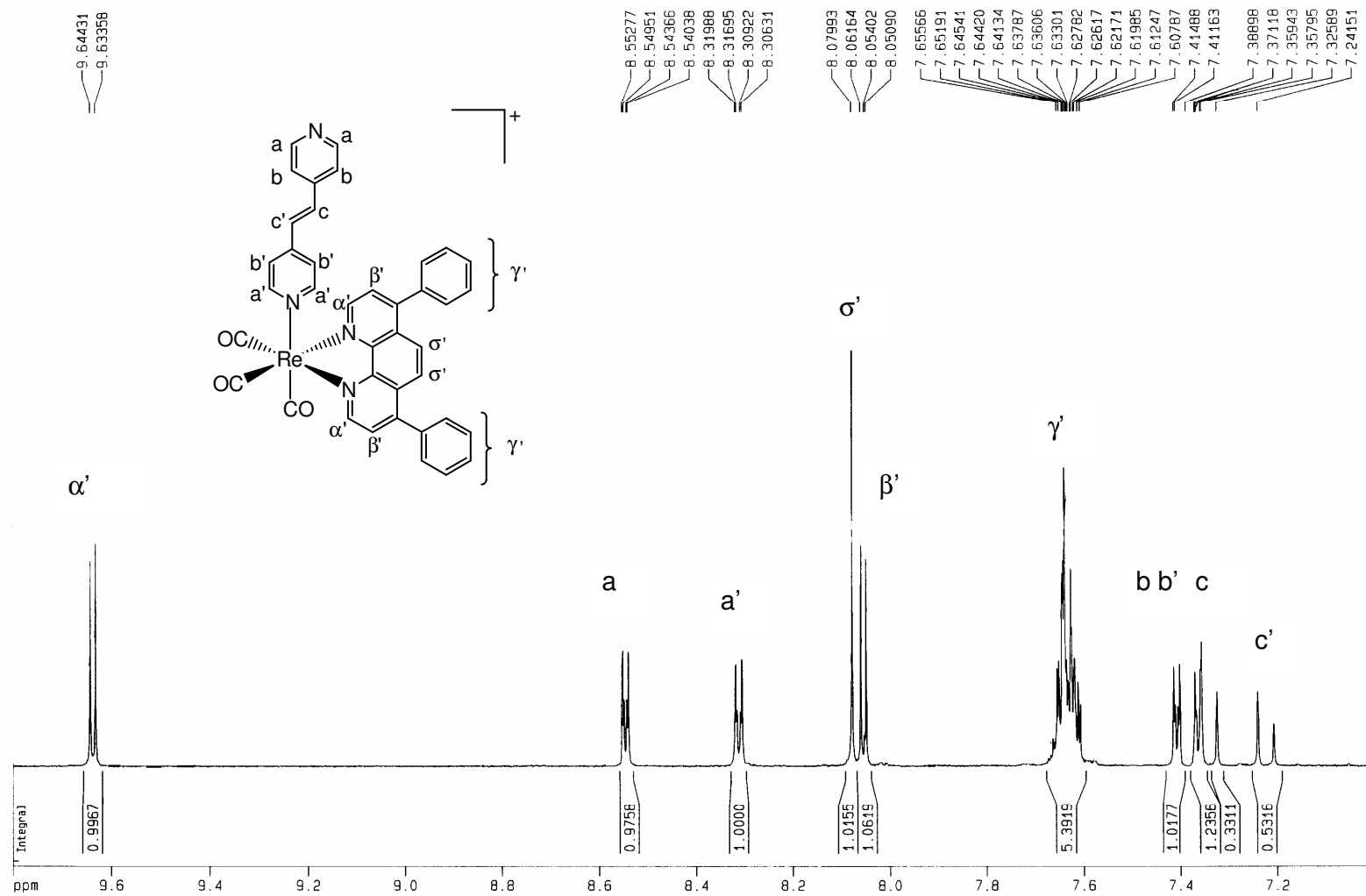


Figura 10. Espectro de ^1H RMN do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ em CD_3CN a 500 MHz. ($T = 298\text{ K}$)

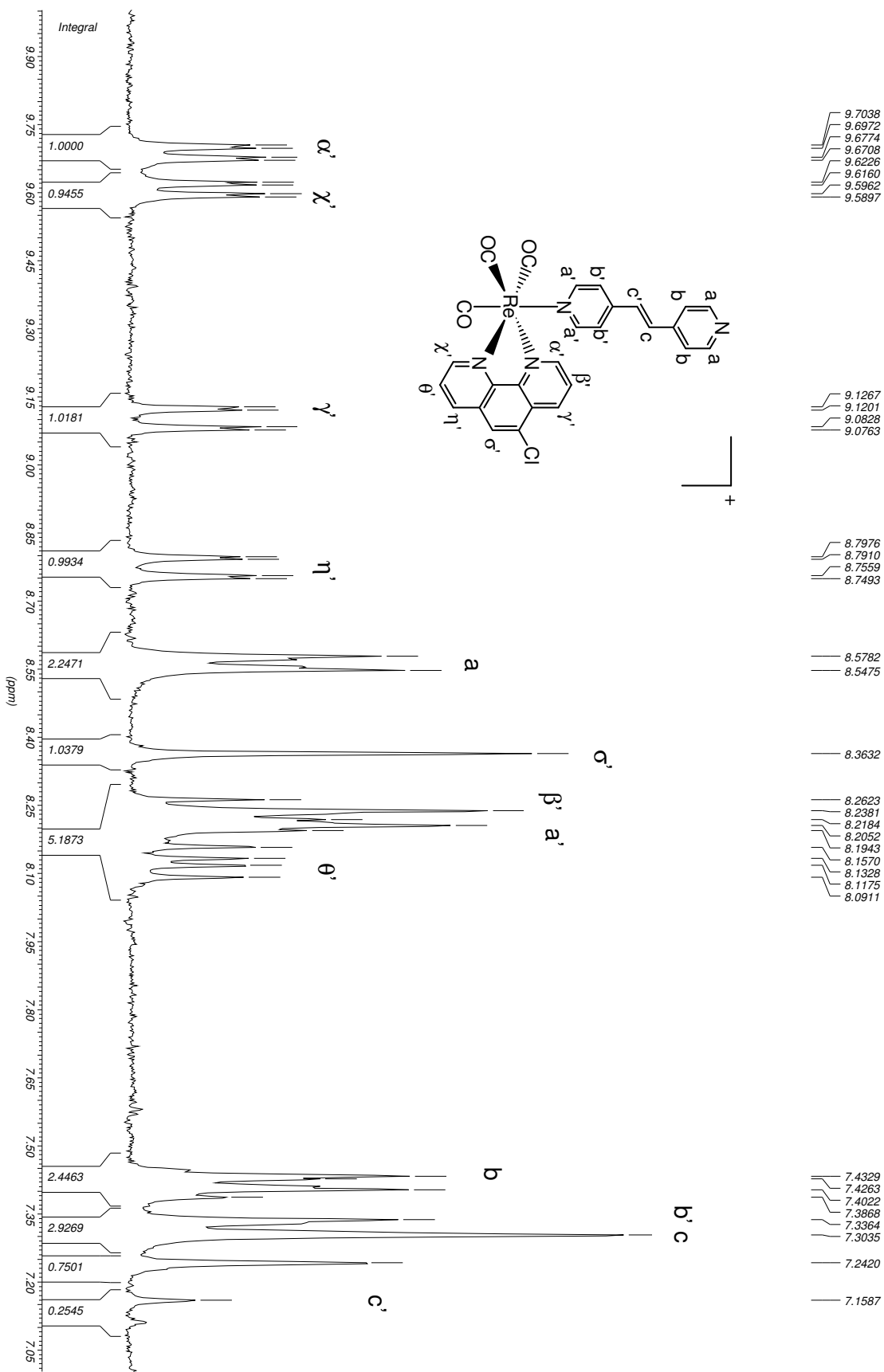
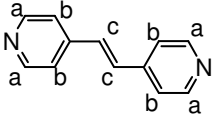
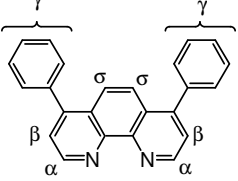
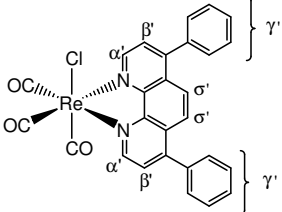
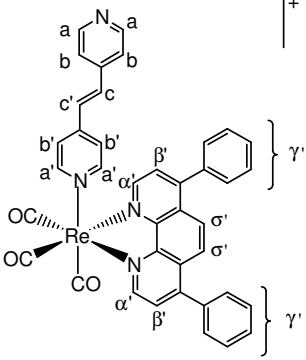


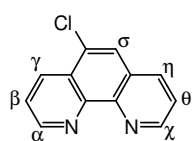
Figura 11. Espectro de 1H RMN do complexo $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-bpe)]^+$ em CD_3CN a 200 MHz. (T = 298 K)

Tabela 2. Deslocamentos químicos dos compostos *fac*-[ClRe(CO)₃(NN)], *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-bpe)]⁺, ligantes NN e *trans*-bpe em CD₃CN.

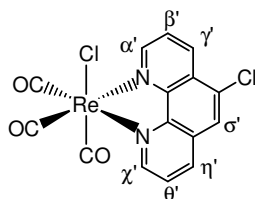
Composto	Próton	δ / ppm	J / Hz
	Ha (d, 4H)	8,58	4,5
	Hb (d, 4H)	7,50	4,5
	Hc (s, 2H)	7,39	
	Hα (d, 2H)	9,17	4,5
	Hβ (d, 2H)	7,65	4,5
	Hγ (s, 10H)	7,56	
	Hσ (s, 2H)	7,86	
	Hα' (d, 2H)	9,45	5,4
	Hβ' (d, 2H)	7,93	5,4
	Hγ' (m, 10H)	7,65	
	Hσ' (s, 2H)	8,11	
	Ha (d, 2H)	8,55	6,3
	Hb (d, 2H)	7,40	6,3
	Hc (d, 1H)	7,34	16,0
	Ha' (d, 2H)	8,31	6,7
	Hb' (d, 2H)	7,36	6,7
	Hc' (d, 1H)	7,23	16,0
	Hα' (d, 2H)	9,64	5,4
	Hβ' (d, 2H)	8,06	5,4
Hγ' (m, 10H)	7,63		
Hσ' (s, 2H)	8,08		

continua

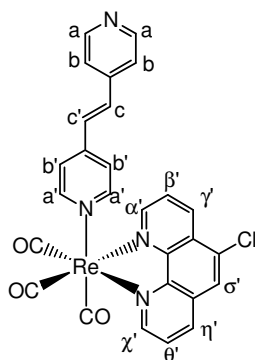
continuação



H α (dd, 1H)	9,19	1,8; 4,4
H χ (dd, 1H)	9,12	1,8; 4,4
H γ (dd, 1H)	8,73	1,8; 8,3
H η (dd, 1H)	8,33	1,8; 8,3
H σ (s, 1H)	8,08	
H β (dd, 1H)	7,84	4,4; 8,3
H θ (dd, 1H)	7,73	4,4; 8,3



H α' (dd, 1H)	9,47	1,2; 5,1
H χ' (dd, 1H)	9,38	1,5; 5,1
H γ' (dd, 1H)	9,04	1,2; 8,7
H η' (dd, 1H)	8,71	1,5; 8,4
H σ' (s, 1H)	8,37	
H β' (dd, 1H)	8,09	5,1; 8,7
H θ' (dd, 1H)	7,98	5,1; 8,4



H α' (dd, 1H)	9,69	1,3; 5,3
H χ' (dd, 1H)	9,61	1,3; 5,3
H γ' (dd, 1H)	9,10	1,3; 8,8
H η' (dd, 1H)	8,77	1,3; 8,3
H σ' (s, 1H)	8,36	
H β' (dd, 1H)	8,22	4,8; 8,8
H θ' (dd, 1H)	8,12	5,3; 8,1
Ha (d, 2H)	8,56	6,1
Hb (d, 2H)	7,42	6,1
Hc (d, 1H)	7,30	
Ha' (d, 2H)	8,22	6,6
Hb' (d, 2H)	7,32	6,6
Hc' (d, 1H)	7,20	16,7

Os sinais atribuídos aos prótons do ligante polipiridínico são deslocados para região de frequência maior após a sua coordenação ao centro metálico, ou seja, estão mais desblindados. Tal efeito é atribuído à influência do centro metálico e foi observado anteriormente em outros complexos de rênio(I) com ligantes polipiridínicos [40, 47, 109, 110].

Após a coordenação do *trans*-bpe, os sinais dos prótons do anel piridínico diretamente ligado ao metal estão deslocados para região de frequência menor. Neste caso, o comportamento é atribuído ao efeito anisotrópico dos anéis do ligante NN sobre o ligante *trans*-bpe, que prevalece sobre o efeito do metal [40, 47, 111]. Outra característica marcante é o valor da constante de acoplamento entre os prótons Hc' e Hc, de 16 Hz, típico dos isômeros *trans* de compostos olefínicos [112].

4.1.1.2. Complexos fac -[Re(CO)₃(NN)(*trans*-stpy)]⁺

Os espectros eletrônicos dos compostos fac -[Re(CO)₃(NN)(*trans*-stpy)]⁺ em acetonitrila estão nas Figuras 12 e 13, juntamente com os espectros dos compostos fac -[ClRe(CO)₃(NN)] e dos ligantes livres. Seus parâmetros espectrais estão na Tabela 3.

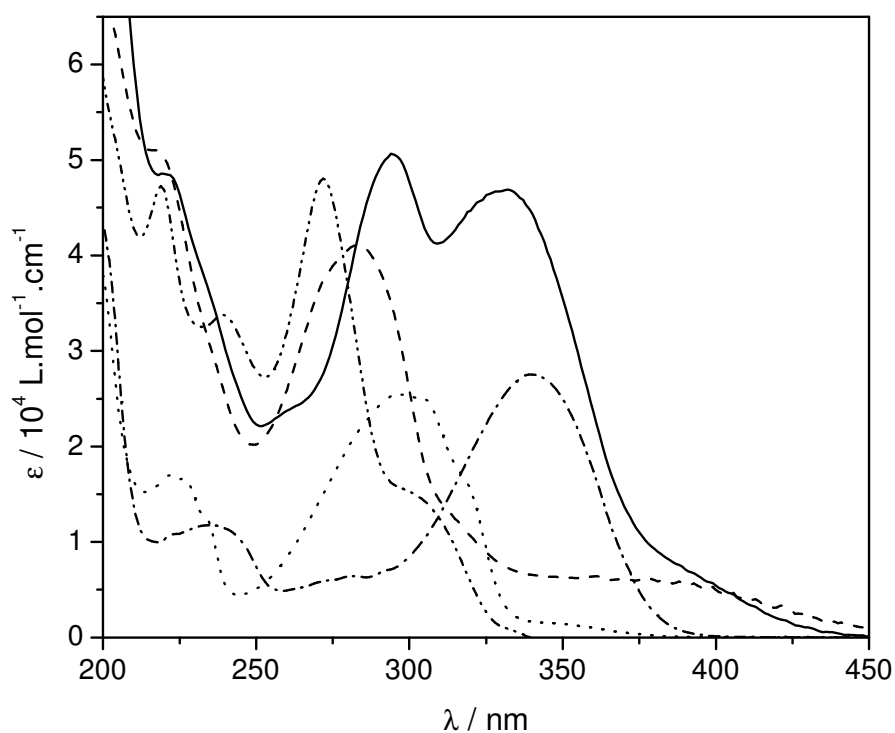


Figura 12. Espectros eletrônicos dos compostos fac -[Re(CO)₃(ph₂phen)(*trans*-stpy)]⁺ (—), fac -[ClRe(CO)₃(ph₂phen)] (----), *trans*-stpy (·····), *trans*-stpy protonado (-·-·-) e ph₂phen (- - - -) em acetonitrila.

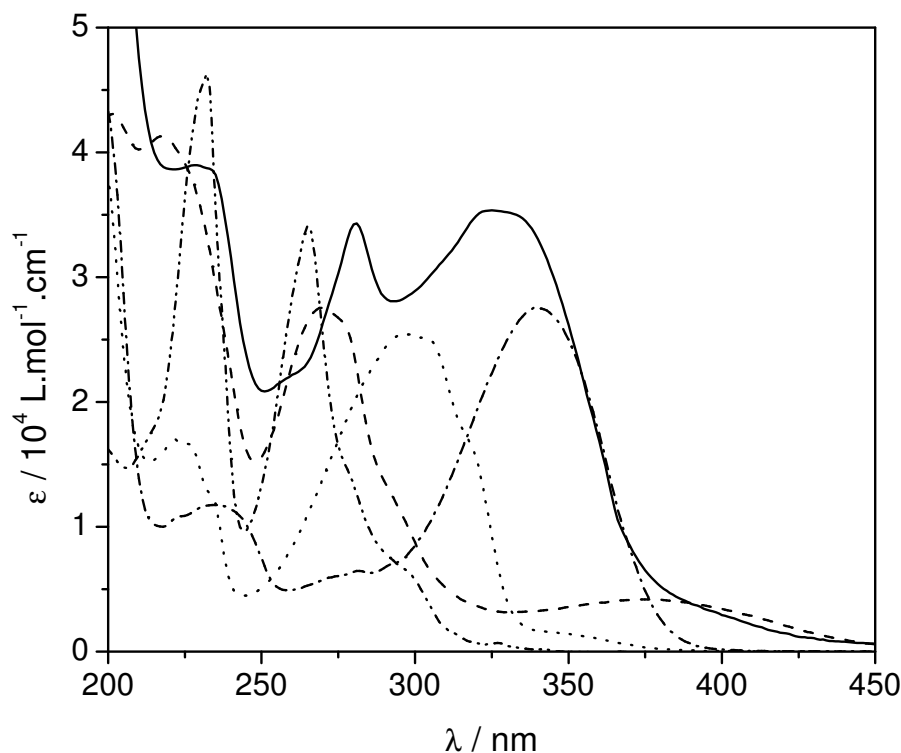


Figura 13. Espectros eletrônicos dos compostos $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-stpy)]^+$ (—), $fac-[ClRe(CO)_3(Clphen)]$ (----), $trans-stpy$ (.....), $trans-stpy$ protonado (-.-.-) e $Clphen$ (----) em acetonitrila.

Tabela 3. Parâmetros espectrais dos compostos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-stpy)]^+$, $fac-[ClRe(CO)_3(NN)]$, ligantes $trans-stpy$, $trans-stpy$ protonado e NN em acetonitrila.

Composto	λ_{max} / nm ($\epsilon / 10^4 L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
$trans-stpy$	199(2,4), 222(1,3), 227(1,3), 318(1,6)
$trans-stpy$ protonado	200(4,3), 236(1,2), 274(0,6), 341(2,7)
ph_2phen	219(4,8), 272(4,8), 300(1,6) ^a
$fac-[ClRe(CO)_3(ph_2phen)]$	220(5,0) ^a , 283(4,1), 360(0,64) ^a , 370(0,63) ^a
$fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-stpy)]^+$	195(9,0), 220(5,0) ^a , 294(5,2), 332(4,8) ^b
$Clphen$	198 (1,8) ^a , 231 (4,6), 265 (3,4), 300 (6,0)
$fac-[ClRe(CO)_3(Clphen)]$	217 (4,1), 270 (2,8), 375 (0,42)
$fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-stpy)]^+$	233 (3,9) ^a , 281 (3,4), 330 (3,6) ^b

^a. ombro; ^b. MLCT e $IL_{trans-stpy}$

As bandas de absorção na região de maior energia observadas nos espectros eletrônicos dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-stpy)]^+$ e $fac-[ClRe(CO)_3(NN)]$ são atribuídas às transições internas do ligante polipiridínico, IL_{NN} . Os complexos $fac-[ClRe(CO)_3(NN)]$ apresentam bandas na região de 330 a 450 nm com

absortividades molares na ordem de $10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ atribuídas à transição de transferência de carga do metal para o ligante, $\text{MLCT}_{\text{Re}\rightarrow\text{NN}}$, típica desses compostos [40, 46, 47, 63, 66, 68]. Entretanto, observa-se nos espectros de absorção dos complexos $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{trans}\text{-stpy})]^+$ que a banda centrada em 330 nm possui valor de absortividade molar da ordem de $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ e que tanto o ligante livre *trans*-stpy como sua espécie protonada absorvem nesta região. Assim, pode-se inferir que a banda na região de 330 nm observada nos espectros eletrônicos dos complexos $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{trans}\text{-stpy})]^+$ tem contribuição das transições $\text{MLCT}_{\text{Re}\rightarrow\text{NN}}$ e $\text{IL}_{\text{trans}\text{-stpy}}$ [37, 38, 40, 46, 47, 61, 62, 74]. Como observado para os complexos $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{trans}\text{-bpe})]^+$, ocorre uma extensão da banda de absorção dos complexos análogos, $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{trans}\text{-stpy})]^+$, até 425 nm a qual é atribuída à transição $\text{MLCT}_{\text{Re}\rightarrow\text{NN}}$.

Os compostos também foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de prótons. Os espectros dos complexos $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{trans}\text{-stpy})]^+$ em acetonitrila deuterada estão nas Figuras 14 e 15. Os espectros dos demais compostos estão no Apêndice 2, Figuras II a IV e VII. Na Tabela 4 estão reunidos os valores de deslocamentos químicos atribuídos para os compostos *trans*-stpy e $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{trans}\text{-stpy})]^+$.

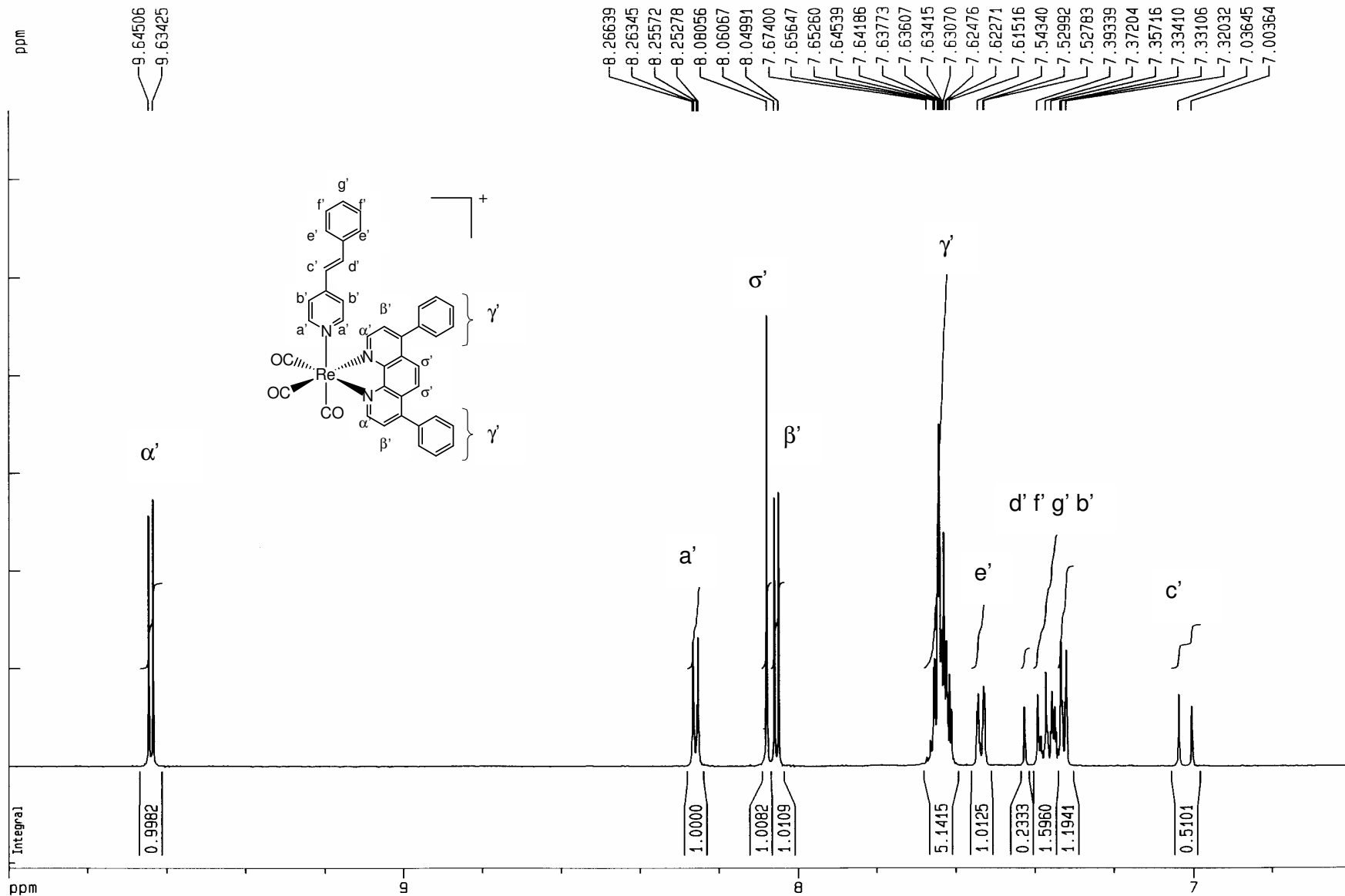


Figura 14. Espectro de ^1H RMN do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})(\text{trans-stpy})]^+$ em CD_3CN a 500 MHz. ($T = 298\text{ K}$)

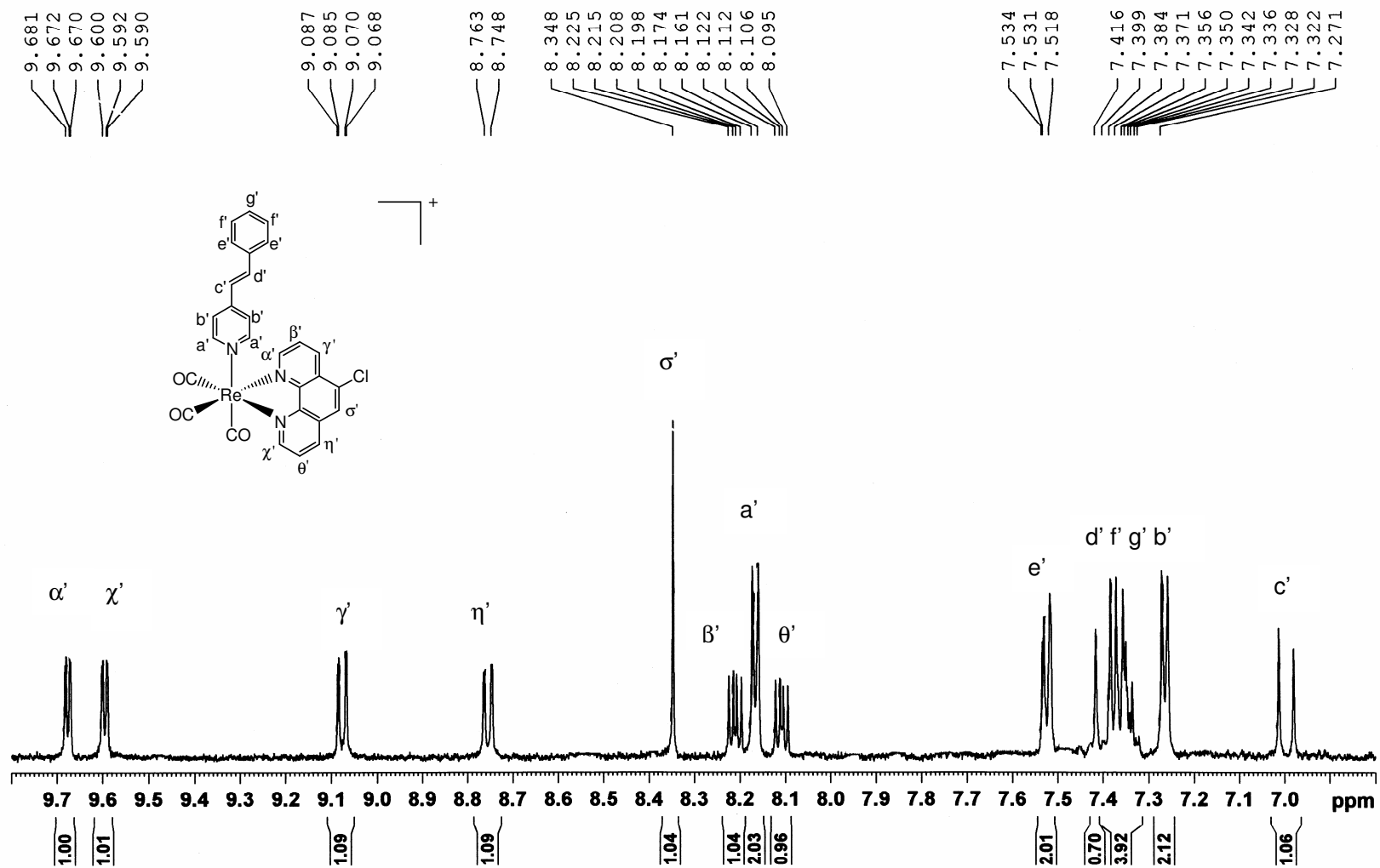
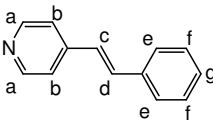
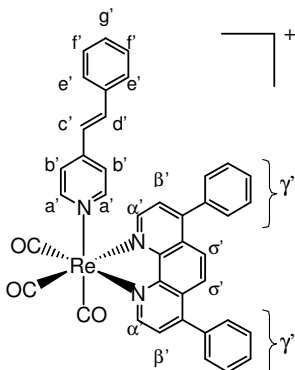
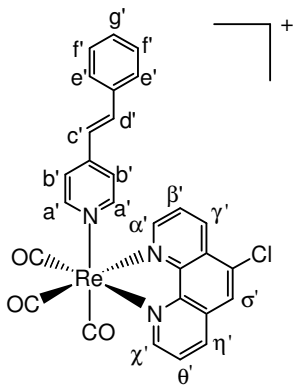


Figura 15. Espectro de ^1H RMN do complexo $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Clphen})(\text{trans-stpy})]^+$ em CD_3CN a 500 MHz. ($T = 298$ K)

Tabela 4. Deslocamentos químicos dos compostos *trans*-stpy e *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-stpy)]⁺ em CD₃CN.

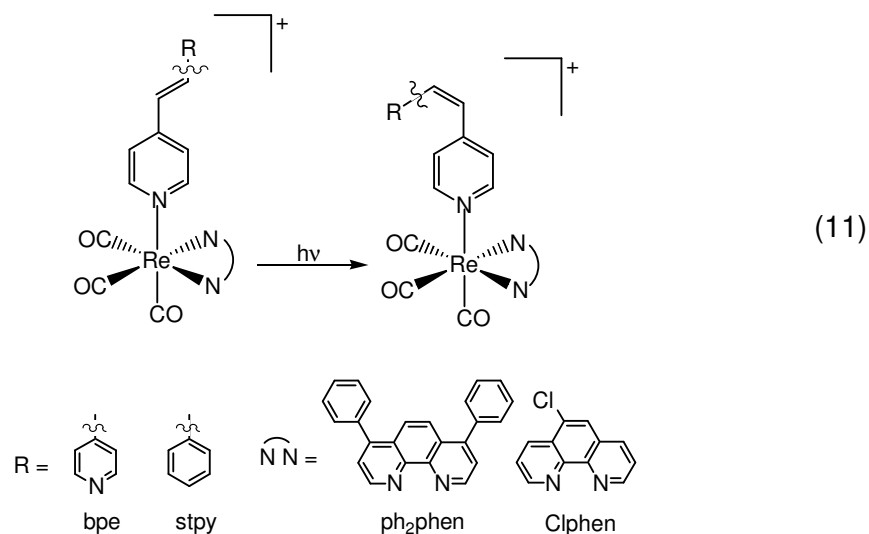
Composto	Próton	δ / ppm	J / Hz
	Ha (d, 2H)	8,53	6,4
	Hb (d, 2H)	7,47	6,4
	Hc (d, 1H)	7,17	16,5
	Hd (d, 1H)	7,41	16,5
	He (d, 2H)	7,62	7,9
	Hf (m, 2H)	7,41	
	Hg (m, 2H)	7,34	
	Hα' (d, 2H)	9,64	5,4
	Hβ' (d, 2H)	8,06	5,4
	Hσ' (s, 2H)	8,08	
	Hδ' (m, 10H)	7,64	
	Ha' (d, 2H)	8,26	6,8
	Hc' (d, 1H)	7,02	16,4
	Hd' (d, 1H)	7,41	16,4
He' (dd, 2H)	7,54	1,7; 7,8	
Hb', Hf', Hg' (m, 5H)	7,36		
	Hα (dd, 1H)	9,68	1,1; 5,1
	Hχ' (dd, 1H)	9,60	1,1; 5,1
	Hγ' (dd, 1H)	9,08	1,1; 8,5
	Hη' (dd, 1H)	8,76	1,1; 8,4
	Hσ' (s, 1H)	8,35	
	Hβ (dd, 1H)	8,21	5,1; 8,5
	Hθ' (dd, 1H)	8,11	5,1; 8,4
	Ha' (d, 2H)	8,17	6,7
	Hb' (d, 2H)	7,26	6,7
	Hc' (d, 1H)	7,00	16,0
	Hd' (d, 2H)	7,40	16,0
	He' (dd, 2H)	7,52	1,2; 8,0
Hf', Hg' (m, 3H)	7,35		

Tal como é observado para os complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-bpe)]⁺, os sinais dos prótons do anel piridínico do *trans*-stpy coordenado ao centro metálico são deslocados para região de frequência menor, indicando que estes estão mais

blindados. Neste caso, o comportamento também é atribuído ao efeito anisotrópico que os anéis do ligante polipiridínico têm sobre o ligante *trans*-stpy, o qual prevalece sobre o efeito do metal [40, 47, 111]. Dentro da resolução do aparelho não foi possível atribuir quais são os picos relacionados aos prótons do ligante *trans*-4-estirilpiridina Hb', Hf' e Hg' no complexo $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-stpy)]^+$ e os prótons Hf' e Hg' do complexo $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-stpy)]^+$, porém foi possível atribuir os prótons Hc' e Hd' de ambos os complexos e suas constantes de acoplamento, com valor de 16 Hz, típicas de isômeros *trans* de compostos olefínicos [112].

4.1.2. Fotoisomerização dos compostos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-L)]^+$ em acetonitrila

As investigações de reações fotoinduzidas envolvendo a isomerização de ligante coordenado foram iniciadas no grupo com o complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ [40-43, 74] e estendidas a complexos similares em que se variou o ligante polipiridínico [44, 46-48] e/ou o ligante isomerizável [26, 44, 45, 47, 48, 113]. Neste trabalho foi investigada a reação de isomerização dos ligantes *trans*-bpe e *trans*-stpy, Equação 11, coordenados a complexos de rênio(I) e a influência de ligantes polipiridínicos, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, ph_2phen , e 5-cloro-1,10-fenantrolina, Clphen, no processo de fotoisomerização.



No item 4.1.2.1 são apresentados e discutidos os resultados das investigações sobre a fotoisomerização do ligante *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno, *trans*-bpe, nos complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-bpe)]⁺, NN = ph₂phen e Clphen, e no item 4.1.2.2 são apresentados os resultados das investigações conduzidas sobre a fotoisomerização do ligante *trans*-4-estirilpiridina, *trans*-stpy, nos complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-stpy)]⁺.

4.1.2.1. Fotoisomerização do ligante *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno sensibilizada por complexos de rênio(I)

A irradiação a 313, 334, 365 ou 404 nm dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-bpe)]⁺ em acetonitrila à temperatura ambiente resulta em variações espectrais, Figura 16, atribuídas ao processo de fotoisomerização *trans-cis* do bpe coordenado. Observa-se um decaimento espectral na região 300 – 360 nm e um pequeno aumento da absorção na região de maior energia (200 – 260 nm), resultando em um ponto isobéstico em 270 nm.

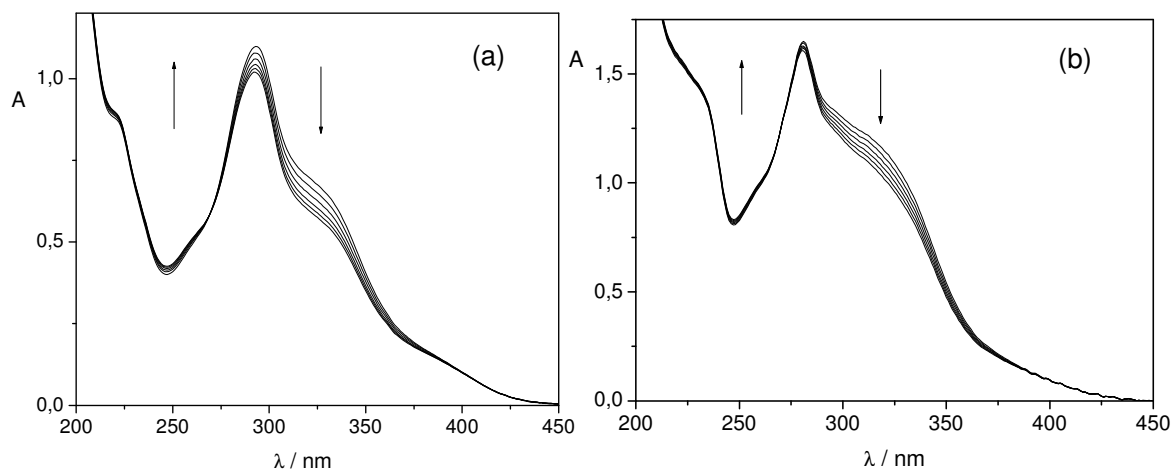


Figura 16. Variações espectrais em função do tempo de irradiação a 365 nm (a) da solução $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ ($\Delta t = 4 \text{ s}$) e (b) da solução $4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Clphen})(\text{trans-bpe})]^+$ ($\Delta t = 2 \text{ s}$).

O rendimento quântico da fotoisomerização *trans-cis* do ligante coordenado foi determinado pelo acompanhamento da reação em três comprimentos de onda distintos, em que as variações de absorvância fossem mais significativas e com menor influência da absorção do fotoproduto. Os valores determinados para a reação de fotoisomerização do *trans-bpe* nos complexos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{trans-bpe})]^+$, NN = *ph*₂*phen* ou *Clphen*, sob irradiação a 313, 334, 365 ou 404 nm estão nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5. Rendimentos quânticos de fotoisomerização do *trans*-bpe no complexo *fac*-[Re(CO)₃(ph₂phen)(*trans*-bpe)]⁺ em acetonitrila sob irradiação a 313, 334, 365 e 404 nm.

$\lambda_{exc} / \text{nm}$	$\lambda_{acomp} / \text{nm}$	$\Phi_{aparente}$	% fotólise aparente	$\Phi_{m\u00e9dio\ aparente}$	$\lambda_{exc} / \text{nm}$	$\lambda_{acomp} / \text{nm}$	$\Phi_{aparente}$	% fotólise aparente	$\Phi_{m\u00e9dio\ aparente}$		
313^a	330	0,22 ^{a1}	3,8	0,22	334^b	330	0,18 ^{b1}	2,4	0,18		
		0,22	7,7				0,18	4,7			
		0,21	11,5				0,17	6,7			
		0,19 ^{a2}	3,2				0,17	8,8			
		0,20	6,8				0,22 ^{b2}	2,9			
	0,19	9,8	0,20	5,3							
	340	0,22 ^{a1}	3,7	0,22		0,18	0,19	0,20		7,7	0,20
			7,6							9,9	
			11,2							9,9	
		0,19 ^{a2}	3,0	0,19		340	0,17 ^{b1}	2,2		0,17	4,4
			6,6								6,4
			9,6								8,4
	350	0,21 ^{a1}	3,5	0,20		0,17 ^{b2}	2,7	0,19		5,2	
			6,9							7,5	
		0,20	10,4	0,17		350	0,18 ^{b1}	2,4		0,17	4,4
0,17 ^{a2}		2,8	0,18		4,4						
6,1		0,16	6,0								
0,17	8,9	0,16	7,9								
365^c	330	0,17 ^{c1}	1,9	0,17	0,19 ^{b2}	2,5	0,18				
		0,18	3,6					0,18	4,8		
		0,17	5,5					0,17	6,8		
		0,17	7,5					0,16	9,0		
		0,16	9,0					0,16	9,0		
	340	0,17 ^{c2}	1,8	0,17	404^d	330	0,19 ^{d1}	2,2	0,17		
			3,8				0,17	4,0			
			5,6				0,16	5,9			
			7,2				0,16	7,7			
			9,0				0,15	9,3			
	340	0,18 ^{c1}	1,9	0,17	0,19 ^{d2}	340	0,19 ^{d2}	2,3	0,16		
			3,7				0,16	4,1			
			5,3				0,15	5,7			
			7,0				0,15	7,5			
			8,5				0,14	9,3			
	350	0,17 ^{c2}	1,8	0,17	0,20 ^{d1}	340	0,20 ^{d1}	2,3	0,17		
			3,7				0,18	4,2			
			5,3				0,16	5,9			
6,9			0,15				7,6				
8,5			0,15				9,0				
350	0,18 ^{c1}	1,9	0,16	0,18 ^{d2}	350	0,18 ^{d2}	2,1	0,16			
		3,6				0,17	4,1				
		5,5				0,16	5,9				
		7,5				0,15	7,6				
		9,0				0,14	9,2				
	0,17 ^{c2}	1,8	0,17	0,18 ^{d1}	350	0,18 ^{d1}	2,1	0,16			
		3,8				0,17	3,9				
		5,6				0,16	5,7				
		7,2				0,15	7,2				
0,16	9,0	0,14	8,7								
0,18 ^{d2}	2,2	0,16	0,16 ^{d2}	350	0,16 ^{d2}	2,2	0,16				
	3,9				0,16	3,9					
	5,7				0,16	5,7					
	7,3				0,15	7,3					
	8,8				0,14	8,8					

- (a) $I_0 = 1,19 \cdot 10^{16}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 2$ s; ^{a1} $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{a2} $1,9 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹;
 (b) $I_0 = 3,18 \cdot 10^{15}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 10$ s; ^{b1} $4,4 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{b2} $1,7 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹;
 (c) $I_0 = 1,34 \cdot 10^{16}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 2$ s; ^{c1} $3,9 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{c2} $4,1 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹;
 (d) $I_0 = 3,80 \cdot 10^{15}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 10$ s, ^{d1} $4,2 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{d2} $4,0 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

Tabela 6. Rendimentos quânticos de fotoisomerização do *trans*-bpe no complexo *fac*-[Re(CO)₃(Clphen)(*trans*-bpe)]⁺ em acetonitrila sob irradiação a 313, 334, 365 e 404 nm.

$\lambda_{exc} / \text{nm}$	$\lambda_{acomp} / \text{nm}$	$\Phi_{aparente}$	% fotólise aparente	$\Phi_{médio\ aparente}$	$\lambda_{exc} / \text{nm}$	$\lambda_{acomp} / \text{nm}$	$\Phi_{aparente}$	% fotólise aparente	$\Phi_{médio\ aparente}$				
313^a	330	0,32 ^{a1}	3,7	0,31	334^b	330	0,27 ^{b1}	1,9	0,30				
		0,30	7,3				0,30	4,2					
		0,30	11,1				0,32	7,0					
		0,31 ^{a2}	3,2				0,31	9,4					
		0,32	6,9				0,28 ^{b2}	3,7					
		0,31	10,6				0,29	6,7					
	340	0,33 ^{a3}	4,9	0,32		340	0,27 ^{b1}	1,8	0,31				
			9,3					0,30		4,2			
			0,32 ^{a1}					3,7		0,33	7,0		
		0,31	7,3	0,31			0,32	9,4	0,29 ^{b2}	3,9	0,30		
			0,30					11,1		0,30		6,9	
			0,31 ^{a2}					3,3		0,31		10,2	
		0,33	7,1	0,32			350	0,29 ^{b1}	1,9	0,31			
			0,32						10,9		0,30	4,1	
			0,35 ^{a3}						5,1		0,32	6,7	
0,31	9,7	0,33	0,31	8,8	0,27 ^{b2}	3,6	0,28						
	0,31 ^{a1}			3,5		0,28		6,3					
	0,29			6,8		0,29		9,5					
350	0,28	10,2	0,30	404^d	330	0,29 ^{d1}	1,6	0,28					
		0,30 ^{a2}				3,1	0,29		3,4				
		0,30				6,5	0,28		5,0				
	0,30	10,1				0,28	6,7						
	0,32 ^{a3}	4,7				0,25	7,7						
	0,29	8,8				0,35 ^{d2}	2,2						
365^c	330	0,29 ^{c1}	2,0	0,30	365^c	330	0,34	4,4	0,33				
		0,31	4,5				0,32	6,3					
		0,29	6,3				0,31	8,5					
		0,30	8,8				0,31 ^{c2}	2,9		0,29			
		0,30 ^{c2}	2,9				0,29	5,6					
		0,31 ^{c2}	5,6				0,27	8,3					
	0,29	8,3	0,33 ^{c3}	2,5		0,29							
	0,27	8,3	0,29	5,0									
	0,30 ^{c3}	2,5	0,29	7,6									
	0,29	5,0	0,28	10,0									
	0,29	7,6	340	0,33 ^{c1}			2,3	0,33					
	0,28	10,0					0,34		4,8				
	0,32	6,8				0,32	6,8						
	0,32	9,4		0,29		0,30 ^{c2}	2,9		0,29				
		0,30 ^{c2}					2,9			0,33	2,8		
0,29		5,8			0,31		5,2						
340	0,28	8,6	0,31	340	0,29	6,7	0,34						
		0,33 ^{c3}				2,8		0,26	7,9				
		0,31				5,2		0,34 ^{d2}	2,1				
	0,31	8,0			0,31	4,3		0,33					
	0,30	10,5				0,32			6,4				
	0,30	10,5				0,31			8,4				
	350	0,32 ^{c1}			2,2	0,32		350	0,31 ^{d1}	1,7	0,28		
					0,33					4,6		0,28	3,2
					0,31					6,6		0,29	4,9
0,32		9,5	0,28	6,6									
0,31 ^{c2}		2,9	0,29	7,7	0,33								
0,29		5,7		0,34 ^{d2}			2,2						
0,28	8,5	0,33		4,3									
350	0,33 ^{c3}	2,7	0,31	350	0,32	6,4	0,34						
		0,31				5,2		0,31	8,2				
		0,30				7,8		0,37 ^{d3}	2,0				
	0,29	10,3			0,35	3,9							
	0,30	7,8			0,34	5,8							
	0,29	10,3			0,33	7,8							
				0,31	9,2								

(a) $I_0 = 1,50 \cdot 10^{16}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 2$ s, ^{a1} $3,3 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{a2} $3,6 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{a3} $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹;

(b) $I_0 = 2,53 \cdot 10^{15}$ quanta. s^{-1} , ^{b1} $\Delta t = 5$ s, $2,3 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{b2} $\Delta t = 10$ s, $3,6 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹;

(c) $I_0 = 1,35 \cdot 10^{16}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 2$ s, ^{c1} $4,3 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{c2} $3,2 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{c3} $3,7 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹;

(d) $I_0 = 2,48 \cdot 10^{15}$ quanta. s^{-1} , ^{d1} $\Delta t = 10$ s, $3,8 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{d2} $\Delta t = 15$ s, $5,6 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{d3} $\Delta t = 15$ s, $6,2 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹

Os valores médios de rendimento quântico determinados pela variação do espectro eletrônico para o composto $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-bpe)]^+$ são $\Phi_{313} = 0,20 \pm 0,02$; $\Phi_{334} = 0,18 \pm 0,02$; $\Phi_{365} = 0,17 \pm 0,01$ e $\Phi_{404} = 0,19 \pm 0,01$ e para o composto $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-bpe)]^+$ são $\Phi_{313} = 0,31 \pm 0,02$; $\Phi_{334} = 0,30 \pm 0,02$; $\Phi_{365} = 0,30 \pm 0,02$ e $\Phi_{404} = 0,31 \pm 0,03$. Observa-se para ambos os complexos que o rendimento quântico de isomerização é independente do comprimento de onda de irradiação, indicando a existência de um único canal para a população do estado excitado responsável pela isomerização do ligante *trans-bpe* coordenado.

Os valores de rendimento quântico para a fotoisomerização do *trans-bpe* nos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$ determinados pela variação espectral são aparentes, uma vez que o reagente e o fotoproduto absorvem na mesma região. Para a determinação do valor real de rendimento quântico foi utilizada a técnica de ressonância magnética nuclear de prótons, 1H RMN. Por meio dessa técnica observa-se após a irradiação da solução dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$ o aparecimento de novos sinais de prótons em regiões distintas das dos reagentes. Nas Figuras 17 e 18 são apresentados os espectros de 1H RMN para os compostos $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-bpe)]^+$ e $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-bpe)]^+$ em função do tempo de irradiação. Dessa forma, é possível quantificar o fotoproduto por meio da integração da área dos sinais de prótons sem a interferência dos sinais do reagente. Os novos sinais são decorrentes da formação do isômero *cis* e estão deslocados para campo mais alto que os sinais do reagente. Seu surgimento é acompanhado por um decréscimo proporcional na intensidade dos sinais referentes aos prótons do isômero *trans*. Outra comprovação da formação do isômero *cis* é o valor da constante de acoplamento de 12 Hz dos

sinais dos prótons Hc e Hc' (7,0 - 6,5 ppm), típico de prótons ligados a carbonos olefínicos na posição *cis* [112].

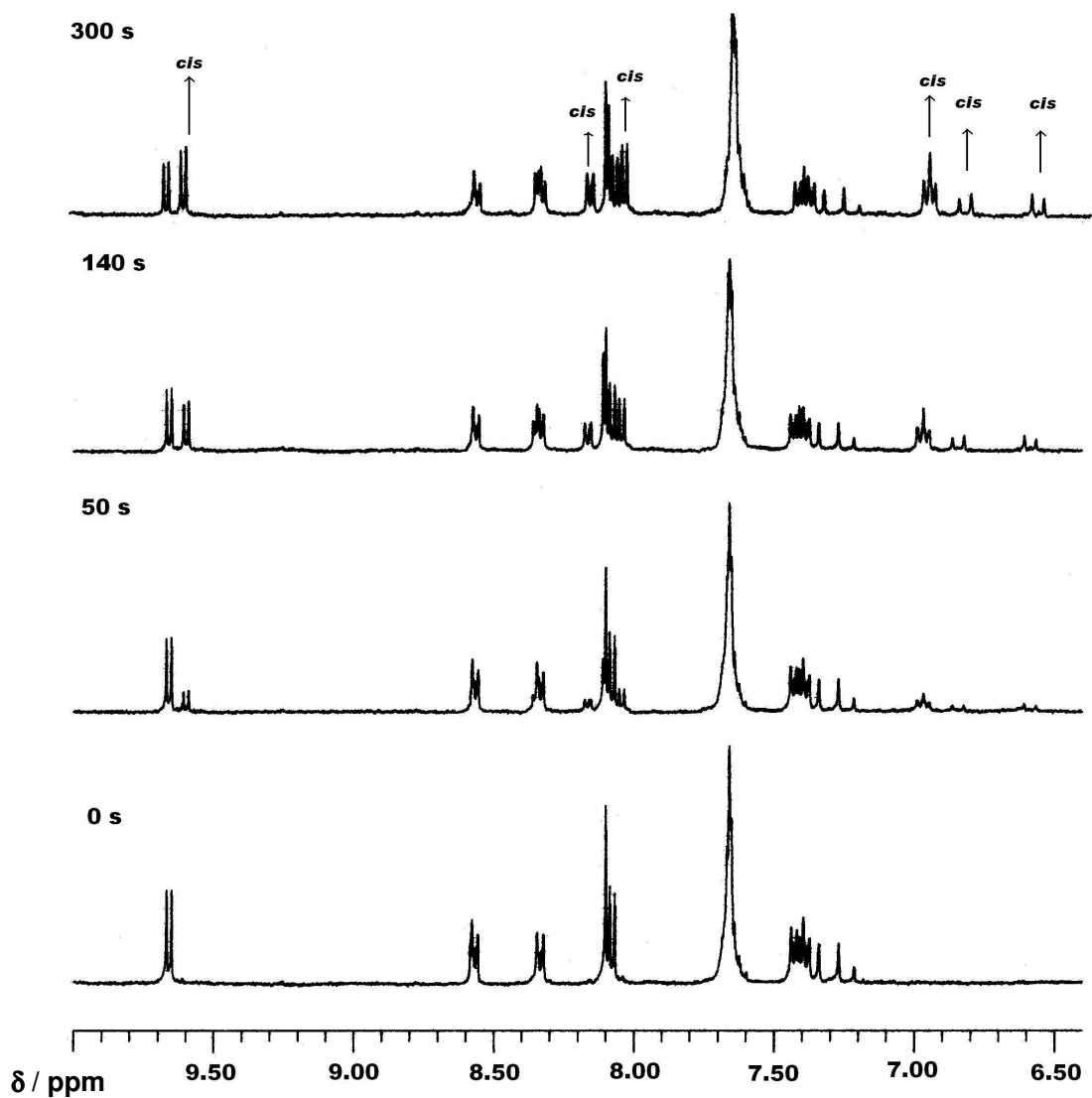


Figura 17. Espectros de ^1H RMN da solução $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ em CD_3CN e os obtidos após 50, 140 e 300 s de irradiação a 365 nm. (300 MHz)

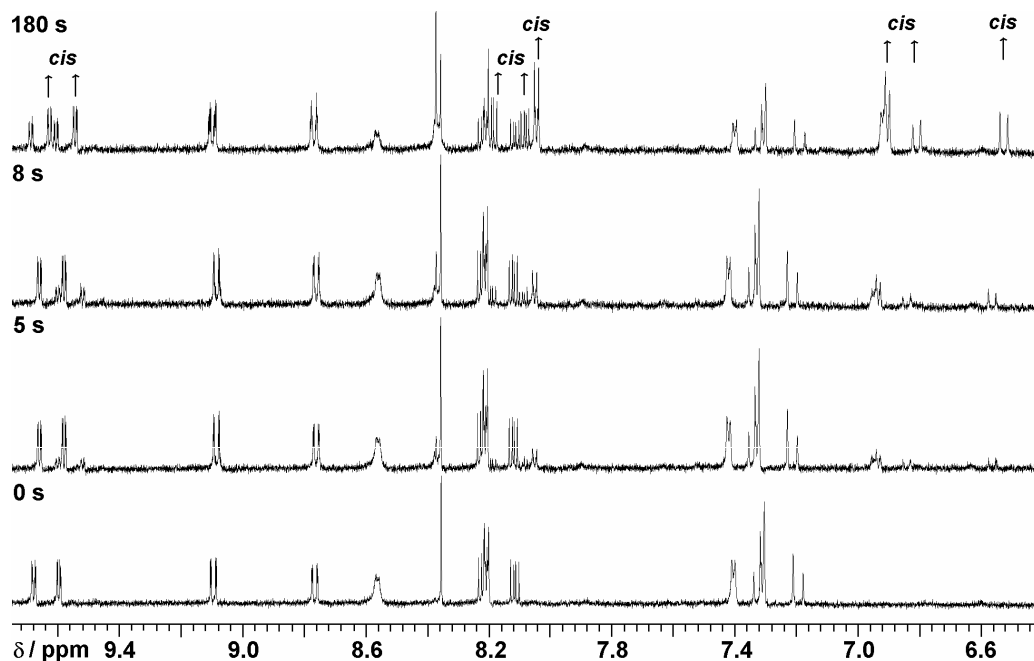


Figura 18. Espectros de ^1H RMN da solução $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Clphen})(\text{trans-bpe})]^+$ em CD_3CN e os obtidos após 5, 8 e 180 s de irradiação a 365 nm. (500 MHz)

Os valores de rendimento quântico real, determinados pelas integrais dos sinais nos espectros, são $\Phi_{313} = 0,46 \pm 0,06$; $\Phi_{365} = 0,40 \pm 0,06$ e $\Phi_{404} = 0,39 \pm 0,02$ para $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ e $\Phi_{365} = 0,54 \pm 0,01$ para $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Clphen})(\text{trans-bpe})]^+$. Os resultados mostram que mesmo acompanhando o processo de fotoisomerização em vários comprimentos de onda, na tentativa de minimizar a contribuição do fotoproduto na absorção, os valores determinados pela integração das áreas dos sinais nos espectros de RMN são maiores que os determinados pela variação da absorbância. Comportamento semelhante foi observado para o complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ [44].

Uma das vantagens oferecidas pela técnica de ^1H RMN nessa investigação é a possibilidade de determinar as concentrações de cada uma das espécies após um determinado tempo de irradiação e, conseqüentemente, a absorvidade molar dos

complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(cis-bpe)]^+$ pode ser determinada por meio da Equação 8 apresentada no item 3.3.5, Figura 19.

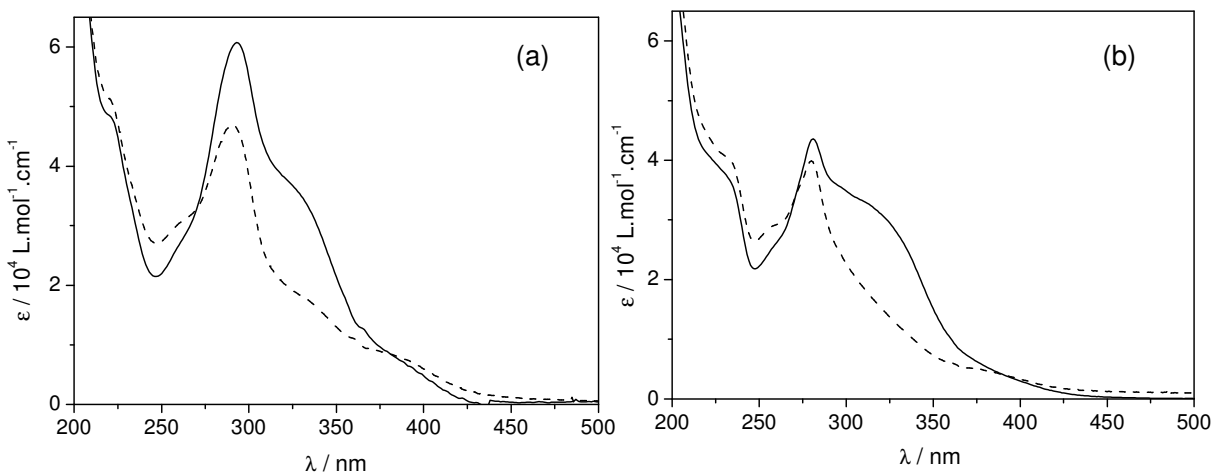


Figura 19. Espectros de absorção dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(bpe)]^+$, NN = ph_2phen (a) ou Clphen (b), com o isômero *trans* (—) ou *cis* (---) do ligante bpe.

Observa-se que os complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(cis-bpe)]^+$ absorvem significativamente na região (330 – 350 nm) utilizada para determinar os valores de rendimento quântico, resultando em valores aparentes, como mencionado anteriormente. Mas, uma vez determinada a absorvidade molar do complexo com o ligante *cis* é possível obter a sua concentração real também pela variação espectral. Portanto, os rendimentos quânticos de isomerização obtidos pela variação dos espectros de absorção foram corrigidos utilizando a Equação 9, apresentada no item 3.3.6, para que pudessem corresponder aos rendimentos quânticos reais. Na Tabela 7 são apresentados como exemplo os valores de rendimento quântico corrigidos para $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-bpe)]^+$ sob irradiação a 404 nm. Os demais resultados estão no Apêndice 3, Tabelas I e II, páginas 126 e 127. Para tais correções, foram utilizadas as mesmas variações espectrais usadas na determinação do rendimento quântico aparente, Tabelas 5 e 6, e a Equação 9.

Tabela 7. Rendimentos quânticos reais de fotoisomerização do *trans*-bpe no complexo *fac*-[Re(CO)₃(ph₂phen)(*trans*-bpe)]⁺ em acetonitrila sob irradiação a 404 nm.

$\lambda_{\text{acomp}} / \text{nm}$	concentração / $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	Φ_{real}	% fotólise real
330	4,2	0,37	4,3
		0,34	7,9
		0,32	11,3
		0,31	14,5
		0,30	17,3
	4,0	0,38	4,6
		0,33	7,9
		0,30	10,9
		0,29	14,1
		0,29	17,3
340	4,2	0,43	4,9
		0,38	8,4
		0,35	12,0
		0,33	15,0
		0,31	17,8
	4,0	0,38	4,5
		0,36	8,5
		0,34	12,2
		0,32	15,3
		0,31	18,3
350	4,2	0,40	4,6
		0,37	8,4
		0,35	12,0
		0,33	15,0
		0,31	17,9
	4,0	0,40	4,8
		0,36	8,4
		0,34	12,1
		0,32	15,1
		0,31	18,1

$$I_0 = 3,80 \cdot 10^{15} \text{ quanta.s}^{-1}, \Delta t = 10 \text{ s}$$

Na Tabela 8 estão os valores de rendimento quântico médio determinados pela variação espectral sem correção, $\Phi_{\text{UV-vis}}$ aparente, pela variação espectral com correção, $\Phi_{\text{UV-vis}}$ real, e diretamente por RMN, Φ_{RMN} real. Para a determinação dos valores médios de $\Phi_{\text{UV-vis}}$ real foram considerados apenas os valores que apresentaram percentagem de fotólise até 15%.

Tabela 8. Rendimentos quânticos aparentes e reais de isomerização do *trans*-bpe nos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$ em diferentes comprimentos de onda.

NN	λ_{exc} / nm	Φ_{UV-vis} aparente	Φ_{UV-vis} real	Φ_{RMN} real
ph ₂ phen	313	0,21 ± 0,02	0,43 ± 0,03	0,46 ± 0,06
	334	0,18 ± 0,02	0,47 ± 0,04	-
	365	0,17 ± 0,01	0,44 ± 0,02	0,40 ± 0,06
	404	0,19 ± 0,01	0,43 ± 0,02	0,39 ± 0,02
Clphen	313	0,31 ± 0,02	0,56 ± 0,03	-
	334	0,30 ± 0,03	0,53 ± 0,04	-
	365	0,30 ± 0,02	0,55 ± 0,04	0,54 ± 0,01
	404	0,31 ± 0,03	0,57 ± 0,06	-

Observa-se na Figura 19 que os valores de absorvidade molar da espécie *cis*, na região de 330 – 350 nm, é cerca da metade dos valores obtidos para os complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$ na mesma região. A consequência desse resultado é a determinação de rendimentos quânticos reais, Φ_{UV-vis} real ou Φ_{RMN} real, aproximadamente duas vezes maiores que os determinados pela variação espectral sem a correção, Φ_{UV-vis} aparente.

A técnica de ¹H RMN vem sendo utilizada por outros grupos de pesquisa para avaliação de processos fotoquímicos [37, 38, 51, 61, 112]. Entretanto, nesses trabalhos essa técnica é utilizada somente para análise qualitativa do processo, como por exemplo a reação de fotociclização de ligante coordenado ao rênio(I) [51] ou a fotoisomerização do *trans*-NO₂-stpy nos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-NO_2-stpy)]^+$, NN = 2,2'-bipiridina ou 1,10-fenantrolina e *trans*-NO₂-stpy = 4-(4-nitroestiril)piridina [114]. Apenas em um estudo [61] a técnica foi utilizada para determinar o rendimento quântico de fotoisomerização do *trans*-bpe em complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$, NN = 2,2'-bipiridina, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina e 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina. Nesse caso, os complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(cis-bpe)]^+$ foram isolados e os valores de absorvidade

molar determinados, Tabela 9. Assim como demonstrado no presente trabalho para os complexos com os ligantes ph_2phen e $Clphen$, os valores de absorvidade molar são cerca da metade dos valores das espécies *trans*. No entanto, os autores determinaram valores de rendimento quântico iguais, tanto pela variação da absorção como pelos espectros de 1H RMN [61]. Esses resultados são incoerentes, uma vez que a determinação pela variação espectral implica contribuição da espécie *cis* e, conseqüentemente, resulta em um valor menor que o determinado por 1H RMN.

Os resultados do presente trabalho mostram que os valores de rendimento quântico obtidos pelas diferentes técnicas (Uv-vis e 1H RMN) não podem ser iguais e que os valores determinados a partir dos dados obtidos pela técnica de 1H RMN são maiores que os determinados pela variação espectral e são considerados reais.

Tabela 9. Absorvidades molares e rendimentos quânticos determinados por Wenger et.al. [61] para alguns compostos polipiridínicos de rênio(I).

Composto	$\epsilon_{trans(350\text{ nm})} / 10^4$ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	$\epsilon_{cis(350\text{ nm})} / 10^4$ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	Φ (1H RMN e UV-vis)
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (bpy)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺	1,5	0,74	0,21
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Me ₂ bpy)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺	1,6	0,83	0,23
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺	1,7	0,89	0,22
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Me ₄ phen)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺	1,5	0,90	0,21

Valores para excitação a 350 nm em diclorometano.

Na Tabela 10 são apresentados os valores de rendimento quântico real de fotoisomerização para o ligante *trans*-bpe e para os complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-bpe)]⁺.

Tabela 10. Rendimentos quânticos de fotoisomerização para o ligante *trans*-bpe livre e para os complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-bpe)]⁺.

composto	Φ_{313nm}^{real}	Φ_{365nm}^{real}	Φ_{404nm}^{real}
<i>trans</i> -bpe	0,27 ^a 0,003 ^b 0,39 ^c	-	-
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (ph ₂ phen)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺	0,43 ± 0,03	0,44 ± 0,02	0,43 ± 0,02
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Clphen)(<i>trans</i> -bpe)] ⁺	0,56 ± 0,03	0,55 ± 0,04	0,57 ± 0,06

a. em acetonitrila [44, 47], b. em benzeno [28, 32, 115]; c. em benzeno sensibilizado por benzofenona [28].

Observa-se que o rendimento quântico relatado para a fotoisomerização do *trans*-bpe não coordenado via sensibilização intermolecular é significativamente maior que aquele obtido na ausência de sensibilizadores tripletos, mostrando que a fotoisomerização é decorrente principalmente do estado excitado tripleto ³I_{*trans*-bpe} [28, 32, 115].

Observa-se ainda, que os rendimentos quânticos reais de fotoisomerização de ambos os complexos são maiores que os valores observados para o processo do *trans*-bpe livre no mesmo solvente e são comparáveis aos obtidos por meio da sensibilização do estado tripleto utilizando benzofenona em solução de benzeno. Além disso, a coordenação do substrato orgânico ao rênio(I) permite que o processo ocorra a comprimentos de onda em que o ligante por si só não absorve. Esses fatos tornam evidente que o complexo metálico sensibiliza a reação de isomerização do *trans*-bpe e, em analogia ao que foi descrito anteriormente para o complexo *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*trans*-bpe)]⁺, atribui-se o estado ³I_{*trans*-bpe} como o de menor energia e sua população ocorre via transferência de energia do estado MLCT_{Re→NN} [43], Figura 20.

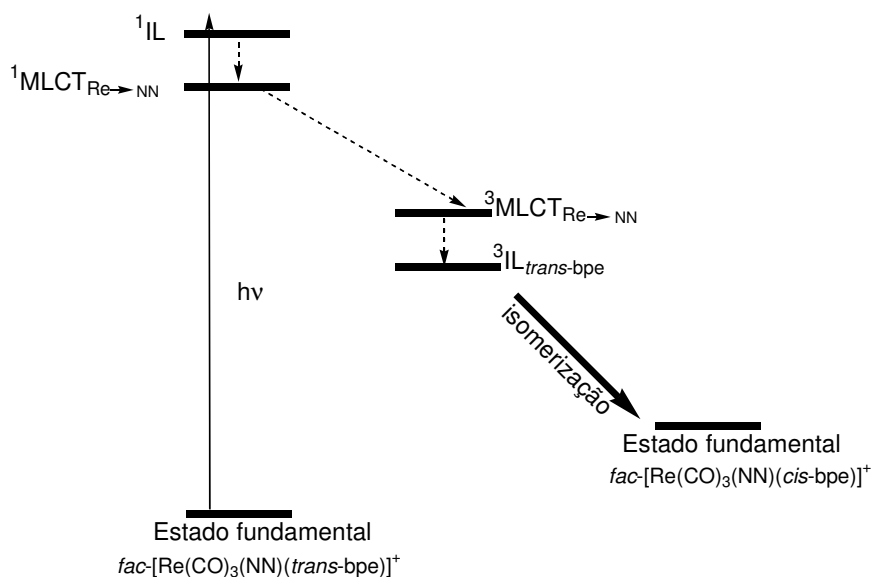


Figura 20. Diagrama de energia simplificado proposto para isomerização *trans-cis* nos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$.

A eficiência do processo de fotoisomerização pode ser modulada por meio da substituição do ligante polipiridínico, NN, que por sua vez altera a energia do estado excitado MLCT. Isso é mostrado na Tabela 11, em que se observa um maior rendimento quântico de fotoisomerização para o complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ em comparação aos valores determinados para o processo nos complexos com a fenantrolina substituída com os grupos cloro ou fenilas.

Tabela 11. Rendimentos quânticos reais de isomerização do *trans-bpe* coordenado aos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$.

NN	Φ_{313nm}	Φ_{334nm}	Φ_{365nm}	Φ_{404nm}
phen ^a	0,81 ± 0,07	-	0,80 ± 0,07	-
ph ₂ phen	0,43 ± 0,03	0,47 ± 0,05	0,44 ± 0,02	0,43 ± 0,02
Clphen	0,56 ± 0,03	0,53 ± 0,04	0,55 ± 0,05	0,57 ± 0,06

a. [44, 48]

Os menores rendimentos quânticos de isomerização dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$, NN = ph₂phen ou Clphen, em comparação à fenantrolina não substituída podem ser atribuídos a uma maior contribuição dos

outros processos de desativação (radiativos e não radiativos). O menor rendimento quântico de isomerização para o complexo $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-bpe)]^+$ em comparação à fenantrolina não substituída pode ser devido à emissão observada, Figura 21, indicando uma maior contribuição do decaimento radiativo. Os estudos de emissão dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$ foram feitos utilizando fluxo constante de solução para minimizar a ocorrência do processo de fotoisomerização.

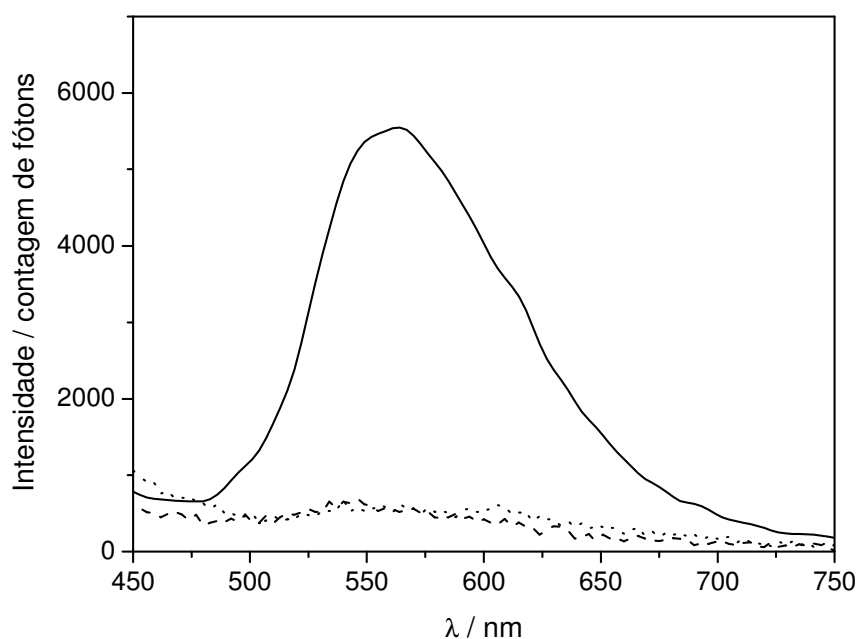


Figura 21. Espectros de emissão dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$, NN = ph_2phen (—), phen (---), Clphen (···) em acetonitrila à temperatura ambiente. ($\lambda_{exc} = 365$ nm, fendas: 0,25 mm (exc)/2,00 mm (em), $\nu = 3$ nm.s⁻¹)

Os valores de rendimento quântico de emissão determinados para os complexos $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$ e $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-bpe)]^+$ estão entre $\phi = 0,2 \cdot 10^{-4} - 0,4 \cdot 10^{-4}$. E para o complexo $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-bpe)]^+$ o rendimento quântico de emissão é uma ordem de grandeza maior, $\phi = 5,0 \cdot 10^{-3}$. Nesse complexo, os dois grupos fenilas ligados à fenantrolina não são coplanares [116, 117] e atuam como grupos retiradores de elétrons, o que promove uma maior estabilização do estado excitado MLCT [70, 75,

76, 107, 118] e, conseqüentemente, um favorecimento da emissão. Entretanto, a emissão observada para o complexo $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-bpe)]^+$ não deve ser o único mecanismo de desativação que compete com a fotoisomerização, uma vez que o rendimento quântico de isomerização determinado para o complexo $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-bpe)]^+$, que não exhibe emissão, também é menor que no complexo análogo com a fenantrolina não substituída.

A substituição dos hidrogênios nas posições 4 e 7 do anel da fenantrolina provoca maior alteração na energia do estado excitado 3MLCT que em qualquer outra posição [70, 108]. Os grupos retiradores de elétrons nessas posições resultam em maior estabilização do estado excitado 3MLCT . No entanto, a substituição do hidrogênio pelo cloro na posição 5, mesmo produzindo um efeito retirador de elétrons menos pronunciado, também leva a uma estabilização do estado excitado $MLCT$ quando comparado com a fenantrolina não substituída [70, 108]. Portanto, o efeito retirador de elétrons dos grupos fenilas e cloro sugere que os estados excitados $^3IL_{trans-bpe}$ e $^3MLCT_{Re \rightarrow NN}$ encontram-se mais próximos que no complexo com a fenantrolina não substituída, como ilustrado no diagrama de energia simplificado da Figura 22. A maior proximidade dos estados excitados leva a uma maior competição entre os processos de desativação, resultando em rendimentos quânticos de fotoisomerização menores.

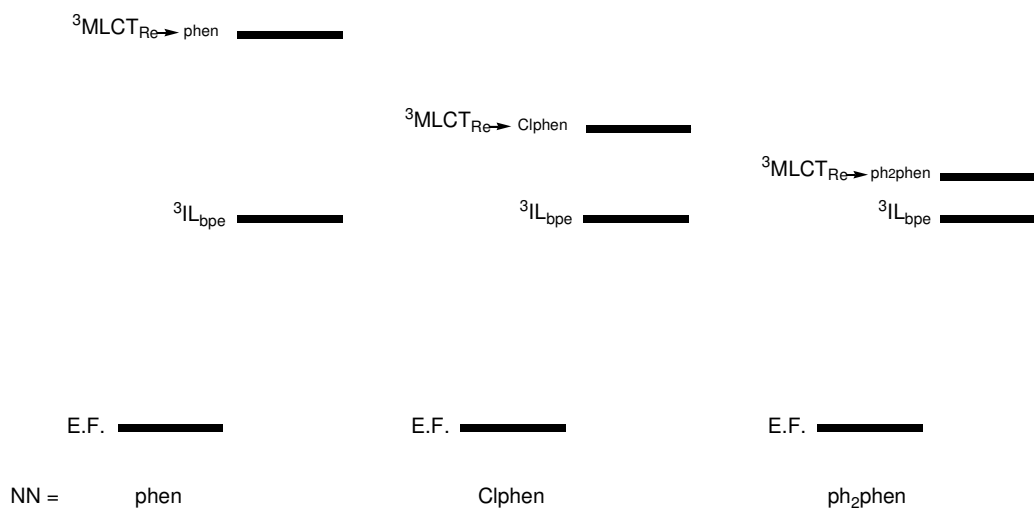


Figura 22. Diagrama de energias relativas simplificado para os complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$.

Nota-se que o nível de energia do estado 3MLCT não deve ser o único fator para explicar a diferença de rendimento quântico do processo de isomerização dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$. A diferença nos rendimentos quânticos de fotoisomerização entre esses complexos deve estar relacionada também com eficiências de cruzamento intersistemas distintas. O efeito retirador de elétrons dos grupos fenilas e cloro afeta o cruzamento intersistema, o que resulta em uma maior contribuição do decaimento não radiativo de parte da energia absorvida via mecanismo singleto. Comportamento semelhante foi descrito para complexos de Re(I) e Ru(II) com diferentes ligantes polipiridínicos [71].

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

A irradiação a 313, 334, 365 ou 404 nm dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-stpy)]^+$ em acetonitrila resulta em variações espectrais, Figura 23, atribuídas ao processo de fotoisomerização *trans-cis* do stpy coordenado. Observa-se um decaimento espectral na região 290 – 360 nm e um pequeno

aumento da absorção na região de maior energia (200 – 270 nm), formando um ponto isobéstico em ~ 275 nm.

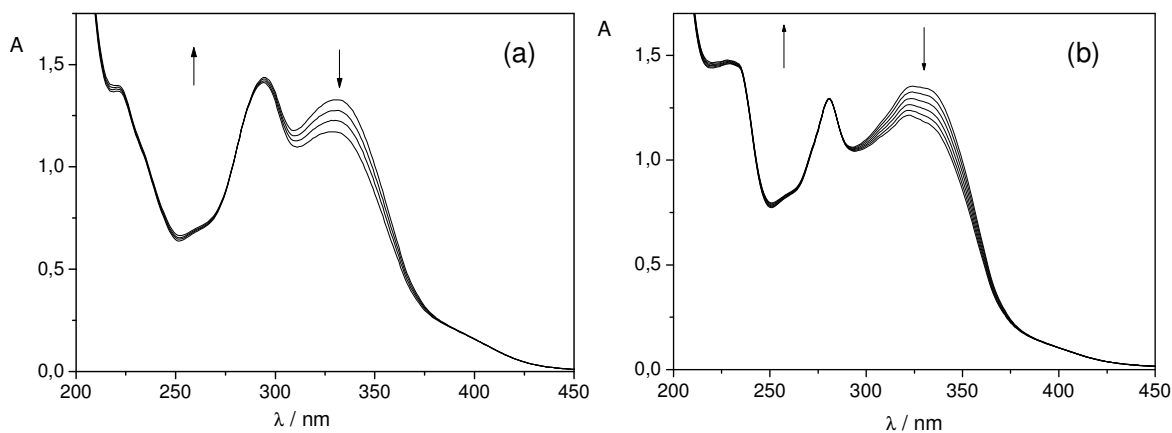


Figura 23. Variações espectrais em função do tempo de irradiação a 365 nm (a) da solução $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})(\text{trans-stpy})]^+$ ($\Delta t = 2 \text{ s}$) e (b) da solução $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Clphen})(\text{trans-stpy})]^+$ ($\Delta t = 5 \text{ s}$).

O rendimento quântico da isomerização *trans-cis* do ligante coordenado foi determinado utilizando três comprimentos de onda de acompanhamento distintos, nos quais as variações de absorbância fossem mais significativas e com menor influência da absorção do fotoproduto. Os valores de rendimento quântico determinados para a reação de fotoisomerização do *trans-stpy* no complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})(\text{trans-stpy})]^+$ sob irradiação a 313, 334, 365 ou 404 nm estão na Tabela 12.

Tabela 12. Rendimentos quânticos de fotoisomerização do *trans*-stpy no complexo *fac*-[Re(CO)₃(ph₂phen)(*trans*-stpy)]⁺ em acetonitrila sob irradiação a 313, 334, 365 e 404 nm.

$\lambda_{exc} / \text{nm}$	$\lambda_{acomp} / \text{nm}$	$\Phi_{aparente}$	% fotólise aparente	$\Phi_{médio\ aparente}$	$\lambda_{exc} / \text{nm}$	$\lambda_{acomp} / \text{nm}$	$\Phi_{aparente}$	% fotólise aparente	$\Phi_{médio\ aparente}$		
313^a	330	0,27 ^{a1}	4,4	0,27	334^b	330	0,31 ^{b1}	1,5	0,31		
		0,26	8,7				0,33	3,3			
		0,27 ^{a2}	3,6	0,32			4,8				
		0,28	7,7	0,31			6,4				
		0,30 ^{a3}	4,0	0,30			7,6				
		0,28	7,8	0,27 ^{b2}			2,0				
	340	0,31 ^{a1}	5,0	0,30		0,31	4,6	340	0,36 ^{b1}	1,7	0,36
		0,29	9,7			0,29	6,8				
		0,31 ^{a2}	4,1	0,32		3,7					
		0,32	8,5	0,37		5,4					
		0,33 ^{a3}	4,4	0,35		7,2					
		0,31	8,7	0,33		8,5					
	350	0,32 ^{a1}	5,2	0,31		0,31 ^{b2}	2,3	350	0,36 ^{b1}	1,8	0,37
		0,30	10,4			0,34	5,0				
		0,32 ^{a2}	4,2	0,33		7,5					
0,33		9,1	0,34	10,7							
0,34 ^{a3}		4,7	0,33	0,36 ^{b1}	4,0						
0,32		9,2		0,40	6,0						
365^c	330	0,24 ^{c1}	3,2	0,23	0,36	7,7	330	0,34	9,2		
		0,23	6,1		0,32 ^{b2}	2,4					
		0,22	8,9		0,35	5,4					
		0,31 ^{c2}	5,1		0,34	7,9					
		0,29	9,7		0,35	11,3					
		0,39 ^{c3}	4,0		404^d	330		0,20 ^{d1}	2,3	330	0,20 ^{d1}
	0,37	7,9	0,17	4,0							
	0,28	9,3	0,19	6,5							
	0,27 ^{c1}	3,4	0,18	8,4							
	0,25	6,7	0,17 ^{d2}	1,6							
	0,24	9,8	0,17	3,3							
	340	0,35 ^{c2}	5,6	0,34	0,17	5,1	340	0,17	6,9		
		0,32	10,8		0,19 ^{d3}	1,5					
		0,44 ^{c3}	4,4	0,39	3,1						
		0,41	8,7	0,20	5,1						
0,31		10,4	0,19	6,5							
0,28 ^{c1}		3,6	0,26	0,19	8,1						
0,26	7,1	0,23 ^{d1}		2,6							
0,24	10,3	0,20		4,6							
0,36 ^{c2}	5,9	0,21		7,1							
0,33	11,3	0,19		9,2							
0,44 ^{c3}	4,5	0,39		0,20 ^{d2}	1,9						
0,42	9,2		0,22	4,3							
0,32	10,8		0,21	6,2							
350	0,28 ^{c1}		3,6	0,26	0,20	8,1	350	0,21 ^{d3}	1,7		
	0,26		7,1		0,23	3,7					
	0,24		10,3		0,22	5,5					
	0,36 ^{c2}	5,9	0,21		7,3						
	0,33	11,3	0,21		9,2						
	0,44 ^{c3}	4,5	0,39		0,21	9,2					
0,42	9,2	0,25 ^{d1}		2,8							
0,32	10,8	0,20		4,8							
350	0,28 ^{c1}	3,6		0,26	0,21	7,6	350	0,20	9,9		
	0,26	7,1			0,18 ^{d2}	1,8					
	0,24	10,3			0,20	4,1					
	0,36 ^{c2}	5,9	0,20		6,2						
	0,33	11,3	0,20		8,2						
	0,44 ^{c3}	4,5	0,39		0,21 ^{d3}	1,8					
0,42	9,2	0,21		3,5							
0,32	10,8	0,22		5,6							
350	0,28 ^{c1}	3,6		0,26	0,21	7,5	350	0,21	9,4		
	0,26	7,1			0,21	9,4					

(a) $I_0 = 1,52 \cdot 10^{16}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 2$ s; ^{a1} $2,1 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{a2} $2,3 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{a3} $1,5 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹;

(b) $I_0 = 3,22 \cdot 10^{15}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 5$ s, ^{b1} $1,7 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{b2} $1,1 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹;

(c) $I_0 =$ ^{c1} $9,74 \cdot 10^{15}$, $\Delta t = 2$ s, $1,9 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{c2} $1,5 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{c3} $1,13 \cdot 10^{16}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 2$ s, $2,8 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹;

(d) $I_0 = 3,40 \cdot 10^{15}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 10$ s, ^{d1} $3,9 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{d2} $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{d3} $5,4 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

Os valores médios de rendimento quântico de fotoisomerização do *trans*-stpy no complexo *fac*-[Re(CO)₃(ph₂phen)(*trans*-stpy)]⁺ determinados pela variação do espectro eletrônico são $\Phi_{313} = 0,30 \pm 0,02$, $\Phi_{334} = 0,34 \pm 0,03$, $\Phi_{365} = 0,32 \pm 0,07$ e $\Phi_{404 \text{ nm}} = 0,20 \pm 0,02$.

Os valores de rendimento quântico determinados para a reação de fotoisomerização do *trans*-stpy no complexo *fac*-[Re(CO)₃(Clphen)(*trans*-stpy)]⁺ sob irradiação a 313, 334, 365 ou 404 nm estão na Tabela 13.

Tabela 13. Rendimentos quânticos de fotoisomerização do *trans*-stpy no complexo *fac*-[Re(CO)₃(Clphen)(*trans*-stpy)]⁺ em acetonitrila sob irradiação a 313, 334, 365 e 404 nm.

λ_{exc} / nm	λ_{acomp} / nm	$\Phi_{aparente}$	% fotólise aparente	$\Phi_{médio\ aparente}$	λ_{exc} / nm	λ_{acomp} / nm	$\Phi_{aparente}$	% fotólise aparente	$\Phi_{médio\ aparente}$			
313^a	330	0,23 ^{a1}	2,1	0,26	334^b	330	0,29 ^{b1}	5,7	0,29			
		0,29	5,3				0,28	12,2				
		0,27	7,8				0,31 ^{b2}	3,1		0,32		
		0,30 ^{a2}	3,7				0,33	5,0				
		0,29	7,3				0,32	6,6				
		0,29	11,2				0,32	8,4				
		0,22 ^{a3}	1,8				0,26	0,31 ^{b3}		3,7	0,29	
		0,27	4,5					0,29		5,4		
		0,27	7,0					0,29		7,3		
		0,28	9,7					0,29		9,2		
	340	0,27 ^{a1}	2,4	0,30		340	0,31 ^{b1}	6,3	0,31			
			0,32					6,0		0,31	13,7	
			0,30					8,6		0,35 ^{b2}	3,5	0,35
			0,33 ^{a2}					3,9		0,36	5,6	
			0,31					7,9		0,35	7,3	
		0,31	12,4	0,35			9,4					
		0,24 ^{a3}	1,9	0,28			0,34 ^{b3}	4,1	0,33			
		0,29	4,9				0,33	6,1				
		0,30	7,7				0,33	8,2				
		0,30	10,8				0,33	10,4				
0,30	10,8	0,33	10,4									
350	0,28 ^{a1}	2,5	0,31	350	0,33 ^{b1}	6,7	0,33					
		0,34				6,2		0,32	14,4			
		0,31				9,0		0,36 ^{b2}	3,6	0,37		
		0,34 ^{a2}				4,2		0,38	5,8			
		0,33				8,3		0,36	7,6			
	0,33	12,9	0,37		9,8							
	0,25 ^{a3}	2,0	0,30		0,35 ^{b3}	4,2	0,35					
	0,30	5,1			0,35	6,3						
	0,31	8,1			0,34	8,6						
	0,32	11,0			0,34	10,9						
0,32	11,0	0,34		10,9								
365^c	330	0,28 ^{c1}	2,4	0,29	404^d	330	0,23 ^{d1}	1,6	0,21			
		0,29	5,0				0,20	3,6				
		0,29	7,8				0,19	5,7		0,24		
		0,29	10,6				0,20	8,4				
		0,32 ^{c2}	2,6				0,28 ^{d2}	2,7			0,20	
		0,31	5,2				0,24	4,8				
		0,30	7,9				0,23	7,0				
		0,30	10,6				0,22	9,3				
		0,30 ^{c3}	2,3				0,30	340		0,18 ^{d1}	1,3	0,20
		0,31	4,9								0,19	
	0,30	7,2	0,22	6,6								
	0,29	9,7	0,21	8,9								
	0,29	9,7	0,21	8,9								
	340	0,31 ^{c1}	2,6	0,32		340	0,33 ^{d2}		3,3	0,29		
			0,32						5,6		0,30	5,9
			0,33						8,8		0,26	8,2
			0,34 ^{c2}						2,8		0,25	10,4
			0,34						5,8		0,29 ^{d1}	2,1
		0,34	8,9	0,29			5,2					
		0,34	8,9	0,28			8,4					
0,32		11,8	0,27	11,5								
0,32		11,8	0,27	11,5								
0,33 ^{c3}		2,6	0,33	0,29 ^{d2}	2,8		0,28					
0,34	5,5	0,29		5,8								
0,32	7,9	0,27		8,4								
0,32	10,8	0,26		11,0								
0,32	10,8	0,26		11,0								
350	0,32 ^{c1}	2,7	0,33	350	0,29 ^{d1}	2,1	0,28					
		0,33				5,8		0,29	5,2			
		0,34				9,2		0,28	8,4			
		0,34				9,2		0,27	11,5			
		0,34				9,2		0,27	11,5			
	0,35 ^{c2}	2,9	0,35		0,29 ^{d2}	2,8	0,28					
	0,35	6,0			0,29	5,8						
	0,35	9,2			0,27	8,4						
	0,34	12,4			0,26	11,0						
	0,34	12,4			0,26	11,0						
0,35 ^{c3}	2,7	0,35	0,26	11,0	0,28							
0,35	5,6		0,26	11,0								
0,34	8,3		0,26	11,0								
0,34	8,3		0,26	11,0								
0,34	11,3		0,26	11,0								

(a) $I_0 = 1,16 \cdot 10^{16}$ quanta.s⁻¹, $\Delta t = 2$ s; ^{a1} $2,9 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{a2} $2,2 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{a3} $3,2 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹;

(b) $I_0 = 2,17 \cdot 10^{15}$ quanta.s⁻¹, ^{b1} $\Delta t = 10$ s, $1,4 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{b2} $\Delta t = 5$ s, $2,8 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{b3} $\Delta t = 5$ s, $2,4 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹;

(c) $I_0 = 5,11 \cdot 10^{15}$ quanta.s⁻¹, $\Delta t = 5$ s; ^{c1} $3,8 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{c2} $3,9 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{c3} $4,2 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹;

(d) $I_0 = 2,44 \cdot 10^{15}$ quanta.s⁻¹, ^{d1} $\Delta t = 50$ s, $7,6 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{d2} $\Delta t = 60$ s, $7,2 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

Os valores médios de rendimento quântico de fotoisomerização do *trans*-stpy no complexo $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-stpy)]^+$ são $\Phi_{313} = 0,29 \pm 0,03$; $\Phi_{334} = 0,33 \pm 0,03$; $\Phi_{365} = 0,32 \pm 0,02$ e $\Phi_{404} = 0,25 \pm 0,04$. Tal como foi observado para o complexo $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-stpy)]^+$, os valores de rendimento quântico são dependentes do comprimento de onda de irradiação.

A fotoisomerização do *trans*-stpy nos complexos também foi acompanhada pela técnica de 1H RMN. A variação dos espectros em função do tempo de irradiação é apresentada nas Figuras 24 e 25. Observa-se o surgimento de novos sinais referentes à espécie *cis* em regiões distintas dos sinais do reagente. Nota-se ainda que os sinais dos prótons Hc' e Hd', que aparecem entre 6,9 - 6,4 ppm, possuem constante de acoplamento de 12 Hz, típica de isômeros *cis* de compostos olefínicos [112].

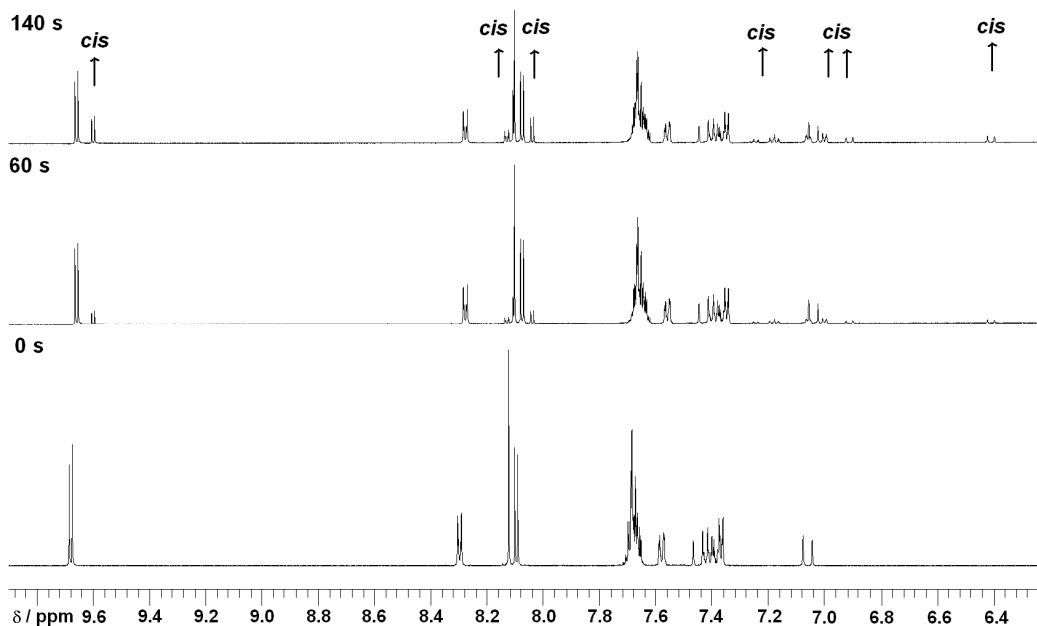


Figura 24. Espectros de 1H RMN da solução $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do complexo $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-stpy)]^+$ em CD_3CN e os obtidos após 60 e 140 s de irradiação a 365 nm. (500 MHz)

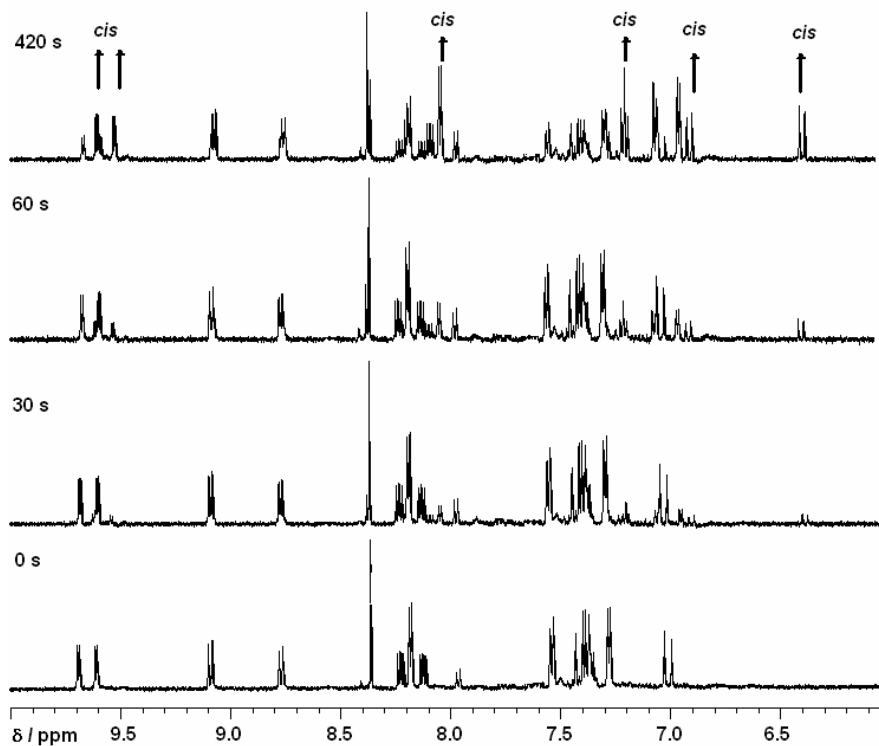


Figura 25. Espectros de ^1H RMN da solução $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Clphen})(\text{trans-stpy})]^+$ em CD_3CN e os obtidos após 30, 60 e 420 s de irradiação a 365 nm. (500 MHz)

Os valores de rendimento quântico real, determinados por meio das integrais dos sinais nos espectros, são $\Phi_{365} = 0,61 \pm 0,04$ e $\Phi_{404} = 0,43 \pm 0,04$ para $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})(\text{trans-stpy})]^+$ e $\Phi_{365} = 0,51 \pm 0,06$ e $\Phi_{404} = 0,43 \pm 0,01$ para $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Clphen})(\text{trans-stpy})]^+$, mostrando, como no caso dos complexos com o *trans*-bpe, que para ambos os complexos o rendimento quântico determinado por variação nos espectros eletrônicos é aparente. Tal como determinado para os complexos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{trans-bpe})]^+$, a absorvidade molar dos complexos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{cis-stpy})]^+$ foi determinada a partir da Equação 8, Figura 26.

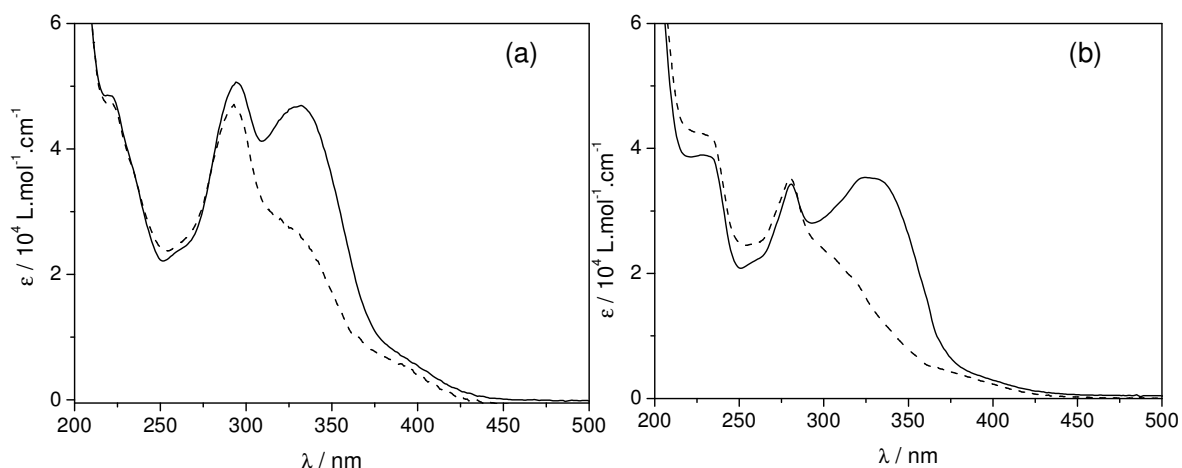


Figura 26. Espectros de absorção dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(stpy)]^+$, $NN = ph_2phen$ (a) e $Clphen$ (b), com o isômero *trans* (—) ou *cis* (---) do ligante *stpy*.

Observa-se que tanto o complexo com o ligante *trans* como com o ligante *cis* absorvem significativamente na região utilizada para determinar os valores de rendimento quântico, o que resulta em valores aparentes. Porém, uma vez determinada a absorptividade molar dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(cis-stpy)]^+$, obtem-se a concentração real do *cis* complexo formado ou do *trans* complexo consumido em cada espectro de absorção medido durante o acompanhamento das fotólises. Dessa forma, os rendimentos quânticos de isomerização obtidos pela variação dos espectros de absorção foram corrigidos utilizando a Equação 9 para que pudessem corresponder ao real. Na Tabela 14 estão os valores de rendimento quântico médios determinados e no Apêndice 3, Tabelas III e IV, páginas 128 e 129, são apresentados todos os resultados.

Tabela 14. Rendimentos quânticos aparentes e reais de isomerização do *trans*-stpy nos complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-stpy)]⁺ em diferentes comprimentos de onda.

NN	λ_{irr} / nm	Φ_{UV-vis} aparente	Φ_{UV-vis} real	Φ_{RMN} real
ph ₂ phen	313	0,30 ± 0,02	0,60 ± 0,05	-
	334	0,34 ± 0,02	0,63 ± 0,09	-
	365	0,32 ± 0,07	0,64 ± 0,09	0,61 ± 0,04
	404	0,20 ± 0,02	0,42 ± 0,03	0,43 ± 0,04
Clphen	313	0,29 ± 0,03	0,52 ± 0,05	-
	334	0,33 ± 0,03	0,64 ± 0,06	-
	365	0,32 ± 0,02	0,58 ± 0,02	0,51 ± 0,06
	404	0,25 ± 0,04	0,41 ± 0,06	0,43 ± 0,01

Observa-se que os valores de rendimentos quânticos reais são aproximadamente duas vezes maiores que os valores determinados pela variação espectral sem a correção.

A técnica de ressonância magnética nuclear de prótons também foi utilizada para acompanhar o processo de isomerização do ligante livre *trans*-stpy e da espécie protonada. Os rendimentos quânticos médios da fotoisomerização do ligante *trans*-stpy determinados pela variação dos espectros eletrônicos, $\Phi_{313} = 0,49 \pm 0,03$ ($\lambda_{acomp} = 320$ nm), e pela variação dos espectros de ¹H RMN, $\Phi_{313} = 0,49 \pm 0,04$, são iguais. Após a sua protonação, os rendimentos quânticos médios para o fotoprocesso determinados via ¹H RMN, $\Phi_{365} = 0,58 \pm 0,04$, e pela variação dos espectros eletrônicos, $\Phi_{365} = 0,58 \pm 0,03$, são iguais somente se o acompanhamento da reação for feito na região de 350-380 nm, em que o fotoproducto absorve muito pouco. Esses resultados comprovam que a variação das bandas de absorbância é um método confiável para determinar os rendimentos quânticos quando os produtos e reagentes absorvem em regiões distintas.

Na Tabela 15 são apresentados os valores de rendimento quântico de fotoisomerização para o ligante *trans*-stpy e para a sua espécie protonada, bem como para os complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-stpy)]⁺.

Tabela 15. Rendimentos quântico de fotoisomerização para o ligante *trans*-stpy, para a sua espécie protonada e para os complexos *fac*-[Re(CO)₃(NN)(*trans*-stpy)]⁺.

composto	Φ_{313nm}^{real}	Φ_{365nm}^{real}	Φ_{404nm}^{real}
<i>trans</i> -stpy	0,49 ± 0,04 0,37 ^a 0,40 ^b 0,46 ^c	-	-
<i>trans</i> -stpy protonado	0,54 ± 0,01	0,58 ± 0,04	-
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (ph ₂ phen)(<i>trans</i> -stpy)] ⁺	0,60 ± 0,05	0,64 ± 0,09	0,42 ± 0,03
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Clphen)(<i>trans</i> -stpy)] ⁺	0,52 ± 0,05	0,58 ± 0,02	0,41 ± 0,06

a. em benzeno [32], b. em benzeno sensibilizado por benzofenona [28], c. em acetonitrila e $\lambda_{irr} = 320$ nm [32].

Como discutido anteriormente, a fotoisomerização de compostos bis-(piridil)etilenos deve ocorrer principalmente por meio do estado excitado tripleto, ³IL_{*trans*-bpe}. Já para o composto *trans*-4-estirilpiridina esse assunto é bem polêmico e já foi tema de uma série de estudos [28-30, 32] devido ao fato de os rendimentos quânticos de fotoisomerização obtidos pela irradiação direta e pela sensibilização do estado excitado tripleto serem similares. Nesse caso, ambos os mecanismos, singleto e tripleto, devem estar presentes no processo de isomerização desse composto [31, 32]. Entretanto, quando o substrato orgânico está coordenado a um átomo pesado como o rênio(I), o mecanismo tripleto torna-se mais competitivo, uma vez que sua presença aumenta o acoplamento spin-órbita [43, 62].

Os valores de rendimento quântico da reação de fotoisomerização do *trans*-stpy coordenado são comparáveis aos valores determinados para fotoisomerização do ligante livre e do mesmo protonado. Porém, apenas a coordenação permite observar a reação de fotoisomerização a comprimentos de onda nos quais o ligante livre não absorve. Observa-se ainda que os valores de

rendimento quântico real da fotoisomerização do *trans*-stpy nos complexos sob irradiação a 404 nm $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-stpy)]^+$ são menores que os valores determinados para os outros comprimentos de onda de irradiação, em que o ligante absorve significativamente. Tal fato indica que quando irradiado em energias maiores, a transferência de energia do estado excitado $MLCT_{Re \rightarrow NN}$ para o estado excitado ${}^3IL_{trans-stpy}$ não deve ser o único canal para a sua população. Um caminho alternativo envolveria o cruzamento intersistema a partir do estado ${}^1IL_{trans-stpy}$. Entretanto, sob irradiação a 404 nm, em que nem mesmo o ligante protonado absorve, a população do estado excitado ${}^3IL_{trans-stpy}$ ocorre exclusivamente via transferência de energia do estado excitado $MLCT_{Re \rightarrow NN}$, Figura 27.

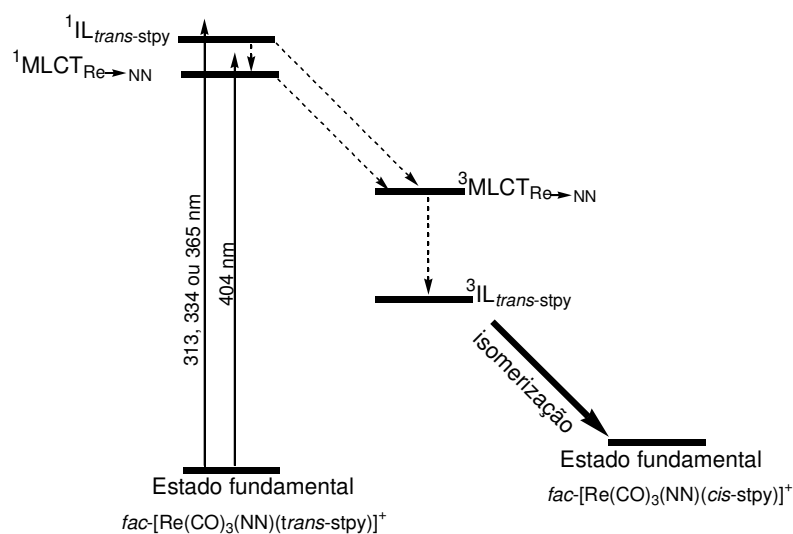


Figura 27. Diagrama de energia simplificado proposto para a isomerização *trans-cis* nos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-stpy)]^+$.

Portanto, a coordenação do *trans*-stpy ao rênio(I) permite que a reação de fotoisomerização ocorra mesmo em comprimentos de onda onde o ligante livre não absorve, o que torna evidente a participação do complexo metálico na sensibilização da reação de fotoisomerização do substrato orgânico.

A eficiência do processo de fotoisomerização também pode ser modulada por meio da mudança nos ligantes isomerizáveis, L, que por sua vez altera a energia do

estado excitado ${}^3\text{IL}_{trans-L}$. A energia do estado excitado ${}^3\text{IL}_{trans-stpy}$ nos complexos $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(trans\text{-}stpy)]^+$ é mais baixa que a energia do estado ${}^3\text{IL}_{trans-bpe}$ nos complexos $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(trans\text{-}bpe)]^+$. A diminuição da energia do estado ${}^3\text{IL}_{trans-stpy}$ nos complexos $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(trans\text{-}stpy)]^+$ resulta em maior afastamento do estado excitado ${}^3\text{MLCT}_{\text{Re}\rightarrow\text{NN}}$. Uma das evidências da menor energia do estado excitado IL_{stpy} é a ausência de emissão das espécies *trans*, $\phi = 0,2 \cdot 10^{-4} - 0,4 \cdot 10^{-4}$, mesmo para o complexo $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})(trans\text{-}stpy)]^+$. As energias relativas para os complexos $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(trans\text{-}L)]^+$ estão ilustradas no diagrama da Figura 28.

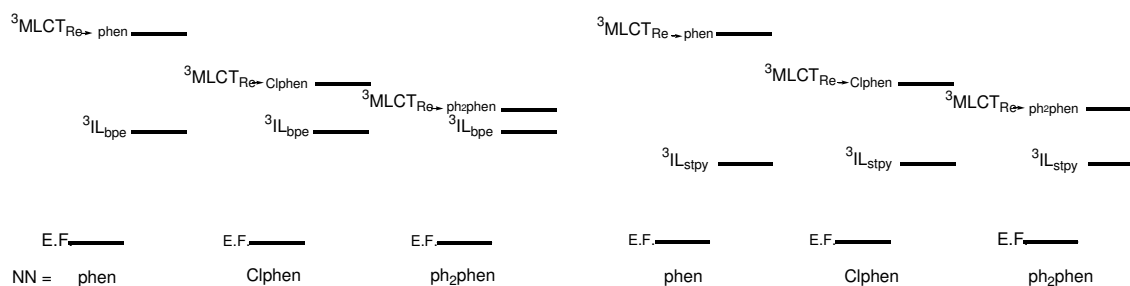


Figura 28. Diagrama de energias relativas simplificado para os complexos $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(trans\text{-}L)]^+$.

Os valores médios de rendimento quântico reais de fotoisomerização do *trans-stpy* coordenado aos complexos $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(trans\text{-}stpy)]^+$ estudados e o análogo com o ligante phen [44] são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Rendimentos quânticos reais de isomerização do *trans-stpy* coordenados aos complexos $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(trans\text{-}stpy)]^+$.

NN	$\Phi_{313\text{nm}}$	$\Phi_{334\text{nm}}$	$\Phi_{365\text{nm}}$	$\Phi_{404\text{nm}}$
phen	-	-	$0,60 \pm 0,06^a$	$0,43 \pm 0,02$
ph_2phen	$0,60 \pm 0,05$	$0,63 \pm 0,09$	$0,64 \pm 0,09$	$0,42 \pm 0,03$
Clphen	$0,52 \pm 0,05$	$0,64 \pm 0,06$	$0,58 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,06$

a. [44, 119]

Observa-se ainda que os valores de rendimento quântico real para os três compostos são iguais dentro do erro experimental para cada comprimento de onda

irradiado e que a eficiência do processo de fotoisomerização em 404 nm pode ser diretamente relacionada ao efeito do ligante polipiridínico coordenado ao complexo metálico. Observa-se nas Tabelas 11 e 16 para os complexos $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-L)]^+$ sob irradiação a 404 nm que a mudança do ligante isomerizável não exerce influência no rendimento quântico de isomerização, enquanto que para os complexos $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-L)]^+$ a mudança do ligante bpe para stpy diminui o rendimento quântico do fotoprocessos.

Se o decaimento térmico fosse o único mecanismo de desativação e as reatividades dos estados excitados $^3IL_{trans-bpe}$ e $^3IL_{trans-stpy}$ fossem iguais, observar-se-iam valores de rendimento quântico de isomerização em 404 nm para os complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-stpy)]^+$ iguais ou maiores aos determinados para os complexos com o *trans*-bpe, uma vez que o maior afastamento dos estados excitados favoreceria a população do estado $^3IL_{trans-stpy}$. Portanto, os rendimentos quânticos de cruzamento intersistema podem ser preponderantes para explicar os valores de rendimento quântico de fotoisomerização observados. E a menor eficiência de cruzamento intersistema resultaria em uma ineficiente população do estado $^3IL_{trans-stpy}$ a partir do estado excitado MLCT.

Um estudo extremamente oportuno envolveria a utilização de técnicas rápidas a fim de avaliar a posição relativa dos estados excitados tanto nos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-bpe)]^+$ como nos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-stpy)]^+$ e os respectivos *cis* complexos.

4.1.3. Propriedade fotofísica dos compostos

4.1.3.1. Em solução fluida

Complexos polipiridínicos de rênio(I) geralmente exibem luminescência, mesmo à temperatura ambiente, atribuída ao estado excitado $^3MLCT_{Re \rightarrow NN}$ [63, 70,

77]. Entretanto, os complexos polipiridínicos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-L)]^+$ estudados apresentam pouca ou nenhuma emissão uma vez que o estado excitado de energia mais baixa é o localizado no ligante isomerizável, ${}^3I_{L_{trans-L}}$. Verifica-se que o principal canal de desativação do estado excitado ${}^3I_{L_{trans-L}}$ desses complexos é a reação de isomerização que, por sua vez, altera a energia desse estado. Portanto, a isomerização aumenta a energia do ${}^3I_{L_{cis-L}}$ e o estado excitado ${}^3MLCT_{Re \rightarrow NN}$ passa a ser o de mais baixa energia.

Os complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-L)]^+$ apresentam pouca ou nenhuma emissão à temperatura ambiente, enquanto o *cis* complexo formado emite. A banda de emissão é larga e não estruturada, característica do estado ${}^3MLCT_{Re \rightarrow NN}$. Dessa forma, a formação da espécie *cis* por meio do processo de isomerização pode ser acompanhada também por medidas de emissão, conforme ilustrado nas Figuras 29 a 32.

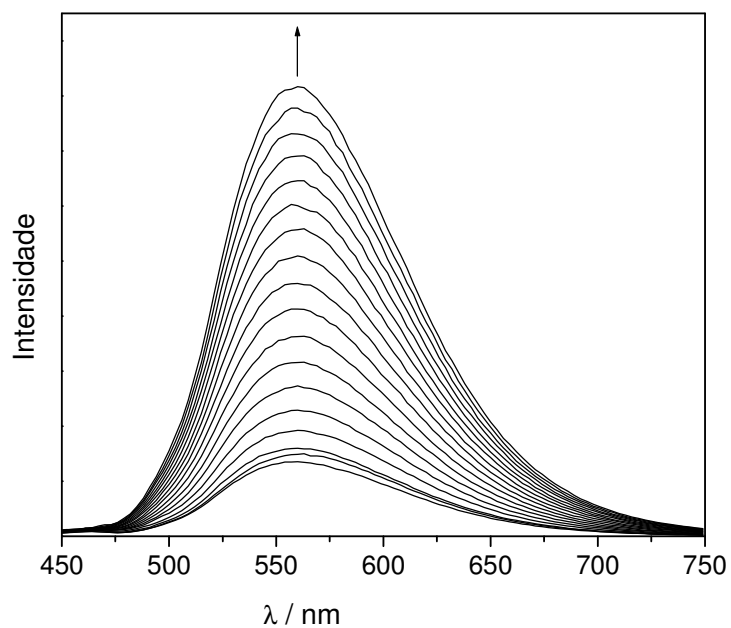


Figura 29. Aumento da emissão em função do tempo de fotólise do $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-bpe)]^+$ em acetonitrila à temperatura ambiente. $\lambda_{exc} = 404 \text{ nm}$, $\mathcal{U} = 3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta t = 2 \text{ min}$, fendas: 1,00 mm (exc)/2,00 mm (em)

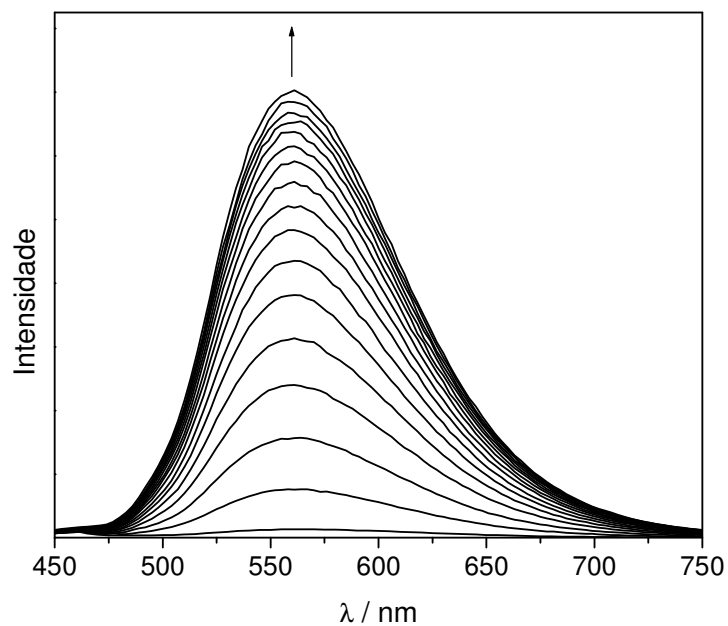


Figura 30. Aumento da emissão em função do tempo de fotólise do $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-stpy)]^+$ em acetonitrila à temperatura ambiente. $\lambda_{exc} = 404 \text{ nm}$, $\mathcal{U} = 3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta t = 2 \text{ min}$, fendas: 1,00 mm (exc)/2,00 mm (em)

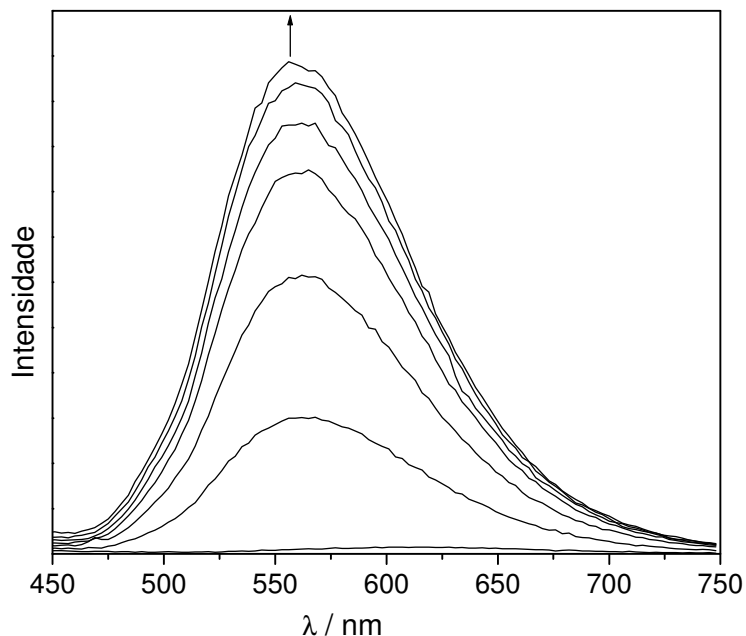


Figura 31. Aumento da emissão em função do tempo de fotólise do $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-bpe)]^+$ em acetonitrila à temperatura ambiente. $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$, $\mathcal{V} = 3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta t = 3 \text{ min}$, fendas: 1,00 mm (exc)/2,00 mm (em)

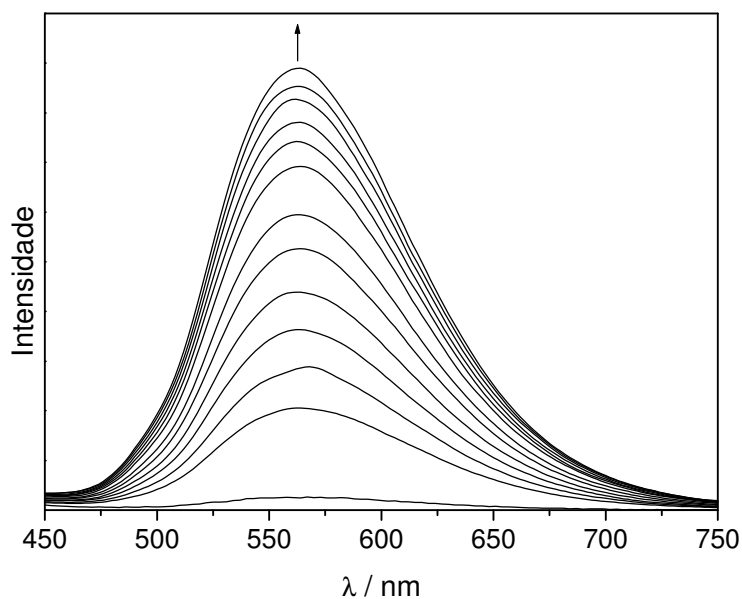


Figura 32. Aumento da emissão em função do tempo de fotólise do $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-stpy)]^+$ em acetonitrila à temperatura ambiente. $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$, $\mathcal{V} = 2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta t = 5 \text{ min}$, fendas: 0,5 mm (exc)/2,00 mm (em)

Estudos utilizando a técnica de espectroscopia resolvida no tempo na região do infravermelho, TRIR, para o complexo $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-bpe)]^+$ mostraram que o estado excitado ${}^3MLCT_{Re \rightarrow phen}$ é o de energia mais baixa [43]. Foi observado

um deslocamento na posição das bandas $\nu_{(\text{CO})}$ para região de maior energia, o qual foi atribuído a uma diminuição da retrodoação da ligação $d\pi^* \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$, caracterizando o estado excitado MLCT. Portanto, em analogia ao que foi descrito anteriormente para o complexo $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{cis-bpe})]^+$, atribui-se o estado ${}^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{NN}}$ como o de menor energia para os complexos $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{cis-L})]^+$, NN = ph_2phen ou Clphen e L = bpe ou stpy. Esse comportamento também foi observado para outros complexos de rênio(I) quando o ligante isomerizável está na forma *cis* [62].

Medidas preliminares de tempo de vida de emissão foram realizadas para corroborar na atribuição da natureza do estado excitado responsável pelas emissões observadas nos complexos investigados. Entretanto, as curvas de decaimento cinético, Apêndice 4, Figuras VII a IX, não puderam ser ajustadas a uma função exponencial simples, indicando que a luminescência desses complexos deve ter a contribuição de mais de um componente. O tempo de vida longo de um dos componentes é provavelmente decorrente do decaimento do estado ${}^3\text{MLCT}$. Contudo, faz-se ainda necessário o ajuste das condições experimentais para a determinação de cada decaimento e tempos de vida que compõe a curva.

4.1.3.2. Em meio rígido

Foi também investigado o comportamento fotoquímico e fotofísico dos complexos $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{trans-L})]^+$ incorporados em uma matriz polimérica de PMMA à temperatura ambiente. A irradiação dos complexos nesse meio conduz a variações espectrais similares às observadas em acetonitrila e são atribuídas ao processo de fotoisomerização *trans*→*cis* do ligante *trans*-L coordenado. Tal como em meio fluido, observa-se um aumento da luminescência em função do tempo de

fotólise atribuído à formação do fotoproduto emissivo $fac-[Re(CO)_3(NN)(cis-L)]^+$, como ilustrado nas Figuras 33 a 36.

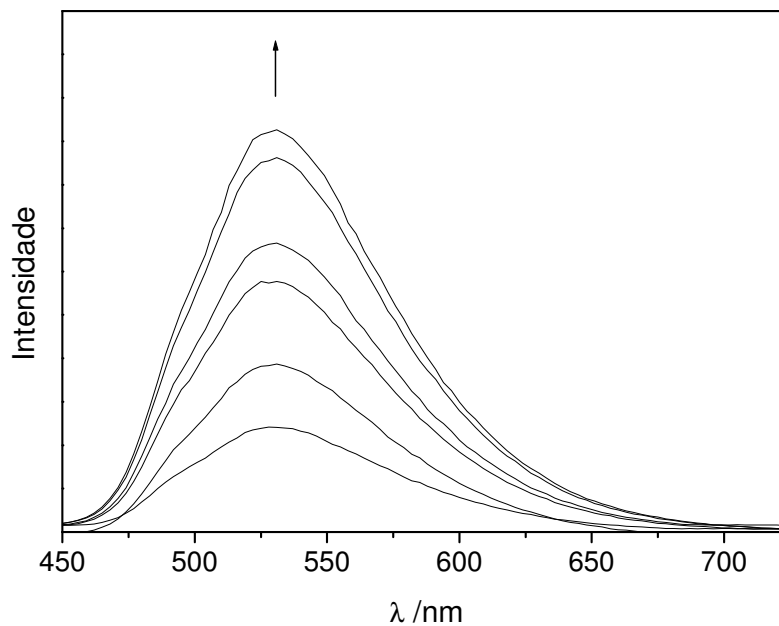


Figura 33. Aumento da emissão em função do tempo de fotólise do $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-bpe)]^+$ em PMMA à temperatura ambiente. $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$, $\mathcal{U} = 3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, $t = 0, 15, 45, 90, 150$ e 180 min , fendas: $0,25 \text{ mm (exc)}/2,00 \text{ mm (em)}$

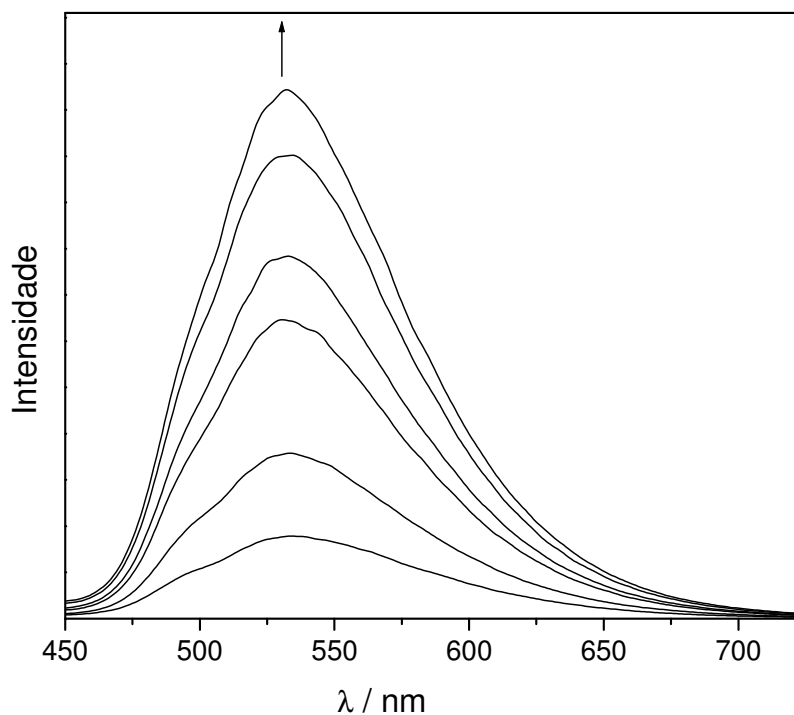


Figura 34. Aumento da emissão em função do tempo de fotólise do $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-stpy)]^+$ em PMMA à temperatura ambiente. $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$, $\mathcal{U} = 1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, $t = 0, 20, 60, 130, 160$ e 190 min , fendas: $0,50 \text{ mm (exc)}/2,00 \text{ mm (em)}$

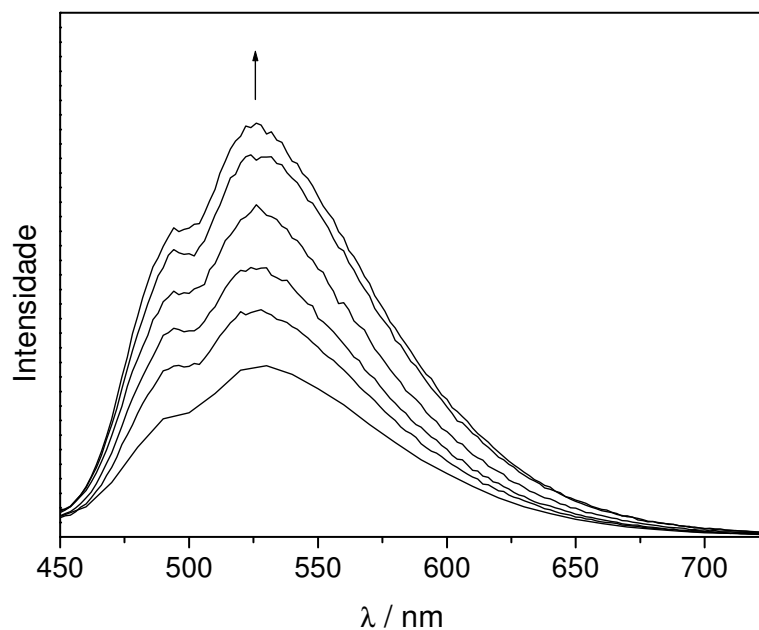


Figura 35. Aumento da emissão em função do tempo de fotólise do $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-bpe)]^+$ em PMMA à temperatura ambiente. $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$, $\mathcal{U} = 2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta t = 15 \text{ min}$, fendas: 0,25 mm (exc)/1,00 mm (em)

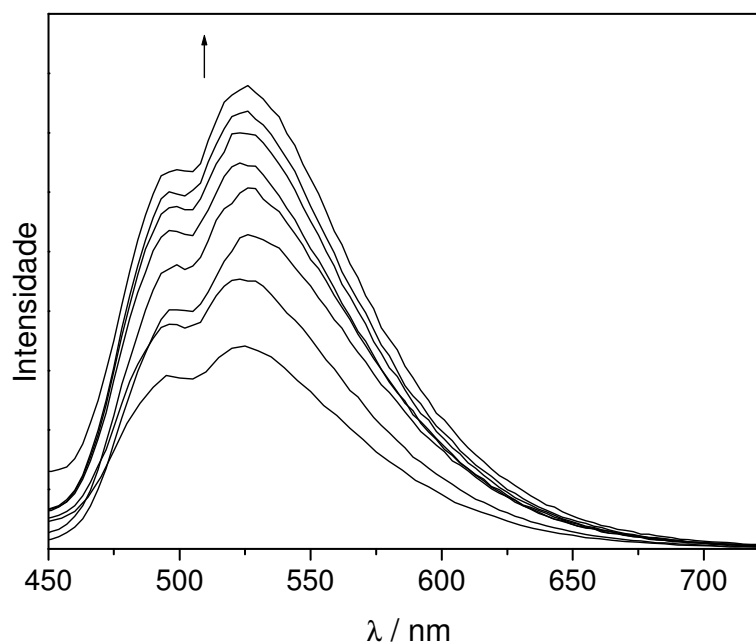


Figura 36. Aumento da emissão em função do tempo de fotólise do $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-stpy)]^+$ em PMMA a temperatura ambiente. $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$, $\mathcal{U} = 5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta t = 15 \text{ min}$, fendas: 0,25 mm (exc)/1,00 mm (em)

De uma forma geral, a mudança do ligante isomerizável tem pouca ou nenhuma influência nos máximos de emissão do composto, diferentemente do que ocorre ao se alterar o ligante polipiridínico como será discutido posteriormente.

A fotólise dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-L)]^+$ em PMMA mostra que o processo de fotoisomerização ocorre também em meio rígido. Esse comportamento, somado ao fato de que os complexos passam a emitir em função do tempo de fotólise, com o aumento da concentração do fotoproduto, pode ser explorado no desenvolvimento de fotossensores, Figura 37.

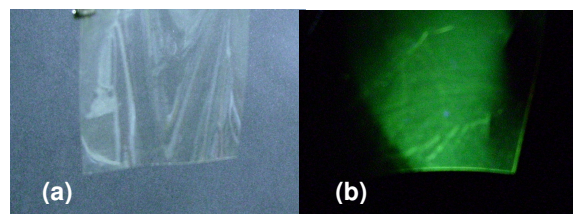


Figura 37. Complexo $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(trans-stpy)]^+$ incorporado em PMMA antes (a) e depois da fotólise (b). $\lambda_{exc} = 365$ nm.

Para um melhor entendimento do processo de luminescência e da influência da rigidez do meio, os estudos de emissão dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(cis-L)]^+$ foram realizados também em EPA a 77 K, Figuras 38 e 39.

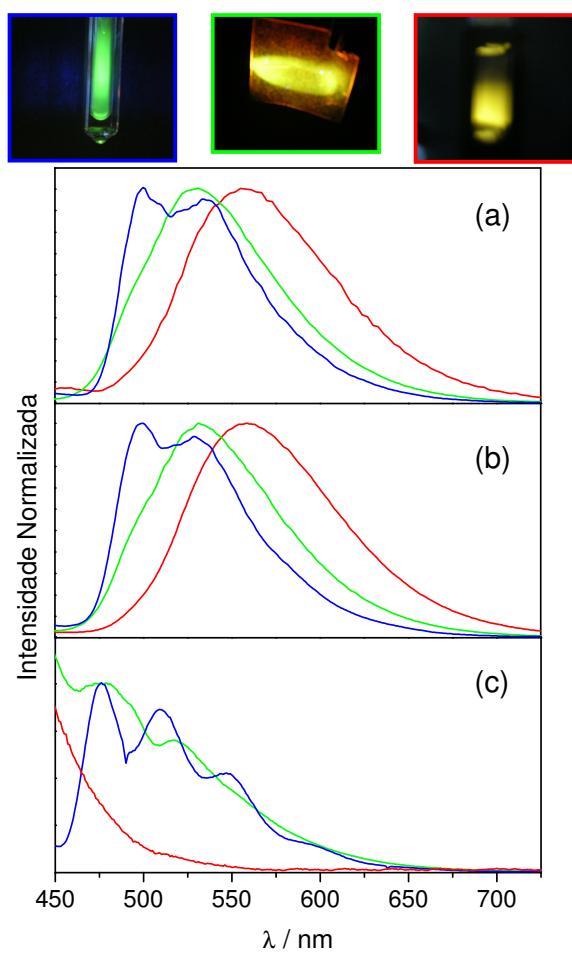


Figura 38. Espectros de emissão dos complexos $fac\text{-[Re(CO)}_3(\text{ph}_2\text{phen})(\text{cis-bpe})]^+$ (a), $fac\text{-[Re(CO)}_3(\text{ph}_2\text{phen})(\text{cis-stpy})]^+$ (b) e do ligante ph_2phen (c) em acetonitrila (—), em PMMA (—) à temperatura ambiente e em EPA (—) a 77 K.

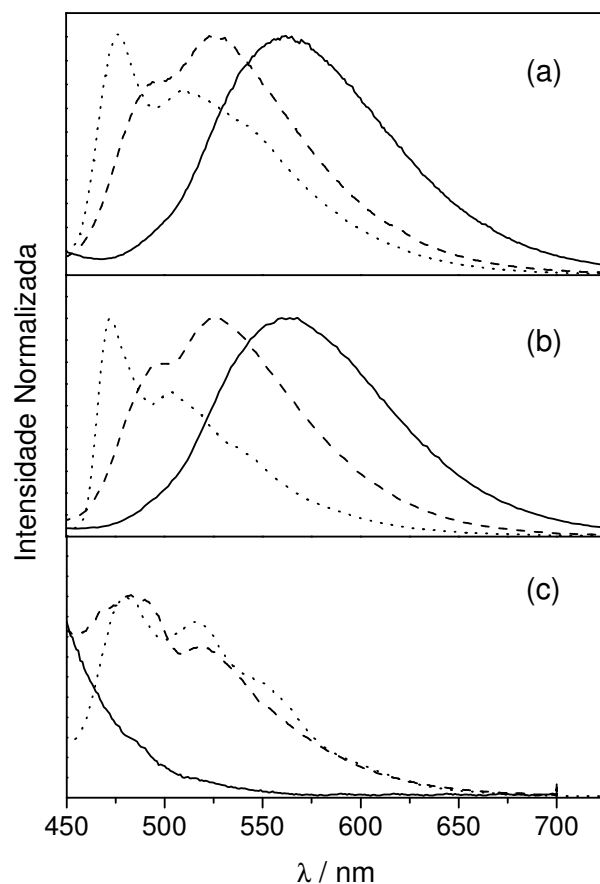


Figura 39. Espectros de emissão dos complexos $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(cis-bpe)]^+$ (a), $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(cis-stpy)]^+$ (b) e do ligante Clphen (c) em acetonitrila (—), em PMMA (---) à temperatura ambiente e em EPA (···) a 77 K.

Em geral, observa-se para os complexos incorporados em PMMA um deslocamento hipsocrômico e uma estruturação da banda de emissão em comparação à solução fluida de acetonitrila à temperatura ambiente. No espectro dos complexos $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(cis-L)]^+$ incorporados em matriz polimérica observam-se dois máximos de emissão, enquanto que para os complexos $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(cis-L)]^+$ observa-se apenas um máximo e uma menor estruturação da banda de emissão. Tal comportamento pode ser devido ao maior efeito retirador de elétrons das fenilas no complexo

fac-[Re(CO)₃(ph₂phen)(*cis*-bpe)]⁺, o que faz com que a emissão proveniente do estado excitado ³MLCT ainda seja dominante.

Os espectros de emissão dos ligantes polipiridínicos também foram registrados em acetonitrila e em PMMA a 298 K e em EPA a 77 K, Figuras 38c e 39c, para permitir a comparação com os espectros dos complexos. As soluções fluidas dos ligantes a 298 K não apresentam emissão. Entretanto, observam-se bandas na região de 450 a 600 nm nos espectros em PMMA a 298 K e em EPA a 77 K atribuídas ao processo de fosforescência dos ligantes [63, 70, 77]. Portanto, ao se comparar os espectros dos complexos com os dos ligantes livres, observa-se que a banda de emissão dos complexos a 77 K apresenta contribuição proveniente do estado excitado ³L_{NN}.

Observa-se uma maior estruturação e deslocamentos hipsocrômicos em EPA a 77 K para todos os complexos investigados. Esse efeito é típico nos compostos em que o estado excitado de energia mais baixa é o ³MLCT, sendo conhecido como efeito rigidocrômico [45, 47, 48, 67, 74, 77, 120, 121]. No estado fundamental, as moléculas do solvente orientam-se rapidamente ao redor do complexo, buscando a melhor estabilização dos dipolos. Ao atingir o estado excitado ³MLCT, o complexo tem o seu momento de dipolo invertido e a reorientação do solvente para acomodar o novo dipolo formado é necessária. Esse processo de reorientação ocorre rapidamente em solução fluida, mas é bastante restrito num ambiente mais rígido como em EPA a 77 K, resultando na desestabilização do estado excitado ³MLCT enquanto que o estado ³IL permanece praticamente inalterado devido ao seu caráter centro-simétrico [121].

Dessa forma, esses compostos que possuem o estado excitado de energia mais baixa ³MLCT podem ser convenientemente utilizados em dispositivos, pois eles

possuem sensibilidade à rigidez do meio, Figura 40. Essa característica é a base para o desenvolvimento de dispositivos como nanossondas para monitorar processos de polimerização [75-77].

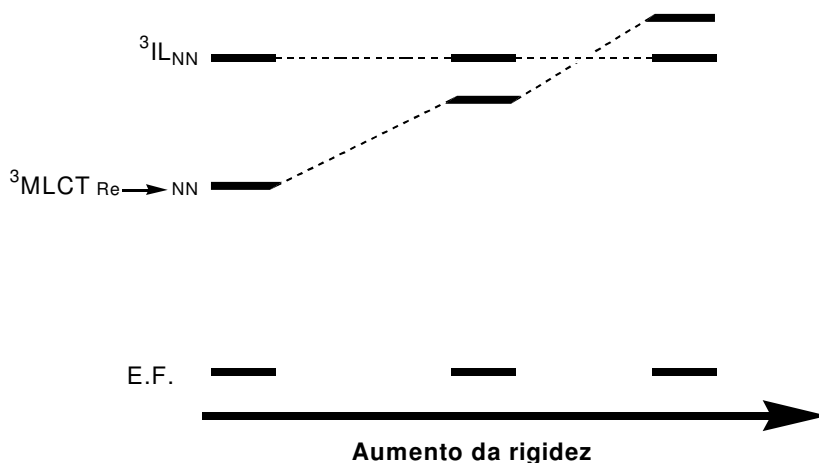


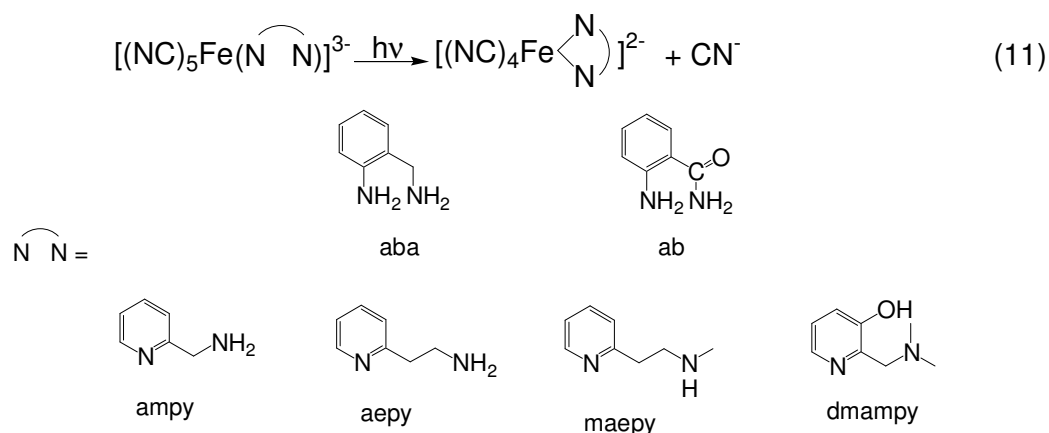
Figura 40. Diagrama simplificado dos níveis de energia dos complexos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{cis-L})]^+$. (E.F. = Estado Fundamental) [47, 48, 74]

4.2. Complexos pentacianoferrato(II)

A fotossubstituição do cianeto nos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$, L = piridinas substituídas, que era tida como não observável [83], foi detectada utilizando o efeito de vizinhança no complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{en})]^{3-}$, en = 1,2-etilenodiamina [84]. O estudo mostrou que a utilização de ligantes adequados permite detectar a fotossubstituição do cianeto com eficiência comparável à fotossubstituição de L. Para tal, os ligantes devem possuir um segundo grupo coordenante. Desde então, a investigação das reações de fotossubstituição do cianeto foi estendida avaliando outros fatores: diferentes diaminas quelantes, NN, [85], influência do comprimento de onda de irradiação [86] e a influência do solvente/viscosidade [87] no fotoprocesso.

Neste trabalho, foi investigada a fotossubstituição do cianeto nos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NN})]^{3-}$, NN = 2-aminobenzilamina, aba; 2-aminobenzamida, ab;

2-(dimetilaminometil)-3-hidroxipiridina, dmampy; 2-aminometilpiridina, ampy; 2-aminoetilpiridina, aepy; ou 2-(2-metilaminoetil)piridina, maepy; Equação 11, para verificar a influência dos diferentes ligantes NN e do comprimento de onda de irradiação nos rendimentos quânticos de fotossustituição, procurando racionalizar o comportamento fotoquímico dos pentacianoferratos(II) com as aminopiridinas e as diaminas.

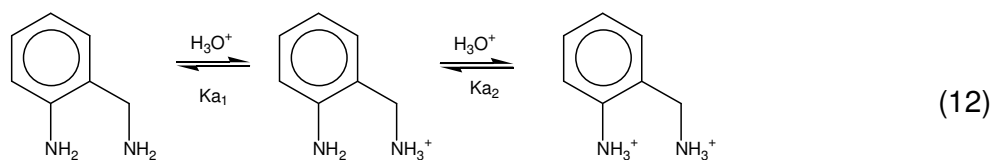


A determinação do pKa para alguns ligantes e os espectros eletrônicos dos complexos em solução aquosa estão relatados nos itens 4.2.1 e 4.1.2, respectivamente. As investigações fotoquímicas conduzidas com os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NN})]^{3-}$ estão no item 4.2.3, que é subdividido em duas partes. Na primeira delas é apresentada a discussão da influência do comprimento de onda de irradiação na fotossustituição do cianeto e, na segunda, a influência dos ligantes NN no fotoprocesso.

4.2.1. Determinação do pKa dos ligantes aba e ab

O pKa dos ligantes aba e ab foram determinados por meio de titulação espectrofotométrica para auxiliar na elucidação dos possíveis pontos de coordenação com o pentacianoferrato(II). Uma discussão mais detalhada será apresentada no item 4.2.4.

No espectro eletrônico do composto aba, Figura 41, observa-se que a diminuição do pH conduz a uma pequena diminuição da banda centrada em 282 nm acompanhada de um pequeno aumento da banda a 286 nm, formando pontos isobésticos em 252, 283 e 317 nm. Observa-se ainda que a banda a 286 nm diminui com a adição contínua de ácido, resultando em pontos isobésticos em 265 e 335 nm, Figura 42. Essas variações espectrais podem ser atribuídas à formação das espécies monoprotionada e diprotionada, Equação 12. A seqüência de protonação apresentada será discutida com detalhes mais adiante, páginas 95 e 96. A partir dos gráficos de pH em função do $\log((A-A_f)/(A_0-A))$, Figuras 43 e 44, determinaram-se os valores de $pK_{a1} = 9,29$ e $pK_{a2} = 2,20$.



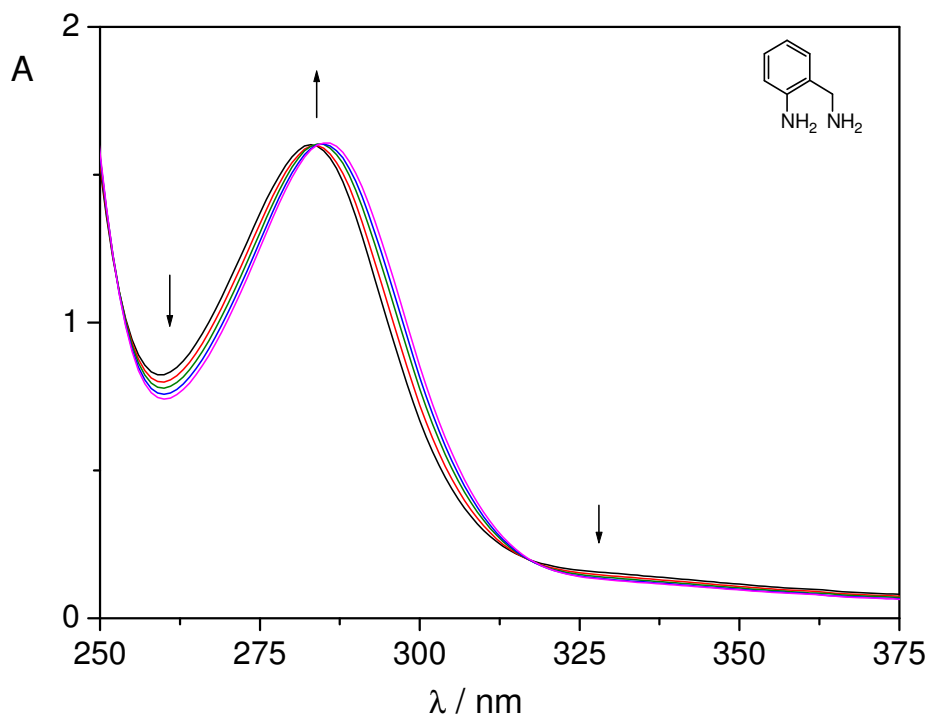


Figura 41. Variações espectrais da solução $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ do aba em função do pH. pH = 9,81 (—); 9,58 (—); 9,20 (—); 8,85 (—); 8,30 (—).

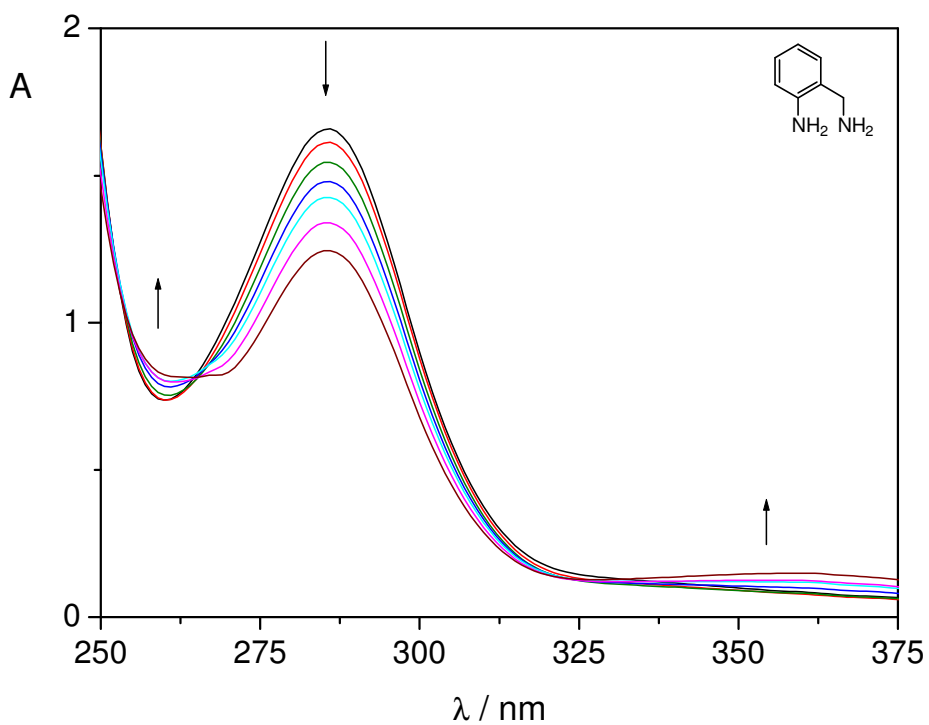


Figura 42. Variações espectrais da solução $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ do aba em função do pH. pH = 7,23 (—); 4,11 (—); 3,51 (—); 3,24 (—); 3,12 (—); 2,94 (—); 2,81 (—).

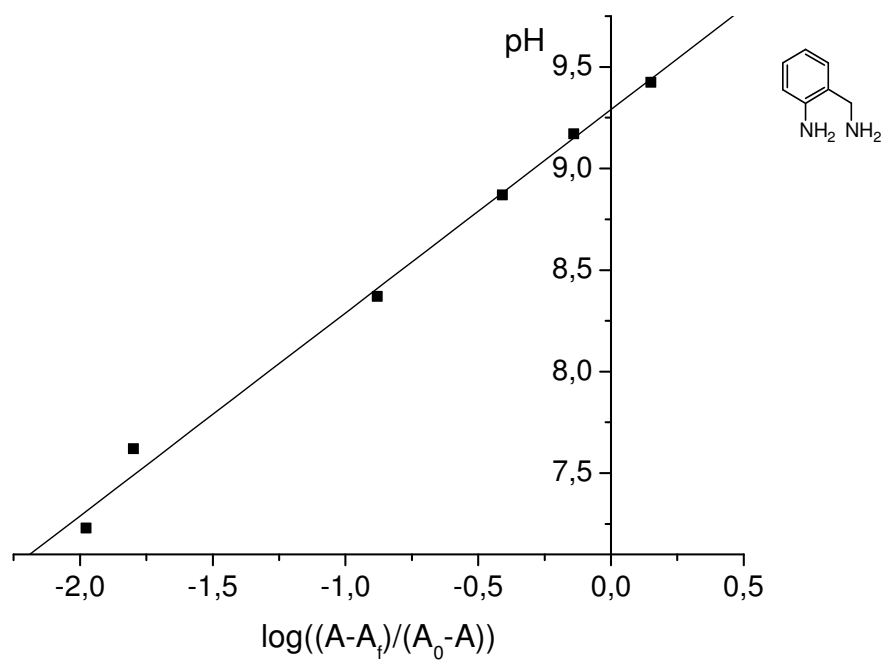


Figura 43. Gráfico de pH em função do $\log((A-A_f)/(A_0-A))$ para o aba obtido através dos valores de absorvância em 282 nm.

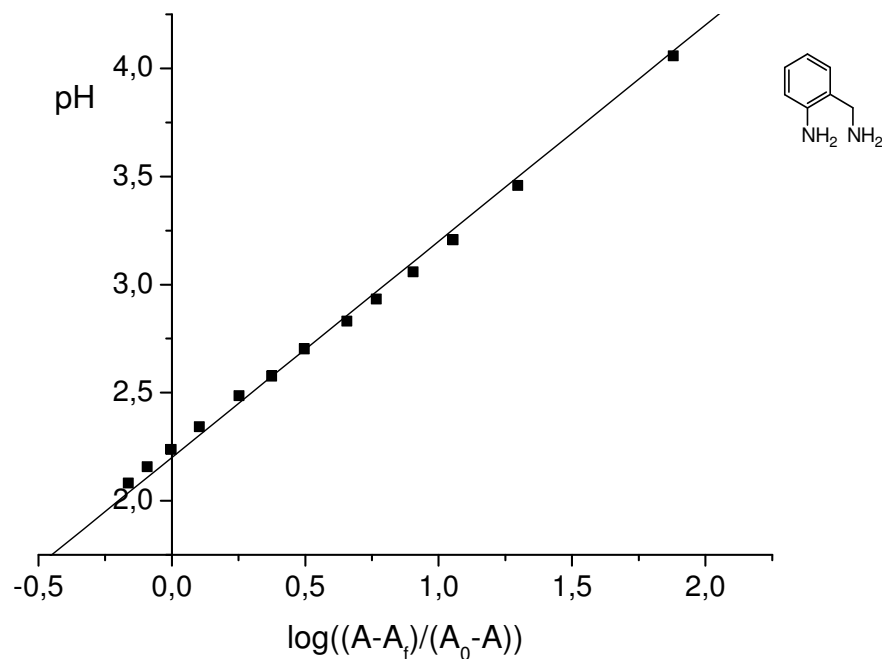


Figura 44. Gráfico de pH em função do $\log((A-A_f)/(A_0-A))$ para o aba obtido através dos valores de absorvância em 286 nm.

Observa-se no espectro eletrônico do composto ab que a diminuição do pH conduz a uma diminuição da banda centrada em 316 nm, formando pontos isobésticos em 262 e 275 nm, Figura 45. A partir dessas variações espectrais em função do pH, foi construído o gráfico para a determinação do pKa do composto ab, Figura 46. Adições de base à solução inicial não causaram variações espectrais significativas mostrando que não ocorre a desprotonação do ligante.

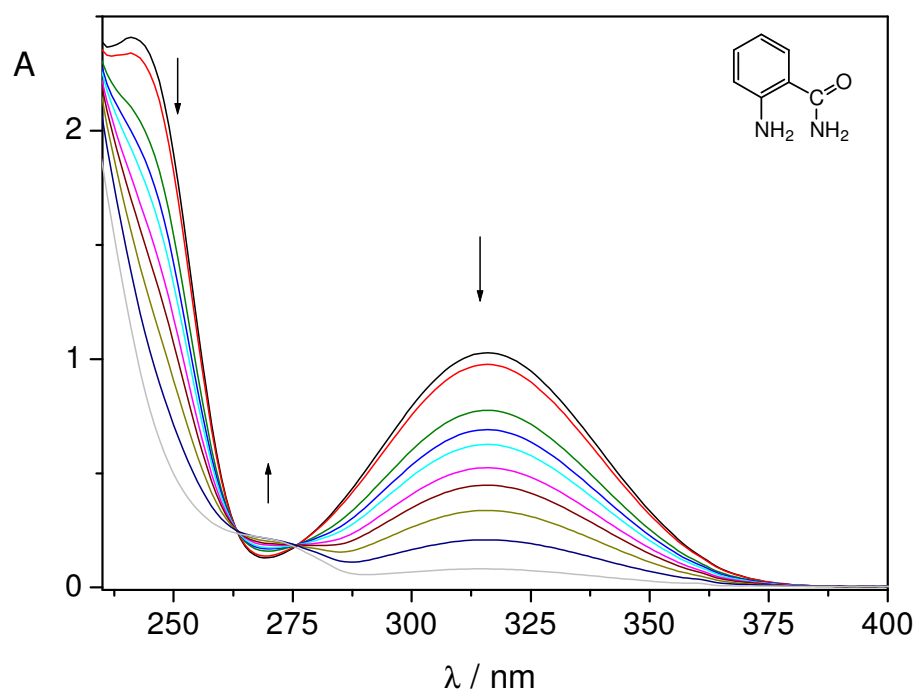


Figura 45. Variações espectrais da solução $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ do ab em função do pH. pH = 5,82 (—); 4,35 (—); 3,47 (—); 3,28 (—); 3,17 (—); 2,98 (—); 2,82 (—); 2,63 (—); 2,33 (—); 1,78 (—).

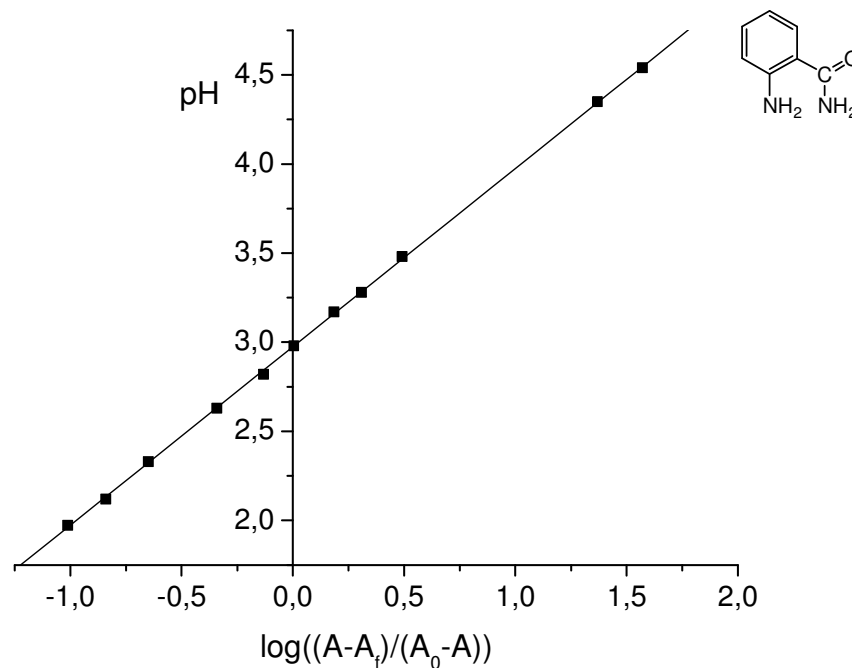
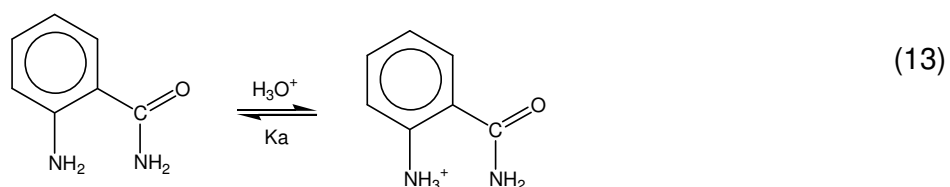


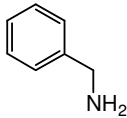
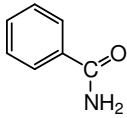
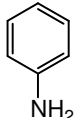
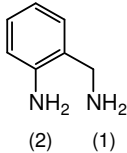
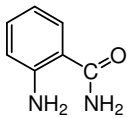
Figura 46. Gráfico de pH em função do $\log((A-A_f)/(A_0-A))$ para o ab.

Essa variação espectral pode ser atribuída à formação de apenas uma espécie protonada, Equação 13. A partir do gráfico de pH em função do $\log((A-A_f)/(A_0-A))$, Figura 46, obtém-se o valor de $pK_a = 2,97$.



Os valores de pK_a determinados para os ligantes aba e ab, e os relatados para compostos similares para efeito de comparação, como a benzilamina, a anilina e a benzilamida [122], estão reunidos na Tabela 17.

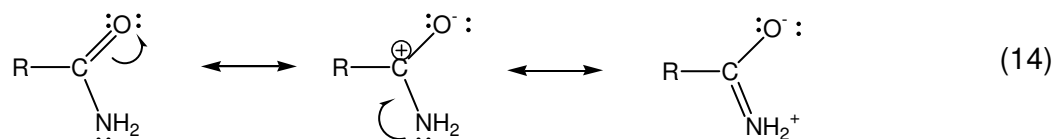
Tabela 17. Valores de pKa para aba, ab e para compostos similares.

Composto	Estrutura	pKa
benzilamina		9,30 ^a
benzilamida		≈ 0 ^a
anilina		4,58 ^a
2-aminobenzilamina (aba)		9,29 (1) 2,20 (2)
2-aminobenzamida (ab)		2,97

a. [122]

Observa-se que a benzilamina é mais básica que a anilina devido ao efeito indutivo do grupo metila da benzilamina, que doa elétrons para a amina e, conseqüentemente, estabiliza o íon formado após a protonação por meio da redistribuição da densidade eletrônica. A menor basicidade da benzilamida pode ser racionalizada em termos dos efeitos indutivo e de ressonância. Uma amida é estabilizada pela ressonância que envolve o par de elétrons não ligantes do átomo de nitrogênio com a carbonila, Equação 14, porém uma amida protonada não tem esse tipo de estabilização. Além disso, a carbonila da amida é um grupo retirador de elétrons e desestabiliza o íon formado após a protonação. O átomo de nitrogênio de uma amida é tão pouco básico que a protonação geralmente ocorre no átomo de

oxigênio [122]. Portanto, seguindo a série benzilamina, anilina e benzilamida, a basicidade diminui.



O ligante aba possui duas aminas, uma alifática e uma ligada diretamente ao anel aromático, resultando na determinação de dois valores de pKa. Por outro lado, para o ligante ab, que possui uma amina ligada diretamente ao anel aromático e uma amida, foi obtido apenas um valor de pKa. Esse comportamento é devido ao fato de o valor de pKa da amida do ligante ab ser muito baixo ou próximo de zero como discutido anteriormente para a benzilamida [122], o que impossibilita a sua determinação. Portanto, no ligante ab, a amina ligada diretamente ao anel aromático é mais básica que a amida, em analogia ao observado para a benzilamida e anilina. E, em analogia ao observado para a anilina e a benzilamina, a amina alifática do ligante aba é mais básica que a amina ligada diretamente ao anel aromático, resultando na seqüência de protonação apresentada na Equação 12. Dessa forma, os possíveis pontos de coordenação dos ligantes aba e ab ao pentacianoferrato(II) podem ser, respectivamente, pela amina alifática e pela amina ligada diretamente ao anel aromático.

4.2.2. Propriedades espectrais

Os espectros eletrônicos dos ligantes livres e dos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NN})]^{3-}$, NN = aba, ab ou dmampy, encontram-se nas Figuras 47 a 49, respectivamente. Os parâmetros espectrais dos pentacianoferratos(II) estudados encontram-se na Tabela 18.

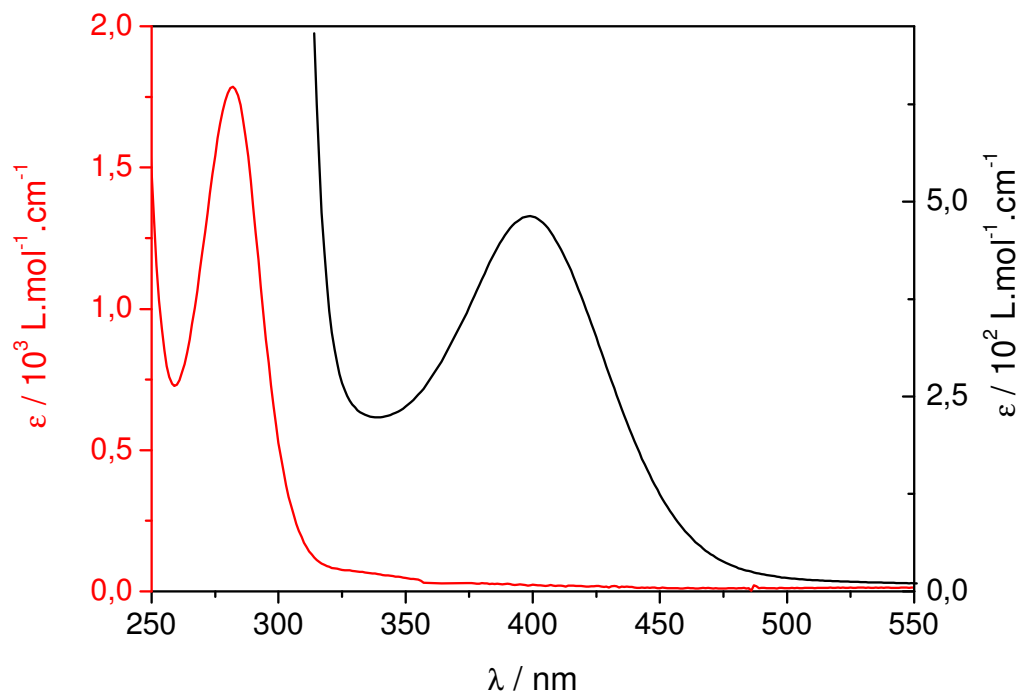


Figura 47. Espectros eletrônicos dos compostos aba (—) e $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{aba})]^{3-}$ (—) em solução aquosa.

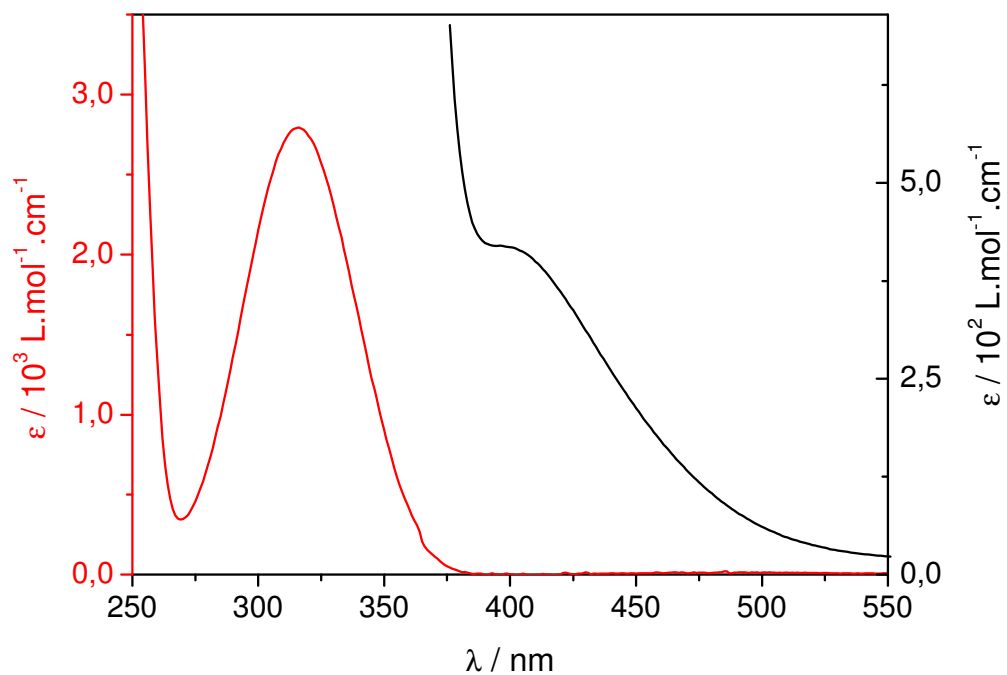


Figura 48. Espectros eletrônicos dos compostos ab (—) e $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{ab})]^{3-}$ (—) em solução aquosa.

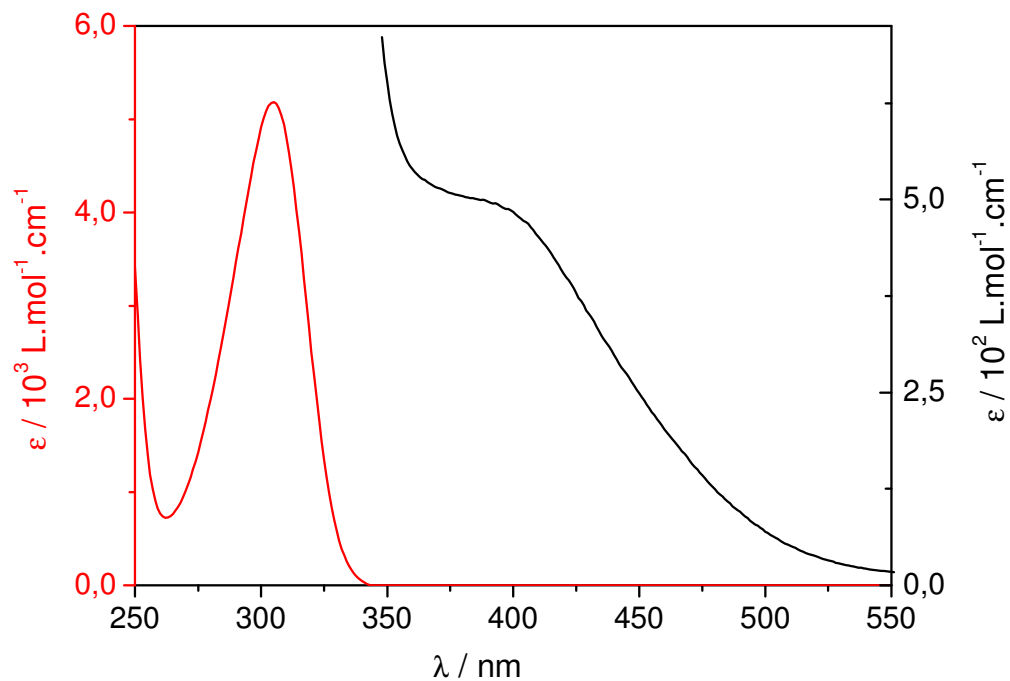


Figura 49. Espectros eletrônicos dos compostos dmampy (—) e $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{dmampy})]^{3-}$ (—) em solução aquosa.

Tabela 18. Parâmetros espectrais dos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NN})]^{3-}$.

NN	estrutura	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\epsilon / 10^2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
aba		403	4,8
ab		405 ^a	4,2
dmampy		400 ^a	5,0
ampy ^b		400	5,5
aepy ^b		398	4,0
maepy ^b		403	4,8

a. ombro; b. [98]

A análise dos espectros dos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NN})]^{3-}$ mostram que os máximos das bandas de absorção encontram-se em torno de 400 nm com absorvidade molar de aproximadamente $4 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e que os ligantes livres não absorvem nessa região. Entretanto, para os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NN})]^{3-}$, NN = ab e dmampy, a determinação exata dos máximos de absorção fica prejudicada, uma vez que os ligantes em excesso de dez vezes passam a contribuir com absorção na região de 225 – 375 nm. As bandas em aproximadamente 400 nm dos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NN})]^{3-}$ são características de transições d-d e, em virtude do desdobramento dos orbitais d considerando a microsimetria C_{4v} , podem ser atribuídas à transição ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$ [85, 86]. Na região de maior energia as bandas de absorção de alta intensidade podem ser atribuídas às transições de transferência de carga do metal para o ligante, $\text{MLCT}_{d\pi\text{Fe} \rightarrow \pi^*_{\text{CN}}}$, em analogia ao relatado na literatura para complexos similares [85, 86, 88, 123]. O mesmo comportamento foi observado nos complexos pentacianoferratos(II) com as aminopiridinas [98] coordenadas pelas aminas.

4.2.3. Fotossubstituição do cianeto

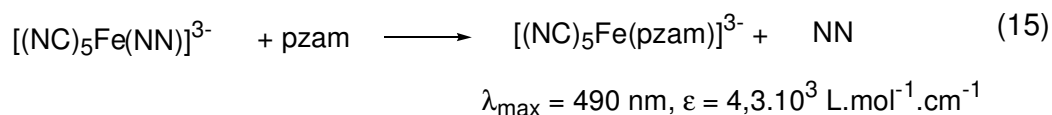
4.2.3.1. Influência do comprimento de onda de irradiação

A fotossubstituição do cianeto pode ser detectada utilizando ligantes adequados, que apresentem o efeito de vizinhança no estado excitado e estabilizem a espécie tetracianoferrato(II) formada. Entretanto, a ocorrência e a extensão da fotossubstituição de CN^- nos complexos são difíceis de serem detectadas, uma vez que tanto o complexo pentacianoferrato(II) de partida como o tetracianoferrato(II) formado apresentam λ_{max} próximos com absorvidades molares semelhantes, o que impede o acompanhamento espectrofotométrico direto [84]. Por exemplo, o

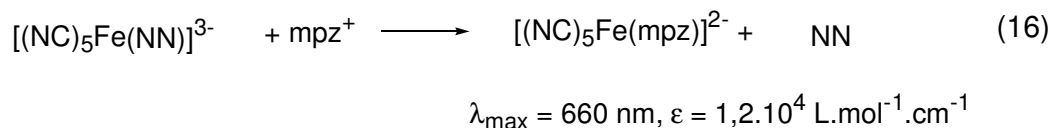
complexo $[(\text{CN})_5\text{Fe}(\text{en})]^{3-}$, $\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$ e $\varepsilon = 4,6 \times 10^2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, possui características espectrais similares ao complexo $[(\text{CN})_4\text{Fe}(\text{en})]^{2-}$, $\lambda_{\text{max}} = 393 \text{ nm}$ e $\varepsilon = 3,5 \times 10^2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [85].

O que difere os pentacianoferratos(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NN})]^{3-}$, dos tetracianoferratos(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{NN})]^{2-}$, com ligante NN quelante são suas reatividades em relação à substituição térmica. Os complexos pentacianoferrato(II) são em geral lábeis [103, 124, 125] em relação à substituição do ligante NN enquanto que os complexos tetracianoferrato(II), $[(\text{CN})_4\text{Fe}(\text{NN})]^{2-}$, são inertes [85] em consequência da formação do quelato que altera significativamente a velocidade de troca dos ligantes [126]. Essa propriedade permite identificar de forma independente tanto o complexo tetracianoferrato(II) formado como o pentacianoferrato(II) remanescente.

Uma das formas de quantificar a fotossustituição consiste em adicionar excesso de pirazinamida, pzam, à solução a ser analisada. Enquanto o produto fotoquímico é inerte, o complexo pentacianoferrato(II) remanescente tem o ligante NN substituído pela pirazinamida em excesso, formando uma espécie de intensa coloração vermelha, $[(\text{CN})_5\text{Fe}(\text{pzam})]^{3-}$, Equação 15.

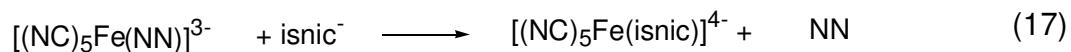


De forma análoga, ao se adicionar um excesso de íon N-metilpirazínio, mpz⁺, forma-se o complexo de intensa coloração azul, $[(\text{CN})_5\text{Fe}(\text{mpz})]^{2-}$, Equação 16.



A diferença de absorvância no λ_{max} da solução fotolisada em relação à não fotolisada permite determinar a quantidade de pentacianoferrato(II) consumido após a irradiação.

Uma outra forma de medir a extensão da fotossubstituição consiste no isolamento e na determinação quantitativa do produto fotoquímico, o complexo tetracianoferrato(II), utilizando o fato de os mesmos apresentarem cargas diferentes. As espécies são separadas por cromatografia de troca iônica. Para otimizar a separação, foi adicionado à solução fotolisada isonicotinato de sódio, que reage com o pentacianoferrato(II) remanescente, de carga 3-, transformando-o em um complexo de carga 4-, Equação 17.



O produto fotoquímico pode ser eluído quantitativamente com uma solução de NaCl 0,9 mol.L⁻¹ e o pentacianoferrato(II) remanescente, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isnic})]^{4-}$, com uma solução de NaCl 3 mol.L⁻¹ [1].

Os rendimentos quânticos médios de fotossubstituição do cianeto, detectados por meio da reação de fechamento do anel, foram determinados por pelo menos três experimentos independentes. Os resultados obtidos para o fotoproceto do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{aba})]^{3-}$ estão na Tabela 19.

Tabela 19. Rendimentos quânticos da fotossubstituição do CN⁻ no complexo [Fe(CN)₅(aba)]³⁻ sob irradiação a 313, 334, 365, 404 e 436 nm.

λ_{exc} / nm	concentração / mmol.L ⁻¹	t_{irr} / min	Φ_{pzam}	Φ_{mpz}	$\Phi_{médio}$	% fotólise	
313^a	0,86 ^{a1}	10	0,15	0,13	0,14	13,4	
		12	0,16	0,14	0,15	17,6	
	0,60 ^{a2}	5	0,13	0,11	0,12	8,0	
		7	0,14	0,13	0,14	12,2	
	0,60 ^{a2}	5	0,13	0,12	0,13	8,1	
		7	0,14	0,12	0,13	11,8	
334^b	0,99 ^{b1}	30	0,091	0,093	0,092	7,2	
		40	0,089	0,091	0,090	9,5	
	1,01 ^{b2}	30	0,089	0,092	0,091	6,4	
		40	0,090	0,087	0,089	8,3	
	1,03 ^{b3}	40	0,090	0,087	0,089	10,5	
	1,02 ^{b4}	30	0,092	0,091	0,092	7,5	
	365^c	1,66 ^{c1}	40	0,058	0,058	0,058	12,1
		1,03 ^{c2}	5	0,053	0,058	0,056	3,6
10			0,058	0,058	0,058	7,3	
1,00 ^{c3}		5	0,052	0,057	0,055	3,7	
		10	0,050	0,053	0,052	6,9	
404^d		1,00 ^{d1}	18	0,023	0,021	0,022	15,0
	0,61 ^{d2}	7	0,019	0,017	0,018	7,6	
		10	0,020	0,020	0,020	12,3	
	0,82 ^{d3}	7	0,022	0,022	0,022	7,1	
		9	0,022	0,024	0,023	9,5	
	0,79 ^{d4}	7	0,023	0,022	0,023	7,6	
		9	0,025	0,024	0,025	10,6	
	436^e	0,81 ^{e1}	8	0,015	0,016	0,016	11,8
10			0,014	0,015	0,015	13,2	
1,24 ^{e2}		8	0,016	0,016	0,016	5,5	
		10	0,015	0,015	0,015	6,3	
1,20 ^{e2}		10	0,013	0,013	0,013	5,6	
		12	0,014	0,014	0,014	7,5	

(a) $I_0 = {}^{a1}1,67 \times 10^{16}$ ${}^{a2}1,68 \times 10^{16}$ quanta.s⁻¹

(b) $I_0 = {}^{b1}3,09 \times 10^{15}$ ${}^{b2}3,42 \times 10^{15}$ ${}^{b3}3,91 \times 10^{15}$ ${}^{b4}3,59 \times 10^{15}$ quanta.s⁻¹

(c) $I_0 = {}^{c1}1,09 \times 10^{16}$ ${}^{c2}1,67 \times 10^{16}$ ${}^{c3}1,73 \times 10^{16}$ quanta.s⁻¹

(d) $I_0 = {}^{d1}4,94 \times 10^{15}$ ${}^{d2}4,79 \times 10^{15}$ ${}^{d3}4,88 \times 10^{15}$ ${}^{d4}4,97 \times 10^{15}$ quanta.s⁻¹

(e) $I_0 = {}^{e1}9,70 \times 10^{16}$ ${}^{e2}6,71 \times 10^{16}$ quanta.s⁻¹

Observa-se que os resultados individuais de rendimentos quânticos, obtidos pela substituição por pzam, Φ_{pzam} , e por mpz, Φ_{mpz} , são iguais dentro do erro experimental e os valores médios de rendimento quântico são $\Phi_{313} = 0,13 \pm 0,01$; $\Phi_{334} = 0,090 \pm 0,002$; $\Phi_{365} = 0,056 \pm 0,003$; $\Phi_{404} = 0,022 \pm 0,002$ e $\Phi_{436} = 0,015 \pm 0,001$. Observa-se ainda que os valores de rendimento quântico são superiores para irradiação a 313 e 334 nm e decaem significativamente para fotoexcitação a 404 e 436 nm. Essa dependência do rendimento quântico com o comprimento de onda de irradiação indica a existência de canais distintos pelos quais a fotossubstituição do CN^- se processa.

Os valores de rendimento quântico da fotossubstituição do CN^- e conseqüente formação do tetracianoferrato, $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{aba})]^{2-}$, em função do comprimento de onda de irradiação são apresentados na Figura 50 junto com o espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{aba})]^{3-}$. A análise do espectro eletrônico possibilita a atribuição dos estados excitados populados inicialmente após a absorção de luz. Dependendo do comprimento de onda de irradiação ocorrem transições eletrônicas a partir do estado fundamental $^1\text{A}_1$ para o estado ^1CT e/ou para o estado singlete de campo ligante $^1\text{E}(1)$.

Para irradiação a 404 ou 436 nm, apenas o estado $^1\text{E}(1)$ deve ser populado, mas à medida que a energia de excitação aumenta, há um aumento na população do estado ^1CT , como deve ocorrer para irradiações a 313 ou 334 nm. O diagrama de energia proposto para os estados excitados nos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NN})]^{3-}$ é apresentado na Figura 51.

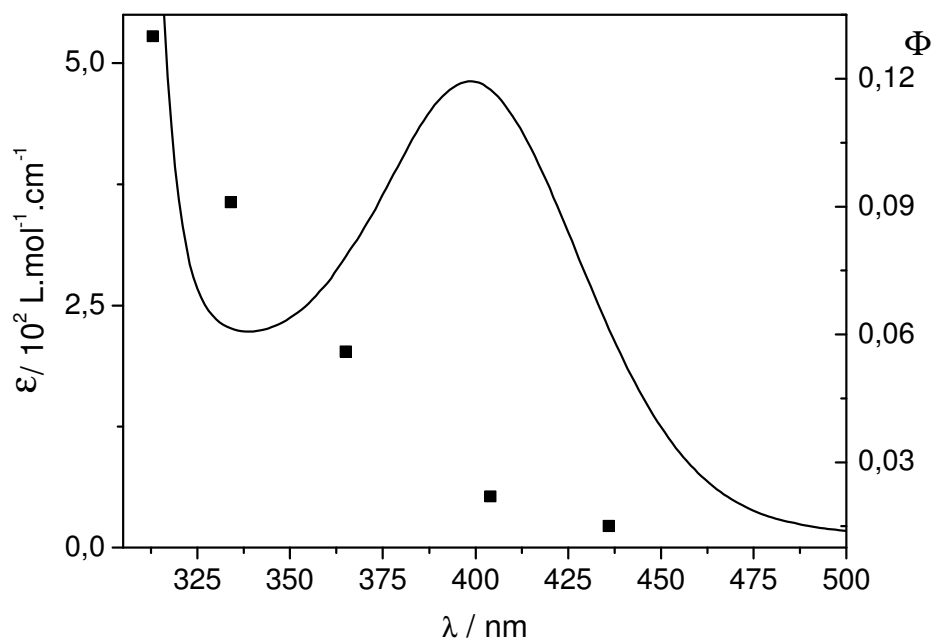


Figura 50. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{aba})]^{3-}$ e rendimento quântico de fotossubstituição do CN^- em função do comprimento de onda de irradiação.

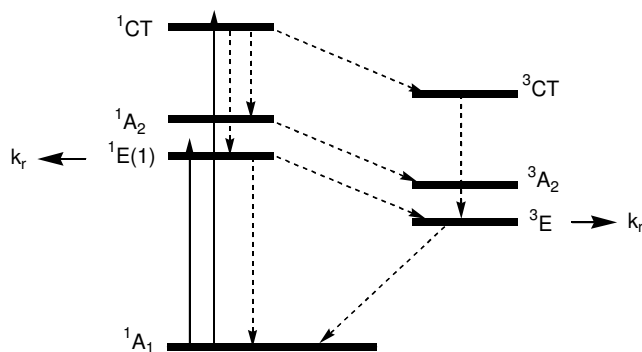


Figura 51. Diagrama simplificado dos níveis de energia para o $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NN})]^{3-}$. k_r = reação química. [86].

A desativação dos estados singleto inicialmente atingidos pode levar ao estado fundamental ou ao estado tripleto de campo ligante de energia mais baixa, ^3E , alcançado por meio do cruzamento intersistema. Uma vez que a irradiação a 404 ou 436 nm popula exclusivamente o estado $^1\text{E}(1)$, a desativação por meio do cruzamento intersistema leva ao estado excitado ^3E , pelo qual a reação irá se processar (k_r). A outra possibilidade é a reação de fotossubstituição ocorrer prioritariamente em relação à relaxação vibracional, ou seja, reação do tipo *prompt* a

partir do estado excitado singlete de campo ligante, $^1E(1)$. Portanto, em energias maiores haveria a contribuição da desativação via singlete, além do estado tripleto de energia mais baixa.

Considerando a existência de dois canais distintos para a fotossubstituição do CN^- , os rendimentos quânticos, mostrados na Tabela 19, indicam que o processo proveniente do estado excitado singlete de campo ligante apresenta uma eficiência muito maior que do estado excitado tripleto de campo ligante. Comportamento análogo foi descrito para a fotossubstituição do CN^- nos complexos $[Fe(CN)_5(NN)]^{3-}$, $NN = 1,2$ -diaminoetano e $1,3$ -diaminopropano [39, 86]. Estudos envolvendo a fotossubstituição em aminocomplexos de cobalto(III) [127] também mostraram a possibilidade de a reação de fotossubstituição processar-se diretamente do estado excitado singlete de campo ligante, além da contribuição do estado excitado tripleto de energia mais baixa.

Uma outra interpretação para a dependência do rendimento quântico de fotossubstituição do CN^- nos complexos $[Fe(CN)_5(NN)]^{3-}$ envolveria diferentes eficiências de cruzamento intersistema dependendo do estado excitado inicialmente atingido, mas que levariam à formação de um único estado excitado reativo, 3E , Figura 51. Nesse caso, o maior rendimento quântico para irradiação a 313 nm indica que o cruzamento intersistema para o estado tripleto reativo é mais eficiente quando proveniente de estados excitados mais energéticos que $^1E(1)$ [86]. A existência de diferentes cruzamentos intersistema também foi relatada para os complexos $W(CO)_5(py-X)$, em que $py-X = 4$ -cianopiridina ou 4 -formilpiridina [128, 129].

O comportamento dos pentacianoferratos(II) com diaminas quelantes foi explicado também pelo modelo da gaiola do solvente [86-88]. Neste modelo, a fotoexcitação promove o enfraquecimento de uma determinada ligação Fe-CN que

pelo fato de o par radical estar numa gaiola de solvente tem aumentada a probabilidade de recombinação primária da ligação labilizada. Um mínimo de energia é necessária para a formação do par radical, sendo a energia excedente utilizada para a separação desse radical pelo aumento da velocidade de difusão dos componentes do par-iônico, promovendo o escape do CN^- da gaiola do solvente e impedindo a recombinação. Para fotólises a comprimentos de onda 313 ou 334 nm, o rendimento quântico é alto, indicando que a recombinação primária ocorre com eficiência menor do que a 365, 404 ou 436 nm. Entretanto, se o segundo grupo coordenante não estiver próximo ao sítio vago, a recombinação pode ocorrer numa extensão apreciável, reduzindo significativamente o rendimento quântico [87]. Isso foi corroborado por estudos com o aumento da viscosidade do meio, o rendimento quântico de fotossustituição do CN^- diminui consideravelmente para irradiação a 313 nm. Uma vez que a viscosidade influencia na velocidade de difusão do CN^- labilizado, o seu escape da gaiola do solvente é prejudicado e a recombinação é favorecida. Esses resultados mostraram que as propriedades do solvente desempenham um papel importante na magnitude do rendimento quântico do processo, indicando a possibilidade da ocorrência da gaiola do solvente. Portanto, é possível concluir que o rendimento quântico determinado para o fechamento do anel nos complexos pentacianoferratos(II) com diaminas quelantes reflete um complexo balanço entre efeitos da energia de excitação, do solvente e do ligante.

A influência do comprimento de onda de irradiação na reação de fotossustituição do cianeto também foi investigada para os demais complexos. Os valores de rendimento quântico determinados para a reação de fotossustituição do CN^- no complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{ab})]^{3-}$ sob irradiação a 365, 404 ou 436 nm estão na Tabela 20. Como pode ser observado no espectro eletrônico da Figura 48, o ligante

absorve na região de 320 nm, portanto não foi possível utilizar os comprimentos de onda 313 e 334 nm, uma vez que o mesmo está em excesso e absorve nessa região.

Tabela 20. Rendimentos quânticos da fotossustituição do CN⁻ no complexo [Fe(CN)₅(ab)]³⁻ sob irradiação a 365, 404 e 436 nm.

$\lambda_{exc} / \text{nm}$	concentração / mmol.L ⁻¹	t_{irr} / min	Φ_{pzam}	Φ_{mpz}	$\Phi_{médio}$	% fotólise	
365^a	0,80 ^{a1}	4	0,14	0,16	0,15	13,6	
		6	0,14	0,16	0,15	20,1	
	0,53 ^{a2}	3	0,13	0,15	0,14	11,7	
		4	0,14	0,16	0,15	16,7	
	0,54 ^{a3}	2	0,12	0,12	0,12	8,5	
		3	0,12	0,12	0,12	13,2	
	0,54 ^{a3}	2	0,12	0,12	0,12	8,4	
		3	0,12	0,13	0,13	13,2	
	404^b	0,99 ^{b1}	6	0,038	0,032	0,035	7,2
			8	0,035	0,036	0,036	9,5
0,99 ^{b1}		6	0,030	0,031	0,031	6,4	
		8	0,032	0,032	0,032	8,8	
1,00 ^{b2}		8	0,041	0,039	0,040	11,4	
1,05 ^{b3}		6	0,045	0,044	0,045	9,2	
		8	0,045	0,044	0,045	12,4	
436^c		1,21 ^{c1}	10	0,025	0,024	0,025	8,5
			15	0,023	0,025	0,024	12,3
		1,20 ^{c1}	10	0,021	0,021	0,021	7,6
	1,20 ^{c1}	12	0,023	0,022	0,023	9,8	
	1,19 ^{c2}	10	0,025	0,025	0,025	9,9	
		12	0,027	0,029	0,028	13,2	

$$(a) I_0 = {}^{a1}5,90 \times 10^{16} \text{ } {}^{a2}5,88 \times 10^{16} \text{ } {}^{a3}5,93 \times 10^{16} \text{ quanta.s}^{-1}$$

$$(b) I_0 = {}^{b1}4,45 \times 10^{16} \text{ } {}^{b2}4,41 \times 10^{16} \text{ } {}^{b3}4,58 \times 10^{16} \text{ quanta.s}^{-1}$$

$$(c) I_0 = {}^{c1}5,41 \times 10^{16} \text{ } {}^{c2}6,59 \times 10^{16} \text{ quanta.s}^{-1}$$

Observa-se que os resultados individuais de Φ_{pzam} e Φ_{mpz} são iguais dentro do erro experimental e os valores médios de rendimento quântico são $\Phi_{365} = 0,13 \pm 0,02$; $\Phi_{404} = 0,037 \pm 0,006$ e $\Phi_{436} = 0,024 \pm 0,002$.

Os valores de rendimento quântico determinados para a reação de fotossustituição do CN⁻ no complexo [Fe(CN)₅(dmampy)]³⁻ sob irradiação a 365, 404 ou 436 nm estão na Tabela 21. Como pode ser observado no espectro eletrônico da Figura 49, o ligante absorve na região de 310 – 370 nm, portanto não foi possível utilizar os comprimentos de onda 313, 334 e 365 nm, uma vez que o mesmo está em excesso e absorve nessa região.

Tabela 21. Rendimentos quânticos da fotossustituição do CN⁻ no complexo [Fe(CN)₅(dmampy)]³⁻ sob irradiação a 365, 404 e 436 nm.

λ_{exc} / nm	concentração / mmol.L ⁻¹	t_{irr} / min	Φ_{pzam}	Φ_{mpz}	$\Phi_{médio}$	% fotólise
365^a	1,03 ^{a1}	7	0,11	0,11	0,11	7,6
		10	0,12	0,11	0,12	12,0
	0,92 ^{a2}	7	0,10	0,14	0,12	9,8
		9	0,11	0,11	0,11	11,3
	0,92 ^{a3}	7	0,11	0,13	0,12	9,7
		9	0,10	0,11	0,11	11,2
404^b	0,89 ^{b1}	6	0,039	0,038	0,039	9,1
		8	0,037	0,039	0,038	12,1
	0,89 ^{b2}	5	0,042	0,043	0,043	8,4
		7	0,045	0,044	0,045	12,2
	0,89 ^{b2}	5	0,044	0,045	0,045	8,9
		7	0,041	0,041	0,041	11,6
436^c	0,91 ^{c1}	10	0,022	0,022	0,022	11,4
		12	0,022	0,024	0,023	14,1
	1,06 ^{c2}	7	0,023	0,021	0,022	7,1
		9	0,019	0,021	0,020	7,4
	1,06 ^{c2}	7	0,020	0,021	0,021	5,1
		9	0,021	0,025	0,023	7,4

(a) $I_0 = {}^{a1}1,35 \times 10^{16}$ ${}^{a2}1,34 \times 10^{16}$ quanta.s⁻¹

(b) $I_0 = {}^{b1}4,46 \times 10^{16}$ ${}^{b2}4,48 \times 10^{16}$ quanta.s⁻¹

(c) $I_0 = {}^{c1}5,68 \times 10^{16}$ ${}^{c2}5,38 \times 10^{16}$ quanta.s⁻¹

Observa-se que os resultados individuais de Φ_{pzam} e Φ_{mpz} são iguais dentro do erro experimental e os valores médios de rendimento quântico são $\Phi_{365} = 0,11 \pm 0,01$; $\Phi_{404} = 0,042 \pm 0,003$ e $\Phi_{436} = 0,022 \pm 0,002$.

Para os pentacianoferratos(II) com as aminopiridinas ampy, aepey e maepy estudou-se o processo apenas sob irradiação a 313 e 365 nm a fim de completar o estudo que já vinha sendo conduzido no grupo [98, 130]. Os valores de rendimento quântico determinados para a reação de fotossustituição do CN⁻ no complexo [Fe(CN)₅(ampy)]³⁻ sob irradiação a 313 ou 365 nm estão na Tabela 22.

Tabela 22. Rendimentos quânticos de fotossustituição do CN⁻ no complexo [Fe(CN)₅(ampy)]³⁻ sob irradiação a 313 e 365 nm.

$\lambda_{exc} / \text{nm}$	concentração / mmol.L ⁻¹	t_{irr} / min	Φ_{pzam}	Φ_{mpz}	$\Phi_{médio}$	% fotólise	
313^a	1,31 ^{a1}	8	0,16	0,16	0,16	9,8	
		10	0,14	0,15	0,15	11,0	
	1,12 ^{a2}	5	0,17	0,17	0,17	7,4	
		8	0,13	0,13	0,13	9,1	
	1,12 ^{a2}	5	0,12	0,14	0,13	5,8	
		8	0,12	0,12	0,12	8,1	
	1,24 ^{a3}	5	0,16	0,14	0,15	7,4	
		8	0,14	0,13	0,14	10,0	
	365^b	1,99 ^{b1}	12	0,042	0,042	0,042	7,0
			15	0,050	0,051	0,051	10,5
1,99 ^{b1}		12	0,053	0,053	0,053	8,7	
		12	0,052	0,053	0,053	9,9	
1,24 ^{b2}		15	0,048	0,053	0,051	11,9	
		12	0,046	0,046	0,046	8,8	
1,29 ^{b3}		9	0,050	0,050	0,050	7,2	
		12	0,046	0,046	0,046	8,8	

$$(a) I_0 = {}^{a1}1,52 \times 10^{16} {}^{a2}1,41 \times 10^{16} {}^{a3}1,74 \times 10^{16} \text{ quanta.s}^{-1}$$

$$(b) I_0 = {}^{b1}3,68 \times 10^{16} {}^{b2}4,03 \times 10^{16} {}^{b3}4,12 \times 10^{16} \text{ quanta.s}^{-1}$$

Observa-se que os resultados individuais de Φ_{pzam} e Φ_{mpz} são iguais dentro do erro experimental e os valores médios de rendimento quântico são $\Phi_{313} = 0,14 \pm 0,02$ e $\Phi_{365} = 0,049 \pm 0,004$.

Os valores de rendimento quântico determinados para a reação de fotossustituição do CN⁻ no complexo [Fe(CN)₅(aepey)]³⁻ sob irradiação a 313 ou 365 nm estão na Tabela 23.

Tabela 23. Rendimentos quânticos de fotossubstituição do CN⁻ no complexo [Fe(CN)₅(aepy)]³⁻ sob irradiação a 313 e 365 nm.

$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	concentração / mmol.L ⁻¹	$t_{\text{irr}} / \text{min}$	Φ_{pzam}	Φ_{mpz}	$\Phi_{\text{médio}}$	% fotólise
313^a	1,36 ^{a1}	8	0,15	0,15	0,15	8,6
		10	0,15	0,15	0,15	12,6
	1,33 ^{a2}	10	0,16	0,15	0,16	9,4
		1,34 ^{a3}	5	0,15	0,16	0,16
	1,30 ^{a4}		10	0,15	0,15	0,15
			10	0,16	0,15	0,16
365^b	1,43 ^{b1}		8	0,064	0,066	0,065
		11	0,068	0,067	0,068	13,8
	1,43 ^{b1}	6	0,068	0,063	0,066	7,4
		8	0,063	0,061	0,062	9,3
	1,48 ^{b2}	6	0,070	0,067	0,069	7,6
		8	0,066	0,069	0,068	9,8

(a) $I_0 = {}^{a1}1,19 \times 10^{16}$ ${}^{a2}1,02 \times 10^{16}$ ${}^{a3}1,09 \times 10^{16}$ ${}^{a4}1,06 \times 10^{16}$ quanta.s⁻¹

(b) $I_0 = {}^{b1}3,70 \times 10^{16}$ ${}^{b2}3,62 \times 10^{16}$ quanta.s⁻¹

Observa-se que os resultados individuais de Φ_{pzam} e Φ_{mpz} são iguais dentro do erro experimental e os valores médios de rendimento quântico são $\Phi_{313} = 0,15 \pm 0,01$ e $\Phi_{365} = 0,066 \pm 0,003$.

Os valores de rendimento quântico determinados para a reação de fotossubstituição do CN⁻ no complexo [Fe(CN)₅(maepy)]³⁻ sob irradiação a 313 ou 365 nm estão na Tabela 24.

Tabela 24. Rendimento quântico de fotossubstituição do CN⁻ no complexo [Fe(CN)₅(maepy)]³⁻ sob irradiação a 313 e 365 nm.

$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	concentração / mmol.L ⁻¹	$t_{\text{irr}} / \text{min}$	Φ_{mpz}	Φ_{pzam}	$\Phi_{\text{médio}}$	% fotólise
313^a	1,29 ^{a1}	10	0,19	0,20	0,20	12,3
	1,31 ^{a2}	4	0,20	0,22	0,21	5,2
		8	0,20	0,19	0,20	9,5
	1,31 ^{a2}	8	0,19	0,19	0,19	8,6
365^b	1,23 ^{b1}	7	0,068	0,072	0,070	10,3
		9	0,066	0,070	0,068	12,5
	1,20 ^{b2}	5	0,070	0,070	0,070	7,4
		1,20 ^{b2}	5	0,067	0,071	0,069
	7		0,067	0,067	0,067	9,8
	1,18 ^{b3}	5	0,068	0,070	0,069	7,7
		7	0,069	0,070	0,070	11,0

(a) $I_0 = {}^{a1}1,05 \times 10^{16} {}^{a2}1,06 \times 10^{16}$ quanta.s⁻¹

(b) $I_0 = {}^{b1}3,35 \times 10^{16} {}^{b2}3,30 \times 10^{16} {}^{b3}3,70 \times 10^{16}$ quanta.s⁻¹

Observa-se que os resultados individuais de Φ_{pzam} e Φ_{mpz} são iguais dentro do erro experimental e os valores médios de rendimento quântico são $\Phi_{313} = 0,20 \pm 0,01$ e $\Phi_{365} = 0,069 \pm 0,002$.

Tal como foi observado para o complexo [Fe(CN)₅(aba)]³⁻, os demais complexos investigados também apresentam uma dependência do rendimento quântico com o comprimento de onda de irradiação, o que indica a existência de canais distintos pelos quais a fotossubstituição do CN⁻ pode ocorrer.

4.2.3.2. Influência dos ligantes NN

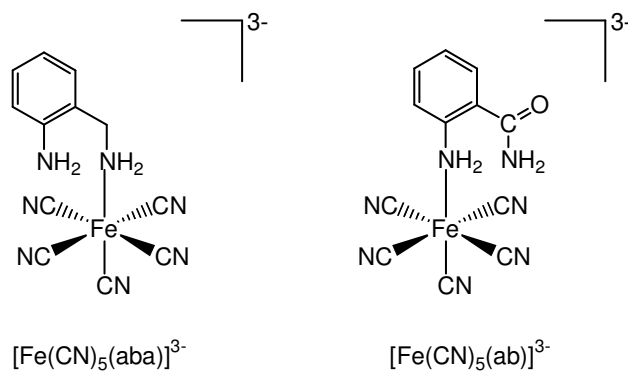
Os complexos estudados podem ser divididos em duas séries de acordo com o grupo funcional utilizado: as diaminas (aba e ab) e as aminopiridinas (ampy, aepy, maepy e dmampy). Os valores médios de rendimento quântico determinados para a fotossubstituição do CN⁻ para os complexos com as diaminas estão na Tabela 25.

Tabela 25. Rendimentos quânticos médios da fotossubstituição do CN⁻ nos complexos [Fe(CN)₅(NN)]³⁻, NN = aba ou ab.

NN	estrutura	λ_{exc} / nm	$\Phi_{médio}$
aba		313	0,13 ± 0,01
		334	0,090 ± 0,002
			(0,091 ± 0,003) ^a
		365	0,056 ± 0,003
			(0,056 ± 0,003) ^a
ab		404	0,022 ± 0,002
		436	0,015 ± 0,001
		365	0,13 ± 0,02
		404	0,037 ± 0,006
	436	0,024 ± 0,002	

a. Os valores entre parênteses foram determinados pelo Rodrigo L. Sauaia durante seu estágio de iniciação científica.

Observa-se que a eficiência do fotoprocesso depende do comprimento de onda de irradiação, como foi discutido no item anterior, bem como do ligante utilizado. No caso das diaminas, o tipo de complexo pentacianoferrato formado deve influenciar diretamente no rendimento quântico de fotossubstituição do CN⁻. De acordo com os valores de pKa determinados para os dois ligantes, item 4.2.1, a coordenação do aba deverá ocorrer pela amina alifática e, no caso do ab, deve ocorrer por meio da amina ligada diretamente ao anel pois são os pontos com maior valor de pKa, ou seja, mais básicos. Portanto, a coordenação desses ligantes ao ferro(II) deve ocorrer como esquematizado a seguir.



Dessa forma, a irradiação da solução do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{aba})]^{3-}$ leva à substituição do CN^- e ao conseqüente fechamento do anel por meio da coordenação do outro grupo amino ao íon ferro(II). A formação de um único produto obtido após a irradiação da solução aquosa de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{aba})]^{3-}$ foi confirmada pela determinação quantitativa do produto fotoquímico, o complexo tetracianoferrato(II) $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{aba})]^{2-}$, que foi isolado por cromatografia de troca iônica e teve seu espectro registrado, Figura 52.

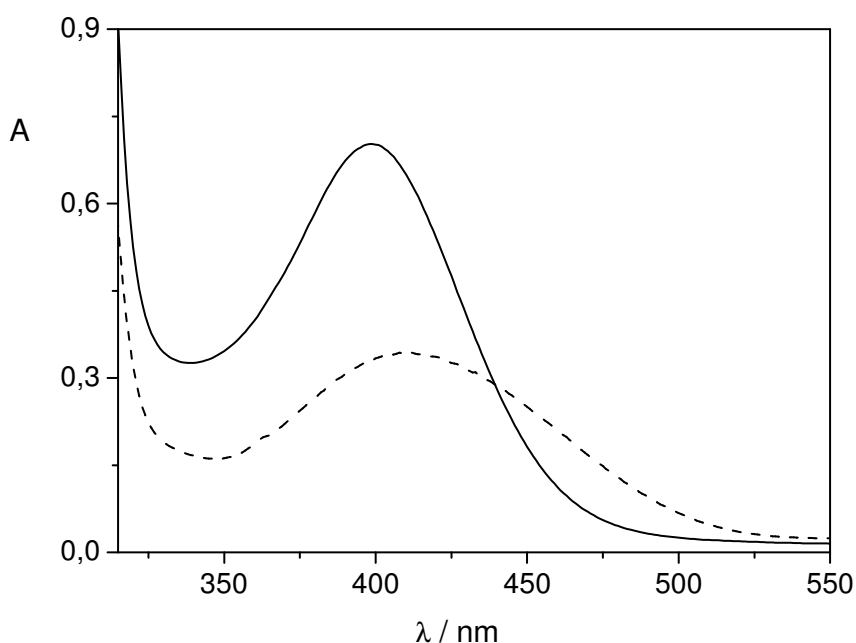


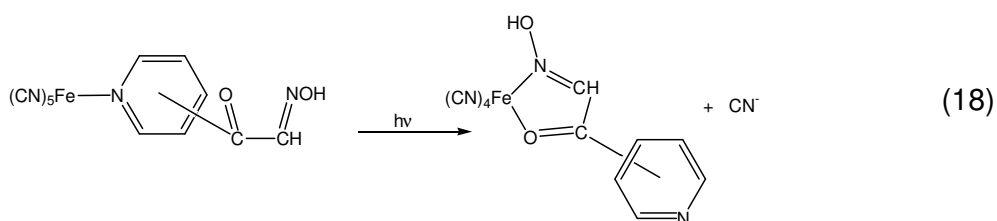
Figura 52. Espectros eletrônicos das soluções aquosas do $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{aba})]^{3-}$ (—) e do $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{aba})]^{2-}$ (---) isolado por cromatografia de troca iônica.

Entretanto, a formação de um único produto após a fotólise do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{ab})]^{3-}$ não pode ser confirmada, uma vez que mesmo após diversos ensaios não foi possível separar as espécies da coluna de troca iônica. Ainda na tentativa de isolar e caracterizar a espécie formada após fotólise, o complexo $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{ab})]$ foi sintetizado. Porém, devido a sua reatividade, não foi possível obter resultados satisfatórios que pudessem corroborar a existência de uma única espécie. Entretanto, o espectro eletrônico de uma solução 10% fotolisada apresenta

aumento da absorção na região de 750 nm, Apêndice 5, Figura X, diferentemente do observado anteriormente para as diaminas alifáticas [85], o que pode indicar a existência de uma outra espécie.

O maior rendimento quântico observado para o complexo com o ligante aba pode ser devido à maior possibilidade de fechar o anel, uma vez que existem dois pontos de coordenação para que ocorra o processo, pelo oxigênio ou pelo nitrogênio da amida.

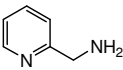
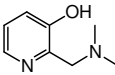
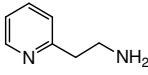
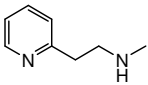
A possibilidade de ocorrer a coordenação bidentada pelo oxigênio da carbonila já foi mostrada em estudos anteriores com o complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py}(\text{CO})(\text{CHNOH}))]^{3-}$, $\text{py}(\text{CO})(\text{CHNOH})$ = piridina carboniloxima [1], em que o oxigênio da carbonila e o nitrogênio da oxima formam um novo grupo cromóforo, Equação 18.



Dessa forma, tanto o nitrogênio como o oxigênio podem contribuir no processo de fechamento do anel, o que resultaria em um maior rendimento quântico de fotossustituição do CN^- no complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{ab})]^{3-}$ em comparação com o análogo com o ligante aba.

Na Tabela 26 estão os valores médios de rendimento quântico da fotossustituição do CN^- para os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NN})]^{3-}$, NN = aminopiridinas.

Tabela 26. Rendimentos quânticos médios da fotossubstituição do CN⁻ nos complexos [Fe(CN)₅(NN)]³⁻, NN = aminopiridinas.

NN	estrutura	λ_{exc} / nm	$\Phi_{m\u00e9dio}$
ampy		313	0,14 ± 0,02
		365	0,046 ± 0,004 (0,049 ± 0,004) ^a
dmampy		365	0,11 ± 0,01 (0,12 ± 0,01) ^a
		404	0,042 ± 0,003 (0,053 ± 0,03) ^a
		436	0,022 ± 0,002
aepy		313	0,15 ± 0,01
		365	0,066 ± 0,003
maepy		313	0,20 ± 0,01
		365	0,069 ± 0,002

a. Os valores entre par\u00eanteses foram determinados pelo Rodrigo L. Sauaia durante seu est\u00e1gio de inicia\u00e7\u00e3o cient\u00edfica.

Na s\u00e9rie da aminopiridinas \u00e9 poss\u00edvel observar a influ\u00eancia do comprimento da cadeia alif\u00e1tica no rendimento qu\u00e2ntico de fotossubstitui\u00e7\u00e3o. O menor rendimento qu\u00e2ntico, sob irradia\u00e7\u00e3o a 365 nm, obtido para o fotoprocesso do complexo [Fe(CN)₅(ampy)]³⁻ em rela\u00e7\u00e3o ao [Fe(CN)₅(aepy)]³⁻ pode ser explicado em fun\u00e7\u00e3o do tamanho do quelato formado. A irradia\u00e7\u00e3o do complexo [Fe(CN)₅(ampy)]³⁻ resulta na sa\u00edda do CN⁻ e forma\u00e7\u00e3o de um anel de cinco membros. Por outro lado, para o [Fe(CN)₅(aepy)]³⁻, h\u00e1 a forma\u00e7\u00e3o de um anel de seis membros, mais est\u00e1vel devido \u00e0 menor tens\u00e3o do anel. Comportamento semelhante foi descrito para a fotossubstitui\u00e7\u00e3o do cianeto em uma s\u00e9rie de diaminas alif\u00e1ticas coordenadas ao pentacianoferrato(II) [85].

Observa-se ainda que o rendimento qu\u00e2ntico de fotossubstitui\u00e7\u00e3o do CN⁻, sob irradia\u00e7\u00e3o a 365 nm, no complexo [Fe(CN)₅(maepy)]³⁻ n\u00e3o deve sofrer influ\u00eancia significativa da metila ligada ao nitrog\u00eanio alif\u00e1tico. Dessa forma, as metilas ligadas ao nitrog\u00eanio alif\u00e1tico do ligante dmampy devem ter pouca ou nenhuma influ\u00eancia no rendimento qu\u00e2ntico do processo para o complexo [Fe(CN)₅(dmampy)]³⁻, embora

observe-se que o seu valor de rendimento quântico é o maior da série. A formação de um único produto obtido após a irradiação da solução aquosa do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{dmampy})]^{3-}$ foi confirmada por meio do isolamento e determinação quantitativa do fotoproduto eluído da coluna de troca iônica. Esse fato exclui a possibilidade da formação de dois fotoprodutos, ou seja, um em que o fechamento do anel ocorra pelo nitrogênio da piridina e o outro pelo oxigênio do fenol. Entretanto, não foi possível utilizar o fotoproduto eluído para confirmar por qual dos dois pontos ocorre o fechamento do anel, uma vez que a sua concentração é muito baixa. O complexo tetracianoferrato(II) foi sintetizado e na Figura 53 estão os espectros eletrônicos do pentacianoferrato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{dmampy})]^{3-}$, do tetracianoferrato(II) eluído da coluna de troca iônica e sintetizado.

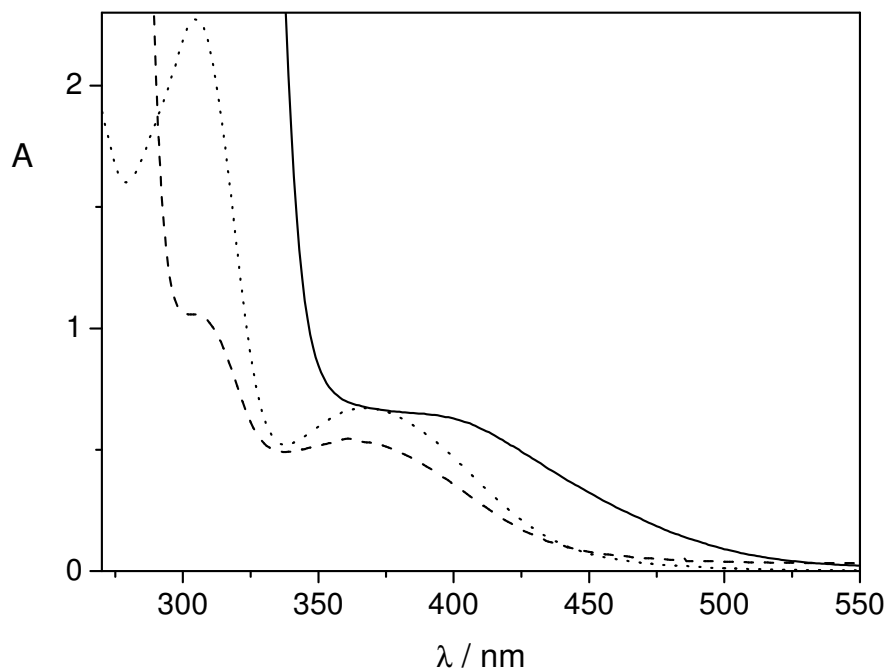


Figura 53. Espectros eletrônicos do pentacianoferrato(II) (—), do tetracianoferrato(II) isolado por cromatografia de troca iônica (---) e do tetracianoferrato(II) sintetizado (⋯).

Observa-se nos espectros eletrônicos do tetracianoferrato(II) complexo eluído e sintetizado que podem se tratar da mesma espécie. Na tentativa de caracterizar o produto formado, também foram registrados os espectros vibracionais do complexo

e do ligante na região do infravermelho, Apêndice 6, Figuras XI e XII, mas, como as funções piridina e fenol coordenados ao ferro(II) absorvem na mesma região ($620 - 400 \text{ cm}^{-1}$), não foi possível obter as informações estruturais necessárias para confirmar por qual dos dois pontos ocorre o fechamento do anel. Foi registrado ainda o espectro de ressonância magnética nuclear de prótons do complexo, Apêndice 7, Figura XIII, mas também não foi possível obter tais informações.

Embora o oxigênio seja uma base dura e o íon ferro(II) um ácido intermediário que preferencialmente se ligaria à piridina, que é uma base intermediária, a possibilidade de ocorrer o fechamento do anel pelo oxigênio não pode ser confirmada, mas tampouco pode ser refutada. Dessa forma, caso o fechamento do anel ocorra pelo nitrogênio da piridina, forma-se um anel de cinco membros e o seu maior rendimento quântico em relação ao complexo com o ligante ampy, que resulta em um quelato de mesmo tamanho, poderia ser devido ao efeito indutivo causado pelo grupo fenólico, que favoreceria o processo. Caso o fechamento do anel ocorra pelo oxigênio do fenol, forma-se um anel de seis membros e a correlação com os demais complexos que formam um quelato de mesmo tamanho fica prejudicada, uma vez que a vizinhança é diferente.

A fotorreatividade substitucional dos complexos investigados merece um estudo mais detalhado do efeito do ligante no processo, a fim de tornar possível sua utilização em portas lógicas e/ou células solares. O emprego de outros ligantes como o 2-hidroxibenzilamina ou o 2-(dimetilaminometil)piridina, bem como a utilização de outras técnicas, pode esclarecer pontos ainda passíveis de confirmação.

5. Conclusões

Os compostos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-L)]^+$, NN = ph₂phen ou Clphen e L = bpe ou stpy, sensibilizam a reação de isomerização do ligante coordenado por meio da transferência de energia do estado excitado $MLCT_{Re \rightarrow NN}$ para o estado $^3IL_{trans-L}$. A utilização da técnica de ressonância magnética nuclear de prótons permitiu a determinação do rendimento quântico real com o acompanhamento dos sinais do reagente e do fotoproduto, observados em regiões distintas, diferentemente do que ocorre ao acompanhar o processo por meio da variação dos espectros eletrônicos. A técnica de 1H RMN também permitiu determinar a absorvidade molar dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(cis-L)]^+$, tornando possível obter a sua concentração real também pela variação espectral e, conseqüentemente, corrigir os rendimentos quânticos aparentes para os correspondentes rendimentos reais.

A fotorreatividade dos complexos $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-L)]^+$ pode ser alterada pelo uso de diferentes ligantes polipiridínicos, NN. A presença de grupos retiradores de elétrons ligados à 1,10-fenantrolina diminuiu a energia do estado excitado $MLCT_{Re \rightarrow NN}$, o que levou a uma maior competição entre os processos de desativação (radiativo e não radiativo), resultando na diminuição da eficiência do processo de fotoisomerização. Além disso, os grupos retiradores de elétrons afetam o cruzamento intersistema, o que resulta em uma maior contribuição do decaimento não radiativo de parte da energia absorvida via mecanismo singleto. A substituição do ligante isomerizável *trans*-bpe pelo *trans*-stpy diminuiu a energia do estado excitado $^3IL_{trans-L}$ e os rendimentos quânticos de cruzamento intersistema podem ser preponderantes para explicar os diferentes valores de rendimento quântico de fotoisomerização determinados.

O processo de fotoisomerização, com a formação de $fac-[Re(CO)_3(NN)(cis-L)]^+$, altera a propriedade fotofísica do sistema. Enquanto os complexos com o ligante L na forma *trans* apresentam pouca ou nenhuma emissão, os complexos com o ligante na forma *cis* apresentam forte emissão atribuída ao estado excitado $^3MLCT_{Re \rightarrow NN}$, que passa a ser o de mais baixa energia. Esse processo também foi observado em filmes poliméricos como o poli(metacrilato de metila), PMMA, mostrando a viabilidade do uso desses complexos no desenvolvimento de dispositivos moleculares. Além disso, esse estado excitado 3MLCT é sensível à rigidez do meio, o que reflete no perfil do espectro de emissão. Portanto, esses compostos podem ser utilizados como nanossondas para monitorar processos de polimerização.

A fotossustituição do cianeto nos complexos $[Fe(CN)_5(NN)]^{3-}$ foi detectada devido à utilização de um excesso de ligantes quelantes adequados. Esses ligantes NN, após a coordenação à $[Fe(CN)_5]^{3-}$ por um dos N, possuem um segundo grupo coordenante nas proximidades da esfera de coordenação, permitindo a formação do anel quelato com a estabilização da espécie tetracianoferrato(II) formada.

Os rendimentos quânticos determinados mostraram que o processo é dependente do comprimento de onda de irradiação bem como do ligante utilizado. A dependência do rendimento quântico com o comprimento de onda de irradiação indica a existência de canais distintos pelos quais a fotorreação se processa. Em irradiação a energias maiores há a contribuição adicional de um segundo canal de desativação, $^1E(1)$, além do estado excitado tripleto de energia mais baixa, 3E . Uma outra interpretação envolve diferentes eficiências de cruzamento intersistema dependendo do estado inicialmente atingido, mas que levam à formação de um único estado excitado reativo, 3E .

Os complexos estudados podem ser divididos em duas séries, de acordo com o grupo funcional utilizado: as diaminas (aba e ab) e as aminopiridinas (ampy, aepy, maepy e dmampy). Para a série das diaminas, o maior rendimento quântico observado para o complexo com o ligante ab pode ser devido à maior possibilidade de fechar o anel, uma vez que existem dois pontos de coordenação para que ocorra o processo, o oxigênio ou o nitrogênio da amida. Para a série das aminopiridinas, observa-se que a formação de um anel de seis membros, que é mais estável devido à menor tensão, resulta em rendimento quântico maior, e que o grupo fenólico do ligante deve favorecer o processo.

Tendo como objetivo futuras aplicações dos complexos pentacianoferratos(II) em portas lógicas e/ou células solares sensibilizadas por corantes, faz-se necessário um estudo mais detalhado da fotorreatividade substitucional dos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NN})]^{3-}$ (NN = aba, ab, ampy, aepy, maepy e dmampy). Para elucidar as causas da dependência da fotorreatividade com a energia de excitação, podem-se conduzir experimentos com supressores e/ou utilizando técnicas rápidas.

6. Apêndice

1. Espectro de emissão do *fac*-[ClRe(CO)₃(phen)]

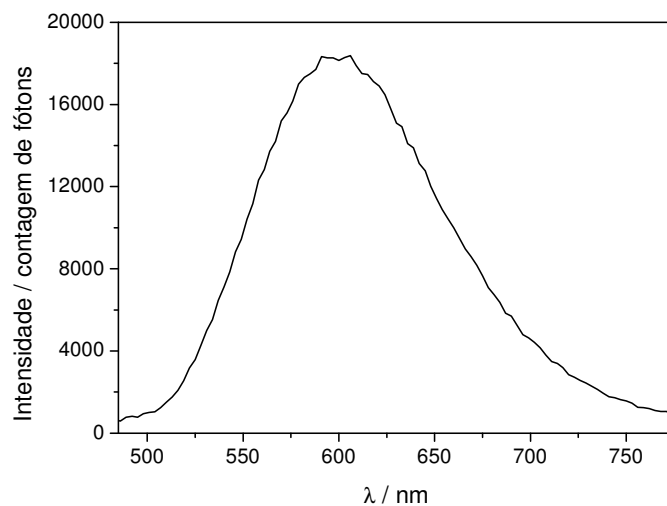


Figura I. Espectro de emissão do *fac*-[ClRe(CO)₃(phen)] em acetonitrila à temperatura ambiente. ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$, fendas: 0,25 mm (exc)/2,00 mm (em), $\mathcal{V} = 3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$)

2. Ressonância magnética nuclear de prótons

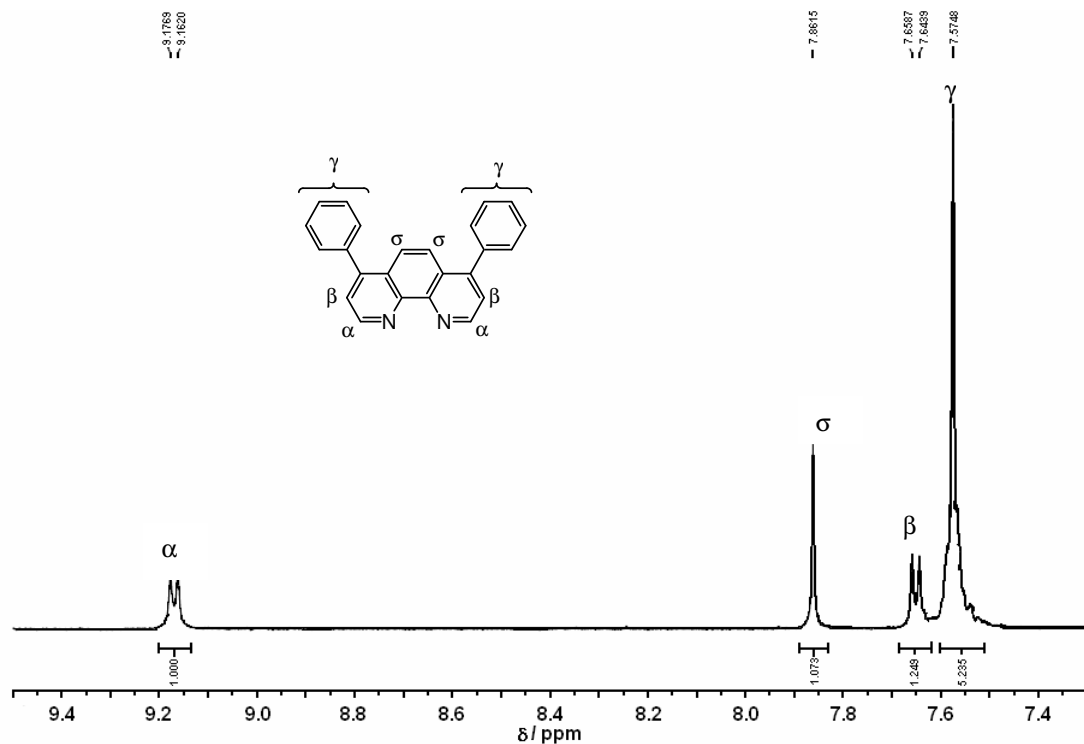


Figura II. Espectro de RMN de ¹H do composto ph₂phen em CD₃CN a 300MHz. (T = 298 K)

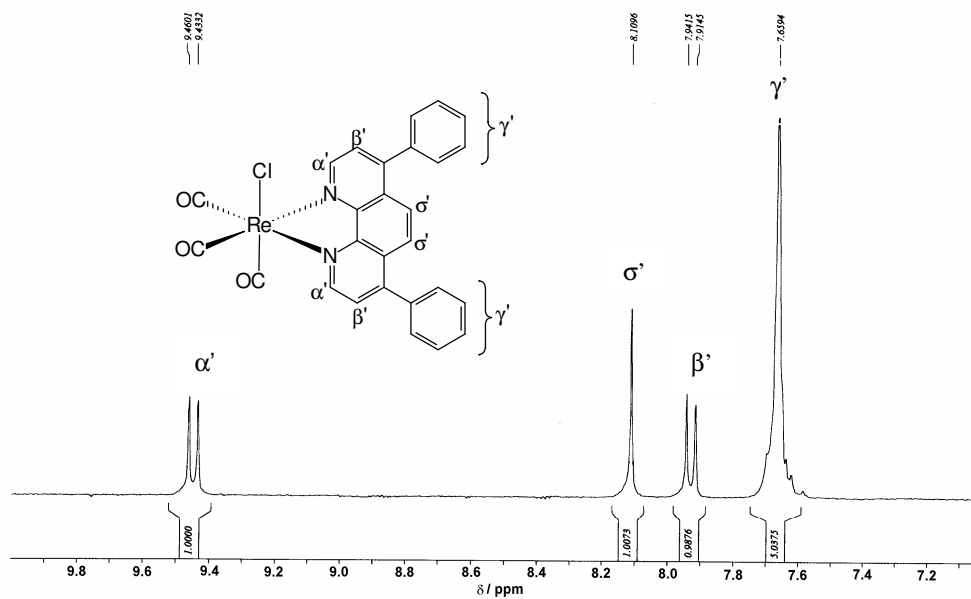


Figura III. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{fac}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})]$ em CD_3CN a 200MHz. (T = 298 K)

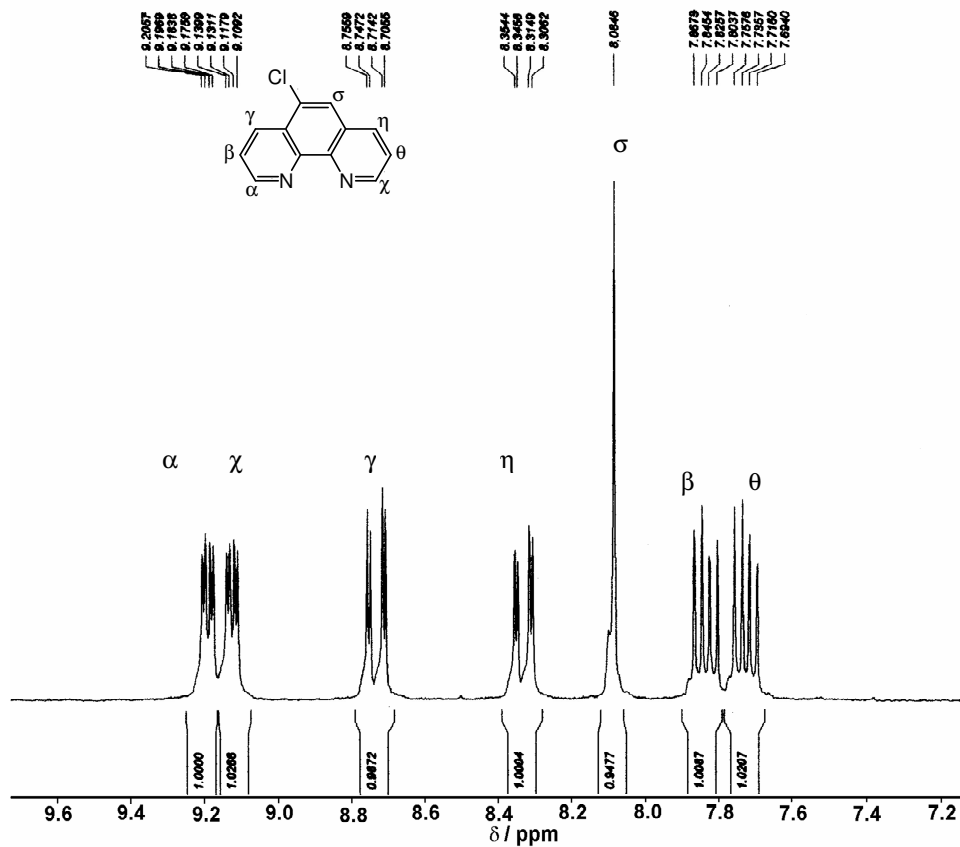


Figura IV. Espectro de RMN de ^1H do composto Clphen em CD_3CN a 200MHz. (T = 298 K)

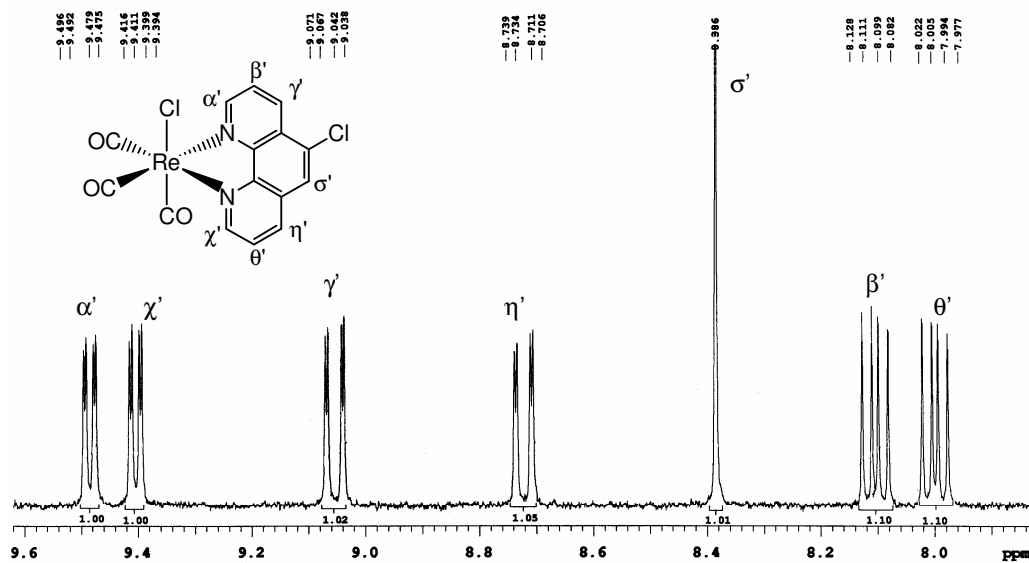


Figura V. Espectro de RMN de 1H do complexo $fac-[ClRe(CO)_3(Clphen)]$ em CD_3CN a 300MHz. (T = 298K)

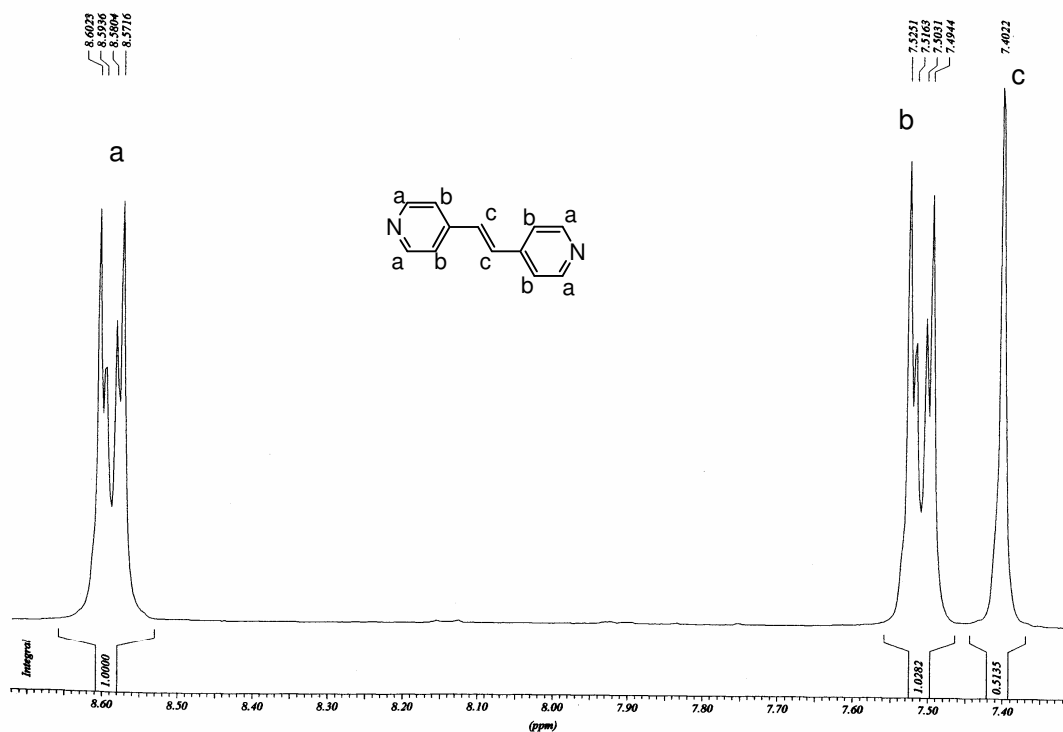


Figura VI. Espectro de RMN de 1H do composto $trans-bpe$ em CD_3CN a 200MHz. (T = 298 K)

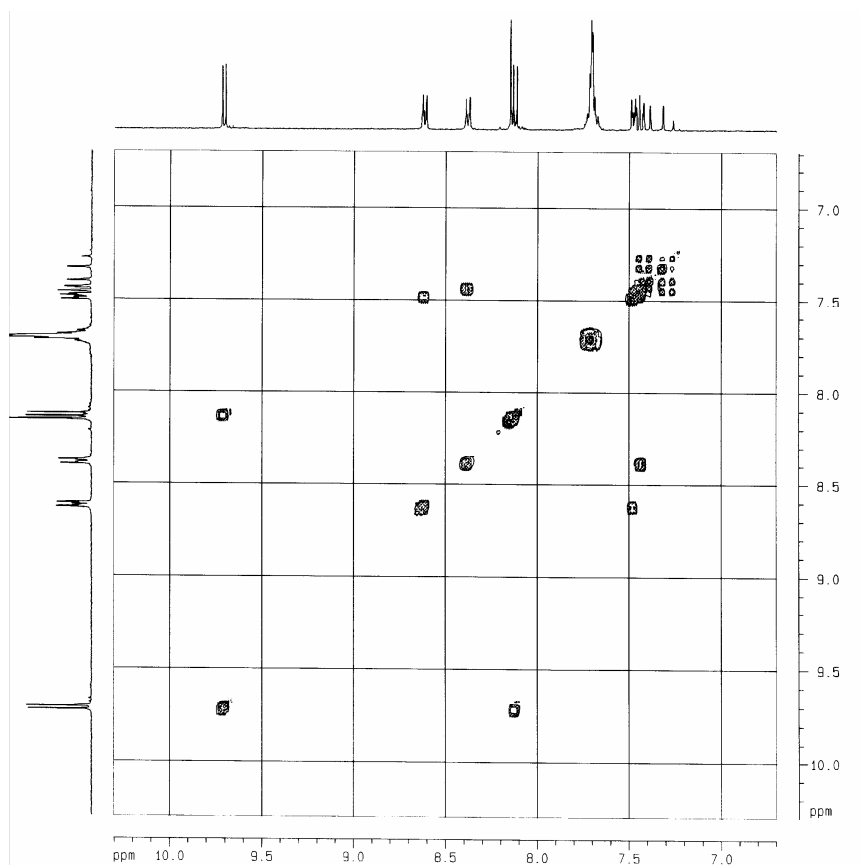


Figura VII. Espectro bidimensional (^1H - ^1H) COSY do complexo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ em CD_3CN a 300 MHz. (T = 298 K)

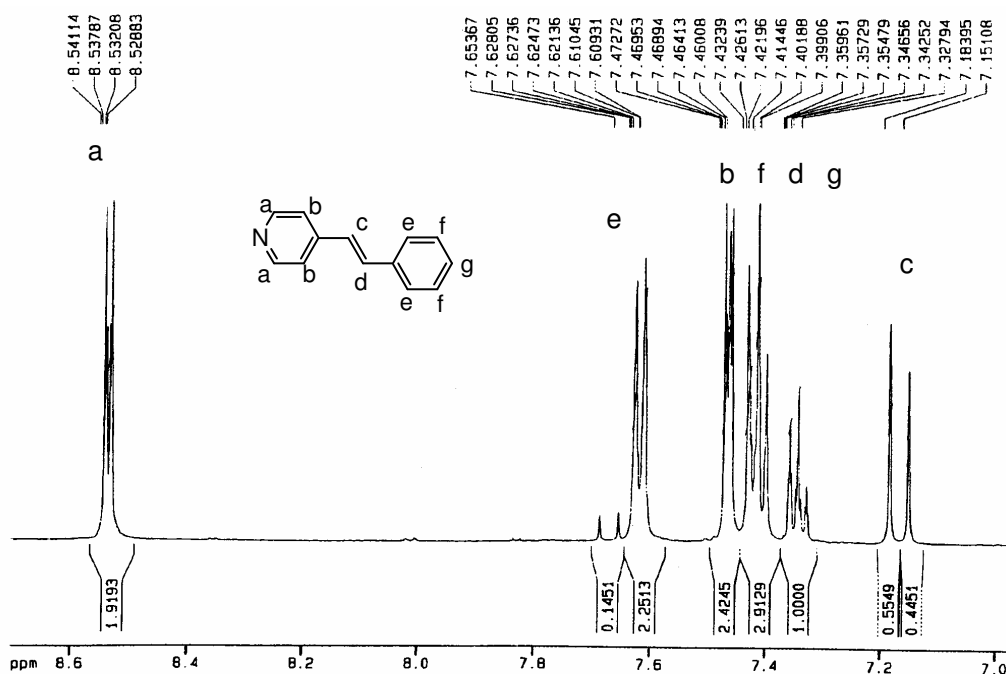


Figura VIII. Espectro de RMN de ^1H do composto *trans*-stpy em CD_3CN a 200MHz. (T = 298 K)

3. Rendimentos quânticos de isomerização determinados pela utilização da absorptividade molar dos complexos com o isômero *cis*.

Tabela I. Rendimentos quânticos de fotoisomerização do *trans*-bpe no complexo *fac*-[Re(CO)₃(ph₂phen)(*trans*-bpe)]⁺ em acetonitrila sob irradiação a 313, 334 e 365 nm.

$\lambda_{exc} / \text{nm}$	$\lambda_{acomp} / \text{nm}$	Φ_{real}	% fotólise real	$\lambda_{exc} / \text{nm}$	$\lambda_{acomp} / \text{nm}$	Φ_{real}	% fotólise real	
313^a	330	0,45 ^{a1}	7,6	334^b	330	0,43 ^{b1}	4,7	
		0,43	14,7			0,44	9,2	
		0,42	21,3			0,42	12,9	
		0,39 ^{a2}	6,4			0,41	16,4	
		0,40	13,2			0,54 ^{b2}	5,7	
		0,37	18,4			0,49	10,2	
	340	0,48 ^{a1}	8,0		0,46	14,4		
		0,47	15,6		0,44	18,2		
		0,44	22,2		340	0,44 ^{b1}	4,8	
		0,40 ^{a2}	6,4			0,45	9,2	
		0,42	13,6			0,43	13,2	
		0,40	19,3			0,42	16,8	
	350	0,46 ^{a1}	7,6			0,56 ^{b2}	5,8	
		0,44	14,6			0,51	10,6	
		0,43	21,4		0,48	15,0		
		0,38 ^{a2}	6,1		0,45	18,8		
		0,41	13,6		350	0,49 ^{b1}	5,2	
		0,38	19,3			0,45	9,3	
365^c	330	0,42 ^{c1}	3,7	0,42		12,7		
		0,44	7,8	0,41		16,4		
		0,41	10,8	0,52 ^{b2}		5,5		
		0,41	14,4	0,49		10,2		
		0,39	17,1	0,45	14,2			
		0,41 ^{c2}	3,5	0,44	18,3			
	340	0,45	7,5	340	0,47 ^{c1}	4,1		
		0,44	11,1		0,43	7,5		
		0,41	13,7		0,44	11,4		
		0,40	16,8		0,44	15,1		
		350	0,46 ^{c2}		3,8	0,42	17,9	
			0,48		8,0	0,46 ^{c2}	3,8	
			0,46		11,5	0,48	8,0	
			0,44		14,6	0,46	11,5	
			0,43		18,0	0,44	14,6	
			0,43		18,0	0,43	18,0	
		350	0,48 ^{c1}		4,1	350	0,48 ^{c1}	4,1
			0,46		7,9		0,46	7,9
0,43	11,2		0,43	11,2				
0,42	15,6		0,42	15,6				
0,41	17,5		0,41	17,5				
0,47 ^{c2}	3,9		0,47 ^{c2}	3,9				
0,48	8,0		0,48	8,0				
0,45	11,3		0,45	11,3				
0,43	14,4		0,43	14,4				
0,42	17,5		0,42	17,5				

(a) $I_0 = 1,19 \cdot 10^{16}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 2$ s, ^{a1} $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{a2} $1,9 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹;

(b) $I_0 = 3,18 \cdot 10^{15}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 10$ s, ^{b1} $4,4 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{b2} $1,7 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹;

(c) $I_0 = 5,42 \cdot 10^{15}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 2$ s, ^{c1} $3,9 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{c2} $4,1 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

Tabela II. Rendimentos quânticos de fotoisomerização do *trans*-bpe no complexo *fac*-[Re(CO)₃(Clphen)(*trans*-bpe)]⁺ em acetonitrila sob irradiação a 313, 334, 365 e 404 nm.

$\lambda_{exc} / \text{nm}$	$\lambda_{acomp} / \text{nm}$	Φ_{real}	% fotólise real	$\lambda_{exc} / \text{nm}$	$\lambda_{acomp} / \text{nm}$	Φ_{real}	% fotólise real		
313^a	330	0,58 ^{a1}	6,7	334^b	330	0,47 ^{b1}	3,3		
		0,54	13,0			0,52	7,4		
		0,54	20,0			0,56	12,3		
		0,53 ^{a2}	5,7			0,55	16,4		
		0,55	12,1			0,49 ^{b2}	6,6		
		0,55	18,6			0,51	11,7		
		0,58 ^{a3}	8,6			0,51	19,6		
		0,52	16,4			340	0,46 ^{b1}	3,1	
		340	0,54 ^{a1}				6,3	0,53	7,3
			0,53				12,9	0,57	12,1
	0,51		19,0		0,56		16,3		
	350	0,54 ^{a2}	5,7		0,51 ^{b2}		6,8		
		0,57	12,3		0,52		11,9		
		0,56	18,9		0,52		19,7		
		0,60 ^{a3}	8,9		350		0,55 ^{b1}	3,7	
		0,54	16,7				0,58	7,9	
		350	0,59 ^{a1}				6,7	0,61	12,8
			0,55			13,1	0,59	17,0	
			0,53			19,4	0,53 ^{b2}	6,9	
		365 ^c	330			0,57 ^{a2}	6,0	0,54	12,2
0,57				12,4		0,55	19,7		
0,58	18,9			404^d		330	0,50 ^{d1}	2,9	
0,62 ^{a3}	9,1						0,51	5,9	
0,55	16,8						0,50	8,8	
340	0,49				14,9		0,50	8,8	
	0,51				13,2		0,49	11,7	
	0,49				17,5		0,44	13,5	
	350				0,58 ^{c1}		4,0	0,62 ^{d2}	3,9
					0,59		8,3	0,59	7,7
		0,55	11,8		0,56		11,0		
		0,55	16,3		0,55		14,8		
		340	0,52 ^{c2}	5,2	0,60 ^{d3}	3,3			
			0,50	9,9	0,57	6,4			
			0,48	14,6	0,57	9,9			
350			0,52 ^{c3}	4,3	0,56	13,1			
			0,51	8,7	0,53	15,7			
			0,51	13,2	340	0,53 ^{d1}	3,0		
	0,49		17,5	0,52		5,9			
	340		0,58 ^{c1}	4,0		0,50	8,7		
			0,59	8,3		0,50	11,7		
			0,55	11,8		0,45	13,6		
		0,55	16,3	0,58 ^{d2}		3,7			
		350	0,52 ^{c2}	5,0		0,58	7,5		
			0,51	10,0		0,56	11,0		
0,49			14,9	0,54		14,5			
340			0,58 ^{c3}	4,8		0,61 ^{d3}	3,4		
			0,53	8,9	0,62	6,9			
			0,53	14,9	0,59	10,1			
	0,51		19,8	0,57	13,4				
	350		0,61 ^{c1}	4,2	0,54	16,1			
			0,63	8,9	350	0,59 ^{d1}	3,3		
			0,59	12,7		0,55	6,2		
		0,62	18,2	0,55		9,5			
		340	0,59 ^{c2}	5,7		0,54	12,6		
			0,55	10,9		0,50	14,7		
0,54			16,3	0,66 ^{d2}		4,2			
350			0,63 ^{c3}	5,2		0,64	8,2		
			0,59	9,0		0,62	12,2		
			0,57	15		0,59	15,8		
	340		0,71 ^{d3}	3,9		0,68	7,6		
			0,68	7,6	0,65	11,2			
			0,65	11,2	0,64	14,9			
			0,64	14,9	0,60	17,7			
		0,60	17,7						

(a) $I_0 = 1,50 \cdot 10^{16}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 2$ s, ^{a1} $3,3 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹, ^{a2} $3,6 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{a3} $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹;

(b) $I_0 = 2,53 \cdot 10^{15}$ quanta. s^{-1} , ^{b1} $\Delta t = 5$ s, $2,3 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{b2} $\Delta t = 10$ s, $3,6 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹;

(c) $I_0 = 1,35 \cdot 10^{16}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 2$ s, ^{c1} $4,3 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹, ^{c2} $3,2 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹, ^{c3} $3,7 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹;

(d) $I_0 = 2,48 \cdot 10^{16}$ quanta. s^{-1} , ^{d1} $\Delta t = 10$ s, $3,8 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{d2} $\Delta t = 15$ s, $5,6 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ^{d3} $\Delta t = 15$ s, $6,2 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

Tabela III. Rendimentos quânticos de fotoisomerização do *trans*-stpy no complexo *fac*-[Re(CO)₃(ph₂phen)(*trans*-stpy)]⁺ em acetonitrila sob irradiação a 313, 334, 365 e 404 nm.

λ_{exc} / nm	λ_{acomp} / nm	Φ_{real}	% fotólise real	λ_{exc} / nm	λ_{acomp} / nm	Φ_{real}	% fotólise real		
313^a	330	0,61 ^{a1}	9,8	334^c	330	0,64 ^{b1}	3,1		
		0,57	19,4			0,73	7,1		
		0,51 ^{a2}	7,9			0,70	10,5		
		0,53	17,2			0,69	14,0		
		0,59 ^{a3}	8,9			0,65	16,8		
		0,55	17,4			0,45 ^{b2}	3,3		
	340	0,65 ^{a1}	10,4		0,60	9,0			
		0,60	20,4		0,62	14,2			
		0,55 ^{a2}	8,5		0,66	20,8			
		0,55	17,8		340	0,61 ^{b1}	2,9		
		0,61 ^{a3}	9,1			0,72	7,0		
		0,58	18,1			0,72	10,7		
	350	0,67 ^{a1}	11,1			0,70	14,2		
		0,63	21,9			0,67	17,1		
		0,56 ^{a2}	8,9			0,45 ^{b2}	3,3		
		0,58	19,3		0,60	9,0			
		0,64 ^{a3}	9,9		0,62	14,2			
		0,60	19,4		0,66	20,8			
365^b	330	0,64 ^{a3}	9,9	350	350	0,65 ^{b1}	3,2		
		0,60	19,4			0,74	7,4		
		340	0,55 ^{c1}			7,1	0,72	11,2	
			0,51			13,7	0,68	14,3	
			0,48			19,9	0,65	17,2	
			0,63 ^{c2}			10,1	0,65	21,1	
	0,60		20,5		0,48 ^{b2}	3,5			
	0,70 ^{c3}		7,2		0,61	9,2			
	350	0,67	14,0		0,59	14,0			
		0,61	20,3		0,64	20,5			
		340	0,56 ^{c1}		7,2	404^d	330	0,46 ^{d1}	5,1
			0,53		14,0			0,39	8,9
			0,50		20,6			0,42	14,6
			0,68 ^{c2}		10,9			0,39	18,7
	0,65		22,0		0,38 ^{d2}			3,7	
	0,79 ^{c3}		7,9		0,38			7,3	
	350	0,74	16,0		0,39		11,5		
		0,64	21,4		0,38		15,5		
340		0,52 ^{c1}	6,8	0,40 ^{d3}	3,0				
		0,49	13,4	0,42	6,9				
		0,46	19,5	0,45	11,3				
		0,68 ^{c2}	11,1	0,42	14,5				
	0,62	21,4	0,42	18,2					
	0,79 ^{c3}	8,1	340	0,47 ^{d1}	5,2				
0,76	17,0	0,42		9,4					
0,62	20,5	0,43		14,8					
350	350	0,40		19,1					
		0,41 ^{d2}		3,9					
		0,46		8,8					
		0,43	12,8						
		0,42	17,0						
		0,43 ^{d3}	3,5						
340	340	0,47	7,8						
		0,46	11,6						
		0,45	15,3						
		0,44	19,3						
		0,47 ^{d1}	5,2						
		0,39	9,4						
350	350	0,41	14,8						
		0,38	19,1						
		0,35 ^{d2}	3,4						
		0,39	7,7						
		0,38	11,7						
		0,37	15,6						
350	350	0,40 ^{d3}	3,3						
		0,40	6,7						
		0,42	10,7						
		0,41	14,2						
		0,40	17,7						
		0,40	17,7						

- (a) $I_0 = 1,52 \cdot 10^{16}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 2$ s, $a^1 2,1 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$, $a^2 2,3 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ $a^3 1,5 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$;
 (b) $I_0 = 3,22 \cdot 10^{15}$ quanta. s^{-1} , $b^1 \Delta t = 5$ s, $1,7 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ $b^2 \Delta t = 5$ s, $1,1 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$;
 (c) $I_0 = {}^{c1}9,74 \cdot 10^{15}$, $\Delta t = 2$ s, $1,9 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$, $c^2 1,5 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ $c^3 1,13 \cdot 10^{16}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 2$ s, $2,8 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$;
 (d) $I_0 = 3,40 \cdot 10^{15}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 10$ s $d^1 3,9 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ $d^2 4,5 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ $d^3 5,4 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$.

Tabela IV. Rendimentos quânticos de fotoisomerização do *trans*-stpy no complexo *fac*-[Re(CO) $_3$ (Clphen)(*trans*-stpy)] $^+$ em acetonitrila sob irradiação a 313, 334, 365 e 404 nm.

λ_{exc} / nm	λ_{acomp} / nm	Φ_{real}	% fotólise real	λ_{exc} / nm	λ_{acomp} / nm	Φ_{real}	% fotólise real		
313^a	330	0,45 ^{a1}	3,7	334^b	330	0,62 ^{b1}	10,2		
		0,56	9,5			0,61	16,1		
		0,53	13,9			0,55 ^{b2}	5,5		
		0,59 ^{a2}	6,5			0,67	8,9		
		0,56	12,6			0,71	11,6		
		0,56	19,7			0,68	14,8		
		0,43 ^{a3}	3,2			0,67 ^{b3}	6,5		
		0,52	7,9			0,64	9,6		
		0,53	12,5			0,63	12,9		
		0,54	17,2			0,63	16,4		
		340	0,46 ^{a1}			3,8	340	0,60 ^{b1}	10,0
			0,56			9,5		0,60	16,0
	0,52		12,8	0,52 ^{b2}	5,5				
	0,57 ^{a2}		6,3	0,67	8,8				
	0,54		12,6	0,70	11,6				
	0,55		19,7	0,67	14,8				
	0,41 ^{a3}		3,1	0,66 ^{b3}	6,5				
	0,51		7,8	0,64	9,6				
	0,52		12,2	0,63	12,9				
	0,53		17,0	0,63	16,5				
	350		0,48 ^{a1}	3,8	350	0,64 ^{b1}		10,2	
			0,56	9,5		0,63		16,2	
		0,52	13,8	0,69 ^{b2}		5,5			
		0,59 ^{a2}	6,4	0,73		8,9			
0,56		12,7	0,70	11,7					
0,57		19,8	0,71	15,0					
0,43 ^{a3}		3,1	0,68 ^{b3}	6,5					
0,53		7,8	0,66	9,7					
0,54		12,4	0,66	13,1					
0,55		17,4	0,66	16,7					
365^c		330	0,55 ^{c1}	4,3		404^d	330	0,44 ^{d1}	2,9
			0,55	8,8				0,39	6,4
	0,56		13,8	0,37	10,1				
	0,56		18,8	0,40	15,0				
	0,62 ^{c2}		4,7	0,47 ^{d2}	4,9				
	0,60		9,2	0,40	8,6				
	0,59		14,1	0,38	12,5				
	0,58		18,8	0,37	16,5				
	0,58 ^{c3}		4,0	340	0,31 ^{d1}			2,0	
	0,60		8,6		0,33			5,6	
	0,58		12,8		0,38			10,5	
	0,57		17,2		0,37			14,1	
	340	0,54 ^{c1}	4,2		350	0,50 ^{d2}	5,1		
		0,55	8,9			0,44	9,4		
		0,57	13,9			0,39	12,9		
		0,56	19,0			0,37	16,5		
		0,59 ^{c2}	4,4			0,50 ^{d1}	3,2		
		0,59	9,2			0,50	7,9		
		0,59	14,1			0,49	12,9		
		0,56	18,6			0,47	17,7		
		0,58 ^{c3}	4,1	0,43 ^{d2}		4,3			
		0,60	8,6	0,43		8,9			
		0,56	12,5	0,41		12,9			
		0,56	17,0	0,39		16,9			
350	0,56 ^{c1}	4,2	350	0,50 ^{d1}	3,2				
	0,57	8,9		0,50	7,9				
	0,58	14,0		0,49	12,9				
	0,58	19,1		0,47	17,7				
	0,61 ^{c2}	4,4		0,43 ^{d2}	4,3				
	0,61	9,2		0,43	8,9				
	0,60	14,1		0,41	12,9				
	0,59	18,6		0,39	16,9				
	0,61 ^{c3}	4,2							
	0,62	8,6							
	0,59	12,8							
	0,58	17,3							

- (a) $I_0 = 1,16 \cdot 10^{16}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 2$ s ^{a1} $2,9 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ ^{a2} $2,2 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ ^{a3} $3,2 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$;
 (b) $I_0 = 2,17 \cdot 10^{15}$ quanta. s^{-1} , ^{b1} $\Delta t = 10$ s, $1,4 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ ^{b2} $\Delta t = 5$ s, $2,8 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$, ^{b3} $\Delta t = 5$ s, $2,4 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$;
 (c) $I_0 = 5,11 \cdot 10^{15}$ quanta. s^{-1} , $\Delta t = 5$ s ^{c1} $3,8 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ ^{c2} $3,9 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ ^{c3} $4,2 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$;
 (d) $I_0 = 2,44 \cdot 10^{15}$ quanta. s^{-1} , ^{d1} $\Delta t = 50$ s, $7,6 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ ^{d2} $\Delta t = 60$ s, $7,2 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$.

4. Cinética de decaimento da emissão

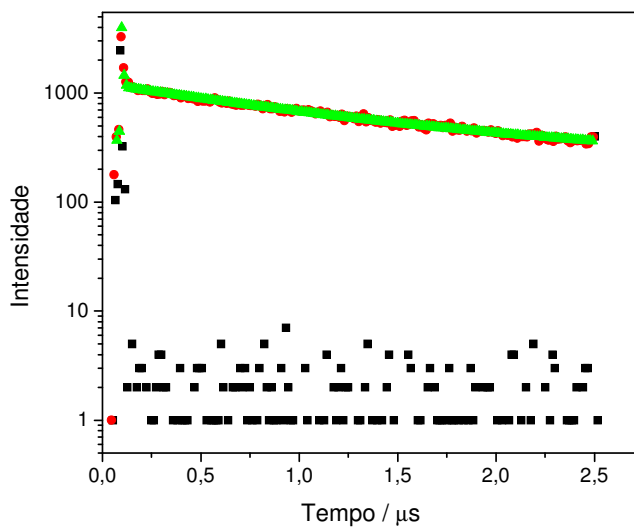


Figura VII. Decaimento da emissão do $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(cis-bpe)]^+$ em acetonitrila à temperatura ambiente. ($\lambda_{em} = 550$ nm, $\lambda_{exc} = 400$ nm)

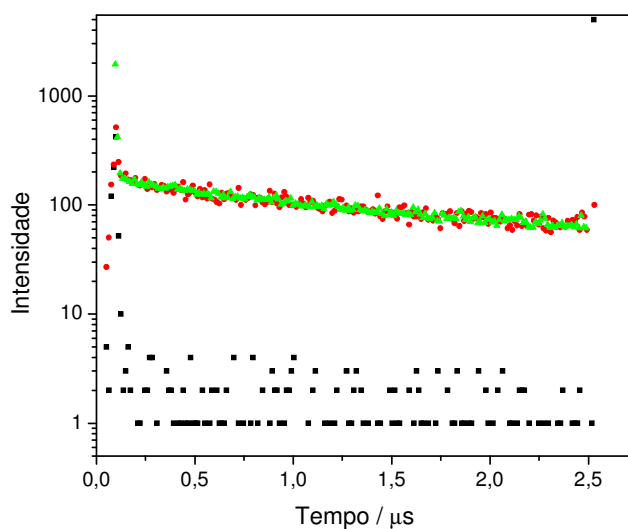


Figura VIII. Decaimento da emissão do $fac-[Re(CO)_3(ph_2phen)(cis-stpy)]^+$ em acetonitrila à temperatura ambiente. ($\lambda_{em} = 555$ nm, $\lambda_{exc} = 400$ nm)

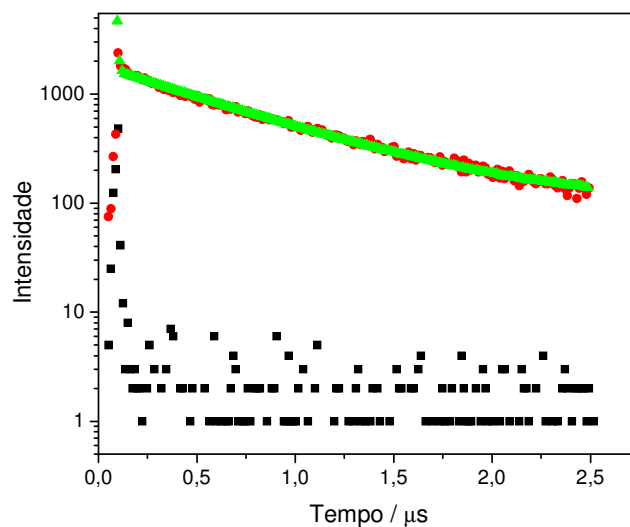


Figura IX. Decaimento da emissão do $fac-[Re(CO)_3(Clphen)(cis-bpe)]^+$ em acetonitrila à temperatura ambiente. ($\lambda_{em} = 560 \text{ nm}$, $\lambda_{exc} = 400 \text{ nm}$)

5. Espectros eletrônicos

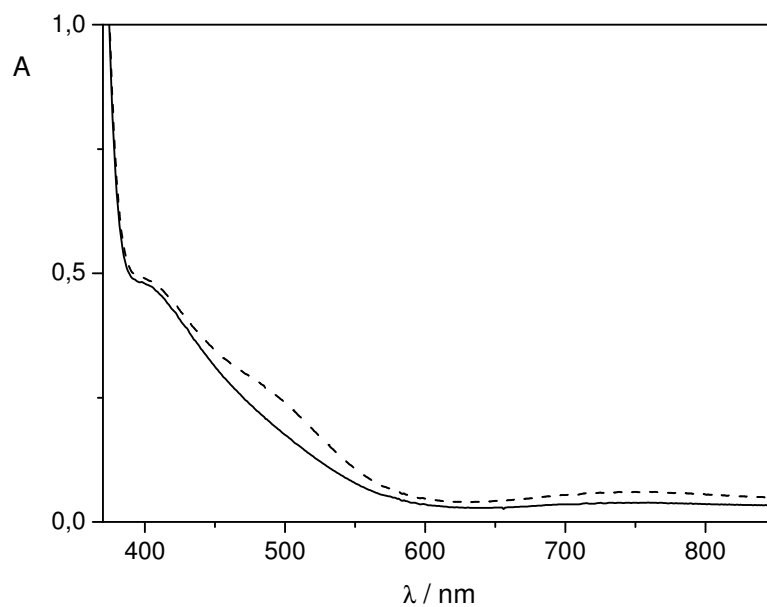


Figura X. Espectros eletrônicos de uma solução aquosa de $[Fe(CN)_5(ab)]^{3-}$ (—) e depois de 10% de fotólise (---).

6. Espectros na região do infravermelho

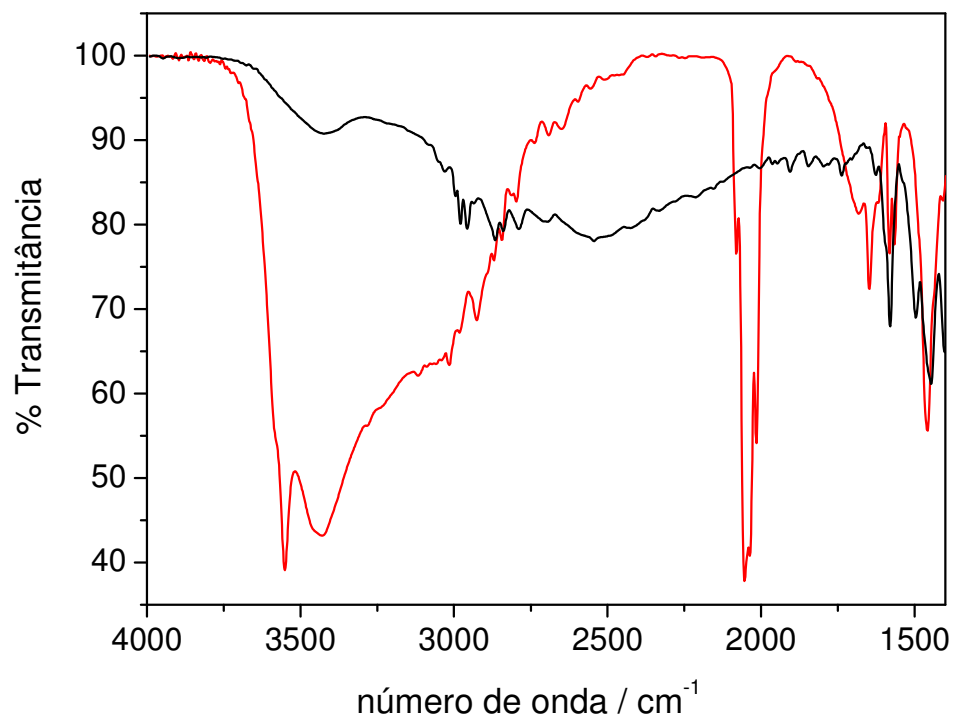


Figura XI. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos dmampy (—) e tetracianoferrato(II) (—) em KBr.

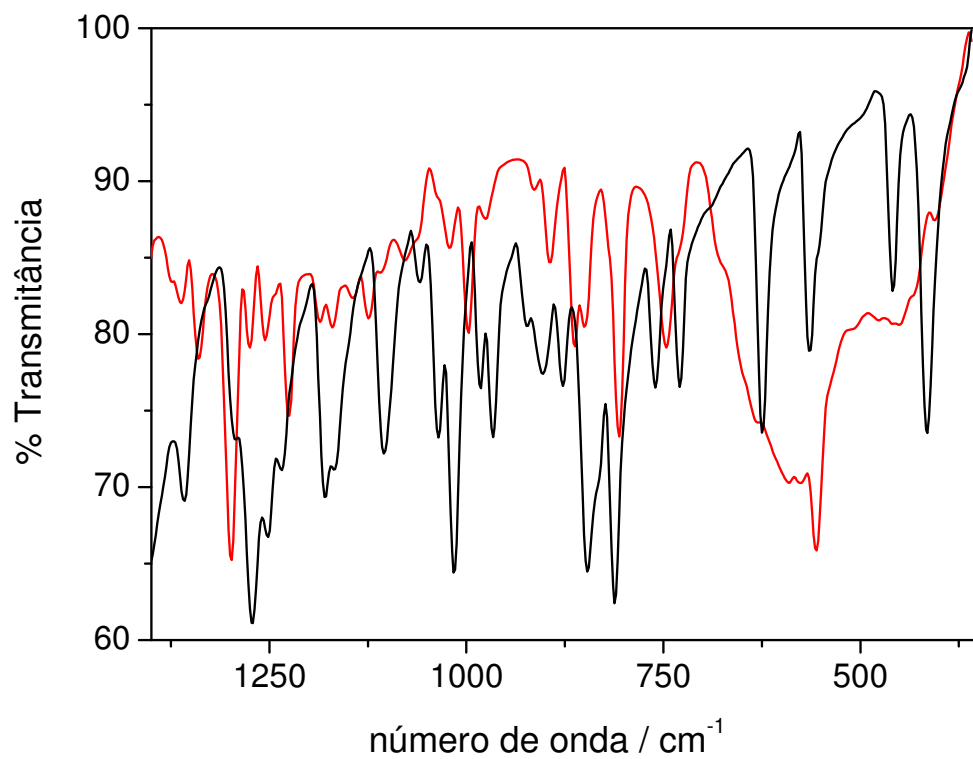


Figura XII. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos dmampy (—) e tetracianoferrato(II) (—) em KBr.

7. Ressonância magnética nuclear de prótons

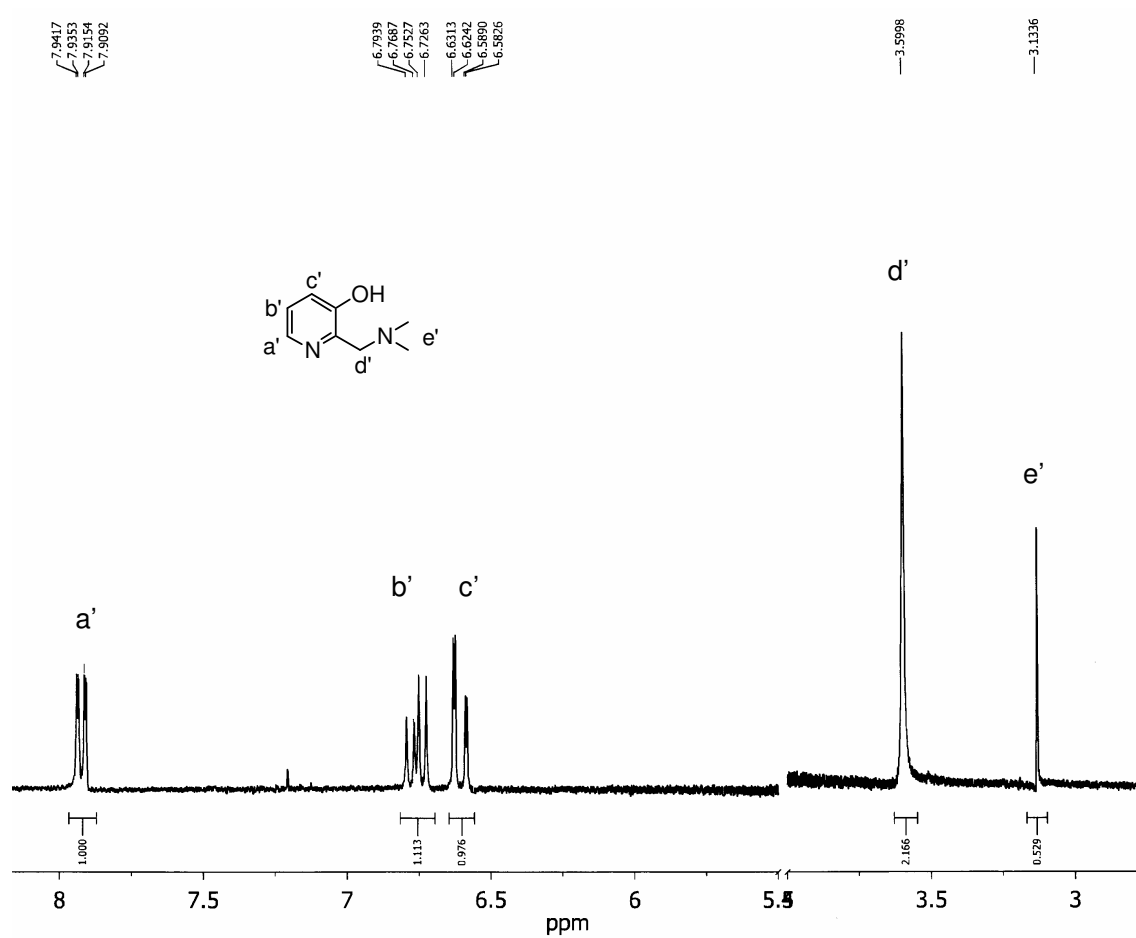


Figura XIII. Espectro de RMN de ^1H do tetracianoferrato(II) com o ligante dmampy em D_2O a 200MHz. (T = 298K)

7. Referências

1. N.Y. Murakami Iha, *Reatividades de Ligantes na Química dos Cianoferratos*, Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 1981.
2. J.D. Coyle, R.R. Hill, D.R.R. Eds., *Light, Chemical Change and Life: a source book in photochemistry*, 1982, Great Britain, The Open University.
3. P. Suppan, *Chemistry and Light*, 1994, Cambridge, The Royal Society of Chemistry.
4. N.Y. Murakami Iha, A.K. Nakano, C.G. Garcia, *Fotoquímica Inorgânica na Conversão de Energia Solar*, *Anais Assoc. Bras. Quim.*, 1998, 47, 46-56.
5. H.E. Toma, *O Mundo Nanométrico: a Dimensão do Novo Século*, 2004, São Paulo, Oficina de Textos.
6. V. Balzani, V. Carassiti, *Photochemistry of Coordination Compounds*, 1970, London, Academic Press.
7. A.W. Adamson, P.D. Fleischauer, *Concepts of Inorganic Photochemistry* 1975, John Wiley & Sons.
8. G.L. Geoffroy, M.S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, 1979, New York, Academic Press.
9. Vários autores, *State of the Art Symposium: Inorganic Photochemistry*, *J. Chem. Educ.*, 1983, 60, 784-887.
10. G.J. Ferraudi, *Elements of Inorganic Photochemistry*, 1988, New York, Wiley-interscience.
11. V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, 1991, London, Ellis Horwood.
12. O. Horváth, K.L. Stevenson, *Charge Transfer Photochemistry of Coordination Compounds*, 1993, New York, VCH Publishers Inc.
13. Vários autores, *Symposium: Applications of Inorganic Photochemistry*, *J. Chem. Educ.*, 1997, 74, 633-702.
14. V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines – A Journey into the Nano World*, 2003, Weinheim, Wiley-VCH.
15. Vários autores, *Special Issue of 16th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 1621-1842.

16. R.M. Carlos, *A aplicação da fotoquímica inorgânica nas diversas áreas da ciência*, Quim. Nova, 2007, 30, 1686-1694.
17. C.G. Garcia, *Células Solares Transparentes Baseadas na Sensibilização de TiO₂ por Bipiridinas Carboxiladas de Rutênio(II) com Isoquinolina e 4-fenilpiridina*, Dissertação de Mestrado, IQ-USP, São Paulo, 1998.
18. M. Grätzel, *Photoelectrochemical cells*, Nature, 2001, 414, 338-344.
19. C.G. Garcia, *Desenvolvimento de Célula Solar Fotoeletroquímica com TiO₂ Sensibilizado por Corantes*, Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 2002.
20. R. Argazzi, N.Y. Murakami Iha, H. Zabri, F. Odobel, C.A. Bignozzi, *Design of molecular dyes for application in photoelectrochemical and electrochromic devices based on nanocrystalline metal oxide semiconductors*, Coord. Chem. Rev., 2004, 248, 1299-1316.
21. A.S. Polo, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha, *Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells*, Coord. Chem. Rev., 2004, 248, 1343-1361.
22. M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, J.J. Lagref, P. Liska, P. Comte, C. Barolo, G. Viscardi, K. Schenk, M. Graetzel, *Stepwise assembly of amphiphilic ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cell*, Coord. Chem. Rev., 2004, 248, 1317-1328.
23. Vários autores, *Michael Graetzel Festschrift, a Tribute for his 60th Birthday, Dye Sensitized Solar Cell*, Coord. Chem. Rev., 2004, 248, 1161-1530.
24. G.J. Meyer, *Molecular approaches to solar energy conversion with coordination compounds anchored to semiconductor surfaces*, Inorg. Chem., 2005, 44, 6852-6864.
25. J.M. Kroon, N.J. Bakker, H.J.P. Smit, P. Liska, K.R. Thampi, P. Wang, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Wurfel, R. Sastrawan, J.R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien, G.E. Tulloch, *Nanocrystalline dye-sensitized solar cells having maximum performance*, Progress in Photovoltaics, 2007, 15, 1-18.
26. A.S. Polo, *Sistemas químicos integrados via complexos de rênio(I) e rutênio(II) na conversão de energia*, Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 2007.
27. A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha. *Novel Ruthenium dye-sensitizers with non-carboxylic acid anchoring groups*. in 15th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy - IPS. 2004. Paris, France.

28. D.G. Whitten, M.T. McCall, *Radiationless processes in the photochemistry of stilbazoles and 1,2-bispyridylethylenes*, J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 5097-5103.
29. Y.J. Lee, D.G. Whitten, L. Pedersen, *Importance of $^1n,\pi^*$ states in N-heterocycles. Internal conversion, intersystem crossing, and isomerization in azastilbenes*, J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 6330-6332.
30. D.G. Whitten, Y.J. Lee, *Photoaddition and photoreduction reactions of azastilbenes. Solvent effects on the photoreactivity of aza aromatics*, J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 9142-9148.
31. D.H. Waldeck, *Photoisomerization dynamics of stilbenes*, Chemical Reviews, 1991, 91, 415-438.
32. H. Görner, H.J. Kuhn, *Cis-trans photoisomerization of stilbenes and stilbene-like molecules*, Adv. Photochem., 1995, vol. 19, 1-117.
33. T. Hugel, N.B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz, H.E. Gaub, *Single-molecule optomechanical cycle*, Science, 2002, 296, 1103-1106.
34. N.B. Holland, T. Hugel, G. Neuert, A. Cattani-Scholz, C. Renner, D. Oesterhelt, L. Moroder, M. Seitz, H.E. Gaub, *Single molecule force spectroscopy of azobenzene polymers: Switching elasticity of single photochromic macromolecules*, Macromolecules, 2003, 36, 2015-2023.
35. L.V. Schäfer, E.M. Müller, H.E. Gaub, H. Grubmüller, *Elastic properties of photoswitchable azobenzene polymers from molecular dynamics simulations*, Angewandte Chemie - International Edition, 2007, 46, 2232-2237.
36. V.W.W. Yam, V.C.Y. Lau, K.K. Cheung, *Synthesis, photophysics and photochemistry of novel luminescent rhenium(I) photoswitchable materials*, Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1995, 259-261.
37. V.W.W. Yam, V.C.Y. Lau, L.X. Wu, *Synthesis, photophysical, photochemical and electrochemical properties of rhenium(I) diimine complexes with photoisomerizable pyridyl-azo, -ethenyl or -ethyl ligands*, Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions, 1998, 1461-1468.
38. V.W.W. Yam, Y. Yang, J. Zhang, B.W.K. Chu, N. Zhu, *Synthesis, characterization, and photoisomerization studies of azo- and stilbene-containing surfactant rhenium(I) complexes*, Organometallics, 2001, 20, 4911-4918.
39. C.G. Garcia, J.F. De Lima, N.Y. Murakami Iha, *Energy conversion: From the ligand field photochemistry to solar cells*, Coord. Chem. Rev., 2000, 196, 219-247.

40. M.K. Itokazu, A.S. Polo, D.L.A. De Faria, C.A. Bignozzi, N.Y.M. Iha, *Syntheses and spectroscopic characterization of fac-[Re(CO)₃(phen)(L)]PF₆, L = trans- and cis-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene*, Inorg. Chim. Acta, 2001, 313, 149-155.
41. M.K. Itokazu, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha, *Light driven isomerization of coordinated ligand and modulation of fac-[Re(CO)₃(phen)(trans-bpe)]PF₆ photoluminescence in rigid media*, Inter. J. Photoenergy, 2001, 3, 143-146.
42. R. Argazzi, E. Bertolasi, C. Chiorboli, C.A. Bignozzi, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha, *Intramolecular energy transfer processes in binuclear Re-Os complexes*, Inorg. Chem., 2001, 40, 6885-6891.
43. D.M. Dattelbaum, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha, T.J. Meyer, *Mechanism of metal-to-ligand charge transfer sensitization of olefin trans-to-cis isomerization in the fac-[Re(phen)(CO)₃(1,2-bpe)]⁺ cation*, Journal of Physical Chemistry A, 2003, 107, 4092-4095.
44. M.K. Itokazu, *Reações fotoinduzidas em alguns complexos de rênio e desenvolvimento de dispositivos moleculares*, Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 2005.
45. A.S. Polo, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha, *Photoinduced luminescence of fac-[Re(CO)₃(phen)(stpy)]⁺ in CH₃CN and PMMA*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 181, 73-78.
46. K.M. Frin, N.Y. Murakami Iha, *Photoinduced isomerization and luminescence of fac-[Re(CO)₃(ph₂phen)(bpe)]⁺*, Journal of the Brazilian Chemical Society, 2006, 17, 1664-1671.
47. A.S. Polo, M.K. Itokazu, K.M. Frin, A.O. de Toledo Patrocínio, N.Y. Murakami Iha, *Light driven trans-to-cis isomerization of stilbene-like ligands in fac-[Re(CO)₃(NN)(trans-L)]⁺ and luminescence of their photoproducts*, Coord. Chem. Rev., 2006, 250, 1669-1680.
48. A.S. Polo, M.K. Itokazu, K.M. Frin, A.O. de Toledo Patrocínio, N.Y. Murakami Iha, *Erratum to "Light driven trans-to-cis isomerization of stilbene-like ligands in fac-[Re(CO)₃(NN)(trans-L)]⁺ and luminescence of their photoproducts" [Coordination Chemistry Reviews 250 (2006) 1669-1680]* Coord. Chem. Rev., 2007, 251, 255.
49. V.W.W. Yam, C.C. Ko, L.X. Wu, K.M.C. Wong, K.K. Cheung, *Syntheses, crystal structure, and photochromic properties of rhenium(I) complexes containing the spironaphthoxazine moiety*, Organometallics, 2000, 19, 1820-1822.

50. M.Q. Sans, P. Belser, *Towards new chiroptical switches*, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, 229, 59-66.
51. O.S. Wenger, L.M. Henling, M.W. Day, J.R. Winkler, H.B. Gray, *Rhenium(I) tricarbonyl complexes with photoisomerizable ligands*, *Polyhedron*, 2004, 23, 2955-2958.
52. D.R. Tyler, *Organometallic photochemistry: Basic principles and applications to materials chemistry*, *J. Chem. Educ.*, 1997, 74, 668-672.
53. D.R. Tyler, *Photochemically degradable polymers containing metal-metal bonds along their backbones*, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, 246, 291-303.
54. W. Schnabel, *Polymer degradation: principles and practical application*, 1981, New York, Macmillan Publishing Co.
55. N. Grassie, G. Scott, *Polymer degradation and stabilization*, 1988, Cambridge, Cambridge University Press.
56. J.P. Collin, A.C. Laemmel, J.P. Sauvage, *Photochemical expulsion of a Ru(phen)₂ unit from a macrocyclic receptor and its thermal reco-ordination*, *New J. Chem.*, 2001, 25, 22-24.
57. J.P. Collin, D. Jouvenot, M. Koizumi, J.P. Sauvage, *Ru(phen)₂(bis-thioether)²⁺ complexes: Synthesis and photosubstitution reactions*, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, 360, 923-930.
58. H. Hori, J. Ishihara, K. Koike, K. Takeuchi, T. Ibusuki, O. Ishitani, *Photocatalytic reduction of carbon dioxide using fac-Re(bpy)(CO)₃(4-Xpy)]⁺ (Xpy = pyridine derivatives)*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999, 120, 119-124.
59. H. Tsubaki, A. Sugawara, H. Takeda, B. Gholamkhash, K. Koike, O. Ishitani, *Photocatalytic reduction of CO₂ using cis,trans-[Re(dmbpy)(CO)₂(PR₃)(PR'₃)]⁺ (dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)*, *Research on Chemical Intermediates*, 2007, 33, 37-48.
60. S.S. Sun, J.A. Anspach, A.J. Lees, *Self-assembly of transition-metal-based macrocycles linked by photoisomerizable ligands: Examples of photoinduced conversion of tetranuclear-dinuclear squares*, *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 1862-1869.
61. O.S. Wenger, L.M. Henling, M.W. Day, J.R. Winkler, H.B. Gray, *Photoswitchable Luminescence of Rhenium(I) Tricarbonyl Diimines*, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 2043-2048.

62. M. Busby, P. Matousek, M. Towrie, A. Vlček Jr, *Ultrafast excited-state dynamics preceding a ligand trans-Cis isomerization of fac-[Re(Cl)(CO)₃(t-4-styrylpyridine)₂] and fac-[Re(t-4-styrylpyridine)(CO)₃(2,2'-bipyridine)]⁺*, Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109, 3000-3008.
63. M. Wrighton, D.L. Morse, *The nature of the lowest excited state in tricarbonylchloro-1,10-phenanthroline rhenium(I) and related complexes*, J. Am. Chem. Soc., 1974, 96, 998-1003.
64. M.S. Wrighton, D.L. Morse, L. Pdungsap, *Intraligand lowest excited states in tricarbonylhalobis(styrylpyridine) rhenium(I) complexes*, J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 2073-2079.
65. M.S. Wrighton, *Mechanistic aspects of the photochemical reactions of coordination compounds*, Top. Curr. Chem., 1976, 65, 37-104.
66. P.J. Giordano, M.S. Wrighton, *The nature of the lowest excited state in fac-tricarbonylhalobis(4-phenylpyridine) rhenium(I) and fac-tricarbonylhalobis(4,4'-bipyridine) rhenium(I): Emissive organometallic complexes in fluid solution*, J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 2888-2897.
67. A.J. Lees, *Luminescence properties of organometallic complexes*, Chemical Reviews, 1987, 87, 711-743.
68. L. Sacksteder, A.P. Zipp, E.A. Brown, J. Streich, J.N. Demas, B.A. DeGraff, *Luminescence studies of pyridine α -diimine rhenium(I) tricarbonyl complexes*, Inorg. Chem., 1990, 29, 4335-4340.
69. D.J. Stufkens, *The remarkable properties of α -diimine rhenium tricarbonyl complexes in their metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excited states*, Comments on Inorganic Chemistry, 1992, 13, 359-385.
70. A.P. Zipp, L. Sacksteder, J. Streich, A. Cook, J.N. Demas, B.A. DeGraff, *Luminescence of rhenium(I) complexes with highly sterically*, Inorg. Chem., 1993, 32, 5629-5632.
71. A.I. Baba, J.R. Shaw, J.A. Simon, R.P. Thummel, R.H. Schmehl, *The photophysical behavior of d^6 complexes having nearly isoenergetic MLCT and ligand localized excited states*, Coord. Chem. Rev., 1998, 171, 43-59.
72. S.S. Sun, A.J. Lees, *Synthesis and photophysical properties of dinuclear organometallic rhenium(I) diimine complexes linked by pyridine-containing macrocyclic phenylacetylene ligands*, Organometallics, 2001, 20, 2353-2358.

73. S.S. Sun, A.J. Lees, P.Y. Zavalij, *Highly sensitive luminescent metal-complex receptors for anions through charge-assisted amide hydrogen bonding*, *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 3445-3453.
74. M.K. Itokazu, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha, *Luminescent rigidochromism of fac-[Re(CO)₃(phen)(cis-bpe)]⁺ and its binuclear complex as photosensors*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 160, 27-32.
75. T.G. Kotch, A.J. Lees, S.J. Fuerniss, K.I. Papathomas, R. Snyder, *The luminescent fac-CIRe(CO)₃(4,7-Ph₂phen) complex as a spectroscopic probe in monitoring photochemical polymerization of epoxy resins*, *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 4871-4873.
76. T.G. Kotch, A.J. Lees, S.J. Fuerniss, K.I. Papathomas, R.W. Snyder, *Luminescence rigidochromism of fac-CIRe(CO)₃(4,7-Ph₂phen) (4,7-Ph₂phen = 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) as a spectroscopic probe in monitoring polymerization of photosensitive thin films*, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 2570-2575.
77. A.J. Lees, *Organometallic complexes as luminescence probes in monitoring thermal and photochemical polymerizations*, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 177, 3-35.
78. S.S. Sun, A.J. Lees, *Transition metal based supramolecular systems: Synthesis, photophysics, photochemistry and their potential applications as luminescent anion chemosensors*, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, 230, 171-192.
79. B. Higgins, B.A. DeGraff, J.N. Demas, *Luminescent transition metal complexes as sensors: Structural effects on pH response*, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 6662-6669.
80. K.K.W. Lo, W.K. Hui, C.K. Chung, K.H.K. Tsang, T.K.M. Lee, C.K. Li, J.S.Y. Lau, D.C.M. Ng, *Luminescent transition metal complex biotin conjugates*, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 1724-1736.
81. S.E. Angell, C.W. Rogers, J. Zhang, M.O. Wolf, W.E. Jones Jr., *Hemilabile coordination complexes for sensing applications*, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 1724-1736.
82. S.K. Wolfe, J.H. Swinehart, *Photochemistry of pentacyanonitrosylferrate(2-), nitroprusside*, *Inorg. Chem.*, 1975, 14, 1049-1053.
83. J.E. Figard, J.D. Petersen, *Photochemistry of pentacyanoferrate(II) complexes containing aromatic nitrogen heterocyclic ligands*, *Inorg. Chem.*, 1978, 17, 1059-1063.

84. H.E. Toma, N.Y.M. Iha, *Neighboring effects in the ligand field photochemistry of the pentacyano(ethylenediamine)ferrate(II) complex*, Inorg. Chem., 1982, 21, 3573-3575.
85. N.Y. Murakami Iha, J.F. De Lima, *Ligand field photochemistry of pentacyanoferrate(II) complexes with diamine ligands: Influence of the chelating ligands and the role of neighboring group effects on the photoinduced ring closure process*, Inorg. Chem., 1991, 30, 4576-4579.
86. J.F. De Lima, S.N. Motanaga, N. Murakami Iha, *Geminate recombination in the ligand field photochemistry of pentacyanoferrate(II) complexes with 1,2-diaminoethane and 1,3-diaminopropane*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1994, 84, 177-182.
87. J.F. De Lima, N.Y. Murakami Iha, *Wavelength dependance solvent effects on the ligand field photochemistry: The ring closure process in the excited $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{tn})]^{3-}$ complex*, Can. J. Chem., 1996, 74, 476-480.
88. J.F. De Lima, A.K. Nakano, N.Y.M. Iha, *Solvent cage effects on the ligand field photochemistry of the cyanoferrate(II) complexes*, Inorg. Chem., 1999, 38, 403-405.
89. N.Y.M. Iha, H.E. Toma, J.F. De Lima, *Ligand-field photochemistry of substitutionally inert pentacyanoferrate(II) complexes*, Polyhedron, 1988, 7, 1687-1691.
90. L.C.G. Vasconcellos, K.S.M. Ferreira, L.M.A. Plicas, A.A. Batista, I.D. Moreira, E. Tfouni, D.W. Franco, *Properties of triethylphosphite complexes os pentacyanoferrate(II) and .3. cyanide photolabilization a pentacyanoferrate(II) complex with a monodentate ligand*, Inorg. Chim. Acta, 1993, 214, 23-28.
91. K. Szacilowski, *Molecular logic gates based on pentacyanoferrate complexes: From simple gates to three-dimensional logic systems*, Chemistry - A European Journal, 2004, 10, 2520-2528.
92. M. Hebda, G. Stochel, K. Szacilowski, W. Macyk, *Optoelectronic switches based on wide band gap semiconductors*, Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110, 15275-15283.
93. N. Murakami Iha, G. Ferraudi, *Photochemical and photophysical properties of fac-[Re(CO)₃(L)₂Cl] (L = quinoline or isoquinoline)*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1994, 2565-2571.

94. G. Ferraudi, N. Murakami Iha, G. Ruiz, E. Wolkan, M.E. Feliz, *Exchange of azine in fac-Re(CO)₃(4-cyanopyridine)₂Cl and fac-Re(CO)₃(quinoline)₂Cl*, Inorg. Chim. Acta, 1994, 221, 161-164.
95. C.A. Parker, C.G. Hatchard, *Photodecomposition of complex oxalates - Some preliminary experiments by flash photolysis*, J. Phys. Chem., 1959, 63, 22-26.
96. J.F.d. Lima, *Reatividade Fotoquímica dos Cianocomplexos de Ferro(II) e de Sistemas Multicomponentes*, Tese de Doutorado, IQ – USP, São Paulo, 1996.
97. G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2nd ed, Vol. II, 1965, New York, Academic Press, 1511.
98. J.F. Lima, *Reações de Fotossubstituição em Complexos Pentacianoferratos*, Dissertação de Mestrado, IQ - USP, São Paulo, 1990.
99. C.T. Bahner, L.L. Norton, *Some quaternary salts of pyrazine*, J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 2881-2882.
100. H.J. Kuhn, S.E. Braslavsky, R. Schmidt, *Chemical Actinometry (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem., 2004, 76, 2105-2146.
101. H.P. Moisés De Oliveira, A. Machulek Jr, A. De Oliveira Legendre, M.H. Gehlen, *Energy transfer between cationic dyes in homogeneous systems*, Quim. Nova, 2003, 26, 564-569.
102. M.H. Gehlen, R.V. Pereira, M.R. Gallas, T.M.H. Costa, V. Stefani, *Time-resolved fluorescence spectroscopy of cationic dyes incorporated in silica matrix by high pressure compaction*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 181, 147-151.
103. H.E. Toma, J.M. Malin, *Kinetics of formation and stability constants of some pentacyanoferrate(II) complexes of aromatic nitrogen heterocycles*, Inorg. Chem., 1973, 12, 2080-2083.
104. H.E. Toma, *Influência das interações de transferência de elétrons no comportamento dos complexos de pentaaminrutênio(II) e de pentacianoferrato(II) com ligantes insaturados*, Tese de Doutorado, IQ-SUP, São Paulo, 1974.
105. J.F. Rabek, *Experimental methods in photochemistry and photophysics*, 1982, Belfast, Northern Ireland, John Wiley e Sons, 746 – 752.
106. R.C. Evans, P. Douglas, C.J. Winscom, *Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes*, Coord. Chem. Rev., 2006, 250, 2093-2126.

107. C.T. Lin, W. Böttcher, M. Chou, C. Creutz, N. Sutin, *Mechanism of the quenching of the emission of substituted polypyridineruthenium(II) complexes by iron(III), chromium(III), and europium(III) ions*, J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 6536-6544.
108. L. Wallace, D.P. Rillema, *Photophysical properties of rhenium(I) tricarbonyl complexes containing alkyl- and aryl-substituted phenanthrolines as ligands*, Inorg. Chem., 1993, 32, 3836-3843.
109. S. Van Wallendael, R.J. Shaver, D.P. Rillema, B.J. Yoblinski, M. Stathis, T.F. Guarr, *Ground-state and excited-state properties of monometallic and bimetallic complexes based on rhenium(I) tricarbonyl chloride: Effect of an insulating vs a conducting bridge*, Inorg. Chem., 1990, 29, 1761-1767.
110. K.G. Orrell, A.G. Osborne, M. Webba Da Silva, M.B. Hursthouse, S.J. Coles, *Preparation and characterisation of rhenium(I) and platinum(IV) complexes of 2,6-bis(pyrazol-1-ylmethyl)pyridine and 2,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-ylmethyl)pyridine. Crystal structure of fac-[Re^I(CO)₃(BMPz)]*, Polyhedron, 1997, 16, 3003-3012.
111. B.J. Yoblinski, M. Stathis, T.F. Guarr, *Ligand-bridged rhenium(I) complexes: An electrochemical and photophysical study*, Inorg. Chem., 1992, 31, 5-10.
112. K. Haskins-Glusac, I. Ghiviriga, K.A. Abboud, K.S. Schanze, *Photophysics and Photochemistry of Stilbene-Containing Platinum Acetylides*, Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108, 4969-4978.
113. A.O.T. Patrocínio, N.Y. Murakami Iha, Submetido,
114. V.W.W. Yam, V.C.Y. Lau, K.Z. Wang, K.K. Cheung, C.H. Huang, *Synthesis, photophysics, photochemistry, electrochemistry and structural studies of luminescent rhenium(I) surfactant complexes; non-linear optical properties in Langmuir-Blodgett films*, J. Mater. Chem., 1998, 8, 89-97.
115. D.G. Whitten, M.T. McCall, *Inefficiency in photoisomerization of 1,2-bis-(4-pyridyl)-ethylene*, Tetrahedron Lett., 1968, 23, 2755-2758.
116. X.J. Xie, X.L. Jin, K.L. Tang, *A molybdenum complex with 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline*, Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 2001, 57, 696-697.
117. C. Goze, J.C. Chambron, V. Heitz, D. Pomeranc, X.J. Salom-Roig, J.P. Sauvage, A. Farrán Morales, F. Barigelletti, *Long-Lived MLCT Excited States-Rull Complexes with a Helical Bis-Phen Ligand*, European Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 3752-3758.

118. R.J. Watts, G.A. Crosby, *Spectroscopic characterization of complexes of ruthenium(II) and iridium(III) with 4,4'-diphenyl-2,2'-bipyridine and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline*, J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 3184-3188.
119. K.M. Frin, M.K. Itokazu, N.Y.M. Iha, *manuscrito em preparação*, 2008.
120. P. Chen, T.J. Meyer, *Electron Transfer in Frozen Media*, Inorg. Chem., 1996, 35, 5520-5524.
121. P. Chen, T.J. Meyer, *Medium effects on charge transfer in metal complexes*, Chemical Reviews, 1998, 98, 1439-1477.
122. T.W.G. Solomons, *Organic Chemistry Vol. 2*, 1996, John Wiley & Sons, 207.
123. H.E. Toma, E. Giesbrecht, J.M. Malin, E. Fluck, *Correlation of Mossbauer and visible UV spectra with aqueous substitution reactivity of several substituted pentacyanoferrate(II) complexes*, Inorg. Chim. Acta, 1975, 14, 11-15.
124. A.P. Szecsy, S.S. Miller, A. Haim, *Kinetics of formation and dissociation of complexes of pentacyanoferrate(II) with benzonitrile, dicyanobenzenes and cyanopyridines*, Inorg. Chim. Acta, 1978, 28, 189-200.
125. H.E. Toma, J.M. Malin, E. Giesbrecht, *The ion pentacyano(dimethyl sulfoxide)ferrate(II). Synthesis, characterization and substitution kinetics in aqueous solution*, Inorg. Chem., 1973, 12, 2084-2089.
126. D.H. Busch, N.A. Stephenson, *Molecular organization, portal to supramolecular chemistry. Structural analysis of the factors associated with molecular organization in coordination and inclusion chemistry, including the coordination template effect*, Coord. Chem. Rev., 1990, 100, 119-154.
127. C.H. Langford, A.Y.S. Malkhasian, *Wavelength dependence in the ligand field photochemistry of cobalt(III) amines*, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 2682-2685.
128. C. Moralejo, C.H. Langford, D.K. Sharma, *Wavelength-dependent photochemical ligand substitution in $W(CO)_5L$ ($L =$ Pyridine, piperidine)*, Inorg. Chem., 1989, 28, 2205-2209.
129. E. Lindsay, A. Vlček Jr, C.H. Langford, *Early excited state dynamics of $W(CO)_5(4\text{-cyanopyridine})$ and $W(CO)_5(4\text{-formylpyridine})$: Observation of an ultrafast intersystem crossing*, Inorg. Chem., 1993, 32, 3822-3825.
130. A.N. Geraldes, *Síntese, caracterização, Fotofísica e Fotoquímica dos Cianocomplexos de Ferro(II) e de Sistemas Supramoleculares*, 1999.

SÚMULA CURRICULAR

Karina Passalacqua Morelli Frin

karinamf@iq.usp.br

Local de nascimento: Ribeirão Preto – SP

Data: 19/11/1977

EDUCAÇÃO

Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, 2001.

Licenciatura em Química – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, 2001.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Inglês certificado pela Universidade de Cambridge – 2000

Workshop: Fronteiras e Desafios na Química Inorgânica – 2005

Treinamento na técnica de Ressonância Magnética Nuclear nos espectrômetros Brucker AC-200 (200 MHz) e Varian Unity Inova (300 MHz) – 2005

Workshop: A Interação entre Experimento e Teoria em Fotoquímica – 2006

PUBLICAÇÕES

1. K.M. Frin, N.Y. Murakami Iha, *Photoinduced isomerization and luminescence of fac-[Re(CO)₃(ph₂phen)(bpe)]⁺*, Journal of the Brazilian Chemical Society, 2006, 17, 1664-1671.
2. A.S. Polo, M.K. Itokazu, K.M. Frin, A.O. de Toledo Patrocínio, N.Y. Murakami Iha, *Light driven trans-to-cis isomerization of stilbene-like ligands in fac-[Re(CO)₃(NN)(trans-L)]⁺ and luminescence of their photoproducts*, Coordination Chemistry Reviews, 2006, 250, 1669-1680.
3. A.S. Polo, M.K. Itokazu, K.M. Frin, A.O. de Toledo Patrocínio, N.Y. Murakami Iha, *Erratum to "Light driven trans-to-cis isomerization of stilbene-like ligands in fac-*

[Re(CO)₃(NN)(trans-L)]⁺ and luminescence of their photoproducts" [Coordination Chemistry Reviews 250 (2006) 1669-1680] Coordination Chemistry Reviews, 2007, 251, 255.

PARTICIPAÇÕES EM REUNIÕES CIENTÍFICAS

1. M.K. Itokazu, K. Morelli, N.Y. Murakami Iha, *Photoinduced trans to cis isomerization of the bpe ligand coordinated to Re(I) polypyridyl complexes*, XX IUPAC Symposium on Photochemistry, Granada, Espanha, 17-22 Julho de 2004, página P138.
2. K.M. Frin, N.Y. Murakami Iha, *Photoinduced ring closure process in pentacyanoferrate(II) complexes with aminoethylpyridine chelating ligands*, XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, São Carlos – SP, Brasil, 8-11 de Setembro de 2004, página 186.
3. K.M. Frin, N.Y. Murakami Iha, *Photoassisted isomerization of the coordinated trans-bpe ligand in the fac-[Re(CO)₃(NN)(trans-bpe)]⁺ complexes followed by ¹H NMR spectroscopy*, XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, São Carlos – SP, Brasil, 8-11 de Setembro de 2004, página 187.
4. K.M. Frin, N.Y. Murakami Iha, *Rigidochromic effect on photoluminescence of fac-[Re(CO)₃(ph₂phen)(cis-bpe)]⁺*, VIII Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología, La Plata, Argentina, 8-12 de Novembro 2004, página P97.
5. K.M. Frin, N.Y. Murakami Iha, *Fotoisomerização trans→cis do ligante stpy coordenado a fac-[Re(CO)₃(ph₂phen)(trans-stpy)]⁺*, 28^a Reunião Anual da Sociedade de Química, Poços de Caldas – MG, Brasil, 30 de Maio a 02 de Junho de 2005, página FT-005.
6. K.M. Frin, R.L. Sauaia, N.Y. Murakami Iha, *Fotossustituição de CN e fechamento do anel no complexo [Fe(CN)₅(abzna)]³⁻*, 28^a Reunião Anual da Sociedade de Química, Poços de Caldas – MG, Brasil, 30 de Maio a 02 de Junho de 2005, página FT-006.
7. R.L. Sauaia, K.M. Frin, N.Y. Murakami Iha, *Fotossustituição de CN e fechamento do anel do complexo [Fe(CN)₅(L)]³⁻*, 13^o Simposio Internacional de Iniciação Científica da USP, São Carlos – SP, Brasil, 9-11 de Novembro de 2005.
8. K.M. Frin, N.Y. Murakami Iha, *Photoinduced isomerization of coordinated bpe in fac-[Re(CO)₃(Clphen)(trans-bpe)]⁺ and photoluminescence modulation*, 17th Inter-

American Photochemical Society, Salvador – BA, Brasil, 11-16 de Junho de 2006, página P24.

9. A.O.T. Patrocínio, K.M. Frin, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha, *Trans-to-cis photoisomerization of stpy in rhenium(I) polypyridyl complexes and luminescence of their photoproducts*, 17th Inter-American Photochemical Society, Salvador – BA, Brasil, 11-16 de Junho de 2006, página P58.

10. K.M. Frin, R.L. Sauaia, N.Y. Murakami Iha, *Photoinduced ring closure process in $[Fe(CN)_5(NN)]^{3-}$ with NN = aba or ab*, XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Fortaleza – CE, Brasil, 3-6 de Setembro de 2006, página 103.

11. K.M. Frin, N.Y. Murakami Iha, *True quantum yields for trans-cis photoisomerization of coordinated stilbene-like ligands in fac-[Re(CO)₃(ph₂phen)(trans-L)]⁺ determined by ¹H NMR*, XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Fortaleza – C.E., Brasil, 3-6 de Setembro de 2006, página 102.

PROTEÇÃO DE TECNOLOGIA

Registro de patente intitulada *Dispositivos compreendendo compostos imínicos de rênio(I) e seu uso como sensores*, 11/04/2008, N^o protocolo INPI 018080022076.

OUTRAS ATIVIDADES

Monitora da disciplina QFL 3101 – Introdução às Transformações Químicas no 1^o semestre de 2004 e 2005.

Monitora da disciplina QFL 2145 – Química de Coordenação no 2^o semestre de 2006.

Coorientação do aluno de iniciação científica Rodrigo L. Sauaia.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)