

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

ANTONIO OTÁVIO DE TOLEDO  
PATROCÍNIO

**Complexos de Re(I) e filmes de TiO<sub>2</sub> em  
dispositivos moleculares fotoinduzidos**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:  
09/09/2009

ANTONIO OTÁVIO DE TOLEDO PATROCÍNIO

**Complexos de Re(I) e filmes de TiO<sub>2</sub> em dispositivos  
moleculares fotoinduzidos**

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

*Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Neyde Yukie Murakami Iha*

São Paulo  
2009

Antonio Otávio de Toledo Patrocínio

Complexos de Re(I) e filmes de TiO<sub>2</sub> em dispositivos moleculares fotoinduzidos

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

Aprovado em: \_\_\_\_\_

**Banca Examinadora**

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

***Aos meus pais, Dário e Ana Maria,  
pela dedicação, apoio e carinho***

## AGRADECIMENTO(S)

À Profa. Neyde, pela orientação segura, pela amizade e pela confiança depositada;

À Dariana, pela amizade, apoio e carinho sempre demonstrados;

À Andrea, pela presença, carinho e afeto;

Aos verdadeiros amigos que sempre me apoiaram nessa trajetória;

Ao Prof. Eucler Paniago, pela amizade e orientação;

Ao Prof. Roberto Paniago, pelas análises, discussões e pela amizade;

Ao Prof. Thomas Meyer, pela oportunidade do estágio e pelas discussões científicas;

À Profa. Viktória Osório, pelo apoio e amizade;

À Andrea (*in memoriam*) por ser luz a iluminar meu caminho;

Aos familiares pela torcida e apoio;

Aos colegas de laboratório, Sérgio, Amanda e Rafael, pelo companheirismo;

Aos amigos André, Karina, Melina, Christian e Leonardo, pela paciência, discussões científicas ou não e por toda a amizade;

Aos amigos da salinha e agregados, Mariana, Renata, Vivian, Maurício, Joelson, Lincoln e Ricardo, pela amizade e companhia;

À Cida, pela amizade e boa vontade sempre demonstradas;

Aos técnicos da central analítica, em especial Adriana e Miriam, pela ajuda nas análises e por toda a atenção dispensada;

A todos os colegas do bloco e do Instituto pelo companheirismo e convivência agradável;

À FAPESP pela bolsa de doutorado direto;

À CAPES pela bolsa de doutorado sanduíche.

***“A única fonte de conhecimento é a experiência”***

***Albert Einstein***

# SUMÁRIO

Resumo	
Abstract	
Lista de abreviaturas	
Lista de compostos	
<b>1. Introdução</b>	<b>13</b>
<b>2. Objetivos</b>	<b>21</b>
<b>3. Parte Experimental</b>	<b>22</b>
3.1. Preparação e purificação dos compostos e materiais	22
3.2. Aparelhagens e técnicas experimentais	32
3.3. Tratamento de dados	44
<b>4. Resultados e discussão</b>	<b>55</b>
4.1. Células solares sensibilizadas por corantes – DSCs	55
4.1.1. Filmes de TiO <sub>2</sub> obtidos pela rota sol-gel ou pelo óxido P25	59
4.1.2. Tratamento da superfície do FTO com soluções de TiCl <sub>4</sub>	71
4.1.3. Efeito das condições de obtenção do TiO <sub>2</sub> e do tratamento da superfície dos filmes no desempenho das <i>Dye-Cells</i>	75
4.1.4. Células solares sensibilizadas por extratos naturais de amora, framboesa ou mirtilo	81
4.2. Complexos polipiridínicos de Re(I)	90
4.2.1. Propriedades espectrais, fotoquímicas e fotofísicas do sistema <i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> (Me <sub>4</sub> phen)(L)] <sup>+</sup>	91
4.2.2. Propriedades espectrais, fotoquímicas e fotofísicas do sistema <i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> (dppz)(bpe)] <sup>+</sup>	138
<b>5. Conclusões</b>	<b>157</b>
<b>6. Considerações finais e perspectivas futuras</b>	<b>161</b>
<b>7. Apêndice</b>	<b>165</b>
<b>8. Referências Bibliográficas</b>	<b>183</b>

## Resumo

Patrocínio, A.O.T. **Complexos de Re(I) e filmes de TiO<sub>2</sub> em dispositivos moleculares fotoinduzidos**. 2009. 196 p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A tese foca dois tópicos principais: a caracterização de filmes de TiO<sub>2</sub> para aplicação em células solares sensibilizadas por corantes, DSCs, e a investigação das propriedades fotoquímicas e fotofísicas de complexos polipiridínicos de Re(I).

Filmes mesoporosos de TiO<sub>2</sub> foram preparados pela rota sol-gel e pelo óxido comercial P25 (Degussa) e foram caracterizados por XRD, SEM, B.E.T e XPS. Ambos os óxidos foram empregados com sucesso nas células solares, mas os filmes do óxido preparado pela rota sol-gel são mais transparentes e adequados para a aplicação em janelas inteligentes. Já as DSCs com o óxido P25 possuem maior eficiência de conversão entre 600 e 800 nm devido ao maior espalhamento de luz nessa região causado pela presença de agregados de nanopartículas no filme mesoporoso.

Os substratos condutores foram tratados com soluções de TiCl<sub>4</sub> formando uma camada de bloqueio que diminui as reações de recombinação nas DSCs. Isso provoca um aumento da eficiência do dispositivo, de 5,7 para 6,5%. Efeito similar foi observado tratando-se a superfície dos filmes de TiO<sub>2</sub> com TiCl<sub>4</sub>, o que resultou num aumento da eficiência de transporte de elétrons nos óxidos obtidos pela rotas sol-gel tanto ácida quanto básica. O TiO<sub>2</sub> obtido pela rota básica adsorve menos corante, mas possui melhor eficiência de coleta e separação de cargas. A sobreposição dos filmes nas células solares resulta em eficiências de 5,8%.

DSCs com extratos de amora, framboesa ou mirtilo foram investigadas e avaliadas pela composição dos extratos, pelos espectros eletrônicos e de ação. A radiação prolongada da célula solar com extrato de amora, que apresentou a melhor eficiência de conversão, comprovou a estabilidade do dispositivo por no mínimo 36 semanas.



Os complexos polipiridínicos de Re(I) *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-L)]PF<sub>6</sub>, L = stpy ou bpe, e *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*trans*-bpe)]PF<sub>6</sub> foram sintetizados e caracterizados quanto às suas propriedades espectrais, fotoquímicas e fotofísicas. As variações espectrais sob irradiação em 313, 334, 365 ou 404 nm são atribuídas à isomerização *trans-cis* do ligante coordenado. Os rendimentos quânticos reais do processo,  $\Phi$ , foram determinados por <sup>1</sup>H RMN em conjunto com espectrofotometria. Os complexos com *trans*-bpe possuem  $\Phi$  independentes do comprimento de onda de irradiação com valores médios de 0,32 para o complexo com Me<sub>4</sub>phen, e 0,37 para o complexo com dppz. Já o *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-stpy)]<sup>+</sup> apresenta  $\Phi$  maiores para irradiações entre 313 e 365 nm (0,59), do que em 404 nm (0,31). A dependência do comprimento de onda de irradiação indica que mais de um mecanismo de isomerização está ocorrendo no complexo com *trans*-stpy.

Os fotoprodutos, *cis*-complexos, são luminescentes em acetonitrila a 298 K. Os complexos com Me<sub>4</sub>phen podem ser reconvertidos no isômero *trans* sob irradiação a 254 nm, com rendimentos quânticos de aproximadamente 0,15. O decaimento da emissão desses complexos foi investigado em diferentes meios e a diferentes temperaturas. O comportamento emissivo foi racionalizado em função da energia relativa dos estados excitados e um mecanismo para desativação foi proposto com a conversão interna do estado <sup>3</sup>L<sub>Me<sub>4</sub>phen</sub> para o <sup>3</sup>MLCT<sub>Re→Me<sub>4</sub>phen</sub> envolvendo uma barreira de energia.

**Palavras-chave:** Filmes de TiO<sub>2</sub>, complexos de Re(I), fotoquímica, fotofísica, conversão de energia

## Abstract

Patrocínio, A.O.T. **Re(I) complexes and TiO<sub>2</sub> films in photoinduced molecular devices**. 2009. 196 p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The thesis focus on two main topics: characterization of TiO<sub>2</sub> films for Dye-sensitized solar cells, DSCs, and investigation on photochemical and photophysical properties of Re(I) polypyridyl complexes.

Mesoporous TiO<sub>2</sub> films were prepared by sol-gel method and by commercial oxide (P25, Degussa) and were characterized by XRD, SEM, B.E.T. and XPS. Both oxides were successfully employed in solar cells. Sol-gel TiO<sub>2</sub> films are more transparent and, therefore, adequate for application on smart windows. On the other hand, DSCs with the P25 oxide have higher conversion efficiency in 600-800 nm region, due to the light scattering caused by nanoparticle aggregates in the mesoporous film.

Conductive substrates were treated with TiCl<sub>4</sub> solutions to deposit a blocking layer that decreases recombination reactions in DSCs. The treatment enhances the efficiency of the device, from 5.7 to 6.5%. Similar effect was observed by treating the surface of TiO<sub>2</sub> films in the same way. The improvement was attributed to the enhancement of the electron transport efficiency in TiO<sub>2</sub> films prepared by both, acid or basic sol-gel methods. Dye adsorption on TiO<sub>2</sub> obtained by the basic method is lower, however the oxide has higher efficiencies of charge harvesting and charge separation. The use of both films in DSCs, one over the other, results in an efficiency of 5.8%.

DSCs with natural extracts of mulberry, raspberry and blueberry were investigated analyzing extract compositions, electronic and action spectra. Long term radiation of DSCs with the mulberry solar cell, which has the highest efficiency, showed the device stability at least for 36 weeks.

Re(I) polypyridyl complexes, *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-L)]PF<sub>6</sub>, L = stpy or bpe, and *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*trans*-bpe)]PF<sub>6</sub> were synthesized and characterized by their spectral, photochemical and photophysical properties. Spectral changes under 313, 334, 365 or 404 nm irradiation are attributed to the *trans*-to-*cis* isomerization of the coordinated ligand. True quantum yields of the process,  $\Phi$ , were determined by <sup>1</sup>H NMR associated to UV-vis spectroscopy. The quantum yields for *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-bpe)] ( $\Phi = 0.32$ ) and *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*trans*-bpe)] ( $\Phi = 0.37$ ) are irradiation wavelength independent. On the other hand,  $\Phi$  for *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-stpy)]<sup>+</sup> are higher for 313, 334 and 365 nm irradiation (0.59), than at 404 nm irradiation (0.31). This indicates the occurrence of more than one isomerization pathway in the *trans*-stpy complex.

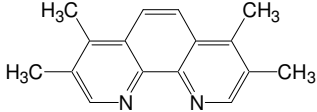
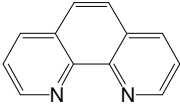
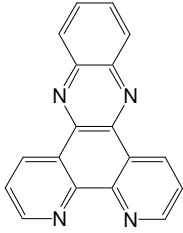
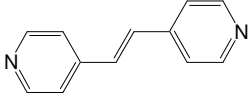
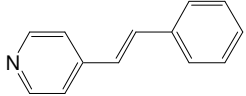
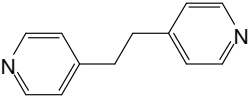
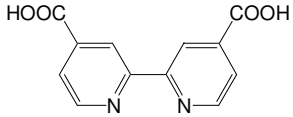

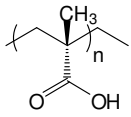
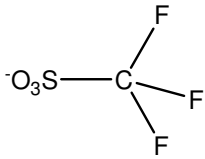
The photoproducts, *cis*-complexes, are luminescent in acetonitrile at 298 K. The Me<sub>4</sub>phen complexes can be back converted to the *trans* isomers with quantum yields of 0.15 under 254 nm irradiation. The emission decay of these complexes was investigated in different media and at several temperatures. The luminescence behavior was rationalized in terms of the relative energy of excited states. A deactivation pathway is proposed considering the internal conversion of the <sup>3</sup>IL<sub>Me<sub>4</sub>phen</sub> to the <sup>3</sup>MLCT<sub>Re→Me<sub>4</sub>phen</sub> excited states with an energy barrier.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> films, Re(I) complexes, photochemistry, photophysics, energy conversion

## Lista de abreviaturas

NN	ligantes polipiridínicos
L	ligantes ancilares
MLCT	transferência de carga do metal para o ligante
IL	transferência de carga intraligante
Exc	excitação
Em	emissão
Irr	irradiação
FTO	Vidro condutor recoberto com um filme de SnO <sub>2</sub> dopado com F <sup>-</sup>
$\lambda$	comprimento de onda (nm)
$\lambda_{\text{max}}$	comprimento de onda máximo (nm)
$\lambda_{\text{acompanh}}$	comprimento de onda de acompanhamento (nm)
$\lambda_{\text{irr}}$	comprimento de onda de irradiação (nm)
$\lambda_{\text{exc}}$	comprimento de onda de excitação (nm)
$\Phi$	rendimento quântico
$\phi$	rendimento quântico de emissão
$\Phi_{\text{trans-cis}}$	rendimento quântico de isomerização <i>trans-cis</i>
$\Phi_{\text{cis-trans}}$	rendimento quântico de isomerização <i>cis-trans</i>
$\epsilon$	absortividade molar (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
$\tau$	tempo de vida
$h$	constante de Planck ( $6,62 \times 10^{-34}$ m <sup>2</sup> kg s <sup>-1</sup> )
$\nu$	freqüência de radiação
A	absorbância
OD	densidade ótica

## Lista de compostos

Ligante	Abreviatura	Estrutura
3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina	Me <sub>4</sub> phen	
1,10-fenantrolina	phen	
dipirido[3,2-a:2'3'-c]fenazina	dppz	
<i>trans</i> -1,2-bis(4-piridil)etileno	<i>trans</i> -bpe	
<i>trans</i> -4-estirilpiridina	<i>trans</i> -stpy	
1,2-bis(4-piridil)etano	bpa	
ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina	dcbH <sub>2</sub>	
piridina	py	
polimetacrilato de metila	PMMA	
trifluorometilsulfonato	tfms	

## 1. Introdução

Nos processos fotoquímicos, a luz é utilizada como fonte de energia para a geração de um determinado trabalho por meio de uma reação química. Tais processos são amplamente utilizados pela natureza e pelos seres vivos. Citam-se, por exemplo, a fotossíntese, onde a energia luminosa é convertida em energia química, e o processo da visão, em que a informação ótica é captada, armazenada e processada [1, 2].

As pesquisas voltadas para o entendimento da dinâmica dos processos fotoquímicos e fotofísicos são intensas, não somente pelo interesse científico que esse tópico traz, mas também por ser um requisito fundamental para o desenvolvimento de novos sistemas fotoativos. De fato, a interação da matéria com a luz é um fenômeno fundamental à vida e influencia o ambiente e a sociedade.

Os processos fotoquímicos operam em uma ampla escala de tempo. Na visão, por exemplo, a isomerização *cis-trans* da rodopsina na retina ocorre em aproximadamente 200 fs [3-6] e ativa uma série de etapas térmicas que, no final, provocam um fluxo de íons  $\text{Na}^+$  em uma escala de milissegundos, permitindo o processamento da informação ótica capturada. Dessa forma, a compreensão de cada etapa nos diversos processos fotoquímicos requer a utilização de diversas técnicas, desafiando grupos de pesquisa ao redor do mundo.

Dentro das pesquisas em fotoquímica, a investigação das propriedades dos complexos metálicos, em especial aqueles de configuração  $d^6$ , têm atraído bastante interesse nas últimas décadas [7-14]. As razões para o grande interesse nessa classe de compostos são várias, podendo-se citar:

- ✓ Utilização de radiação de baixa energia (região visível do espectro ou infravermelho próximo), geralmente abaixo daquelas utilizadas para compostos orgânicos;
- ✓ estados excitados com caráter, energias e dinâmicas diferentes;
- ✓ diversos estados excitados que podem possuir energias similares;
- ✓ forte acoplamento spin-órbita, especialmente para os metais da segunda e terceira série de transição, o que garante rápido cruzamento intersistema;
- ✓ estados excitados com intensa atividade redox, possibilitando a ocorrência de uma série de reações de transferência de elétrons e/ou de energia;
- ✓ grande versatilidade sintética.

Desde a observação [15-17] das transições permitidas de transferência de carga do metal para o ligante, MLCT, em complexos polipiridínicos de Ru(II), os estudos foram estendidos a outros complexos metálicos de Re(I), Ir(III), Os(II) e Fe(II). A maior parte das investigações concentra-se na elucidação dos processos de transferência eletrônica e de energia, tanto em solução fluida como em meios rígidos [18-21]. Destacam-se aí, as pesquisas de Henry Taube, agraciado pelo prêmio Nobel, sobre a transferência fotoinduzida de elétrons em complexos de Ru(II) e Os(II), em que a reatividade dos compostos em reações de esfera externa foi modulada a partir da energia do estado MLCT [7, 22-24].

O maior entendimento da dinâmica dos processos pós-excitação nos complexos metálicos permitiu a modulação das propriedades fotoquímicas e fotofísicas por meio da mudança dos ligantes e do metal num processo conhecido como engenharia molecular [25-27]. A capacidade de modular as propriedades dos

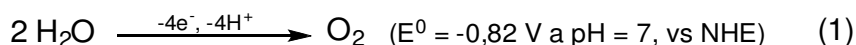
complexos abriu um leque de possíveis aplicações em catálise [28], eletroluminescência [29, 30], sensoriamento [10, 19] entre outras. Na maioria das aplicações, a energia luminosa é convertida em outra forma de energia, como corrente elétrica ou produtos químicos com alto conteúdo energético. Isso levou naturalmente à ideia de utilizar compostos de coordenação para conversão da energia solar e desenvolver dispositivos que possam ser utilizados amplamente pela sociedade. Tal mobilização ganhou ainda mais incentivo com estudos que mostram o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera devido à queima de combustíveis fósseis, o que causa o chamado efeito estufa [31-33]. A concentração de CO<sub>2</sub> se manteve quase estável e abaixo de 300 ppm até os meados do século XX, porém, nos últimos 70 anos, a quantidade de CO<sub>2</sub> na atmosfera cresceu quase exponencialmente, chegando a 370 ppm no ano 2000 [31, 34].

As possíveis consequências do aumento da temperatura na superfície da Terra têm alarmado a sociedade e incentivado as pesquisas em fontes renováveis de energia, que garantam um desenvolvimento sustentável para a humanidade. A energia solar se destaca entre as fontes renováveis pela grande abundância. Anualmente, o fluxo de radiação sobre a terra chega a  $3,4 \times 10^{24}$  J, o que supera em 7000 vezes o consumo de energia atual do mundo [33]. A utilização desse enorme potencial energético de forma eficiente é um tema relevante em diversas pesquisas sendo que o uso de compostos de coordenação é bastante promissor pelas qualidades listadas anteriormente [25, 35].

Diversos sistemas e dispositivos com compostos de coordenação vêm sendo propostos para a conversão de energia solar [26]. Um exemplo é a mimetização da fotossíntese realizada por plantas e algas verdes fora do ambiente protéico, ou seja, a realização da fotossíntese artificial [36-41]. Similarmente ao processo natural, a



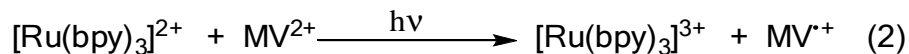
energia solar deve ser convertida em produtos químicos de alto conteúdo energético, conhecidos como combustíveis solares ou *solar fuels*. A reação chave para a fotossíntese artificial é a oxidação da água em oxigênio molecular, equação 1, que deve ocorrer sem a formação de intermediários radicalares instáveis e de difícil controle [38].



Os elétrons gerados na reação 1 podem ser utilizados para redução de  $\text{CO}_2$  em metano ou glicose, de prótons em hidrogênio molecular ou para a produção de outros combustíveis de interesse.

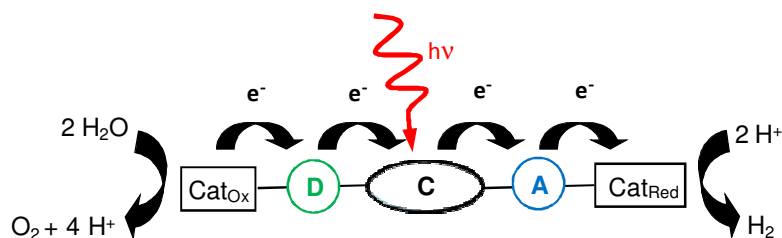
A utilização de compostos metálicos para catalisar a foto-oxidação da água é adequada devido aos diversos estados de oxidação estáveis que eles apresentam. A própria natureza utiliza quatro íons de manganês ligados por pontes oxo para catalisar a reação. É um complexo gerador de oxigênio chamado *Oxygen Evolving Complex*, OEC, cuja estrutura e mecanismo de funcionamento têm sido profundamente estudados [42-44].

Estudos fundamentais, envolvendo o complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , bpy = 2,2'-bipiridina, mostraram que é possível oxidar a água a partir da supressão oxidativa do estado MLCT por aceptores de elétrons, como o metilviologênio,  $\text{MV}^{2+}$ , equação 2,  $E^0(\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+/2+}) = 1,26 \text{ V vs NHE}$  [45].



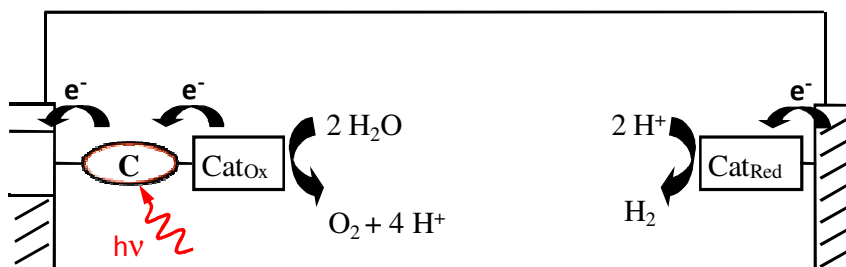
Apesar de o fotoproduto ser termodinamicamente capaz de oxidar a água, ele tende a se recombinar rapidamente com o radical  $\text{MV}^{\bullet+}$ , o que leva à necessidade do desenvolvimento de estratégias para manter os equivalentes redox formados

especialmente separados, como esquematizado na Figura 1 e direcionar a reatividade dos catalisadores de oxidação,  $\text{Cat}_{\text{Ox}}$  e de redução,  $\text{Cat}_{\text{Red}}$ .



**Figura 1.** Diagrama ilustrativo de um sistema para oxidação da água (C = cromóforo, D = doador de elétrons, A = acceptor de elétrons) [45].

Outra forma de promover a separação eficiente de cargas é por meio da imobilização do  $\text{Cat}_{\text{ox}}$  e do  $\text{Cat}_{\text{red}}$  em substratos adequados que estão unidos por um circuito externo, Figura 2.



**Figura 2.** Célula fotoeletroquímica para clivagem da água em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  [37]

Tal estratégia já é aplicada com sucesso nas células solares sensibilizadas por corante, DSCs ou *Dye-Cells*<sup>®</sup>, [46-51] que é um dos temas desta tese. Tanto nas células fotoeletroquímicas para a clivagem da água, quanto nas DSCs é importante selecionar substratos adequados para a imobilização dos compostos de coordenação. Tais substratos devem ser capazes de adsorver os sensibilizadores, receberem elétrons e transportá-los eficientemente até o circuito externo.

O desenvolvimento de substratos adequados para as células fotoeletroquímicas envolve a obtenção de materiais nanoestruturados, com alta área

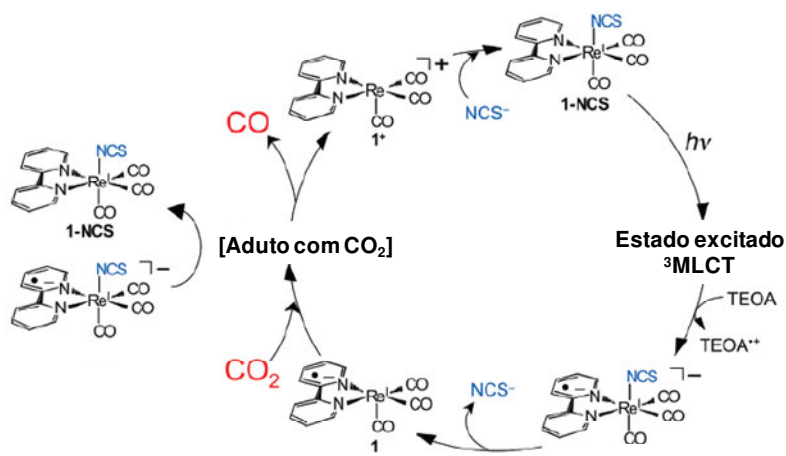
superficial e com alto controle das propriedades eletrônicas e morfológicas. Destacam-se os óxidos semicondutores, como o  $\text{TiO}_2$ , que vêm sendo largamente utilizados em aplicações fotoeletroquímicas [52-55]. A utilização de óxidos semicondutores deve-se principalmente à facilidade de obtenção e controle das propriedades dos materiais. Além disso, tais materiais são, em geral, quimicamente inertes e de fácil deposição sobre a superfície de substratos condutores [56].

No decorrer dessa tese, os filmes de  $\text{TiO}_2$  foram caracterizados com o intuito de estabelecer correlações entre a morfologia e a eficiência de células solares sensibilizadas por corante. Adicionalmente, a interação entre a superfície dos filmes de  $\text{TiO}_2$  e os complexos de  $\text{Ru(II)}$  foi investigada. Com esse estudo espera-se contribuir para a racionalização da influência dos filmes de semicondutores no desempenho fotoeletroquímico de células solares, e assim estabelecer as bases para o desenvolvimento de novos dispositivos para fotossíntese artificial e catálise em geral.

Além de englobar filmes de  $\text{TiO}_2$  como substratos de dispositivos fotoeletroquímicos e suas interações com compostos de coordenação, essa tese também trata das propriedades fotoquímicas e fotofísicas de complexos polipiridínicos de  $\text{Re(I)}$ . Tais compostos são, em geral, caracterizados pela intensa luminescência à temperatura ambiente, e pela possibilidade de atuar em processos de transferência de energia. Um exemplo da aplicação de complexos de  $\text{Re(I)}$  em processos fotoquímicos e que também contribui para o desenvolvimento sustentável é a fixação de  $\text{CO}_2$  [57-65].

O mecanismo de redução do  $\text{CO}_2$  por complexos polipiridínicos de  $\text{Re(I)}$  ainda não é completamente entendido, mas envolve a formação de espécies reduzidas, a

partir da supressão do estado  $^3\text{MLCT}$  por doadores de elétrons, como por exemplo aminas terciárias [9, 66, 67]. Takeda e colaboradores mostraram que para complexos do tipo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{L})]$ , *bpy* = 2,2'-bipiridina, *L* =  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , a redução do  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$  envolve a dissociação do ligante ancilar e a formação de adutos com o  $\text{CO}_2$ , que reagem com outras espécies reduzidas do complexo liberando  $\text{CO}$ , Figura 3 [64].



**Figura 3.** Ciclo catalítico para redução do  $\text{CO}_2$  com complexos do tipo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{L})]$ . (TEOA = trietanoamina) [64].

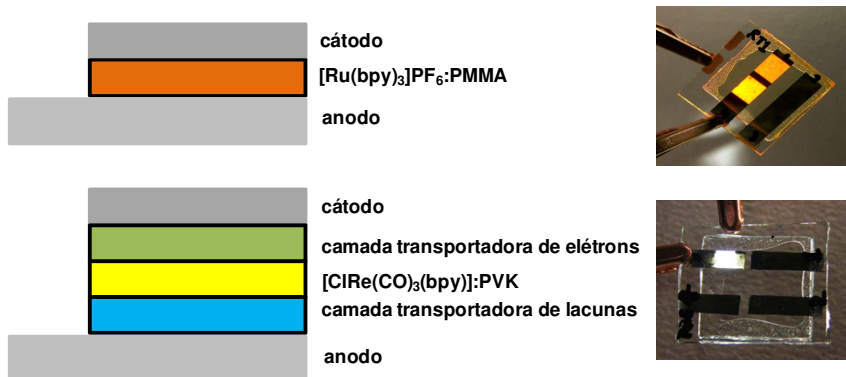
Dentro do ciclo catalítico, quatro propriedades podem ser identificadas como fundamentais para a redução eficiente do  $\text{CO}_2$ :

- Supressão eficiente do estado  $^3\text{MLCT}$  pelo agente redutor;
- dissociação do ligante ancilar para a formação dos adutos com  $\text{CO}_2$ ;
- redução eficiente dos adutos formados;
- recuperação das espécies originais depois da formação de  $\text{CO}$ .

O exemplo relatado acima mostra a importância dos estudos mecanísticos para o desenvolvimento de catalisadores e dispositivos mais eficientes. A racionalização da fotorreatividade e da dinâmica dos estados excitados nos

complexos de Re(I) são fundamentais para aplicação dos mesmos em dispositivos para conversão de energia e sensoriamento.

Outro exemplo de aplicação dos complexos metálicos são os dispositivos emissores de luz, LEDs, Figura 4. Nesses dispositivos, diversos mecanismos de eletroluminescência podem ocorrer em função do composto e da arquitetura escolhida [30, 68-70]. A interação do complexo com a matriz e o controle dos níveis de energia dos diversos componentes são fatores importantes que influenciam a eficiência de eletroluminescência [71].



**Figura 4.** Exemplos de LEDs baseados em complexos de Ru(II) e Re(I).

Nessa tese as propriedades fotoquímica e fotofísica de alguns compostos de Re(I) foram investigadas para a compreensão da reação de isomerização de ligantes do tipo estilbeno coordenados. As investigações de caráter fundamental contribuem para o maior entendimento da influência do ligante polipiridínico e da energia relativa dos estados excitados no processo de transferência de energia intramolecular.

## 2. Objetivos

O objetivo geral dessa tese de doutorado foi proporcionar a formação de recurso humano capacitado para atuar de forma significativa e independente na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais e dispositivos fotoativos para conversão de energia de forma limpa e sustentável. Os objetivos específicos foram:

- Assimilar e aprofundar as técnicas e os conhecimentos em síntese, fotoquímica e química dos sólidos e de superfícies por meio do estudo de filmes mesoporosos de  $\text{TiO}_2$  e das propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos complexos de  $\text{Re(I)}$ ;
- investigar os efeitos das condições de síntese do  $\text{TiO}_2$  nas propriedades morfológicas dos filmes e no desempenho das DSCs;
- avaliar a eficiência dos tratamentos das superfícies do substrato condutor e dos filmes de  $\text{TiO}_2$  na diminuição dos processos de recombinação de carga nas DSCs;
- aprimorar os processos de montagem e selagem das células solares de forma a aumentar a eficiência de conversão e a estabilidade das mesmas;
- avaliar a utilização de extratos naturais como sensibilizadores;
- aprofundar as investigações do comportamento fotoquímico e fotofísico de complexos polipiridínicos de  $\text{Re(I)}$  pelo estudo de sistemas contendo ligantes polipiridínicos com grupos doadores de elétrons;
- avaliar a influência dos ligantes polipiridínicos no processo de isomerização de ligantes tipo estilbeno coordenados ao  $\text{Re(I)}$ ;
- racionalizar as propriedades fotofísicas dos fotoprodutos da isomerização *trans-cis* em função da energia relativa dos estados excitados.

### 3. Parte Experimental

#### 3.1. Preparação e purificação dos compostos e materiais

##### 3.1.1. *trans*-4-estirilpiridina – *trans*-stpy

O ligante foi obtido conforme uma adaptação do procedimento descrito na literatura [72, 73]. Em um balão, foram misturados 11 mL (0,10 mol) de 4-picolina (Aldrich) previamente destilada com 10 mL (98 mmol) de benzaldeído (CRQ) e 10 mL (0,11 mol) de aldeído acético (Mallinckrodt). A mistura foi mantida em refluxo por 12 horas. O excesso de 4-picolina foi removido por destilação simples. O óleo residual foi vertido em 500 mL de água para precipitação do produto que foi recolhido por filtração, e recristalizado a partir da dissolução em 100 mL de etanol e adição de água gota a gota até a precipitação. Obtiveram-se 9,0 g (52 mmol) de *trans*-stpy, o que corresponde a um rendimento de 53%.

Os resultados da análise elementar para  $C_{13}H_{11}N$  foram: *calculados* C, 86,2%; N, 7,73%; H, 6,12%; *obtidos* C, 85,2%; N, 7,29%; H, 6,20%.  $^1H$  RMN ( $CD_3Cl$ ,  $\delta$  / ppm): 8,53 (d, 2H); 7,62 (d, 2H); 7,47 (d, 2H); 7,41 (t, 2H); 7,41, (d, 1H); 7,34 (t, 1H); 7,17 (d, 1H).

##### 3.1.2. 5,6-diona-1,10-fenantrolina – phdo

O composto 5,6-diona-1,10-fenantrolina, phdo, foi preparado para a obtenção do dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina, dppz, a partir de uma adaptação do procedimento descrito na literatura [74, 75]. Em um balão de 500 mL foram adicionados 4,0 g (22 mmol) de 1,10-fenantrolina (QM), phen, e 4,1 g (35 mmol) de KBr (Reagen). Com o

balão em um banho de gelo, foram adicionados 40 mL de ácido sulfúrico concentrado (Merck) e 20 mL de ácido nítrico concentrado (Merck) lentamente. A mistura foi aquecida por 3 horas a 80-85 °C.

Após o resfriamento da solução reacional, foram adicionados 500 mL de H<sub>2</sub>O. O pH da solução foi ajustado para 7 com o auxílio de uma solução de NaOH 6 mol L<sup>-1</sup>. A solução foi transferida para um funil de separação e o produto foi extraído com 300 mL de diclorometano (Synth). O solvente foi rotoevaporado, obtendo-se um sólido amarelo. A recristalização foi realizada dissolvendo-se o sólido em 50 mL de etanol quente e deixando-se resfriar até a temperatura ambiente. Obtiveram-se cristais amarelos que foram secos em estufa à vácuo. Foram obtidos 3,3 g (16 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 72%.

Os resultados da análise elementar para C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram: *calculados* C, 68,6%; N, 13,3%; H, 2,89 %; *obtidos* C, 68,2 %; N, 13,5%; H, 3,02%.  
<sup>1</sup>H RMN (CD<sub>3</sub>Cl δ (ppm)): 9,12 (dd, 2H); 8,56 (dd, 2H); 7,60 (dd, 2H).

### 3.1.3. dipirido[2,3-a:2'3'-c]fenazina – dppz

O ligante foi preparado com base no procedimento descrito na literatura com as adaptações necessárias [76]. Em um balão foram dissolvidos 1,0 g (4,8 mmol) de phdo e 0,64 g (5,9 mmol) de 1,2-fenilenodiamina (Merck) em 20 mL de etanol (Synth). A solução foi mantida sob refluxo por 1 hora em atmosfera de argônio e, após o resfriamento, observou-se a precipitação do produto, que foi recristalizado a partir da dissolução em etanol a quente (30 mL por grama de composto) e resfriamento lento. Obtiveram-se 0,31 g (2,7 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 56%.



Os resultados da análise elementar para  $C_{18}H_{10}N_4$  foram: *calculados* C, 76,6%; N, 19,9%; H, 3,58%; *obtidos* C, 76,1%; N, 19,1%; H, 3,46%.  $^1H$  RMN ( $CDCl_3$   $\delta$  / ppm): 9,67 (dd, 2H); 9,29 (dd, 2H); 8,37 (dd, 2H); 7,93 (dd, 2H); 7,81 (dd, 2H).

#### 3.1.4. *fac*-tricarbonilcloro(3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina)rênio(I) – *fac*- [CRe(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)]

A síntese foi realizada por meio de adaptações do procedimento descrito anteriormente para o complexo *fac*-[CRe(CO)<sub>3</sub>(phen)] [77-79]. Em um balão, 0,40 g (1,1 mmol) do complexo [CRe(CO)<sub>5</sub>] (Strem) e 0,53 g (2,2 mmol) do ligante 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina (Aldrich), Me<sub>4</sub>phen, foram misturados em 30 mL de xileno (Merck). A mistura foi mantida sob refluxo por 9 horas e a reação foi monitorada por cromatografia em camada delgada, TLC, e por espectrofotometria. Observou-se a formação de um precipitado amarelo que, após o resfriamento, foi coletado por filtração e lavado com éter etílico (Nuclear).

O sólido foi recristalizado por meio da dissolução em diclorometano (Synth) (0,15 g em 50 mL) e adição de *n*-heptano (Nuclear) até turvar. A mistura foi deixada em repouso na geladeira por uma noite. O sólido foi separado por filtração, lavado com éter etílico (Nuclear) e seco sob vácuo. Obtiveram-se 0,40 g (0,74 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 66 %.

Os resultados da análise elementar para  $C_{19}H_{17}N_2O_3ReCl$  foram: *calculados* C, 42,0%; N, 5,16%; H, 3,16%; *obtidos* C, 42,1%; N, 4,99%; H, 3,34%.  $^1H$  RMN ( $CD_3Cl$ ,  $\delta$  / ppm): 9,11 (s, 2H); 8,14 (s, 2H); 2,78 (s, 6H); 2,61 (s, 6H).

**3.1.5. *fac*-tricarbonil(trifluorometilsulfonato)(3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina)rênio(I) – *fac*-[(tfms)Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)]**

O composto foi preparado por meio de adaptações do procedimento descrito anteriormente para o *fac*-[(tfms)Re(CO)<sub>3</sub>(phen)] [78]. Foram adicionados 0,50 mL (5,0 mmol) de ácido trifílico (Aldrich) em um balão contendo 0,25 g (0,46 mmol) de *fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)] suspensos em 15 mL de diclorometano (Synth). O sistema foi mantido sob agitação em atmosfera de argônio durante 1 hora. Em seguida, adicionou-se éter etílico (QM) à solução reacional até a formação de um precipitado que foi separado por filtração, lavado com éter etílico e mantido sob vácuo num dessecador com sílica. Obtiveram-se 0,20 g (0,31 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 78%.

Os resultados da análise elementar para C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>ReS foram: *calculados* C, 36,5%; N, 4,26%; H, 2,76%.; *obtidos* C, 37,6%; N, 4,22%; H, 2,83%.  
<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>3</sub>CN, δ / ppm): 9,13 (s, 2H); 8,37 (s, 2H); 2,86 (s, 6H); 2,64 (s, 6H).

**3.1.6. hexafluorofosfato de *fac*-tricarbonil(3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina)(*trans*-4-estirilpiridina)rênio(I) – *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-stpy)]PF<sub>6</sub>**

A síntese foi baseada no procedimento descrito anteriormente para o *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)(*trans*-stpy)]PF<sub>6</sub> [78, 80]. Foram dissolvidos 0,20 g (0,31 mmol) do complexo *fac*-[(tfms)Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)] e 0,18 g (1,1 mmol) do ligante *trans*-4-estirilpiridina, *trans*-stpy, em 90 mL de metanol (Merck). A solução reacional foi deixada sob refluxo ao abrigo da luz por aproximadamente 6 horas, acompanhando-se por espectrofotometria e por TLC. Após o resfriamento da solução reacional,

adicionou-se lentamente e sob agitação  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (Aldrich) até turvamento. A mistura foi deixada em repouso na geladeira e observou-se a formação de um precipitado que foi coletado por filtração, lavado com água, éter etílico (Synth) e seco sob vácuo. Foram obtidos 0,17 g (0,16 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 53%.

Os resultados da análise elementar para  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{F}_6\text{O}_3\text{ReP}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  foram: *calculado* C, 44,7%; N, 4,88%; H, 3,52%; *obtido* C, 44,8%; N, 4,86%; H, 3,57%.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  / ppm): 9,32 (s, 2H); 8,27 (s, 2H); 8,20 (d, 2H); 7,50 (dd, 2H); 7,34 (m, 4H); 7,23 (dd, 2H); 6,98 (d, 1H); 2,67 (s, 6H); 2,27 (s, 6H).

**3.1.7. hexafluorofosfato de *fac*-tricarbonil(3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina)(*trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno)rênio(I) – *fac*-  
[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-bpe)]PF<sub>6</sub>**

A síntese foi efetuada com base no procedimento já descrito anteriormente para o complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)(*trans*-bpe)]PF<sub>6</sub> [78, 80]. Foram dissolvidos 0,47 g (0,71 mmol) do complexo *fac*-[(tfms)Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)] e 0,37 g (2,0 mmol) do ligante *trans*-1,2-bis(piridil)etileno, *trans*-bpe, (Aldrich) em 50 mL de metanol (Merck). A solução reacional foi mantida sob refluxo por aproximadamente 6 horas ao abrigo da luz, sendo monitorada por espectrofotometria e por TLC. Após o resfriamento da solução, adicionaram-se, lentamente e sob agitação, 115 mg (0,71 mmol) de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (Aldrich). A mistura foi deixada em repouso na geladeira e observou-se a formação de um precipitado amarelo que foi coletado por filtração, lavado com água e com éter etílico (Synth) e seco sob vácuo. Foram obtidos 0,27 g (0,33 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 59%.

Os resultados da análise elementar para  $C_{31}H_{27}N_4F_6O_3ReP$  foram: *calculados* C, 44,6%; N, 6,71%; H, 3,26%; *obtidos* C, 44,0%; N, 6,60%; H, 2,97%.

$^1H$  RMN ( $CD_3CN$   $\delta$  / ppm): 9,34 (s, 2H); 8,60 (d, 2H); 8,57 (s, 2H); 8,32 (d, 2H); 7,46 (d, 2H); 7,35 (d, 2H); 7,29 (d, 1H); 7,22 (d, 1H); 2,82 (s, 6H); 2,68 (s, 6H).

**3.1.8. hexafluorofosfato de *fac*-tricarbonil(3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina)(1,2-bis(4-piridil)etano)rênio(I) – *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(bpa)]PF<sub>6</sub>**

O composto foi preparado de acordo com o procedimento descrito anteriormente, com algumas adaptações [81]. Foram dissolvidos 0,16 g (0,24 mmol) de *fac*-[(tfms)Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)] e 0,13 g (0,70 mmol) de 1,2-bis(4-piridil)etano, bpa, (Aldrich) em 50 mL de metanol e a mistura foi mantida sob refluxo por 5 horas. Após o resfriamento, adicionou-se lentamente  $NH_4PF_6$  até o turvamento da solução. A mistura foi mantida no refrigerador e o produto foi separado por filtração, lavado com água e éter etílico (Fisher) e seco sob vácuo. Foram obtidos 0,14 g (0,17 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 70%.

Os resultados da análise elementar para  $C_{31}H_{29}N_4F_6O_3ReP$  foram: *calculados* C, 44,5%, N, 6,70%, H, 3,49%; *obtidos* C, 43,9%, N, 6,63%, H, 3,39%.

$^1H$  RMN ( $CD_3CN$   $\delta$  / ppm): 9,30 (d, 2H); 8,30 (dd, 4H); 8,14 (d, 2H); 6,81 (dd, 4H); 3,41 (d, 2H); 2,82 (s, 6H); 2,67 (s, 6H).

**3.1.9. *fac*-tricarbonilcloro(dipirido[2,3-*a*:2'3'-*c*]fenazina)rênio(I) – *fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(dppz)]**

O complexo foi sintetizado com base no procedimento descrito anteriormente [73, 76]. Em um balão, foram misturados 0,25 g (0,89 mmol) de dppz e 0,21 g (0,60 mmol) de [ClRe(CO)<sub>5</sub>] (Strem) em 20 mL de xileno (Merck). A mistura foi mantida em refluxo por 5 horas, sendo monitorada por espectrofotometria e por TLC. Após o resfriamento da mistura, o produto formado foi recolhido por filtração. A recristalização foi feita pela dissolução em diclorometano (Synth) (25 mL por grama de composto) e adição gota a gota de *n*-pentano (Nuclear). Obtiveram-se 0,28 g (0,48 mmol) de produto, o que corresponde a um rendimento de 80%.

Os resultados da análise elementar para C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>ReCl foram: *calculados* C, 42,9%; N, 9,53%; H, 1,72%; *obtidos* C, 43,2%; N, 9,24%; H, 1,80%. <sup>1</sup>H RMN (CD<sub>3</sub>CN, δ / ppm): 9,85 (dd, 2H); 9,45 (dd, 2H); 8,45 (dd, 2H); 8,03 (m, 4H).

**3.1.10. *fac*-tricarbonil(trifluorometilsulfonato)(dipirido[2,3-*a*:2'3'-*c*]fenazina)rênio(I) – *fac*-[(tfms)Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)]**

A síntese foi baseada no procedimento descrito anteriormente [73]. 0,28 g (0,50 mmol) do complexo *fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(dppz)] foram suspensos em 20 mL de diclorometano (Synth) e a mistura foi mantida sob agitação e atmosfera inerte por 30 minutos. Em seguida, 0,80 mL (5,0 mmol) de ácido trifílico (Aldrich) foram adicionados à mistura, que foi mantida sob agitação e atmosfera de argônio por cerca de 1 hora. O produto foi precipitado pela adição de 40 mL de éter etílico (Synth), recolhido por filtração e seco sob vácuo. Obtiveram-se 0,33 g (0,47 mmol) de produto, o que corresponde a um rendimento de 93%.

Os resultados da análise elementar para  $C_{24}H_{17}N_4F_3O_6ReS$  foram: *calculados* C, 37,7%; N, 7,99%, H, 1,44%; *obtidos* C, 37,1%; N, 7,88%, H, 1,54%.

### 3.1.11. hexafluorofosfato de *fac*-tricarbonil(dipirido[2,3-a:2'3'-c]fenazina)(*trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno) rênio(I) – *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*trans*-bpe)]PF<sub>6</sub>

A síntese foi efetuada com base no procedimento já descrito anteriormente para o complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)(*trans*-bpe)]PF<sub>6</sub> [78, 80]. Foram dissolvidos 0,30 g (0,43 mmol) do complexo *fac*-[(tfms)Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)] e 0,24 g (1,3 mmol) do ligante *trans*-bpe (Aldrich) em 50 mL de metanol (Merck). A solução reacional foi mantida sob refluxo por aproximadamente 6 horas ao abrigo da luz, sendo monitorada por espectrofotometria e por TLC. Após o resfriamento da solução, adicionaram-se lentamente e sob agitação 70 mg (0,43 mmol) de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (Aldrich). A mistura foi deixada em repouso na geladeira e observou-se a formação de um precipitado amarelo que foi coletado por filtração, lavado com água e éter etílico (Synth). O complexo foi purificado por meio de agitação em isopropanol (Merck), recolhido por filtração e seco em estufa sob vácuo. Foram obtidos 0,11 g (0,13 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 30%.

Os resultados da análise elementar para  $C_{33}H_{20}N_6F_6O_3ReP$  foram: *calculados* C, 45,0%; N, 9,71%, H, 2,31%; *obtidos* C, 45,0%; N, 9,54%; H, 2,29%.

<sup>1</sup>H RMN (CD<sub>3</sub>CN, δ / ppm): 9,91 (dd, 2H); 9,68 (dd, 2H); 8,52 (dd, 2H); 8,45 (dd, 2H); 8,30 (dd, 2H); 8,28 (dd, 2H); 8,13 (dd, 2H); 7,37 (dd, 2H); 7,35 (dd, 2H); 7,31 (d, 1H); 7,18 (d, 1H).

### 3.1.12. tris(oxalato)ferrato(III) de potássio – $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

O actinômetro  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  utilizado nos experimentos fotoquímicos foi preparado segundo a adaptação [82] do procedimento descrito por Hatchard e Parker [83]. Em um balão, 32 g (0,20 mol) de  $K_2(C_2O_4) \cdot H_2O$  (Merck) foram dissolvidos em 50 mL de água a 40°C sob agitação. A seguir foram adicionados 15 g (55 mmol) de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (Merck) à solução e manteve-se em agitação por 30 minutos. Após o resfriamento, a solução foi mantida em repouso sob refrigeração até a formação de cristais verdes que foram separados por filtração. O produto foi recristalizado duas vezes por meio de dissolução em água a 65°C e resfriamento lento. Foram obtidos 20 g (40 mmol) do produto correspondendo a um rendimento de 73%.

### 3.1.13. *cis*-diisocianato(bis(ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)rutênio(II) - $cis-[Ru(dcbH_2)_2(NCS)_2]$

O complexo *cis*- $[Ru(dcbH_2)_2(NCS)_2]$ , N3, disponível no laboratório, foi sintetizado conforme o procedimento descrito na literatura [84]. 0,30 g (0,45 mmol) de *cis*- $[Ru(dcbH_2)_2(Cl)_2]$  foram dissolvidos em 30 mL de N,N'-dimetilformamida (DMF) e adicionaram-se 20 mL de uma solução aquosa de NaOH (Aldrich) 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Sob agitação e atmosfera de argônio, foram adicionados 2 mL de uma solução aquosa de NaSCN 2,0 mol L<sup>-1</sup>. A mistura reacional foi deixada sob refluxo por 8 horas. Ao final da reação, adicionou-se ácido perclórico 2 mol L<sup>-1</sup> até a precipitação do produto final, que foi recristalizado pela dissolução em água e adição de HNO<sub>3</sub> até o pH do meio ser aproximadamente 3,5. O produto foi recolhido por filtração e

seco sob vácuo. Obtiveram-se 0,26 g (0,35 mmol) do composto, o que corresponde a um rendimento de 78%.

Os resultados da análise elementar para  $C_{26}H_{16}O_{10}RuS_2$  foram: *calculados*: C, 42,1%, N, 11,3%, H, 2,72%; *obtidos*: C, 42,7%, N, 10,9%, H, 3,06%.

$^1H$  RMN ( $CD_3CN$ ,  $\delta$  / ppm): 9,76 (d, 2H); 8,98 (s, 2H); 8,81 (s, 2H); 8,30 (s, 2H); 7,72 (d, 2H); 7,53 (d, 2H).

#### **3.1.14. Obtenção do sol de $TiO_2$ a partir da hidrólise ácida do isopropóxido de titânio(IV)**

A obtenção do sol de  $TiO_2$  a partir do processo sol-gel foi baseada no procedimento descrito na literatura [84]. Sob agitação, 12,0 mL de isopropóxido de titânio(IV) 98 % (Strem) foram adicionados lentamente a 75 mL de uma solução de  $HNO_3$  0,1 mol  $L^{-1}$  e deixou-se a mistura sob agitação por 8 horas a 80°C. A suspensão resultante foi então autoclavada por 8 h a 200°C (300 psi) num vaso de pressão de titânio (Parr). Após o resfriamento, a concentração do sol foi ajustada para 150-200 mg  $mL^{-1}$  e as partículas foram dispersas por meio de agitação magnética. Adicionaram-se então 1,4 g (0,07 mmol) de Carbowax 20M (Supelco) para a estabilização do sol que foi mantido sobre agitação por mais 12 horas.

#### **3.1.15. Obtenção do sol de $TiO_2$ a partir da hidrólise básica do isopropóxido de titânio(IV)**

O  $TiO_2$  pela rota básica foi obtido segundo adaptação do procedimento descrito na literatura [85, 86]. 12 mL de isopropóxido de titânio (IV) (Strem) foram



adicionados lentamente a 70 mL de uma solução 0,2 mol L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>OH. Após a agitação por 8 horas a 80°C, o sol foi autoclavado por 8 horas a 200°C (300 psi) num vaso de pressão de titânio (Parr). A concentração do mesmo foi ajustada para 150-200 mg mL<sup>-1</sup>. As partículas foram dispersas por meio da adição de 1,4 g (0,07 mmol) de Carbowax 20M (Supelco) e agitação magnética por 12 horas.

### **3.1.16. Obtenção do sol de TiO<sub>2</sub> por meio do óxido comercial Degussa P25**

O procedimento utilizado baseia-se naquele descrito na literatura [84, 87]. 12 g de TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 foram misturados a 4,0 mL de água e 0,40 mL de acetilacetona (Merck). A mistura foi macerada até se tornar homogênea. Em seguida, adicionaram-se 12,0 mL de água e 0,40 mL de Triton X-100 (Aldrich) e manteve-se a mistura sob agitação magnética por 12 h até a formação de um sol homogêneo e estável.

## **3.2. Aparelhagens e técnicas experimentais**

### **3.2.1. Cromatografia de camada delgada – TLC**

O acompanhamento das sínteses dos complexos de Re(I) foi realizado por meio de cromatografia de camada delgada, TLC. As amostras foram aplicadas sobre placas cromatográficas de sílica gel (Aldrich – Z12278-5) que contêm um indicador luminescente frente à luz UV. Como fase móvel, utilizou-se etanol ou metanol, ambos saturados com NaCl. A visualização das manchas foi feita em uma câmara escura com iluminação UV a 254 ou 365 nm.

### 3.2.2. Análise Elementar

As análises elementares foram realizadas pela Central Analítica do IQ-USP num *Elementar Analyzer* CHN modelo 2400 (Perkin-Elmer), que permite a determinação de porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

### 3.2.3. Espectros de absorção na região do visível e do ultravioleta – UV-Vis

As medidas de absorção na região do UV-Vis foram efetuadas num espectrofotômetro 8453 *diode array* (HP). Foram empregadas cubetas retangulares de quartzo de caminho óptico igual a 1,000 ou 0,100 cm.

### 3.2.4. Ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$ RMN

Os espectros foram obtidos utilizando espectrômetros Unity INOVA de 300 MHz (Varian) ou AC-200 de 200 MHz (Bruker), ambos multiusuários, ou um espectrômetro DRX-500 Avance de 500 MHz (Varian), da Central Analítica do IQ – USP. As amostras foram dissolvidas em  $\text{CD}_3\text{CN}$  (Tedia) ou  $\text{CD}_3\text{Cl}$  (Aldrich) e os picos característicos do solvente foram utilizados como padrões internos.

### 3.2.5. Preparação dos extratos de frutas

Os extratos naturais de amora (*Morus alba* L.), framboesa (*Rubus idaeus* L.) e mirtilo (*Vaccinium myrtillus* L.) foram obtidos conforme o procedimento já descrito [88, 89], utilizando frutas frescas que foram maceradas com auxílio de um almofariz e pistilo. Quando necessário, água foi adicionada.

### **3.2.6. Deposição da camada de bloqueio na superfície de substratos condutores**

A superfície dos substratos condutores foi tratada com soluções aquosas de  $\text{TiCl}_4$  (Fluka) por meio da adaptação do procedimento descrito na literatura [84, 90]. Vidros recobertos com uma camada condutora de óxido de estanho dopado com fluoreto, FTO, ( $10 \text{ } \Omega/$  , Asahi ou  $15 \text{ } \Omega/$  , Pilkington) foram imersos em uma solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{TiCl}_4$  (Fluka) a  $70^\circ\text{C}$  por 30 minutos, para formação de uma camada fina de  $\text{TiO}_2$ . Em seguida, os substratos foram lavados com água e etanol e secos à temperatura ambiente.

### **3.2.7. Preparação dos filmes mesoporosos de $\text{TiO}_2$**

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  foram depositados por meio da técnica *painting* sobre os vidros condutores limpos ou tratados com  $\text{TiCl}_4$ . Após secagem à temperatura ambiente, os substratos com os filmes de  $\text{TiO}_2$  foram sinterizados a  $450^\circ\text{C}$  por 30 minutos com rampa de aquecimento de  $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

### **3.2.8. Tratamento da superfície dos filmes de $\text{TiO}_2$ mesoporosos com $\text{TiCl}_4$**

Após a sinterização e o resfriamento, alguns filmes de  $\text{TiO}_2$  foram imersos em uma solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{TiCl}_4$  (Fluka) por 30 minutos à  $70^\circ\text{C}$ . Após esse período, os filmes foram lavados com água e etanol e submetidos a uma nova sinterização a  $450^\circ\text{C}$  por 30 minutos.

### 3.2.9. Preparação dos fotoanodos

A sensibilização dos filmes de  $\text{TiO}_2$  foi feita pela imersão dos substratos com os filmes sinterizados em uma solução etanólica saturada de N3, ou nos extratos das frutas investigadas, nos quais permaneceram por cerca de 12 horas.

### 3.2.10. Determinação da quantidade de N3 adsorvido na superfície dos filmes de $\text{TiO}_2$

Para a determinação da quantidade de corante adsorvido, filmes de  $\text{TiO}_2$  de área ativa  $4,5 \text{ cm}^2$  foram depositados sobre lâminas de microscópio. Os filmes foram sinterizados a  $450^\circ\text{C}$  por 30 minutos e imersos na solução do sensibilizador. Após 12 horas de adsorção, os filmes foram expostos a 3,0 mL de solução  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH para dessorção do N3 presente na superfície dos mesmos. A quantidade de N3 adsorvida foi determinada por meio de medidas de absorvância a 500 nm ( $\epsilon = 1,4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). O ensaio foi realizado em triplicata para cada filme de óxido obtido.

### 3.2.11. Preparação dos contraeletrodos

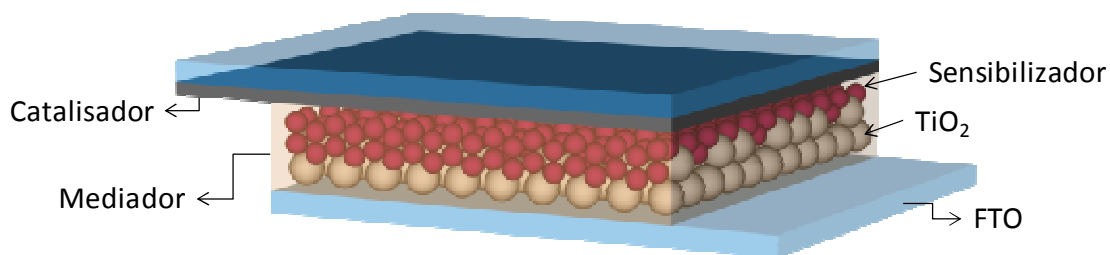
Os contraeletrodos foram preparados por meio da pulverização de uma fina camada de uma solução  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido hexacloroplatínico (Strem) em álcool isopropílico (Merck) sobre a face condutora do FTO, seguido de aquecimento a  $350^\circ\text{C}$  por 15 minutos [87].

### 3.2.12. Preparação do mediador

Como mediador, utilizou-se uma solução contendo  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de iodeto de lítio (Aldrich),  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de iodo (Merck) e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de piridina (Aldrich) em uma mistura 9:1 de acetonitrila (Aldrich) e 3-metil-2-oxazolidinona (Aldrich), previamente destilada sob pressão reduzida.

### 3.2.13. Montagem das células solares sensibilizadas por corante

As células fotoeletroquímicas foram montadas com um fotoanodo e um contraeletrodo numa disposição tipo sanduíche, Figura 5. As células foram seladas utilizando um termoplástico (Surlyn<sup>®</sup>, Dupont). A área ativa utilizada para as medidas fotoeletroquímicas foi de  $0,50 \text{ cm}^2$  ou  $0,25 \text{ cm}^2$ .



**Figura 5.** Representação esquemática da célula solar sensibilizada por corante, *Dye-Cell*<sup>®</sup>.

Os estudos de estabilidade envolvendo as células solares sensibilizadas por extratos naturais foram realizados em dispositivos de  $16 \text{ cm}^2$  de área ativa, os quais foram vedados com uma resina selante (DyeSol), após a montagem com o termoplástico.

### **3.2.14. Obtenção das curvas corrente-potencial**

Para a obtenção das curvas corrente-potencial, I-V, utilizou-se um potenciostato/galvanostato PGSTAT-30 (Eco Chemie – Autolab) ou PAR 270 (EG&G Instruments) conforme descrito anteriormente [73, 91]. As células solares foram expostas à irradiação de um simulador solar 91160 (Newport) equipado com uma lâmpada de Xe 300 W e filtro AM 1,5 direto. A intensidade de luz sobre a célula foi determinada por um medidor de potência 70260 (Oriel) conectado a um sensor de intensidade luminosa 70261 (Oriel) posicionado perpendicularmente ao feixe.

### **3.2.15. Obtenção dos espectros de ação**

Os espectros de ação foram obtidos em um sistema da Oriel constituído por uma lâmpada de xenônio (400 W) e uma fonte modelo 68820 [73, 87, 91]. As fendas de entrada e saída foram ajustadas em 2,0 mm, garantindo uma irradiação homogênea em toda a área ativa das células. A intensidade de luz incidente foi determinada por meio de um medidor de potência modelo 70260, conectado a um sensor de intensidade luminosa, modelo 70261 (Oriel).

### **3.2.16. Determinação da espessura dos filmes de TiO<sub>2</sub>**

A espessura dos filmes de TiO<sub>2</sub> foi determinada com a utilização de um perfilômetro Alpha step 500 (KLA Tencor) pertencente ao Laboratório de Materiais Eletrônicos (POLI-USP). As medidas foram realizadas em pelo menos três regiões diferentes de cada amostra e considerou-se a média dos valores como a espessura dos filmes.

### **3.2.17. Obtenção de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio**

As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas por meio de um analisador de área superficial e tamanho de poros NOVA 2200e (Quantachrome Instruments) disponibilizado pelo laboratório do Prof. Flávio Vichi (IQ-USP).

### **3.2.18. Microscopia eletrônica de varredura – SEM**

As imagens de microscopia foram feitas inicialmente em colaboração com o Prof. Eucler B. Paniago em um microscópio JSM5500 (JEOL) na Universidade Federal de Ouro Preto, onde as amostras foram previamente recobertas com grafite. Posteriormente, foi utilizado em um microscópio eletrônico por emissão de campo JSM7401F (JEOL) da Central Analítica do IQ – USP, que permite a obtenção de imagens sem o recobrimento das superfícies das amostras.

### **3.2.19. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X – XPS**

Os espectros de XPS foram obtidos por meio da colaboração com o Prof. Roberto M. Paniago no Laboratório de Interações Hiperfinas e Física de Superfícies do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. Utilizou-se um sistema de análise de superfícies modelo ESCALAB 220ixL (VG Scientific) com pressão base na câmara em  $2 \times 10^{-10}$  mbar equipado com anodo duplo (Mg/Al), monocromador e analisador esférico de elétrons (6 *channeltrons*). Algumas amostras foram previamente submetidas a um bombardeamento de íons argônio com energia de 2 keV por 30 minutos (*sputtering*) a fim de se retirar 5 a 10 camadas atômicas da superfície.

### 3.2.20. Difração de Raios-X – XRD

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Miniflex (Rigaku) pertencente à Central Analítica do IQ – USP.

### 3.2.21. Preparação dos filmes de poli(metacrilato de metila)

Os filmes foram preparados conforme descrito anteriormente [79]. Os complexos foram dissolvidos em acetonitrila HPLC (Aldrich) (5,0 mg em 2,0 mL) e adicionados a uma solução contendo 250 mg de poli(metacrilato de metila), PMMA, ( $M_w = 110000 \text{ g mol}^{-1}$ , Aldrich) em 5 mL de acetonitrila HPLC (Aldrich). A mistura foi colocada em uma placa Petri e deixada secar em ambiente seco e ao abrigo da luz.

### 3.2.22. Medidas fotoquímicas

Para as fotólises estacionárias utilizou-se um sistema Oriel composto por uma lâmpada de Hg(Xe) 200 W modelo 6291, alimentada por uma fonte modelo 78700. Utilizou-se um filtro de água para eliminar a radiação na região do infravermelho. A seleção dos comprimentos de irradiação foi feita usando filtros de interferência adequados nos comprimentos de onda 254, 313, 334, 365 ou 404 nm. O feixe proveniente da lâmpada foi colimado com lentes de quartzo fundido. A interrupção do feixe foi feita por um obturador acoplado a um *Shutter Control* modelo 6349 [78, 92, 93].

As fotólises foram realizadas numa cubeta retangular de quartzo de caminho óptico 1,000 cm com acompanhamento direto do processo fotoquímico feito numa cubeta de quartzo de caminho óptico igual a 0,100 cm montadas especialmente para



essa finalidade. Durante os experimentos, as soluções dos complexos em acetonitrila HPLC (Aldrich) foram homogeneizadas por agitação magnética e termostatizadas a 25°C com o auxílio de um circulador termostatizador RM6 (Lauda Brinkmann). Para o acompanhamento das reações de fotoisomerização por  $^1\text{H}$  RMN, as amostras foram preparadas em acetonitrila deuterada.

### **3.2.23. Actinometria com o tris(oxalato)ferrato(III) de potássio**

Soluções aquosas do  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foram preparadas dissolvendo-se cristais previamente triturados em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 mol  $\text{L}^{-1}$ , conforme descrito na literatura [78, 80]. As concentrações das soluções foram ajustadas para que a absorvância no comprimento de onda de irradiação fosse similar àquela da solução do composto a ser investigado. A solução de actinômetro foi irradiada durante um intervalo de tempo estabelecido para cada comprimento de onda e, ao final, uma alíquota foi transferida para um balão volumétrico contendo 1,10-fenantrolina 0,1% e solução de tampão acetato (pH = 4,5). A quantidade de luz incidente foi determinada conforme descrito no item 3.3.5 a partir de medidas de absorvância.

### **3.2.24. Medidas estacionárias de emissão**

As medidas estacionárias de emissão foram obtidas num espectrofluorômetro *photon-counting* modelo PC1 (ISS) que varre de 200-800 nm [94]. Os sinais de 2ª ordem foram removidos por filtros de corte adequados (SCHOTT Glass). Utilizaram-se fendas de 0,25, 0,5, 1,0 ou 2,0 mm no monocromador de excitação e/ou emissão.

Cada milímetro de fenda corresponde a 8 nm de largura de meia banda. A velocidade de varredura foi de  $2 \text{ nm s}^{-1}$ .

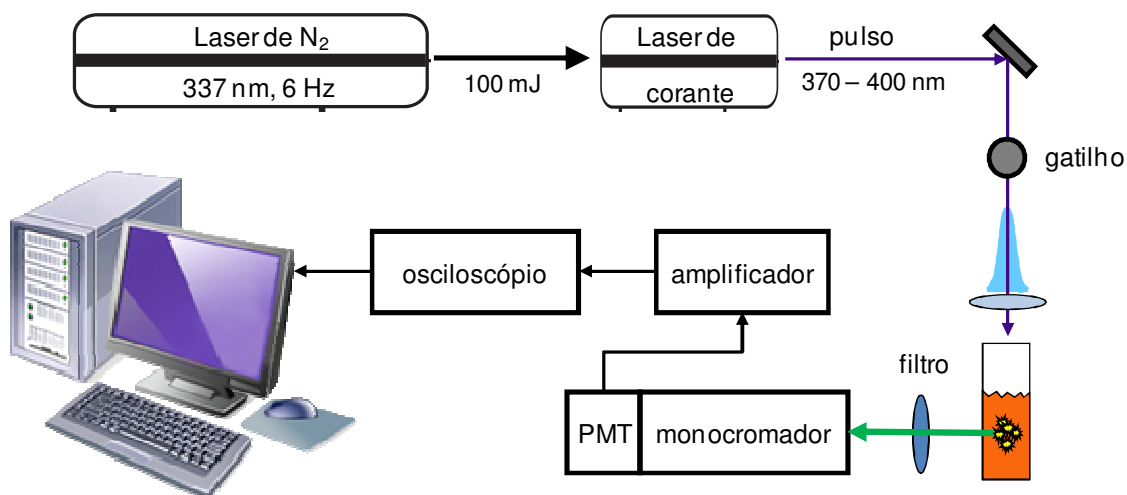
Os espectros das soluções fluidas foram obtidos em cubetas de quartzo com as quatro faces polidas e com caminho ótico 1,000 cm. Para os filmes poliméricos, utilizou-se um arranjo *front-face* com as amostras posicionadas a  $34^\circ$  em relação ao feixe de excitação. As medidas a 77 K foram realizadas em um frasco de *Dewar* com  $\text{N}_2$  líquido. As amostras foram dissolvidas na mistura éter etílico (Synth)/ isopentano (Aldrich)/ etanol (Merck) 5:5:2, EPA. As medidas com variação da temperatura foram realizadas acoplado-se um criostato VPF-100 (Janis) ao espectrofluorímetro. O controle da temperatura deu-se por um controlador modelo 361 (Lakeshore). As amostras foram deixadas pelo menos 30 minutos em cada temperatura para garantir o equilíbrio térmico ( $\pm 1 \text{ K}$ ).

As concentrações dos compostos estudados foram ajustadas para a faixa de absorção de 0,1 a 0,2 nos comprimentos de onda de excitação. Todos os espectros foram precedidos por medidas de um branco utilizando a mesma cubeta e solvente. Todas as soluções foram previamente desaeradas com borbulhamento de argônio saturado com solvente e foram monitoradas por espectro eletrônico antes e depois de cada experimento.

Para o cálculo do rendimento quântico de emissão dos complexos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{trans-L})]^+$ , medidas em fluxo contínuo foram realizadas a fim de minimizar a ocorrência da reação de fotoisomerização. As fendas de excitação e emissão foram fixadas em 0,25 e 2,0 mm, respectivamente e utilizou-se como padrão de emissão o complexo *fac*- $[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{phen})]$ , cujo espectro de luminescência encontra-se no apêndice A, Figura I.

### 3.2.25. Experimentos de emissão resolvidos no tempo

Os experimentos de emissão resolvida no tempo com os compostos de Re(I) foram obtidos utilizando um sistema esquematizado na Figura 6, no laboratório do Prof. Thomas J. Meyer da *University of North Carolina at Chapel Hill* [95-98], onde foi realizado um estágio sanduíche. O sistema é composto por um laser de corante GL301 (PTI) bombeado por um laser de N<sub>2</sub> GL3300 (337 nm, 10 ns FWHM, 6Hz, 100 μJ/pulso, PTI). Os corantes utilizados foram o exalite 374 ou 384 (Exciton), que permitem a excitação das amostras na região entre 370 a 400 nm. A emissão foi monitorada perpendicularmente ao feixe do laser por meio de uma fotomultiplicadora refrigerada R928 (Hamamatsu) acoplada a um monocromador modelo 272 (Macpherson). O sinal da fotomultiplicadora foi enviado para um osciloscópio digital WavePro 7100A (LeCroy) interfaceado a um computador. Quando necessário, filtros de corte foram utilizados para evitar que o espalhamento do feixe do laser atingisse a fotomultiplicadora. Os traços cinéticos apresentados são a média de pelo menos 500 pulsos de laser.



**Figura 6.** Diagrama simplificado do sistema para medidas de emissão resolvida no tempo.

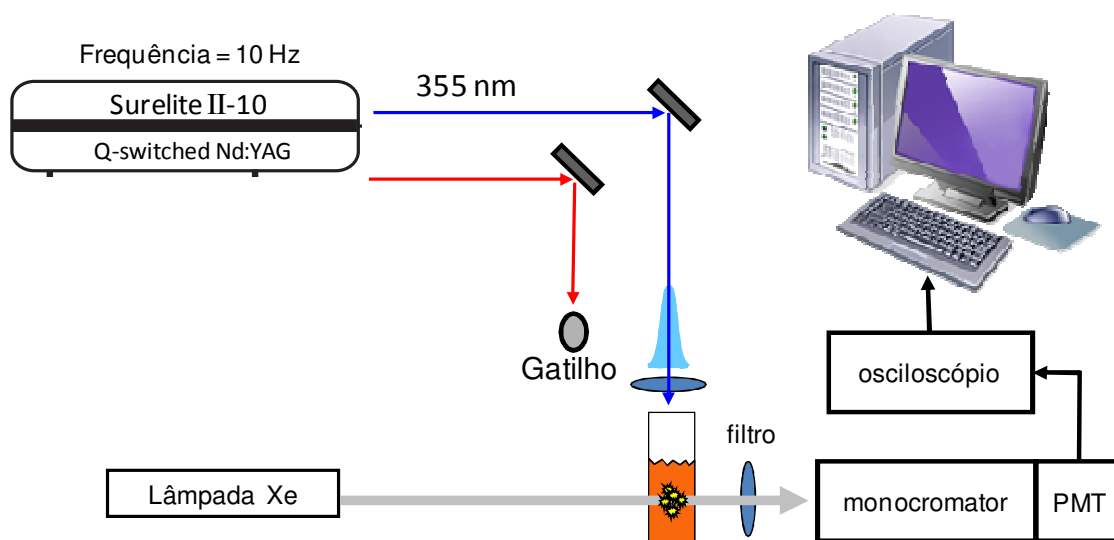
As curvas de decaimento de emissão em soluções fluidas foram obtidas em cubetas de quartzo com as quatro faces polidas utilizando como solvente acetonitrila HPLC (Burdick & Jackson). Os filmes de PMMA foram posicionados com um auxílio de uma cubeta de quartzo apropriada a 45° em relação ao feixe do laser. As curvas obtidas em diferentes temperaturas foram obtidas utilizando a mistura propionitrila (Aldrich)/ butironitrila (Aldrich) 5:4, prop/but, como solvente e uma cubeta circular de 9 mm de diâmetro posicionada dentro de um criostato modelo 6NDT (Janis) controlado eletronicamente para manter a temperatura desejada com variação de  $\pm 0,1$  K [99, 100]. As amostras foram deixadas por, pelo menos, 30 minutos em cada temperatura para garantir o equilíbrio térmico. Todas as soluções foram inicialmente borbulhadas com argônio saturado com solvente por vinte minutos e foram monitoradas por espectros eletrônicos antes e depois de cada experimento.

### **3.2.26. Experimentos de absorção resolvidos no tempo – TA**

Os espectros de diferença de absorção, TA, foram obtidos no laboratório do Prof. Thomas J. Meyer da *University of North Carolina at Chapel Hill* pela irradiação da amostra com um laser Nd:YAG (355 nm, 5-7 ns FWHM, 10 Hz, 10 mJ/pulso, Continuum Surelite). A análise foi realizada por meio de uma lâmpada de Xe pulsada de 150 W (Applied Photophysics) posicionada a 90° em relação ao feixe de laser. Os sinais foram coletados por um espectrômetro (Applied Photophysics) constituído por um monocromador e uma fotomultiplicadora R446 (Hamamatsu) [97] conectada a um osciloscópio digital WavePro 7100A (LeCroy) interfaceado a um computador. A sincronização eletrônica e controle do experimento foram obtidos por meio de um sistema desenvolvido no próprio laboratório. Na Figura 7 é apresentado um

diagrama simplificado do sistema utilizado. Os traços cinéticos apresentados são a média de pelo menos 100 pulsos de laser.

Os traços cinéticos das espécies  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-L)]^+$  foram obtidos em um sistema de fluxo contínuo para minimizar a ocorrência da fotoisomerização. Todas as amostras foram borbulhadas com argônio saturado com o solvente antes do início dos experimentos.



**Figura 7.** Diagrama simplificado do sistema de absorção resolvida no tempo.

### 3.3. Tratamento de dados

#### 3.3.1. Análise dos espectros de XPS

As energias de ligação,  $E_l$ , de cada elemento nos filmes foram determinadas a partir da equação 3.

$$E_l = E_0 - E_c \quad (3)$$

Em que,

$E_0$  = energia do feixe de raios-X (para a fonte utilizada, Mg-K $\alpha$ ,  $h\nu = 1487$  eV);

$E_c$  = energia cinética (eV).

Os efeitos de carregamento foram descontados utilizando o pico do C-1s como referência a  $E_f = 284,6$  eV. As deconvoluções das bandas foram realizadas utilizando o software Origin 8.0 (Microcal) considerando o menor número de funções gaussianas possíveis, equação 4.

$$y = y_0 + \frac{S}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (4)$$

Em que,

$y_0$  = *offset*;

$S$  = área do pico;

$w$  = largura do pico;

$x_c$  = coordenada do máximo do pico no eixo das abscissas.

A concentração atômica relativa dos elementos na superfície dos filmes foi determinada a partir da equação 5.

$$[X] = \frac{S_x}{K_x} \frac{1}{\sum \left( \frac{S_i}{X_i} \right)} \quad (5)$$

Em que,

$[X]$  = concentração atômica relativa do elemento X;

$K$  = fator de sensibilidade para o pico escolhido [101];

$\sum \left( \frac{S_i}{X_i} \right)$  = somatório das razões da área do pico e do fator de sensibilidade

para os elementos identificados na amostra.

### 3.3.2. Obtenção dos parâmetros morfológicos a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>

Os parâmetros morfológicos dos óxidos preparados foram obtidos por meio de isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> utilizando o método de Brunauer, Emmett e Teller, B.E.T., equação 6, para pressões relativas entre 0,05 e 0,3 [102, 103].

$$\frac{1}{W[(P/P_0)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (6)$$

em que,

$W$  = massa adsorvida (g);

$\frac{P}{P_0}$  = pressão relativa do adsorbato;

$W_m$  = massa da monocamada adsorvida (g);

$C$  = constante de B.E.T.

De acordo com a equação 6, os coeficientes angular,  $s$ , e linear,  $i$ , da curva obtida por meio do gráfico  $\frac{1}{W[(P_0/P)-1]}$  vs  $\frac{P}{P_0}$  podem ser expressos pelas equações 7 e 8, respectivamente.

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad (7)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (8)$$

A massa de monocamada adsorvida,  $W_m$ , é determinada pela equação 9.

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (9)$$

A área superficial,  $S_s$ , das partículas é determinada por meio da equação 10.

$$S_s = \frac{W_m N \Lambda}{MM} \quad (10)$$

em que,

$N$  = número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$ );

$\Lambda$  = área da seção transversal (para o  $N_2 = 16,2 \text{ \AA}^2 \text{ mol}^{-1}$ );

$MM$  = massa molecular do adsorbato (para o  $N_2 = 28,01 \text{ g mol}^{-1}$ );

O diâmetro das partículas,  $D_{part}$ , foi determinado a partir da equação 11, considerando-se o formato esférico.

$$D_{part} = \frac{6}{S_s \delta} \quad (11)$$

Em que,

$\delta$  = peso específico (para o  $TiO_2$  anatase,  $\delta = 3,893 \text{ g cm}^{-3}$ ).

Todas as isotermas obtidas para os óxidos foram do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC [104]. Esse tipo de isoterma é característico de sólidos mesoporosos. Por esse motivo, o método de integração numérica de Barret, Joyner e Halenda, BJH, [105, 106] foi escolhido para a obtenção do volume,  $V_{poro}$ , e raio dos poros,  $r_{poro}$ . Os valores foram determinados com o software NOVWin 2.0 (Quantachrome Instruments). A porosidade,  $PR$ , foi determinada a partir da equação 12

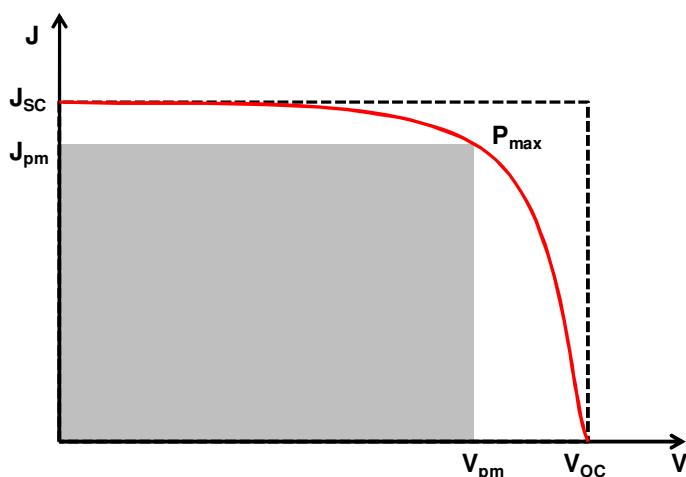
$$PR = \frac{V_{poro}}{\left(1 + \frac{V_{poro}}{\delta}\right)} \quad (12)$$



### 3.3.3. Determinação dos parâmetros fotoeletroquímicos a partir das curvas corrente-potencial

Os valores de densidade de corrente de curto circuito,  $J_{sc}$ , e potencial de circuito aberto,  $V_{oc}$ , foram determinados diretamente a partir da interseção da curva experimental com os eixos de corrente e potencial, respectivamente.

A potência máxima da célula solar,  $P_{max}$ , foi obtida a partir da multiplicação das coordenadas do ponto de inflexão máximo da curva ( $J_{pm}$ ,  $V_{pm}$ ), Figura 8. O fator de preenchimento,  $ff$ , é dado pela equação 13.



**Figura 8.** Determinação dos Parâmetros fotoeletroquímicos por meio da curva I-V.

$$ff = \frac{P_{max}}{V_{oc} J_{sc}} \quad (13)$$

### 3.3.4. Determinação da eficiência de conversão de luz incidente em corrente – IPCE

Os valores de IPCE para as células solares foram determinados por meio da equação 14.

$$IPCE(\lambda) = \frac{hc J_{sc}}{\lambda e P_{irr}} \quad (14)$$

Em que,

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

$\lambda$  = comprimento de onda de irradiação (nm);

$h$  = constante Planck ( $6,62 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$ );

$c$  = velocidade da luz ( $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ );

$e$  = carga elementar ( $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ).

Para as células solares sensibilizadas por extratos naturais, considerou-se a eficiência de conversão da luz absorvida em luz incidente, APCE, que foi determinada a partir da equação 15.

$$APCE(\lambda) = \frac{IPCE(\lambda)}{(1 - 10^{-A(\lambda)})} \quad (15)$$

Em que,

$A(\lambda)$  = absorvância do fotoanodo em um determinado comprimento de onda.

### 3.3.5. Medidas de intensidade da luz incidente

O sistema lâmpada-filtro utilizado nas fotólises foi calibrado em cada experiência, no início e no fim, pelo actinômetro químico tris(oxalato)ferrato(III) de potássio, mediante o uso da expressão 16.

$$I_0 = \frac{n_a}{\Phi_a t (1 - 10^{-\epsilon[acr]l})} \quad (16)$$

Em que,

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

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

$\Phi_a$  = rendimento quântico do actinômetro no  $\lambda_{irr}$ ;

$t$  = tempo de irradiação (s);

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

$\epsilon$  = absorvidade molar no comprimento onda de irradiação ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ );

$[act]$  = concentração molar do actinômetro;

$l$  = caminho óptico percorrido (cm).

Em condições nas quais a luz incidente absorvida pelo actinômetro é praticamente igual a uma unidade, a equação 16 pode ser simplificada para a equação 17.

$$I_0 = \frac{n_a}{\Phi_a t} \quad (17)$$

O número de íons  $Fe^{2+}$ ,  $n_a$ , formados na solução do actinômetro foi determinado espectrofotometricamente a partir da complexação com 1,10-fenantrolina na presença de tampão acetato. O número de íons formados é dado pela expressão 18.

$$n_a = \frac{NV_1V_3A_{510}}{\epsilon V_2 l} \quad (18)$$

Em que,

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

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

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

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

$\epsilon$  = absorvidade molar do complexo  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  em 510 nm ( $\epsilon = 1,1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.3.6. Determinação do rendimento quântico de fotoisomerização a partir das variações nos espectros de absorção

O rendimento quântico de isomerização em cada comprimento de onda de irradiação, com exceção de 404 nm, foi determinado por meio da equação simplificada 19, para o caso em que a fração da luz incidente absorvida pela amostra pode ser considerada igual à unidade ( $A > 2$ ).

$$\Phi_x = \frac{n_x^t}{I_0 t_x} \quad (19)$$

Em que,

$\Phi_x$  = rendimento quântico de isomerização da espécie x;

$n_x^t$  = número de espécies que sofreram reação fotoquímica no tempo t;

$t_x$  = tempo de irradiação da amostra (s);

Para os rendimentos quânticos sob irradiação em 404 nm, levou-se em consideração a fração de luz absorvida pelo complexo nesse comprimento de onda por meio da equação 20.

$$\Phi_x = \frac{n_x}{I_a t_x (1 - 10^{-A_{404}})} \quad (20)$$

Em que,

$A_{404}$  = absorvância da solução do complexo em 404 nm.

### 3.3.7. Determinação do rendimento quântico real de fotoisomerização a partir dos espectros de $^1\text{H}$ RMN

A determinação do número de espécies que sofreram reação fotoquímica diretamente por  $^1\text{H}$  RMN foi feita pela aplicação da equação 21.

$$n_x^t = n_0 \frac{S_p}{(S_R + S_p)} \quad (21)$$

Em que,

$n_0$  = número de espécies inicial;

$S_p$  = área do sinal atribuído ao produto fotoquímico;

$S_R$  = área do sinal atribuído ao reagente.

Os rendimentos quânticos reais foram determinados pela aplicação das equações 19 ou 20.

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

Para a determinação da absorvidade molar dos complexos com o ligante isomerizável na forma *cis* sem a necessidade de isolá-los, uma solução de  $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(trans\text{-L})]^+$  em solvente deuterado e com concentração conhecida foi submetida à fotólise por 30-50 minutos. Obteve-se um espectro de absorção dessa solução e em seguida, um espectro de  $^1\text{H}$  RMN. Por meio das intensidades relativas dos sinais correspondentes às espécies *trans* e *cis*, obtiveram-se a porcentagem de fotólise e, conseqüentemente, as concentrações das respectivas espécies. A absorvidade molar do complexo com o ligante isomerizável na forma *cis* foi determinada a partir da equação 22.

$$\varepsilon_{cis}(\lambda) = \frac{A_i - \varepsilon_{trans}(\lambda) \cdot b \cdot C_{trans}^i}{C_{cis}^i \cdot l} \quad (22)$$

Em que,

$\varepsilon_{cis}(\lambda)$  = absorptividade molar da espécie *cis*;

$\varepsilon_{trans}(\lambda)$  = absorptividade molar da espécie *trans*;

$A_i$  = absorvância da solução irradiada;

$C_{trans}^i$  = concentração molar da espécie *trans* na solução irradiada;

$C_{cis}^i$  = concentração molar da espécie *cis* na solução irradiada.

### 3.3.9. Determinação do rendimento quântico real de fotoisomerização a partir das variações no espectro de absorção

Uma vez determinada a absorptividade molar das espécies *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(NN)(*cis*-L)]<sup>+</sup>, é possível obter a concentração real da espécie formada em um dado tempo de fotólise aplicando-se a equação 22. O número real de espécies *cis* formadas é dado pela equação 23.

$$n_x^t = C_{cis}^t V N \quad (23)$$

Em que,

$n_x^t$  = número de espécies formadas no tempo *t* de fotólise;

$C_{cis}^t$  = concentração molar da espécie *cis* no tempo *t* de fotólise;

*V* = volume irradiado (L);

O rendimento quântico real de isomerização é determinado pela aplicação das equações 19 ou 20.

### 3.3.10. Determinação do rendimento quântico de emissão

Os rendimentos quânticos de emissão dos complexos em acetonitrila foram determinados segundo a equação 24 [107].

$$\phi_{em} = \frac{S_{em}}{S_{em}^p} \frac{\varepsilon^p C^p}{\varepsilon C} \phi_{em}^p \quad (24)$$

Em que,

$\phi_{em}$  = rendimento quântico do composto de interesse;

$\phi_{em}^p$  = rendimento quântico de emissão do composto padrão (*fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(phen)],  $\phi_{em}^p = 0,018$ );

$C^p$  = concentração molar do composto padrão;

$\varepsilon^p$  = absorptividade molar do composto padrão no comprimento de onda de excitação;

$S_{em}^p$  = área da banda de emissão do composto padrão;

$C$  = concentração molar da amostra;

$\varepsilon$  = absorptividade molar da amostra no comprimento de onda de excitação;

$S_{em}$  = área da banda de emissão da amostra.

### 3.3.11. Tratamento das curvas de decaimento de emissão e absorção resolvidas no tempo

As cinéticas de decaimento de absorção e emissão resolvidas no tempo foram analisadas segundo equações exponenciais de primeira e segunda ordem, equações 25 e 26, respectivamente [97].

$$I(t) = I_0 \exp(-k_1 t) \quad (25)$$

$$I(t) = I_0 \exp(-k_1 t) + (1 - I_0) \exp(-k_2 t) \quad (26)$$

Em que,

$I_0$  = fator pré-exponencial;

$k_1$  e  $k_2$  = constantes cinéticas de decaimento.

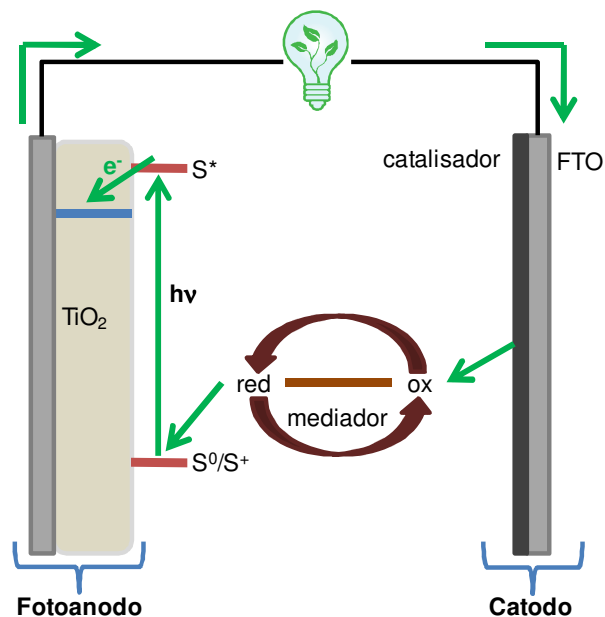
## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Células solares sensibilizadas por corantes – DSCs

As células solares sensibilizadas por corante, DSCs, por nós chamados *Dye-Cells*<sup>®</sup>, fazem parte da terceira geração de células solares que procuram aliar alta eficiência de conversão com baixo custo de produção, o que viabilizaria a ampla utilização da energia solar fotovoltaica pela sociedade [48, 49, 54, 108-114].

As *Dye-Cells* são baseadas no princípio de sensibilização de semicondutores com separação grande de bandas, em que as funções de absorção de luz e transporte de cargas são realizadas por componentes diferentes. Essa divisão de funções é inspirada nos organismos fotossintéticos e exclui a necessidade de processos de purificação energeticamente custosos, como aqueles realizados para dispositivos baseados no silício. O princípio de funcionamento de uma *Dye-Cell* é esquematizado na Figura 9.





**Figura 9.** Diagrama simplificado mostrando o funcionamento das *Dye-Cells*.

Quando o dispositivo é exposto à radiação solar, o corante sensibilizador,  $S$ , é promovido a um estado energeticamente excitado,  $S^*$ , que injeta um elétron na banda de condução do semicondutor,  $TiO_2$ . O sensibilizador foto-oxidado é então reduzido por um par redox presente no eletrólito. Os elétrons fotoinjetados percolam do filme semicondutor para o circuito externo e atingem o contraeletrodo, onde o catalisador auxilia a redução do par redox, completando o processo. Idealmente, o sistema opera de forma regenerativa sem que nenhum dos componentes seja consumido [115]. Contudo, é necessário evitar que processos secundários ocorram, como por exemplo, dessorção do corante devido à presença de água no meio, oxidação do corante por impurezas e, reações de recombinação nas regiões de interface [49].

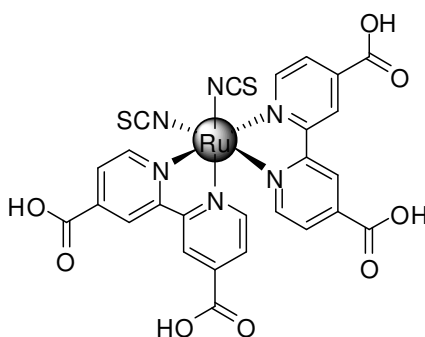
O princípio de sensibilização de semicondutores nos remete à história da fotografia e aos trabalhos de Vogel e Moser [116, 117]. Estudos posteriores mostraram que o sensibilizador deve estar fortemente adsorvido à superfície do

semicondutor como uma monocamada de forma a se obter máxima eficiência de transferência de elétrons [118, 119]. Ocorre, no entanto, que a presença de apenas uma monocamada de sensibilizador resulta em baixa absorção de luz e, conseqüentemente, baixa eficiência de conversão [109]. Tal dilema tornou-se o grande desafio para os pesquisadores que atuavam no campo.

Um grande salto na área foi dado por Grätzel e O'Regan [120] ao utilizar filmes mesoporosos de  $\text{TiO}_2$  nanocristalino em substituição aos monocristais do óxido semicondutor como substratos para a adsorção do corante sensibilizador. A utilização dos filmes mesoporosos aumentou a eficiência de conversão de luz incidente em corrente, IPCE, de 0,13 para 88% [46]. A principal causa dessa melhora é o aumento da quantidade de corante adsorvido devido à maior área superficial disponível nos filmes mesoporosos. A partir da utilização dos filmes mesoporosos, a eficiência global de conversão das células solares sensibilizadas por corante atingiu o patamar de 7% [120] no início da década de 90 e, atualmente, ultrapassa os 11% [50, 121], o que viabiliza a aplicação comercial desses dispositivos.

O sistema semicondutor/sensibilizador mais investigado é constituído por filmes de  $\text{TiO}_2$  e complexos polipiridínicos de Ru(II) [47, 122, 123]. Ambos os componentes apresentam propriedades específicas que justificam a escolha. Os complexos polipiridínicos de Ru(II) possuem intensa absorção na região do visível devido às bandas de transferência de carga do metal para o ligante, MLCT. Por meio de conceitos de engenharia molecular, é possível obter complexos contendo grupos ancoradores capazes de adsorverem fortemente à superfície do óxido. Além disso, é possível alterar sistematicamente a energia e as propriedades do estado excitado MLCT [20, 124] de forma a garantir um bom acoplamento eletrônico com a banda de

condução do semicondutor e assim promover uma transferência vetorial de elétrons, que geralmente ocorre na escala de femto a picossegundos [47, 125]. Entre os sensibilizadores baseados em complexos polipiridínicos de Ru(II), destaca-se o *cis*-[Ru(dcbH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], N3, Figura 10, descrito pela primeira vez em 1993 por Nazeeruddin *et al.* [84] e que permaneceu como corante mais eficiente por cerca de oito anos [109] e continua sendo considerado como um padrão.



**Figura 10.** Estrutura do corante sensibilizador *cis*-[Ru(dcbH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], N3.

O dióxido de titânio vem sendo amplamente estudado para aplicações fotoeletroquímicas desde o notório trabalho de Fujishima e Honda [126] em que foi empregado na foto-oxidação da H<sub>2</sub>O. O TiO<sub>2</sub> reúne diversas características que o qualificam como semicondutor ideal para aplicações fotoeletroquímicas, dentre as quais se destacam a abundância, a não-toxicidade, a inércia química, o alto índice de refração e a facilidade de preparação de partículas de diversos tamanhos [119].

O TiO<sub>2</sub> é encontrado em três estruturas cristalinas principais, rutilo, anatase e brookita, sendo que o rutilo é o polimorfo termodinamicamente mais estável (c.a. 1,2-2,8 kcal mol<sup>-1</sup> mais estável que o anatase [127]). Fotoquimicamente, o anatase é o polimorfo mais ativo, pois possui mobilidade eletrônica cerca de 10 vezes maior que

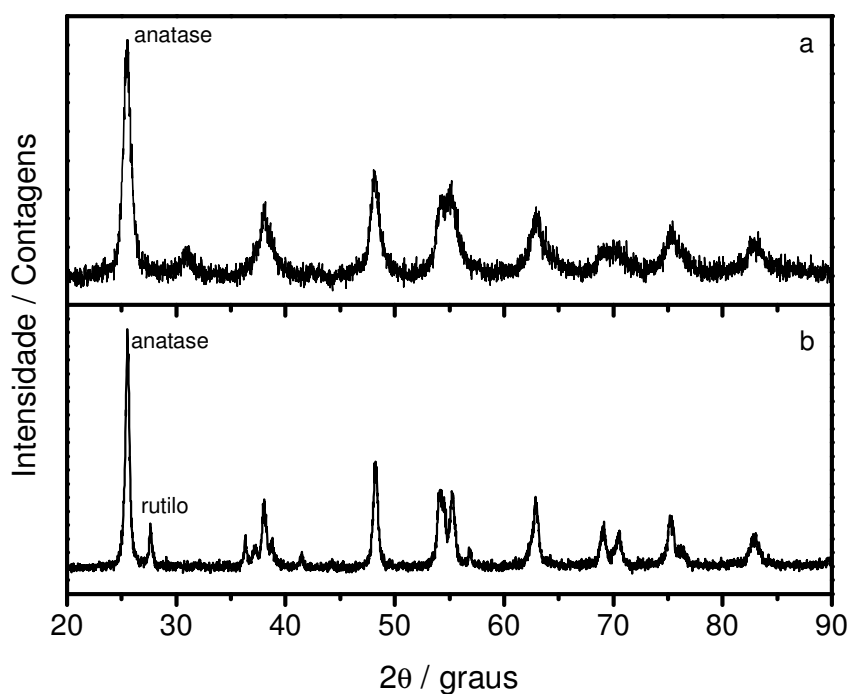
o rutilo [127, 128]. Para o anatase, a diferença de energia entre as bandas de condução e de valência,  $E_g$ , é de aproximadamente 3,2 eV ( $\cong$  390 nm).

Diversos métodos vêm sendo empregados para preparar partículas de  $TiO_2$  com características específicas [129-131]. Duas rotas destacam-se para aplicações fotoeletroquímicas: a hidrólise do  $TiCl_4$  na fase gasosa, utilizada industrialmente para a síntese do óxido P25 (Degussa) e o processo sol-gel, em que ocorre a hidrólise de um alcóxido de titânio, seguida de uma etapa de peptização e crescimento hidrotérmico. A influência das propriedades eletrônicas e morfológicas dos filmes de  $TiO_2$  no desempenho das *Dye-Cells* é amplamente investigada e constitui um ponto chave para o aumento da eficiência de conversão de luz solar em eletricidade [132].

Durante o desenrolar desta tese de doutorado, as propriedades estruturais e morfológicas de filmes de  $TiO_2$ , obtido pela rota sol-gel ou disponível comercialmente foram avaliadas e correlacionadas com o desempenho de células solares sensibilizadas por corante. Em uma segunda etapa, a superfície do substrato condutor foi tratada com  $TiCl_4$ , visando à diminuição da recombinação de elétrons nessa interface. Finalmente, a influência das condições de hidrólise nas propriedades morfológicas do óxido e no desempenho das *Dye-Cells* foi avaliada, conjuntamente com o tratamento das superfícies dos filmes mesoporosos.

#### **4.1.1. Filmes de $TiO_2$ obtidos pela rota sol-gel ou pelo óxido P25**

O  $TiO_2$  P25 (Degussa) e aquele obtido pela rota sol-gel,  $TiO_2$  sol-gel, foram inicialmente avaliados por difração de raios-X, XRD, Figura 11.



**Figura 11.** Difratomogramas do  $\text{TiO}_2$  sol-gel (a) e do óxido P25(b)

O  $\text{TiO}_2$  sol-gel, Figura 11a, apresentou apenas picos característicos da estrutura cristalina anatase, enquanto o óxido P25 apresentou picos correspondentes às estruturas anatase e rutilo numa proporção 80:20, similar àquela descrita anteriormente [84].

As áreas superficiais e demais parâmetros morfológicos dos óxidos foram determinados por meio de isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ , Tabela 1.

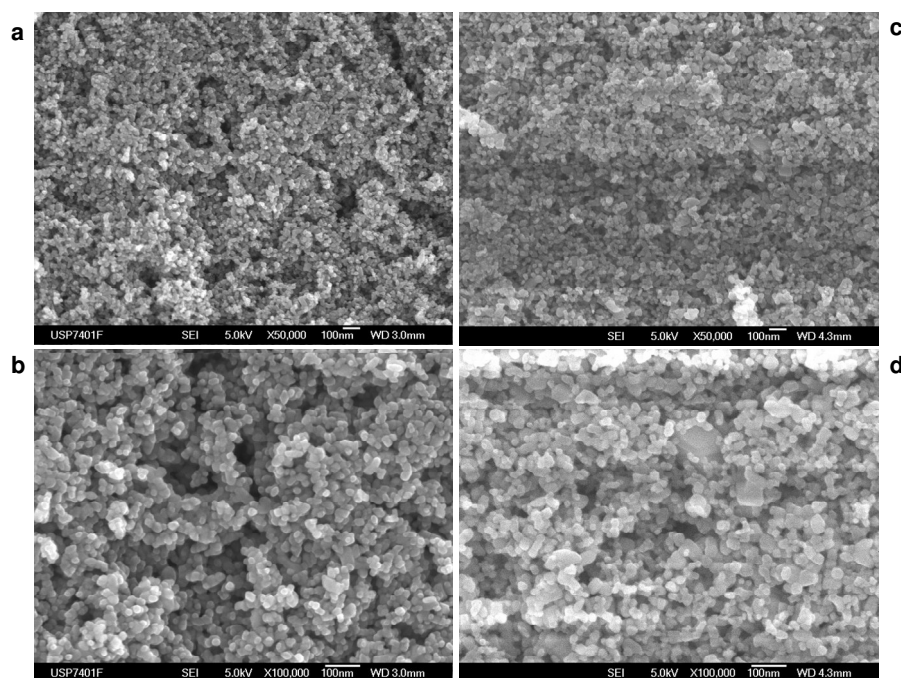
**Tabela 1.** Parâmetros morfológicos determinados para o  $\text{TiO}_2$  sol-gel e P25.

$\text{TiO}_2$	$S_s / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$D_{\text{part}} / \text{nm}$	$V_{\text{poros}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$r_{\text{poro}} / \text{nm}$	$PR / \%$
Sol-gel	98	15	0,36	7	58
P25	40	38	0,063	15	20

A área superficial determinada para o  $\text{TiO}_2$  P25 foi de  $40 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ , valor similar ao descrito na literatura [84] e 64% menor que a área determinada para o óxido sol-gel. Esse apresentou tamanho de partículas menor e volume de poros maior que

o  $\text{TiO}_2$  P25, o que resulta em uma maior porosidade. O tamanho dos poros em ambos os filmes confirma a mesoporosidade, característica primordial para a aplicação em *Dye-Cells*.

Os parâmetros morfológicos determinados a partir das isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  podem ser visualizados a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura, SEM, dos filmes dos óxidos depositados sobre a superfície condutora do FTO, Figura 12.

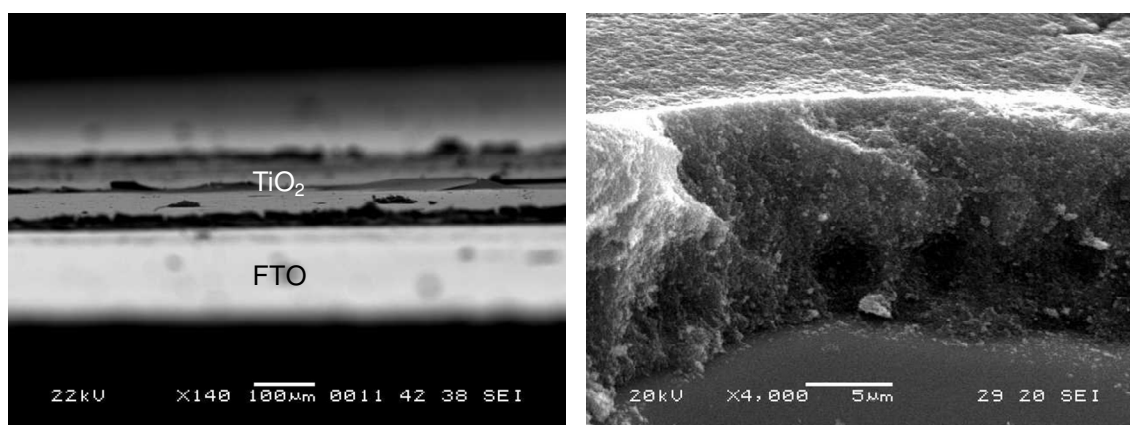


**Figura 12.** Imagens de SEM dos filmes de  $\text{TiO}_2$  sol-gel (a, b) e P25 (c, d).

A partir das imagens de SEM é possível visualizar que os filmes de  $\text{TiO}_2$  sol-gel apresentam maior porosidade e as partículas estão menos agregadas, o que resulta em filmes transparentes, com baixo espalhamento de luz. Já o filme de  $\text{TiO}_2$  P25 apresenta agregados de partículas e menor porosidade, resultando em filmes opacos e com maior espalhamento de luz.

Devido à maior área superficial e porosidade, a quantidade de N<sub>3</sub> adsorvido pelo filme de TiO<sub>2</sub> sol-gel é maior que aquela adsorvida pelo TiO<sub>2</sub> P25,  $8,6 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup> contra  $6,7 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup>. A diferença observada, no entanto, foi menor que a esperada, uma vez que a área superficial determinada para o TiO<sub>2</sub> sol-gel é mais que o dobro que a do TiO<sub>2</sub> P25. Tal fato pode estar relacionado ao tamanho do N<sub>3</sub> em relação ao N<sub>2</sub>, adsorbato utilizado no método B.E.T. Como o complexo metálico é maior que o nitrogênio molecular, parte dos sítios de adsorção não deve ser acessível ao adsorbato. Outro fator que também deve influenciar a adsorção do N<sub>3</sub> é o fato de as partículas estarem depositadas na forma de filme, o que faz que parte da superfície fique indisponível para a adsorção, ao contrário do que ocorre quando o óxido está na forma de pó.

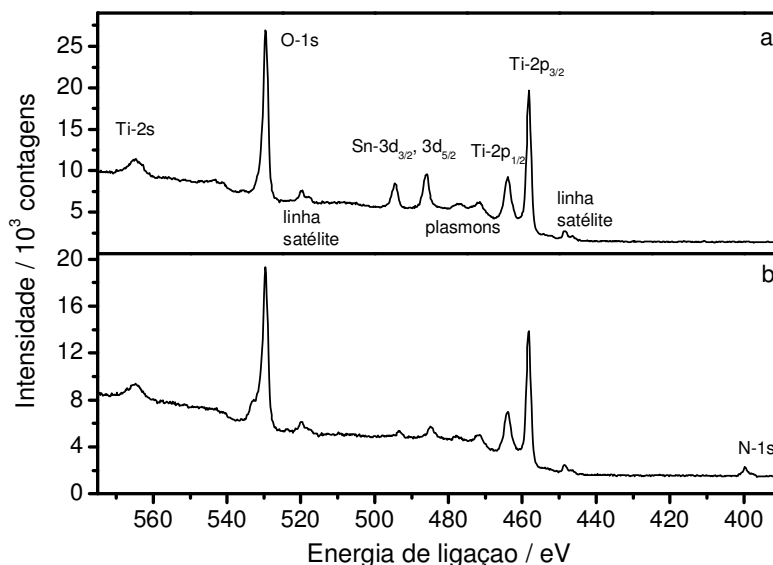
Os filmes preparados com ambos os óxidos apresentam espessuras similares, que variam de 3 a 6 μm, conforme determinado por perfilometria. A grande variação na espessura é atribuída ao processo manual de deposição, como pode ser observado na Figura 13 para o filme de TiO<sub>2</sub> sol-gel.



**Figura 13.** Imagens da seção transversal de filmes de TiO<sub>2</sub> sol-gel depositados por *painting*.

Com o intuito de se avaliar a interação entre as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e o sensibilizador N3, os filmes foram analisados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, XPS, antes e após a sensibilização com N3. Os espectros de XPS permitem a identificação elementar e a determinação da composição atômica da superfície das amostras. Adicionalmente, pequenos deslocamentos nas energias de ligação de um elemento específico indicam a existência de átomos em “ambientes” químicos diferentes [133].

Os espectros de XPS obtidos para os filmes de  $\text{TiO}_2$  sol-gel ou P25 mostraram-se bastante semelhantes, uma vez que a composição elementar dos filmes é a mesma. Os espectros do filme de  $\text{TiO}_2$  sol-gel antes e após a sensibilização pelo N3 são apresentados na Figura 14.

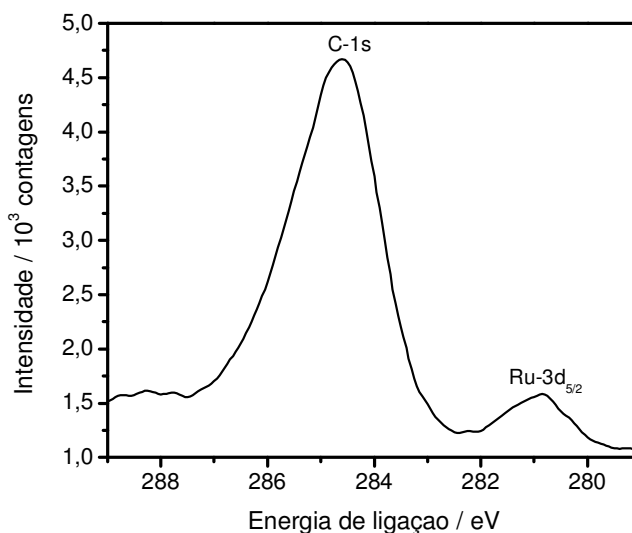


**Figura 14.** Espectros de XPS dos filmes de  $\text{TiO}_2$  sol-gel antes (a) e após (b) a sensibilização com N3.

O espectro do filme não sensibilizado, Figura 14a, tem como principal característica os picos  $\text{Ti-2p}_{3/2}$  e  $\text{O-1s}$  com energias de ligação de 458,2 e 529,6 eV, respectivamente. Picos atribuídos ao  $\text{Sn}^{2+}$  possivelmente advêm da superfície do

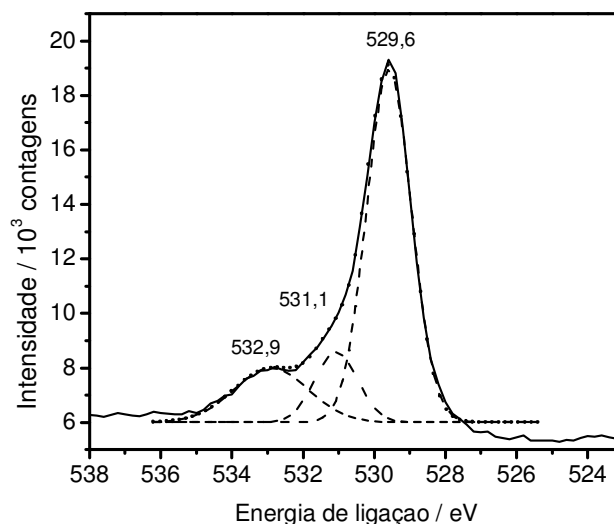


FTO que ficou exposta devido à porosidade dos filmes ou à presença de microfaturas. Após a sensibilização, observa-se a presença do pico N-1s com energia de ligação de 402,0 eV, Figura 14b, e em 281,0 eV, o sinal atribuído ao Ru-3d<sub>5/2</sub>, Figura 15. O pico Ru-3d<sub>3/2</sub> esperado a 286,8 eV não é visualizado devido à sobreposição com o pico C-1s.



**Figura 15.** Espectro de XPS do filme de TiO<sub>2</sub> sol-gel sensibilizado pelo N3.

É também possível observar pela Figura 14b um alargamento do pico O-1s após a sensibilização do filme. A partir do espectro em alta resolução, o sinal foi deconvoluído em curvas gaussianas simétricas, o que resultou três picos com máximos em 529,6, 531,1 e 532,9 eV, Figura 16.

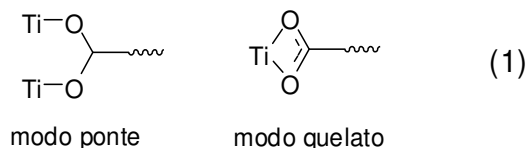


**Figura 16.** Deconvolução do sinal O-1s do filme de TiO<sub>2</sub> sol-gel sensibilizado pelo N3.

O pico de maior intensidade e com máximo em 529,6 eV é similar ao observado no filme não sensibilizado e pode ser atribuído ao TiO<sub>2</sub>. Já os picos de maior energia podem ser atribuídos a espécies carboxiladas adsorvidas na superfície do óxido [134, 135]. Os sinais observados mostram-se similares aos descritos para o ligante dcbH<sub>2</sub> livre adsorvido à superfície do TiO<sub>2</sub> rutilo (110) [134] e para complexos de Ru(II) adsorvidos em TiO<sub>2</sub> anatase (101) [136].

A presença de dois picos adicionais relacionados aos grupos carboxílicos indica que os mesmos encontram-se em ambientes químicos diferentes. Cálculos teóricos indicam que a adsorção do N3 na superfície do óxido deve ocorrer por apenas dois dos quatro grupos carboxílicos disponíveis, devido à geometria do adsorvente [137-141]. Assim, parte dos grupos deve estar quimicamente ligada à superfície do óxido e outra parte continua livre. A ligação N3-TiO<sub>2</sub> deve ocorrer por meio de ligações tipo éster entre os grupos carboxílicos e os íons Ti<sup>4+</sup> na superfície

do óxido. Diferentes modos de ligação devem ocorrer dependendo das condições de adsorção, como exemplificado no esquema 1 [137].



As porcentagens atômicas dos elementos na superfície dos filmes sensibilizados estão apresentadas na Tabela 2. A razão atômica N/Ru determinada é  $7 \pm 1$ , próximo ao valor teórico de 6. Na Tabela 2 também estão apresentadas as concentrações relativas dos filmes após o procedimento de *sputtering*. Nesse procedimento, a superfície da amostra é bombardeada por 30 minutos com íons  $\text{Ar}^+$  (2 keV) o que resulta na remoção de 5 a 10 camadas atômicas da superfície dos filmes.

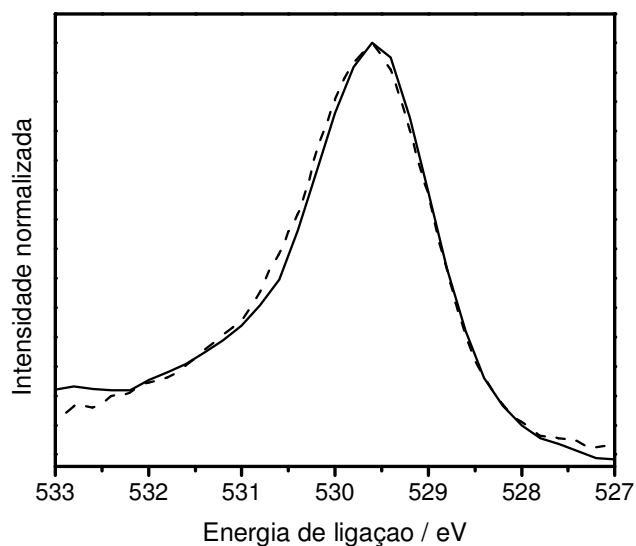
**Tabela 2.** Porcentagem atômica dos elementos na superfície dos filmes de  $\text{TiO}_2$ .

Elementos	$\text{TiO}_2$ sem N3 antes do sputtering	$\text{TiO}_2$ sem N3 após o sputtering	$\text{TiO}_2$ com N3 antes do sputtering	$\text{TiO}_2$ com N3 após o sputtering
O	51,6	54,6	40,6	40,8
Ti	20,9	21,7	16,8	17,8
Sn	0,5	0,7	0,6	2,5
C	27,0	23,0	39,5	37,9
N	-	-	2,2	0,9
Ru	-	-	0,3	0,1

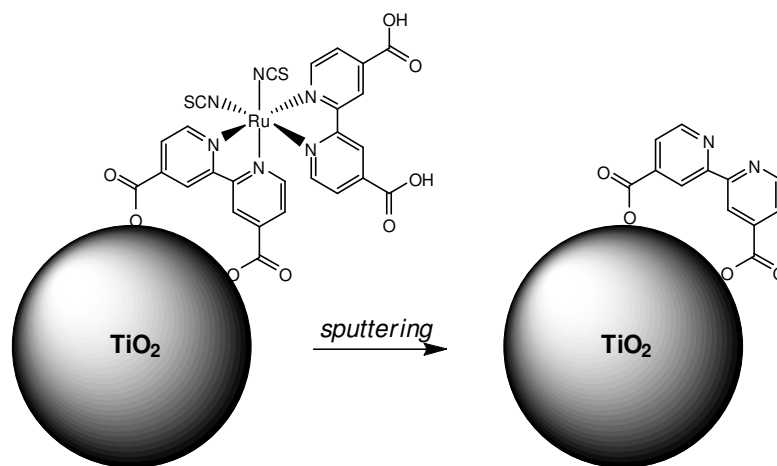
Em todas as amostras observa-se a presença de uma quantidade relativamente grande de carbono na superfície do filme, o que é tipicamente observado para amostras de XPS que tiveram contato com a atmosfera, uma vez que  $\text{CO}_2$  pode se adsorver fisicamente nas superfícies das mesmas.

Após o *sputtering*, observa-se um decréscimo de 67% na quantidade de rutênio das amostras sensibilizadas com N3, enquanto que para outros elementos presentes no sensibilizador, como nitrogênio e carbono, o decréscimo foi menor, 59 e 4% respectivamente. Tal fato indica a ocorrência de um *sputtering* preferencial sobre os átomos de rutênio, o que pode estar relacionado à clivagem da espécie N3. A quantidade de estanho, atribuído ao FTO, também apresentou um aumento significativo.

A grande rugosidade da superfície dos filmes de TiO<sub>2</sub> torna difícil a determinação exata do efeito do *sputtering* sobre a superfície; porém, como pode ser visto na Figura 17, mesmo após o *sputtering*, o alargamento do pico O-1s se mantém, confirmando a presença de grupos carboxílicos adsorvidos ao TiO<sub>2</sub>. O *sputtering* preferencial dos íons Ru(II) é mais um indicativo de que a adsorção do N3 na superfície do filme de TiO<sub>2</sub> ocorre segundo o modelo de monocamada. Adicionalmente, esse fenômeno pode estar associado com a clivagem do complexo metálico pelo feixe de Ar<sup>+</sup>, conforme é exemplificado na Figura 18.



**Figura 17.** Pico O-1s em filmes de  $\text{TiO}_2$  sensibilizados com N3 antes (—) e após (----) o procedimento de *sputtering*.



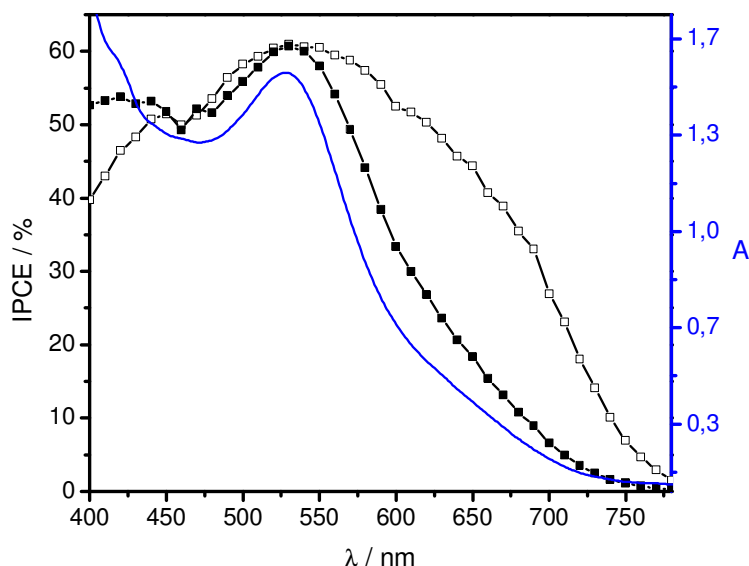
**Figura 18.** Representação esquemática para exemplificar o efeito do *sputtering* sobre a superfície do filme de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado pelo N3 [55].

Os desempenhos fotoeletroquímicos de células solares preparadas com filmes de  $\text{TiO}_2$  sol-gel P25 sensibilizados pelo N3 foram comparados visando à determinação da influência da morfologia dos filmes na eficiência das células solares, Tabela 3.

**Tabela 3.** Parâmetros fotoeletroquímicos de células solares obtidas com filmes de  $\text{TiO}_2$  sol-gel ou a partir do óxido P25 (A.M. 1.5).

$\text{TiO}_2$	$V_{oc}$ / Volts	$J_{sc}$ / $\text{mA.cm}^{-2}$	ff	$P_{max}$ / $\text{mW.cm}^{-2}$
Sol-gel	0,49	13,0	0,46	3,0
Degussa-P25	0,45	16,4	0,56	4,1

Os resultados obtidos permitem concluir que o desempenho fotoeletroquímico da célula solar preparada com o óxido P25 é maior que aquele do dispositivo preparado com o  $\text{TiO}_2$  sol-gel. A fim de se avaliar as possíveis causas da influência do filme semicondutor na eficiência das células fotoeletroquímicas, obtiveram-se os espectros de ação de ambas as células solares, Figura 19.



**Figura 19.** Espectros de ação de células solares preparadas com  $\text{TiO}_2$  obtido pelo método sol-gel (—■—) ou do óxido P25 (—□—) juntamente com o espectro de absorção do fotoanodo com o filme de  $\text{TiO}_2$  obtido pelo método sol-gel (—).

Observa-se que o IPCE de ambas as células é praticamente similar nas regiões onde o corante absorve a maior parte da radiação incidente,  $\lambda < 550$  nm. Porém, em regiões de energia mais baixa, acima de 600 nm, onde parte da luz

incidente não é absorvida pelo corante e atinge a camada de  $\text{TiO}_2$ , a célula solar obtida com o óxido P25 apresenta uma eficiência de conversão maior.

A maior eficiência de conversão para as *Dye-Cells* com filmes de  $\text{TiO}_2$  P25 na região entre 650 e 750 nm pode estar relacionada aos agregados de partículas presentes no filme de  $\text{TiO}_2$  P25. É descrita na literatura, a utilização de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na ordem de 200 a 400 nm como sobrecamada a fim de se aumentar o espalhamento de luz [88] e, conseqüentemente, aumentar a probabilidade do corante absorver luz. No filme de  $\text{TiO}_2$  P25 a presença de agregados com tamanho acima de 100 nm aumenta o espalhamento de luz incidente e provoca um aumento da eficiência de conversão na região do infravermelho próximo, onde a absorvidade molar do sensibilizador é menor.

A presença de rutilo no  $\text{TiO}_2$  P25 provavelmente tem um efeito negativo na eficiência das células solares, uma vez que filmes de  $\text{TiO}_2$  100% anatase com camadas de espalhamento de luz apresentaram eficiências maiores que aquelas com filmes de  $\text{TiO}_2$  P25 em condições semelhantes [56]. No entanto, a utilização de materiais comercialmente disponíveis nas DSCs constitui um ponto importante para a produção em larga escala.

As *Dye-Cells* com filmes de  $\text{TiO}_2$  P25 mostram-se mais adequadas para aplicações onde a transparência não é um requisito essencial. Já as células solares com  $\text{TiO}_2$  sol-gel são ideais para aplicações em que a perda de eficiência por causa da transparência é justificada como por exemplo, em fachadas de prédios e como janelas inteligentes.

#### 4.1.2. Tratamento da superfície do FTO com soluções de $\text{TiCl}_4$

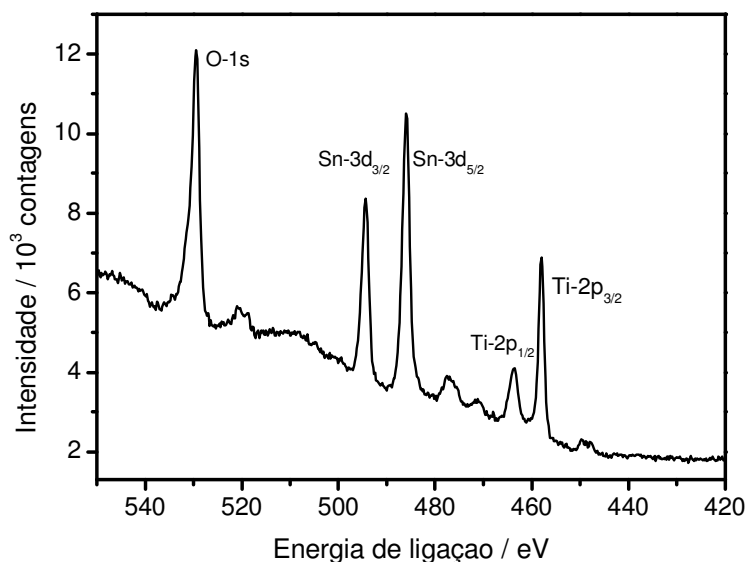
Os processos de recombinação de carga limitam a eficiência das DSCs [53]. Eles ocorrem principalmente nas regiões de interface FTO/ $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ /eletrólito. Na interface  $\text{TiO}_2$ /sensibilizador, a recombinação é praticamente inexistente, devido à rápida cinética de redução do corante foto-oxidado pelo íons  $\text{I}^-$  [142, 143]. Nas demais interfaces, a recombinação ocorre devido ao contato do eletrólito com as partículas de  $\text{TiO}_2$  ou com a superfície do FTO. Os íons  $\text{I}_3^-$  reagem com os elétrons foto-gerados provocando uma corrente oposta àquela esperada. Esse fenômeno é conhecido como corrente no escuro (*dark current*) [119, 143] e pode ser representado pela equação 27.



Diversas estratégias vêm sendo empregadas para reduzir os processos de recombinação, tais como a aplicação de estruturas tipo *core-shell*, utilização de derivados de piridina como co-adsorventes ou tratamento da superfície com  $\text{TiCl}_4$  [90, 144-146].

No tratamento da superfície do FTO com  $\text{TiCl}_4$  são formadas pequenas partículas de  $\text{TiO}_2$  a partir da hidrólise do sal de Ti(IV) [132]. Espera-se, dessa forma, diminuir o contato entre a superfície do FTO e o eletrólito e também evitar possíveis perdas de eficiência no transporte de elétrons devido a efeitos resistivos na interface substrato/ $\text{TiO}_2$ . Esses filmes são conhecidos como camada de bloqueio por criarem uma barreira física para o processo de recombinação [142, 147-150]. A formação da camada de  $\text{TiO}_2$  sobre a superfície do FTO foi confirmada por XPS, Figura 20.

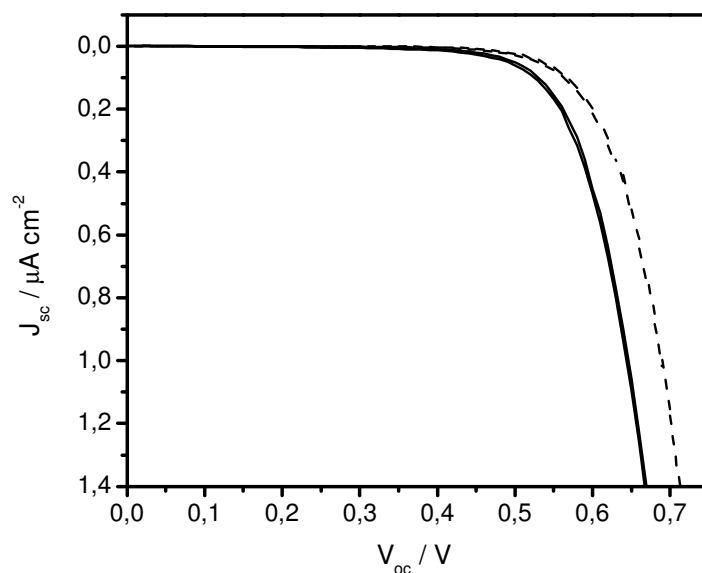




**Figura 20.** Espectro de XPS do FTO após tratamento com  $\text{TiCl}_4$  e sinterização a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .

Observa-se que uma parte da superfície do FTO continua exposta, uma vez que 11% da composição da superfície correspondem ainda ao  $\text{Sn}^{2+}$  (no FTO sem tratamento, esse valor é de 32%). As posições dos picos  $\text{Ti-2p}_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  correspondem ao estado de oxidação IV, confirmando a formação de partículas de  $\text{TiO}_2$  na superfície. Não foi detectado  $\text{Cl}^-$  na superfície do filme que, provavelmente, foi removido nas etapas de lavagem e sinterização do filme.

Células solares com a camada de bloqueio foram montadas e caracterizadas quanto ao comportamento fotoeletroquímico. Na Figura 21 são apresentadas curvas I-V na ausência de radiação para células solares com e sem a camada de bloqueio. O filme de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso foi depositado a partir do sol preparado pela rota sol-gel utilizando catálise ácida. Observa-se um deslocamento positivo do potencial de circuito aberto para a célula solar com a camada de bloqueio, o que indica uma supressão da corrente no escuro a potenciais mais baixos.



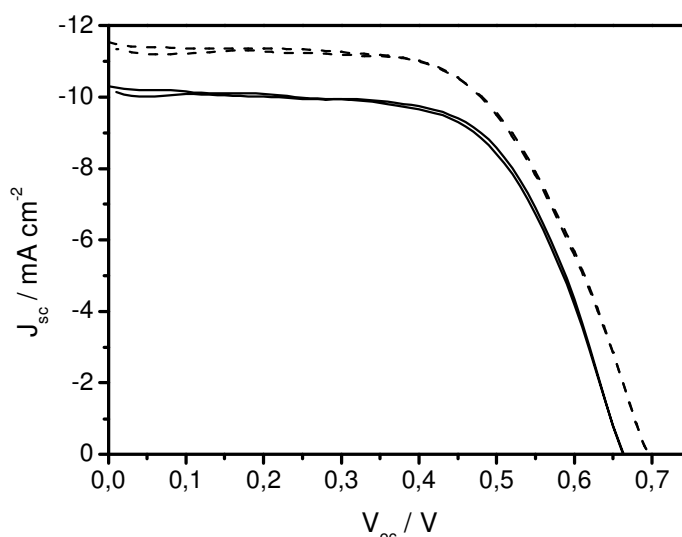
**Figura 21.** Curvas I-V de células solares preparadas com substratos condutores não tratados (—) e tratados (-----) com  $\text{TiCl}_4$  na ausência de radiação.

Sob radiação (AM 1,5), observa-se um aumento do potencial de circuito aberto e da densidade de corrente de curto-circuito devido à aplicação da camada de bloqueio, Tabela 4. Curvas I-V de amostras representativas para cada série são apresentadas na Figura 22.

**Tabela 4.** Efeito da camada de bloqueio nos parâmetros fotoeletroquímicos das células solares sensibilizadas pelo N3.

Substrato	$V_{oc}$ / volts	$J_{sc}$ / $\text{mA cm}^{-2}$	ff	$P_{max}$ / $\text{mW cm}^{-2}$	$\eta$ / %
FTO	0,70	10,6	0,57	4,2	5,5
	0,68	10,4	0,67	4,7	6,1
	0,66	10,1	0,65	4,4	5,6
	0,66	9,5	0,68	4,2	5,5
	0,68	10,2	0,63	4,4	5,7
<b>Média</b>	<b><math>0,68 \pm 0,02</math></b>	<b><math>10,2 \pm 0,5</math></b>	<b><math>0,64 \pm 0,03</math></b>	<b><math>4,4 \pm 0,2</math></b>	<b><math>5,7 \pm 0,3</math></b>
FTO/ $\text{TiCl}_4$	0,72	10,8	0,64	5,0	6,5
	0,70	11,4	0,64	5,1	6,6
	0,73	11,0	0,60	4,8	6,2
	0,73	11,2	0,67	5,5	7,0
	0,75	10,0	0,65	4,8	6,2
<b>Média</b>	<b><math>0,73 \pm 0,02</math></b>	<b><math>10,9 \pm 0,5</math></b>	<b><math>0,64 \pm 0,03</math></b>	<b><math>5,1 \pm 0,3</math></b>	<b><math>6,5 \pm 0,5</math></b>

$P_{irr} = 78 \text{ mW cm}^{-2}$



**Figura 22.** Curvas I-V sob radiação (AM 1,5) de células solares preparadas com substratos condutores tratados com  $\text{TiCl}_4$  (—) ou sem nenhum tratamento (-----).

Observa-se que a deposição da camada de bloqueio resulta em uma melhora nos parâmetros fotoeletroquímicos e, conseqüentemente, num aumento de 14% no rendimento global do dispositivo. Os resultados encontrados estão em acordo com cálculos teóricos [151, 152] que predizem um aumento tanto no  $J_{sc}$  quanto no  $V_{oc}$  devido à diminuição dos processos de recombinação na interface  $\text{FTO}/\text{TiO}_2$ .

Apesar de eficiente e relativamente simples, o tratamento com  $\text{TiCl}_4$  apresenta como principal desvantagem a impossibilidade de controlar a espessura e as características morfológicas do filme formado. De fato, camadas de bloqueio mais espessas obtidas por *spray pyrolysis* [153] ou utilizando outros óxidos como  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [154-156] são descritas na literatura e apresentaram melhor eficiência que o tratamento com  $\text{TiCl}_4$ .

Em um trabalho extra realizado em colaboração com o Dr. Leonardo G. Paterno, filmes compactos de  $\text{TiO}_2$  foram obtidos a partir da técnica de automontagem, a qual permitiu um controle rígido da morfologia e da espessura dos

filmes. A utilização desses filmes como camada de bloqueio resultou em aumentos de até 28% na eficiência global das células solares [157].

#### 4.1.3. Efeito das condições de obtenção do TiO<sub>2</sub> e do tratamento da superfície dos filmes no desempenho das *Dye-Cells*

É amplamente conhecido na literatura que as propriedades óticas, morfológicas e eletrônicas das partículas de TiO<sub>2</sub> são dependentes das condições da sua preparação [86, 130, 132, 158-161]. Particularmente, para a aplicação em *Dye-Cells*, o grau de protonação da superfície do óxido é um parâmetro muito importante, uma vez que influencia as propriedades eletrônicas das nanopartículas e também a adsorção do sensibilizador [162]. Decidiu-se, então, investigar o efeito do pH de hidrólise e peptização das partículas no desempenho das células solares. Para isso, nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram preparadas a partir do processo sol-gel em pH 1 e 13. Adicionalmente, os filmes preparados com ambas as nanopartículas tiveram as superfícies tratadas com TiCl<sub>4</sub>. Similarmente ao que ocorre na superfície do FTO, espera-se que o tratamento com TiCl<sub>4</sub> diminua os processos de recombinação entre o TiO<sub>2</sub> e o eletrólito.

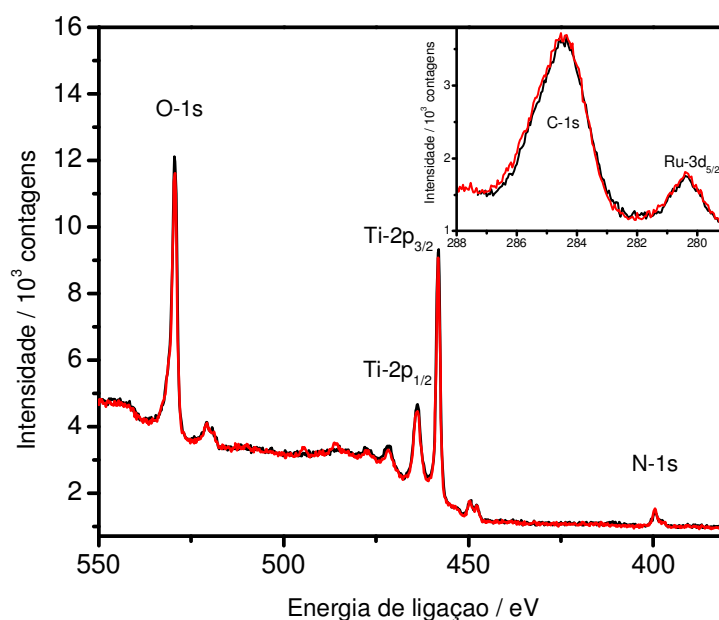
As partículas de TiO<sub>2</sub> obtidas pela rota básica possuem parâmetros morfológicos similares àqueles determinados para as partículas preparadas pela rota ácida, exceto pela área superficial, que é cerca de 10% menor, Tabela 5.

**Tabela 5.** Parâmetros morfológicos obtidos para partículas de TiO<sub>2</sub> obtidas pela rota ácida ou básica.

Rota	S <sub>s</sub> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	d <sub>part</sub> / nm	V <sub>poro</sub> / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	r <sub>poro</sub> / nm	PR
ácida	98	15	0,36	7	58
básica	88	17	0,30	9	54

Após a deposição na superfície do FTO, observou-se que os filmes de  $\text{TiO}_2$  obtido pela rota ácida se mostraram mais transparentes que os filmes de  $\text{TiO}_2$  obtido pela rota básica. Tal fato provavelmente deve-se à formação de agregados de nanopartículas no  $\text{TiO}_2$  obtido pela rota básica.

A quantidade de corante adsorvido no filme de  $\text{TiO}_2$  obtido pela rota ácida é cerca de 3 vezes maior que aquela adsorvida no filme de  $\text{TiO}_2$  obtido pela rota básica,  $8,6 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  contra  $2,6 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ . Os espectros de XPS de ambos os filmes, Figura 23, são praticamente idênticos, indicando que o corante deve se adsorver da mesma forma em ambas as superfícies.



**Figura 23.** Espectros de XPS de filmes de  $\text{TiO}_2$  obtido pela rota ácida (—) e básica (---) sensibilizados pelo N3. *Inset:* picos do C-1s e Ru-3d<sub>5/2</sub>.

Os parâmetros fotoeletroquímicos determinados para células solares empregando ambos os óxidos, com ou sem tratamento com  $\text{TiCl}_4$ , estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Parâmetros fotoeletroquímicos obtidos para células solares empregando filmes de TiO<sub>2</sub> obtido pelas rotas ácida ou básica (A.M. 1,5).

Rota	V <sub>oc</sub> / volts	J <sub>sc</sub> / mA cm <sup>-2</sup>	ff	P <sub>max</sub> / mW cm <sup>-2</sup>	η / %
ácida	0,66	16,8	0,49	5,4	5,6
	0,66	14,9	0,49	4,8	5,0
	0,65	12,1	0,65	5,1	5,3
	0,65	13,0	0,53	4,5	4,7
<b>Média</b>	<b>0,65 ± 0,01</b>	<b>14 ± 2</b>	<b>0,54 ± 0,07</b>	<b>4,9 ± 0,4</b>	<b>5,2 ± 0,4</b>
ácida/TiCl <sub>4</sub>	0,65	14,8	0,51	4,9	5,1
	0,67	15,9	0,56	5,9	6,2
	0,65	15,9	0,53	5,5	5,8
	0,69	14,2	0,57	5,6	5,9
<b>Média</b>	<b>0,67 ± 0,02</b>	<b>15 ± 1</b>	<b>0,54 ± 0,03</b>	<b>5,5 ± 0,4</b>	<b>5,8 ± 0,5</b>
básica	0,67	7,9	0,56	2,9	3,0
	0,70	7,3	0,66	3,4	3,6
	0,77	7,8	0,62	3,7	3,9
	0,68	9,0	0,61	3,7	3,9
<b>Média</b>	<b>0,71 ± 0,04</b>	<b>8,0 ± 0,7</b>	<b>0,61 ± 0,04</b>	<b>3,4 ± 0,4</b>	<b>3,6 ± 0,5</b>
básica/TiCl <sub>4</sub>	0,73	9,4	0,65	4,5	4,7
	0,73	8,0	0,61	3,6	3,8
	0,74	8,9	0,61	4,0	4,2
	0,72	8,2	0,66	3,9	4,1
<b>Média</b>	<b>0,73 ± 0,01</b>	<b>8,6 ± 0,6</b>	<b>0,63 ± 0,03</b>	<b>4,0 ± 0,4</b>	<b>4,2 ± 0,4</b>

P<sub>irr</sub> = 95,0 mW cm<sup>-2</sup>

As células solares preparadas com filmes de TiO<sub>2</sub> obtido pela rota ácida apresentaram eficiência de conversão cerca de 40% maior que aquelas preparadas com filmes de TiO<sub>2</sub> obtido pela rota básica. A principal causa para essa diferença é a densidade de corrente de curto-circuito, bem maior para células solares utilizando o TiO<sub>2</sub> obtido pela rota ácida. A corrente de curto circuito,  $I_{sc}$ , pode ser definida a partir da equação 28 [146].

$$I_{sc} = I_0 \Phi_{lh} \Phi_{cs} \Phi_{col} \quad (28)$$

Em que,

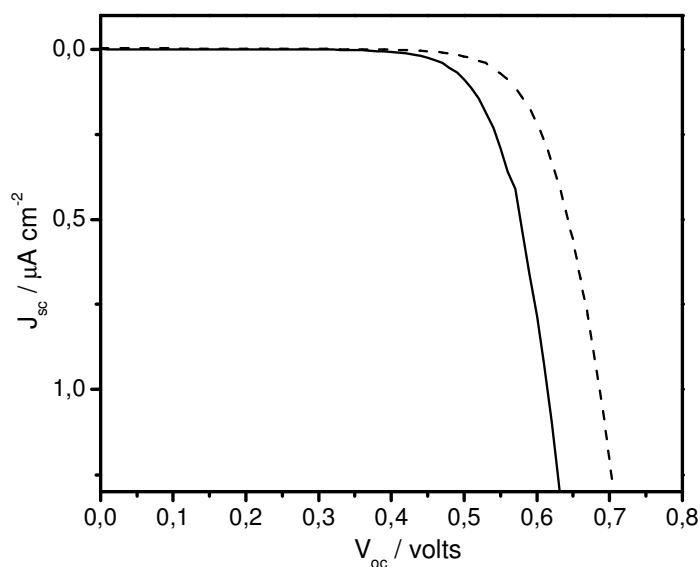
$I_0$  = fluxo de fótons incidentes (Coulomb  $s^{-1}$ );

$\Phi_{lh}$  = eficiência de coleta de fótons;

$\Phi_{cs}$  = eficiência de separação de carga;

$\Phi_{col}$  = eficiência de coleta de carga.

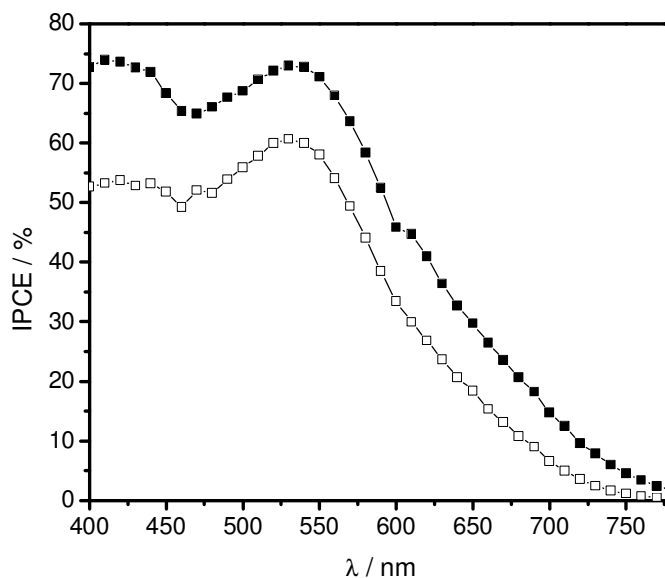
A diminuição da corrente de curto circuito nas células solares com o  $TiO_2$  obtido pela rota básica pode ser justificada pela menor eficiência de coleta de fótons,  $\Phi_{lh}$ , uma vez que a quantidade de corante adsorvida é cerca de três vezes menor que aquela presente nas células com o óxido obtido pela rota ácida. Contudo, a diferença na corrente de curto circuito entre as células solares preparadas com os diferentes sóis foi de aproximadamente 40%, ou seja, não decresceu linearmente com a concentração de N3 na superfície. Uma vez que  $\Phi_{lh}$  é proporcional à concentração de corante na superfície, a obtenção do sol pela rota básica deve gerar filmes com melhor eficiência de separação e coleta de carga. Essas eficiências estão relacionadas às perdas devido às reações de recombinação e evidenciam as melhores propriedades eletrônicas dos filmes preparados com óxido obtido por meio da catálise básica. Outras evidências das melhores propriedades eletrônicas do óxido obtido pela rota básica são o maior valor de  $V_{oc}$  determinado para as células solares e também a menor corrente no escuro observada, Figura 24.



**Figura 24.** Curvas I-V obtidas na ausência de radiação para células solares empregando sóis de  $\text{TiO}_2$  preparados pela rota ácida (—) e pela rota básica (----).

O tratamento da superfície dos filmes com  $\text{TiCl}_4$  resultou em um aumento da fotocorrente determinada para as células solares preparadas com ambos os óxidos. Esse tratamento atua na melhoria da eficiência de transporte de carga [90, 146]. Os espectros de ação de células solares com o  $\text{TiO}_2$  obtido pela rota ácida tratado ou não com  $\text{TiCl}_4$  estão apresentados na Figura 25. O tratamento da superfície provoca um aumento da eficiência de conversão em toda a região espectral, o que comprova a diminuição dos processos de recombinação. O tratamento com  $\text{TiCl}_4$  não provoca aumentos na quantidade de corante adsorvido.





**Figura 25.** Espectros de ação de células solares com  $\text{TiO}_2$  obtido pela rota ácida com (---■---) ou sem o tratamento com  $\text{TiCl}_4$  (---□---)

A fim de se reunir as melhores propriedades eletrônicas do  $\text{TiO}_2$  obtido pela rota básica com a alta capacidade de adsorção de corante do óxido preparado via catálise ácida, realizou-se a deposição do sol ácido sobre o filme de sol básico. Os parâmetros fotoeletroquímicos determinados para as células solares preparadas com esses filmes mostram que os dispositivos possuem propriedades intermediárias entre os dois filmes, Tabela 7.

**Tabela 7.** Parâmetros fotoeletroquímicos de células solares empregando simultaneamente filmes de  $\text{TiO}_2$  obtidos pela rota básica e ácida.

Amostra	$V_{oc}$ / volts	$J_{sc}$ / $\text{mA cm}^{-2}$	ff	$P_{max}$ / $\text{mW cm}^{-2}$	$\eta$ / %
1	0,69	13,0	0,60	5,4	5,6
2	0,70	12,8	0,59	5,3	5,6
3	0,69	13,2	0,65	5,9	6,2
<b>Média</b>	<b><math>0,69 \pm 0,01</math></b>	<b><math>13,0 \pm 0,02</math></b>	<b><math>0,62 \pm 0,03</math></b>	<b><math>5,6 \pm 0,3</math></b>	<b><math>5,8 \pm 0,4</math></b>

$$P_{irr} = 95,0 \text{ mW cm}^{-2}$$

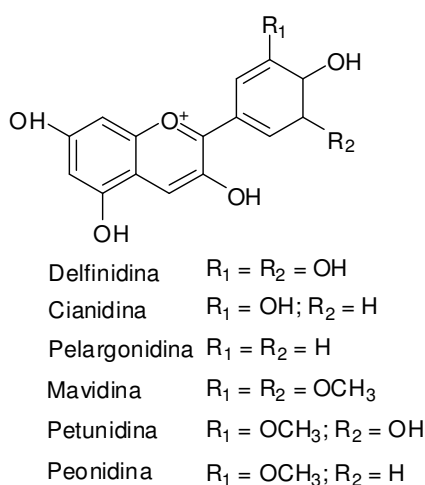
Observa-se que a fotocorrente gerada pelas amostras com ambos os filmes é próxima daquela determinada para as amostras utilizando apenas o  $\text{TiO}_2$  obtido pela rota ácida. Por outro lado, o fator de preenchimento é similar às células solares que empregam apenas o  $\text{TiO}_2$  obtido pela rota básica. A utilização dos dois sóis resulta em um aumento no desempenho das células solares, com maior fotocorrente e potência útil.

#### **4.1.4. Células solares sensibilizadas por extratos naturais de amora, framboesa ou mirtilo**

No processo contínuo de desenvolvimento e melhoria da tecnologia das células solares sensibilizadas por corante, um dos temas mais pesquisados é a substituição dos complexos de Ru(II) por outros sensibilizadores com eficiências similares. Apesar de extremamente eficientes, a preparação dos complexos de Ru(II) envolve matérias-primas caras, etapas de síntese e purificação, e por isso respondem por cerca de 20% do custo do dispositivo final [121].

Nesse sentido, diversos trabalhos têm mostrado a viabilidade do uso de espécies orgânicas com alta absorção na região do visível e que possam atuar como sensibilizadores eficientes [163-172]. A natureza oferece um grande número de sensibilizadores como taninos, derivados da clorofila e antocianinas, que também vêm sendo utilizados em células solares [173-181]. O Laboratório de Fotoquímica e Conversão de Energia, LFCE, vem contribuindo nessa área desde 1997, [88, 89, 91] e mostrando a aplicação de diversos extratos naturais como fontes de antocianinas em *Dye-Cells*.

Três extratos naturais provenientes da amora (*Morus alba L.*), framboesa (*Rubus idaeus L.*) e mirtilo (*Vaccinium myrtillus L.*) foram empregados como fontes de antocianinas para aplicação em *Dye-Cells*. A escolha desses frutos deve-se à grande quantidade de antocianinas presente nos mesmos. As antocianinas são formadas por um flavonóide ligado covalentemente a um glicosídeo [182-184]. Quando livres dos glicosídeos, os flavonóides são chamados antocianidinas, Figura 26. A Tabela 8 lista as principais antocianidinas presentes nas frutas investigadas.



**Figura 26.** Estrutura das antocianidinas.

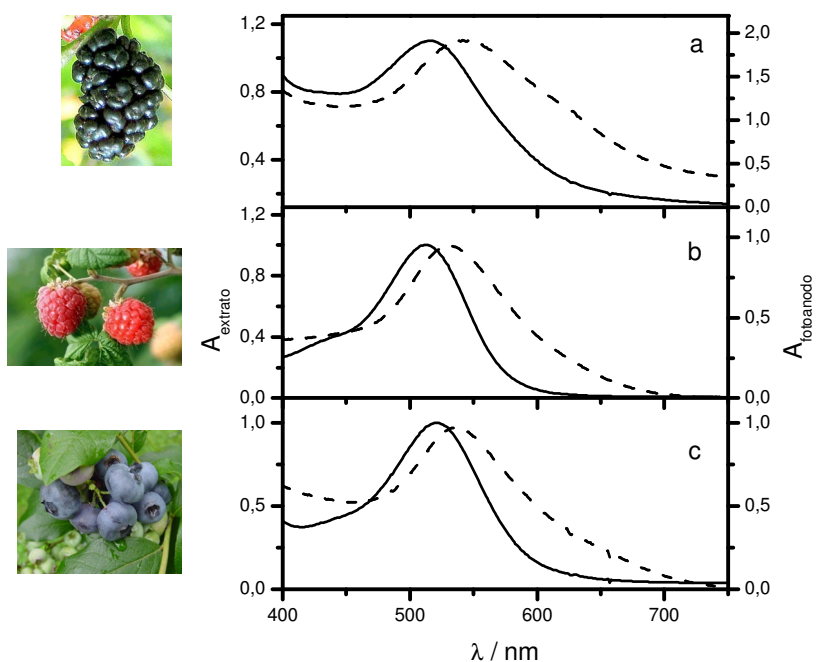
**Tabela 8.** Antocianidinas presentes em extratos de amora (*Morus alba L.*), framboesa (*Rubus idaeus L.*) e mirtilo (*Vaccinium myrtillus L.*)

Antocianidina	Amora <sup>a</sup>	Framboesa <sup>b</sup>	Mirtilo <sup>a</sup>
Cianidina	X	X	X
Pelargonidina	X	X	
Malvidina			X
Peonidina			X
Petunidina			X

<sup>a</sup> [185]; <sup>b</sup> [186]

As soluções dos extratos investigados apresentam bandas intensas de absorção na região visível do espectro, Figura 27, atribuídas às antocianinas

presentes nas frutas. Devido aos grupos hidroxila, as antocianinas são capazes de se adsorvem quimicamente à superfície do filme semicondutor. Após a sensibilização, observa-se um deslocamento batocrômico das bandas e, conseqüentemente, um aumento da sobreposição com o espectro solar.



**Figura 27.** Espectros eletrônicos das soluções aquosas de extratos (—) e dos fotoanodos (----) de amora (a), framboesa (b), e mirtilo, (c).

As células solares preparadas com extratos de amora, framboesa e mirtilo foram expostas à radiação solar simulada (AM 1,5) e o desempenho das mesmas foi avaliado por meio dos parâmetros fotoeletroquímicos determinados a partir das curvas I-V, Tabela 9.

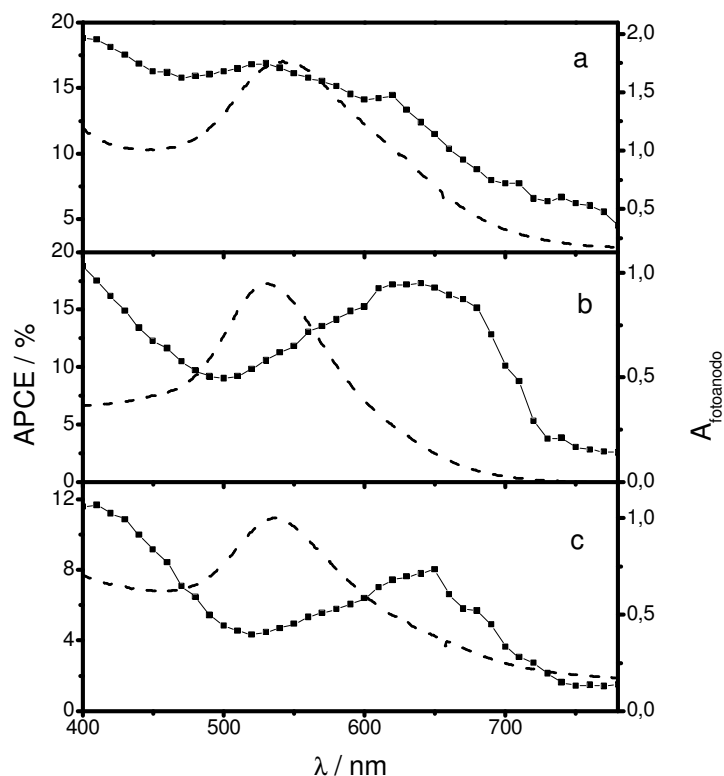
**Tabela 9.** Parâmetros fotoeletroquímicos de *Dye-Cells* sensibilizadas por extratos naturais.

Extrato	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$V_{oc} / \text{V}$	ff	$P_{max} / \text{mW cm}^{-2}$	$\eta / \%$
Amora	6,14	0,49	0,52	1,60	1,60
Framboesa	4,30	0,52	0,65	1,50	1,50
Mirtilo	0,39	0,41	0,51	0,81	0,81

$$P_{irr} = 100 \text{ mW cm}^{-2}$$

A célula solar preparada com o extrato de amora apresenta um valor de densidade de corrente superior às demais células, o que indica uma maior eficiência nos processos de absorção de luz e injeção de elétrons pelas antocianinas desse extrato na banda de condução do semicondutor. De fato, o fotoanodo com extrato de amora tem absorvância maior que a do fotoanodo com extrato de mirtilo, Figura 27. Esse último, apesar de possuir uma maior variedade de antocianinas, Tabela 8, apresenta a menor eficiência como corante sensibilizador entre as frutas investigadas, nas condições utilizadas.

As diferenças entre as células solares preparadas com os diferentes extratos podem ser melhor visualizadas por meio dos espectros de ação das mesmas, Figura 28. Neste caso, a eficiência de conversão foi determinada frente à fração de luz absorvida, de forma a eliminar a influência das diferenças nas absorvâncias dos fotoanodos.



**Figura 28.** Espectros de ação das células solares (—■—) e espectros eletrônicos dos fotoanodos (----) sensibilizados pelo extrato de amora (a), framboesa (b) e mirtilo (c).

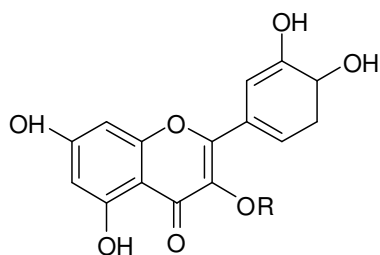
Para as células solares sensibilizadas pelo extrato de amora, Figura 28a, o máximo do espectro de ação se coincide com o máximo do espectro de absorção do fotoanodo, o que indica que as espécies responsáveis pela maior parte da absorção de luz são também as que possuem maior eficiência de injeção de elétrons. Já nos extratos de framboesa e mirtilo, Figuras 28b e 28c, respectivamente, há um deslocamento entre os máximos de absorção dos fotoanodos e dos espectros de ação. Tal fato indica que as espécies responsáveis pela absorção da maior parte da luz visível possuem rendimento de injeção de elétrons menor do que outras espécies adsorvidas à superfície do filme de  $\text{TiO}_2$ .

A célula solar sensibilizada pelo extrato de framboesa apresenta APCE máximo em 640 nm, onde a eficiência de conversão chega a 17%, Figura 28b, valor

similar ao determinado para a célula solar sensibilizada pelo extrato de amora ( $APCE_{\text{max}} = 17\%$  em 530 nm, Figura 28a). Apesar de ambos os extratos apresentarem valores de APCE similares, a maior similaridade entre os espectros de ação e de absorção nas células solares sensibilizadas pelo extrato de amora resulta em um valor maior de  $J_{\text{sc}}$ , Tabela 9, uma vez que a quantidade de fótons absorvidos convertida em corrente é maior.

Nas células solares sensibilizadas pelo extrato de mirtilo, Figura 28c, o máximo do espectro de ação é 650 nm, com APCE máximo de 8%, o que indica que as espécies presentes nesse extrato possuem rendimento de injeção de elétrons menor que as espécies presentes nos demais extratos investigados. Além disso, o máximo do espectro de ação não coincide com o máximo do espectro de absorção (540 nm), o que resulta em valores baixos de fotocorrente, Tabela 9.

Em todos os extratos investigados foram encontrados altos valores de APCE em comprimentos de onda menores que 450 nm. Esse fato é atribuído à presença de co-adsorbatos como a quercetina, Figura 29, que apresentam intensa absorção de luz nessa região e também se adsorverem à superfície do filme semicondutor e promoverem a injeção de elétrons.



R = Glicosídeo

**Figura 29.** Estrutura do co-adsorbato quercetina

A análise dos parâmetros fotoeletroquímicos em relação à composição dos extratos investigados, Tabela 8, permite concluir que a cianidina é provavelmente o melhor sensibilizador dos filmes de  $\text{TiO}_2$  à luz visível, uma vez que é conhecido que a pelargonidina em meio aquoso não se adsorve à superfície do  $\text{TiO}_2$  devido à ausência do efeito quelato [175]. No caso do extrato de mirtilo, as demais antocianidinas presentes (malvidina, petunidina e peonidina, Figura 26) provavelmente se adsorvem pouco à superfície do  $\text{TiO}_2$  devido ao impedimento estérico provocado pelos grupos metoxi presentes em posições adjacentes aos grupos hidroxilas, que são responsáveis pela condensação na superfície das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  [91].

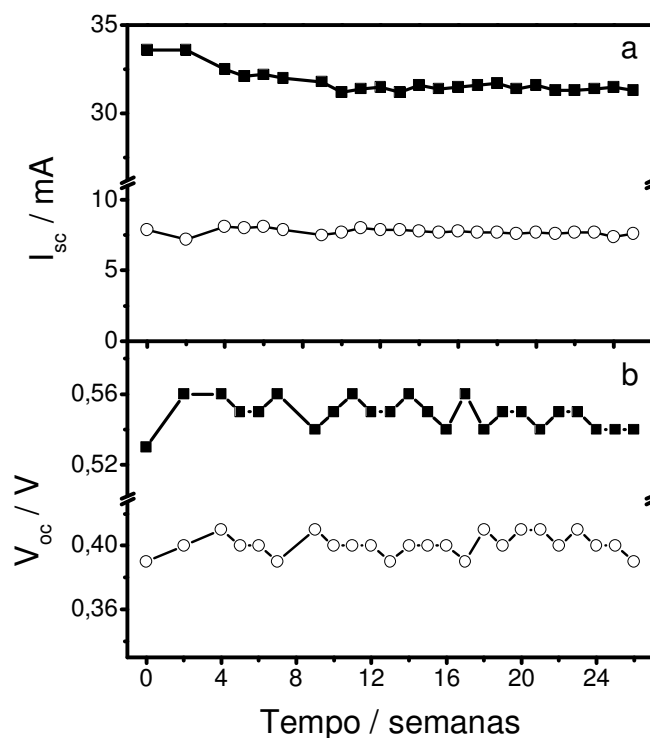
Dessa forma, a diferença de eficiência encontrada entre os extratos pode ser associada aos diferentes glicosídeos ligados à cianidina. Os glicosídeos exercem uma grande influência nas propriedades dos estados excitados nas antocianinas e assim, influenciam no rendimento quântico de injeção de elétrons na banda de condução do  $\text{TiO}_2$  [174-176]. Outro fator que deve estar influenciando a eficiência dos dispositivos é a presença de outras substâncias adsorvidas à superfície do óxido, mas que não injetam elétrons na banda de condução do  $\text{TiO}_2$  e podem atuar como supressores do processo de injeção.

As células solares sensibilizadas por extratos naturais eram consideradas, até recentemente, dispositivos apenas de caráter didático, ideais para a demonstração de conceitos como sensibilização de semicondutores, fotoinjeção e geração de corrente elétrica por meio da luz devido ao baixo custo de produção. A aplicação prática dessas células solares era, a princípio, descartada devido à baixa estabilidade dos extratos naturais. No entanto, por meio do aperfeiçoamento dos processos de montagem e selagem dos dispositivos, o Laboratório de Fotoquímica e



Conversão de Energia, LFCE, observou o aumento da estabilidade das células solares sensibilizadas por extratos naturais.

Uma célula solar de área ativa  $16 \text{ cm}^2$  utilizando o extrato de amora foi monitorada por vinte semanas e as variações dos parâmetros fotoeletroquímicos foram comparadas às de uma célula solar de mesma área ativa, sensibilizada pelo N3, Figura 30.

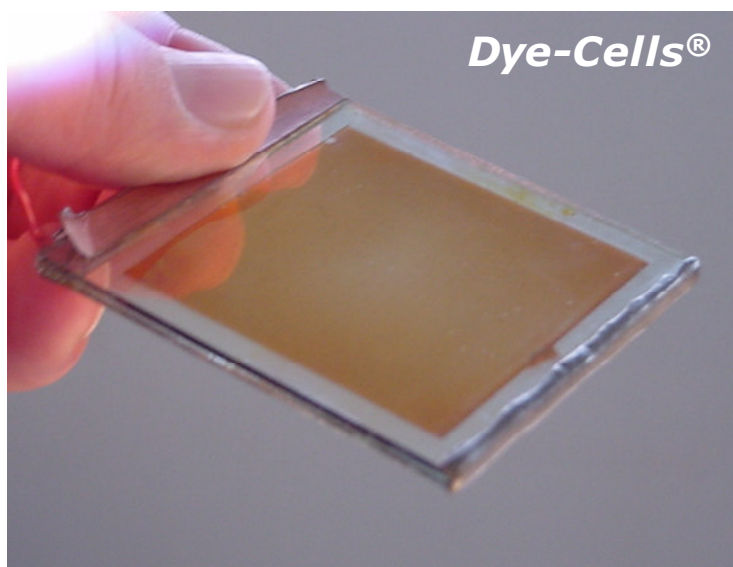


**Figura 30.** Acompanhamento da corrente de curto circuito,  $I_{sc}$ , (a) e do potencial de circuito aberto,  $V_{oc}$ , (b) em células solares sensibilizadas pelo corante N3 (—■—) e pelo extrato de amora (—○—).

Os resultados obtidos permitem concluir que a célula solar sensibilizada pelo extrato de amora permaneceu estável, sem apresentar evidências de deterioração por, no mínimo, 25 semanas (após 36 semanas, os parâmetros monitorados ainda se mantiveram constantes). O desempenho fotoeletroquímico da célula solar sensibilizada pelo extrato de amora é menor que aquele apresentado pelo

dispositivo empregando o corante sintético, porém a estabilidade de ambas as células solares foi semelhante no período investigado.

A grande vantagem da utilização dos extratos naturais advém do baixo custo de obtenção. A substituição do corante sintético pelo extrato natural diminuiria drasticamente o custo das células solares sem provocar uma queda da mesma intensidade na eficiência e na estabilidade das *Dye-Cells*, viabilizando ainda mais a aplicação desses dispositivos em larga escala.



## 4.2. Complexos polipiridínicos de Re(I)

Os complexos polipiridínicos de Re(I), assim como os compostos de Ru(II) e Os(II), são bastante investigados. Uma das razões é a presença de transições de carga do metal para o ligante polipiridínico,  $d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{NN})$ , MLCT que gera um estado excitado de tempo de vida longo, geralmente luminescente, capaz de participar de uma série de reações de transferência de elétrons e de energia intra e intermolecular [8, 12, 28, 137, 187-194].

Wrighton e colaboradores [195] mostraram que os complexos de Re(I) podem atuar como sensibilizadores de moléculas do tipo estilbeno e promover a isomerização das mesmas. Os complexos foram inicialmente investigados em processos de transferência de energia intermolecular, limitados por difusão, e as eficiências se mostraram similares às de sensibilizadores orgânicos tradicionais, como a benzofenona. Por exemplo, a série de halocomplexos *fac*-[XRe(CO)<sub>3</sub>(4-fenilpiridina)<sub>2</sub>], X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ou I<sup>-</sup>, apresentaram rendimentos quânticos de sensibilização da isomerização *trans-cis* do estilbeno entre 0,58 e 0,62 ( $\lambda_{\text{exc}} = 366$  nm) [195]. Posteriormente, descreveram-se as propriedades fotoquímicas do complexo *fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(*trans*-stpy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [196], em que a transferência de energia passou a ser intramolecular, o que eliminou a etapa de difusão.

Diversos trabalhos experimentais e teóricos foram desenvolvidos com o objetivo de elucidar os aspectos cinéticos e termodinâmicos do processo de isomerização dos estilbenos, tanto para as espécies livres [197-199], como também para complexos com ligantes isomerizáveis [81, 200-205]. O LFCE vem contribuindo intensamente nessa área com investigações sobre a influência da energia do estado MLCT na eficiência do processo de transferência de energia intramolecular para os

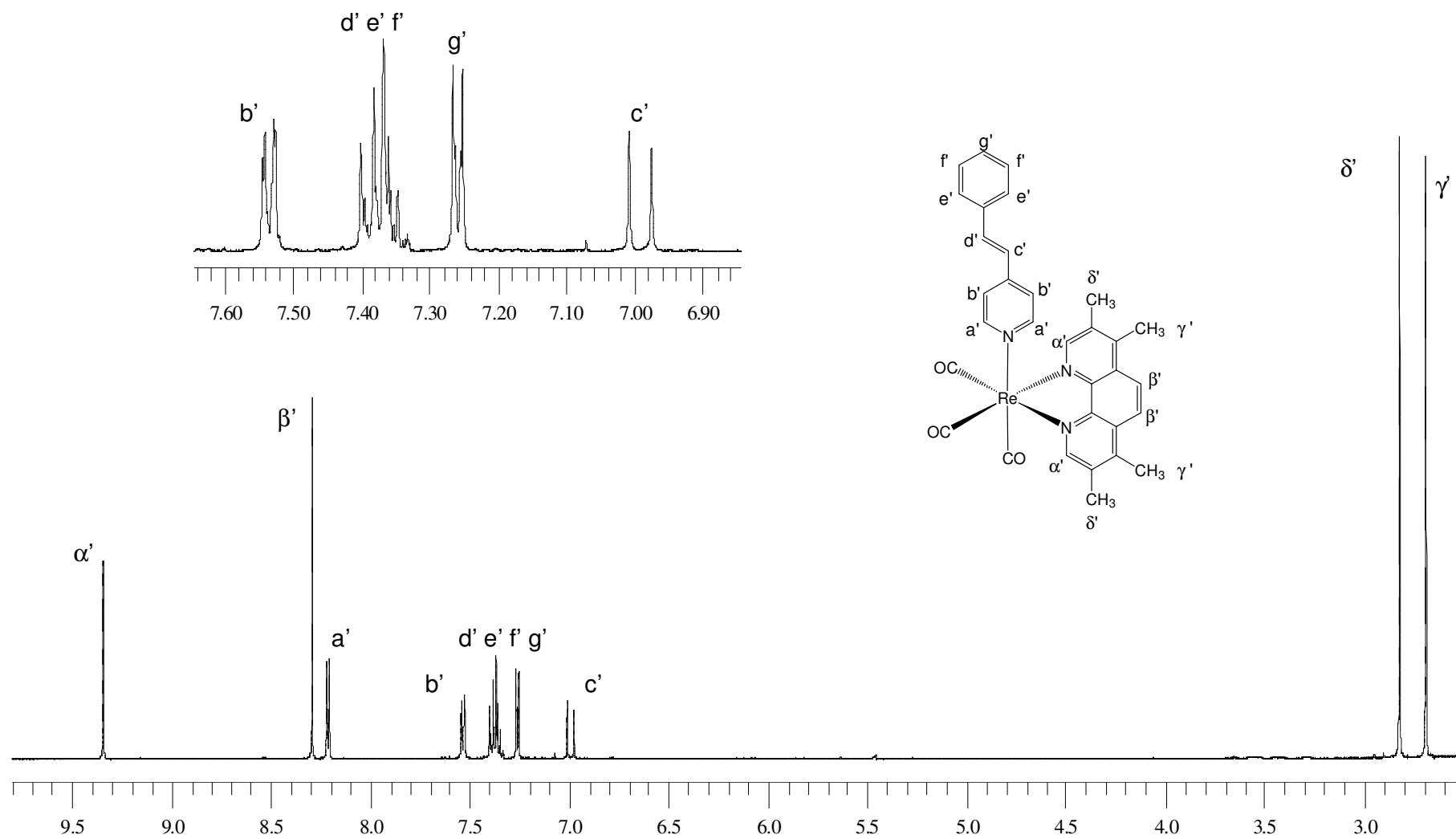
ligantes isomerizáveis [80, 92, 206]. Além disso, o grupo tem sido pioneiro na investigação das propriedades fotofísicas dos fotoprodutos da reação de isomerização, que geralmente são luminescentes. Tais propriedades, associadas ao processo de fotoisomerização, estão sendo utilizadas para o desenvolvimento de dispositivos moleculares capazes de atuar como fotossensores, fotochaveadores e/ou sensores de polimerização [79, 94, 207].

Com o objetivo de estender a compreensão sobre o processo de fotoisomerização de ligantes isomerizáveis coordenados a complexos de Re(I), compostos com os ligantes polipiridínicos 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina, Me<sub>4</sub>phen, e dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina, dppz, foram sintetizados e caracterizados. Tais ligantes possuem como principal característica a presença de grupos doadores de elétrons no anel polipiridínico (fenantrolina), que devem estabilizar a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  e assim aproximar os estados IL<sub>NN</sub> e MLCT. Para o complexo com o ligante Me<sub>4</sub>phen, dois ligantes isomerizáveis foram investigados para avaliar a influência da energia do estado excitado IL<sub>L</sub> sobre o processo de isomerização e também sobre as propriedades fotofísicas dos fotoprodutos. As propriedades espectrais, fotoquímicas e fotofísicas dos complexos foram investigadas por diversas técnicas, de forma a elucidar os principais fatores que afetam os rendimentos quânticos de isomerização e as propriedades luminescentes em diferentes meios.

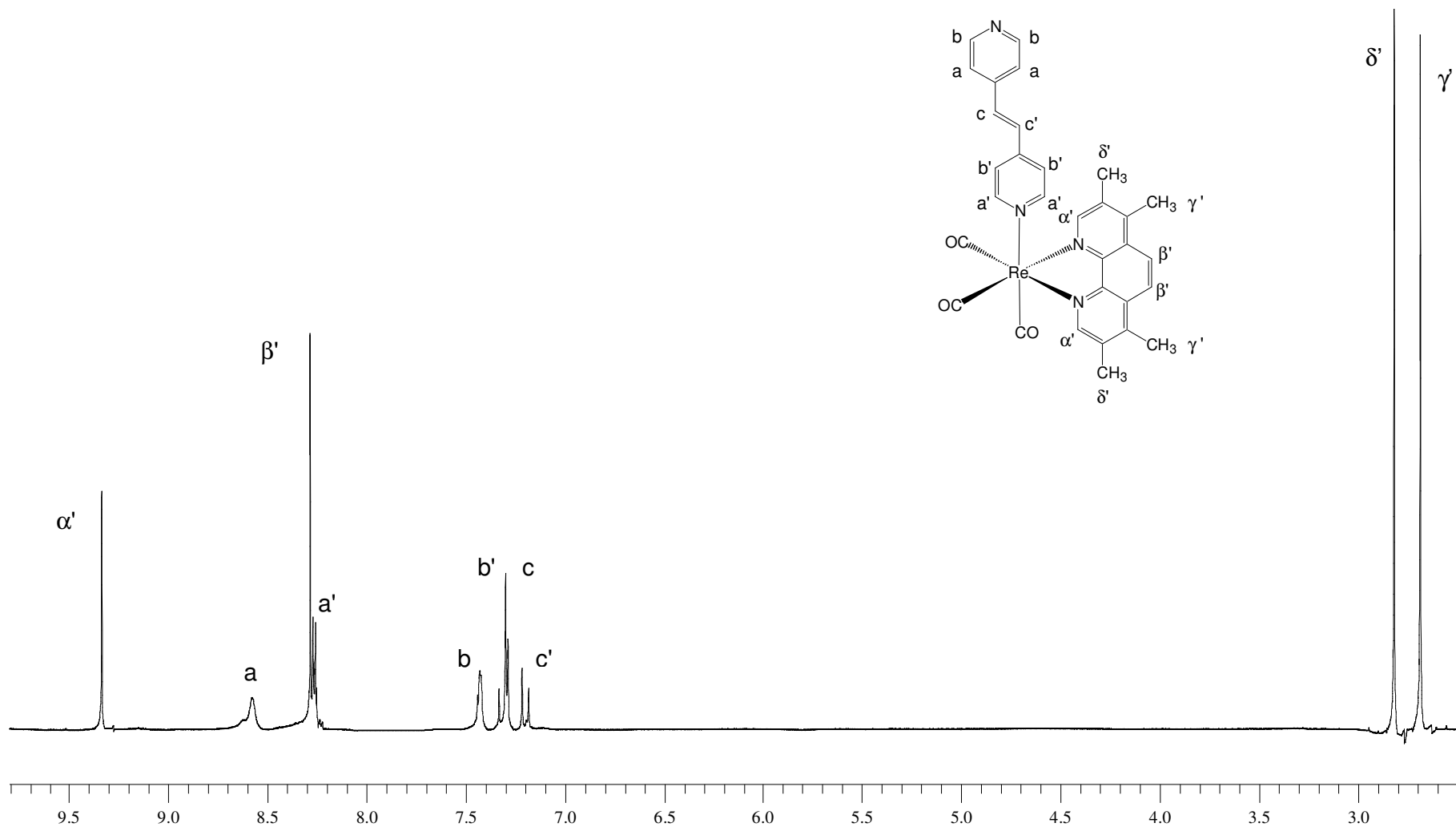
#### **4.2.1. Propriedades espectrais, fotoquímicas e fotofísicas do sistema *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(L)]<sup>+</sup>**

Os complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-L)]<sup>+</sup>, L = stpy ou bpe foram caracterizados por espectros de absorção no UV-Vis e por <sup>1</sup>H RMN. Os espectros de

ressonância magnética nuclear de prótons dos complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-L)]<sup>+</sup> são apresentados nas Figuras 31 e 32 para L = stpy e L = bpe, respectivamente. Os sinais foram atribuídos com base nos espectros do ligante polipiridínico livre, dos ligantes isomerizáveis livres e do intermediário de síntese *fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)], cujo espectro está no apêndice B, Figura I. Os sinais dos prótons relativos ao ligante polipiridínico estão deslocados para frequências mais baixas devido à desblindagem provocada pelo metal, ao passo que os sinais dos prótons dos anéis piridínicos do *trans*-bpe e do *trans*-stpy coordenados ao centro metálico sofrem efeito anisotrópico do anel do grupo fenantrolina e se deslocam para frequências mais altas [80, 208, 209]. Os deslocamentos químicos dos sinais e as respectivas constantes de acoplamento dos complexos, bem como dos ligantes isomerizáveis livres estão apresentadas na Tabela 10.



**Figura 31.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN em  $\text{CD}_3\text{CN}$  do complexo  $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{trans-stpy})]^+$ ; 500 MHz.



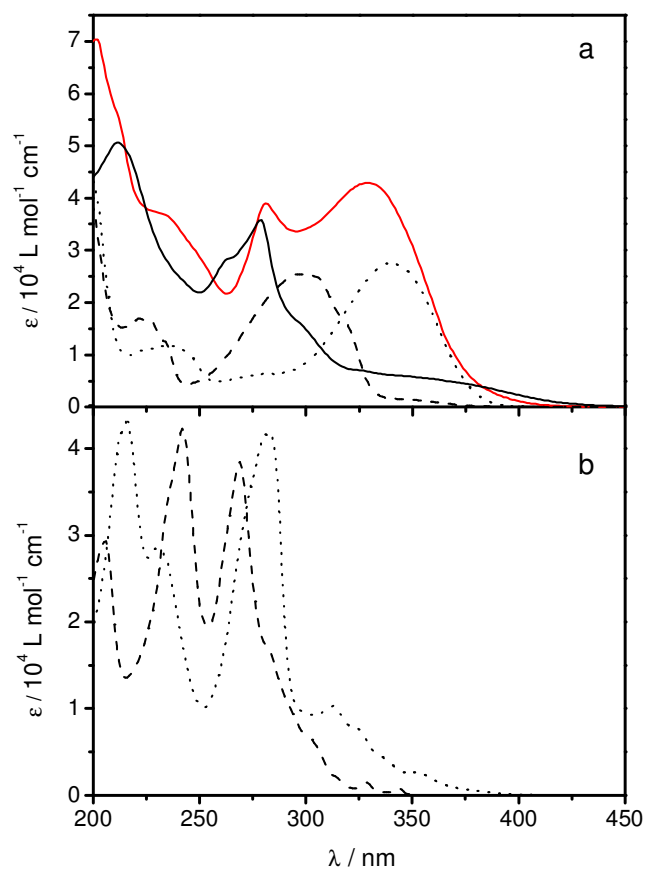
**Figura 32.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN em  $\text{CD}_3\text{CN}$  do complexo  $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$ ; 500 MHz.

**Tabela 10.** Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento dos ligantes isomerizáveis livres e dos complexos  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-L)]^+$ , L= stpy e bpe.

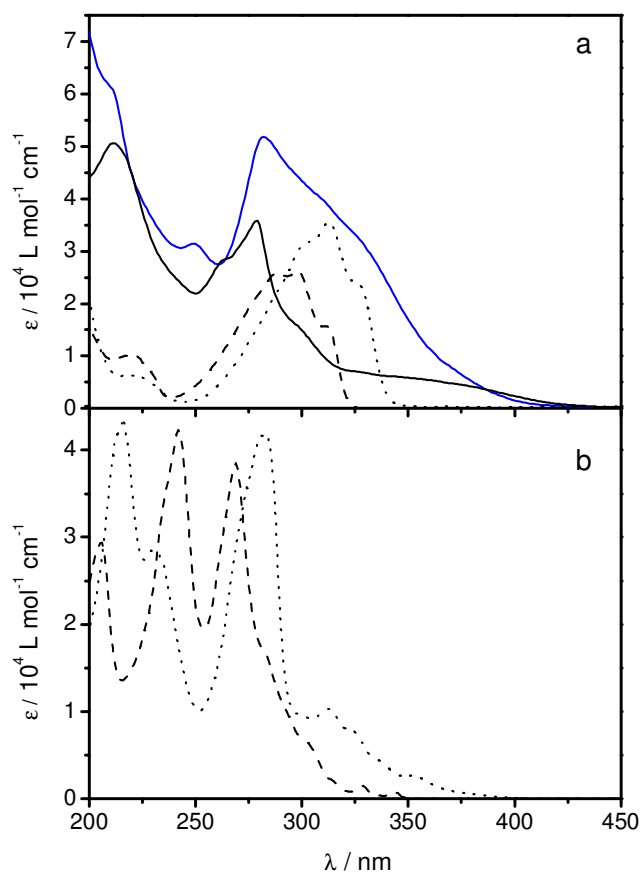
Composto	Próton	$\delta$ / ppm	J / Hz
<i>trans</i> -bpe	H <sub>a</sub>	8,58 (d, 4H)	4,5
	H <sub>b</sub>	7,50 (d, 4H)	4,5
	H <sub>c</sub>	7,39 (s, 2H)	
<i>trans</i> -stpy	H <sub>a</sub>	8,53 (d, 2H)	6,2
	H <sub>b</sub>	7,47 (d, 2H)	8,8
	H <sub>c</sub>	7,17 (d, 1H)	16,4
	H <sub>d</sub>	7,41 (d, 1H)	16,7
	H <sub>e</sub>	7,62 (d, 2H)	6,3
	H <sub>f</sub>	7,41 (t, 2H)	7,3
	H <sub>g</sub>	7,34 (t, 1H)	7,3
$fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-stpy)]^+$	H <sub><math>\alpha</math></sub>	9,32 (s, 2H)	
	H <sub><math>\beta</math></sub>	8,27 (s, 2H)	
	H <sub><math>\delta</math></sub>	2,67 (s, 6H)	
	H <sub><math>\gamma</math></sub>	2,27 (s, 6H)	
	H <sub>a'</sub>	8,19 (dd, 2H)	1,4; 5,4
	H <sub>b'</sub>	7,24 (dd, 2H)	1,4; 5,4
	H <sub>c'</sub>	6,97 (d, 1H)	17
	H <sub>d'</sub>	7,38 (d, 1H)	17
	H <sub>e'</sub>	7,51 (dd, 2H)	1,4; 8,0
$fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-bpe)]^+$	H <sub><math>\alpha</math></sub>	9,34 (s, 2H)	
	H <sub><math>\beta</math></sub>	8,57 (s, 2H)	
	H <sub><math>\delta</math></sub>	2,82 (s, 6H)	
	H <sub><math>\gamma</math></sub>	2,68 (s, 6H)	
	H <sub>a</sub>	8,60 (d, 2H)	6,0
	H <sub>b</sub>	7,46 (d, 2H)	6,0
	H <sub>c</sub>	7,29 (d, 1H)	17
	H <sub>a'</sub>	8,32 (d, 2H)	6,7
	H <sub>b'</sub>	7,35 (d, 2H)	6,7



Os espectros de absorção dos complexos são apresentados nas Figuras 33 e 34, para L = stpy ou bpe, respectivamente, com os espectros do precursor de síntese *fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)] e do Me<sub>4</sub>phen, além dos espectros dos ligantes isomerizáveis *trans*-bpe e *trans*-stpy, previamente caracterizados [78]. Os parâmetros espectroscópicos dos complexos e dos ligantes estão apresentados na Tabela 11.



**Figura 33.** Espectros eletrônicos do *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-stpy)]<sup>+</sup> (—), do *fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)] (—), dos ligantes stpy (-----) e stpy protonado (.....) (a) e do Me<sub>4</sub>phen (-----) e Me<sub>4</sub>phen protonado (.....) (b) em CH<sub>3</sub>CN.



**Figura 34.** Espectros eletrônicos do  $fac$ - $[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-bpe)]^+$  (—), do  $fac$ - $[ClRe(CO)_3(Me_4phen)]$  (—), dos ligantes bpe (-----) e bpe protonado (·····) (a) e  $Me_4phen$  (-----) e  $Me_4phen$  protonado (·····) (b) em  $CH_3CN$ .

**Tabela 11.** Parâmetros espectrais dos complexos  $fac$ - $[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-L)]^+$ , do seu precursor  $fac$ - $[ClRe(CO)_3(Me_4phen)]$  e dos ligantes livres.

Composto	$\lambda_{max} / nm (\epsilon / 10^4 L mol^{-1} cm^{-1})$
<i>trans</i> -stpy	224(1,7) <sup>a</sup> , 227(1,6) <sup>a</sup> , 300(2,5), 318(1,6) <sup>a</sup>
<i>trans</i> -stpy protonado	236(1,2), 274(0,6) <sup>a</sup> , 341(2,7)
<i>trans</i> -bpe	220(1,4) <sup>a</sup> , 288(2,6), 298 (2,6), 312(1,7) <sup>a</sup>
<i>trans</i> -bpe protonado	224(0,6) <sup>a</sup> , 302(3,2) <sup>a</sup> , 313(3,6), 326(2,4) <sup>a</sup>
$Me_4phen$	205(2,9) 242(4,2), 269(3,8), 283(1,6) <sup>a</sup> , 303(0,60) <sup>a</sup>
$Me_4phen$ protonado	216(4,3) 230(2,8) <sup>a</sup> , 283(4,2), 313(1,0)
$fac$ - $[ClRe(CO)_3(Me_4phen)]$	211(5,1), 263(2,8) <sup>a</sup> , 279(3,6), 299(1,5) <sup>a</sup> , 350(0,58) <sup>a</sup>
$fac$ - $[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-stpy)]^+$	201(7,0), 234(3,6) <sup>a</sup> , 281(3,8), 330(4,2)
$fac$ - $[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-bpe)]^+$	200(7,3), 249(3,1), 282(5,2), 330(3,1) <sup>a</sup>

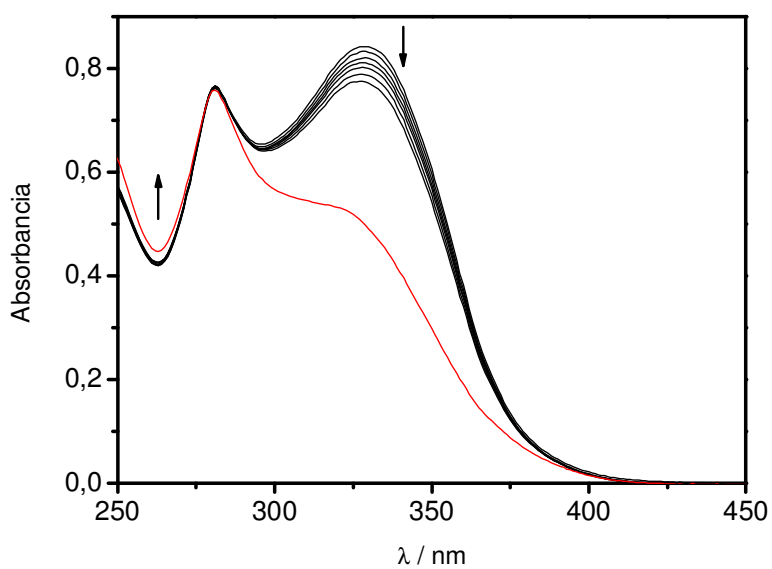
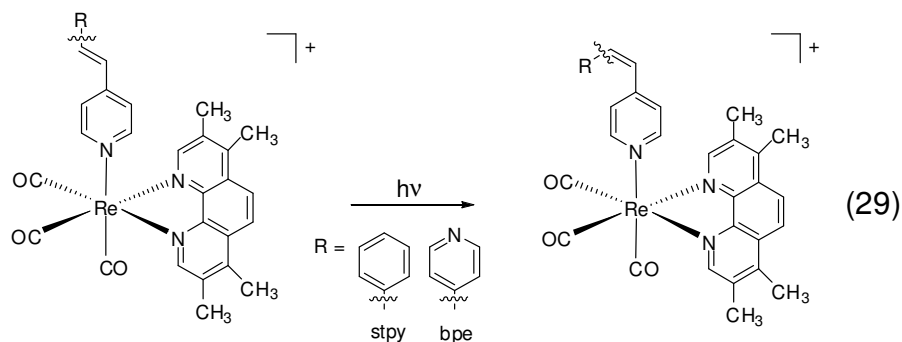
<sup>a</sup> Ombro;

As bandas de maior energia no espectro dos complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-L)]<sup>+</sup>, L = stpy, Figura 33a, ou L = bpe, Figura 34a, podem ser atribuídas às transições internas do ligante polipiridínico, com base na comparação com o espectro do Me<sub>4</sub>phen livre. Esse apresenta intensa absorção na região de 200 a 300 nm e sofre um deslocamento batocrômico após a protonação, Figuras 33b e 34b, que simula o efeito da coordenação ao centro metálico. Deslocamento similar é observado para os ligantes *trans*-stpy, Figura 33a e *trans*-bpe, Figura 34b, que apresentam bandas de absorção na região de 250 a 350 nm atribuídas às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Quando protonados, o *trans*-stpy absorve até cerca de 380 nm, enquanto que o *trans*-bpe absorve apenas até 350 nm.

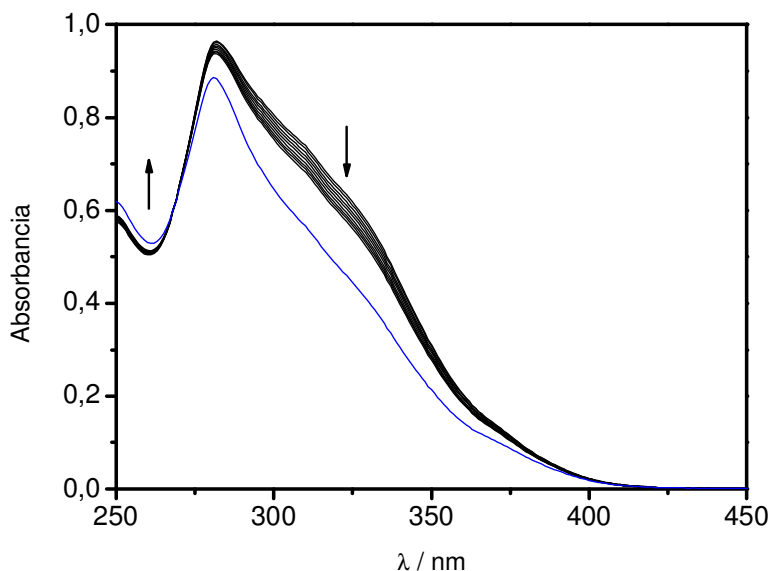
O espectro do precursor *fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)] absorve na região de 325 a 400 nm com absorvidade molar da ordem de 10<sup>3</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, atribuída à transição MLCT<sub>Re→Me<sub>4</sub>phen</sub> [80, 92] e que concorda com os valores descritos para transições MLCT em outros complexos de Re(I) [201, 210]. Após a substituição do ligante Cl<sup>-</sup> pelo *trans*-stpy ou *trans*-bpe, observa-se um aumento na absorvidade molar nesta região para ordem de 10<sup>4</sup>, o que evidencia a contribuição das transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos ligantes isomerizáveis para as bandas de absorção de menor energia nos complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-L)]<sup>+</sup>. Em comparação com o *trans*-bpe, o ligante *trans*-stpy absorve em região de menor energia, o que leva a uma maior sobreposição entre as transições MLCT e IL<sub>*trans*-stpy</sub> no *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-stpy)]<sup>+</sup>.

A irradiação dos complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-L)]<sup>+</sup> em 313, 334, 365 ou 404 nm induz a mudanças espectrais com pontos isobésticos bem definidos em 278 nm para L = stpy, Figura 35, e em 271 nm para L = bpe, Figura 36. As

mudanças espectrais são atribuídas à isomerização *trans-cis* do ligante coordenado, equação 29.



**Figura 35.** Variações espectrais da solução  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{trans-stpy})]^+$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$  sob irradiação a 365 nm ( $\Delta t = 4 \text{ s}$ ) (—) e após 300 s de irradiação (—).



**Figura 36.** Variações espectrais da solução  $1,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$  sob irradiação a 365 nm ( $\Delta t = 8 \text{ s}$ ) (—) e após 300 s de irradiação (—).

As médias dos rendimentos quânticos aparentes determinados para os complexos nos diferentes comprimentos de onda de irradiação estão apresentados nas Tabelas 12 e 13. Os valores determinados para cada tempo de irradiação encontram-se no apêndice C, Tabelas I a IV (L= stpy) e V a VIII (L = bpe). Foram realizados no mínimo dois experimentos independentes em cada comprimento de onda de irradiação.

**Tabela 12.** Médias dos rendimentos quânticos aparentes de fotoisomerização obtidos por variações espectrais para o complexo  $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{trans-stpy})]^+$  em acetonitrila a 298 K.

$\lambda_{\text{irr}} \backslash \lambda_{\text{comp}}$	313 nm	334 nm	365 nm	404 nm
340 nm	$0,24 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,01$
350 nm	$0,27 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,01$
360 nm	$0,25 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,01$
<b>Média</b>	<b><math>0,25 \pm 0,04</math></b>	<b><math>0,28 \pm 0,02</math></b>	<b><math>0,27 \pm 0,03</math></b>	<b><math>0,19 \pm 0,01</math></b>

**Tabela 13.** Médias dos rendimentos quânticos aparentes de fotoisomerização obtidos por variações espectrais para o complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-bpe)]^+$  em acetonitrila a 298 K.

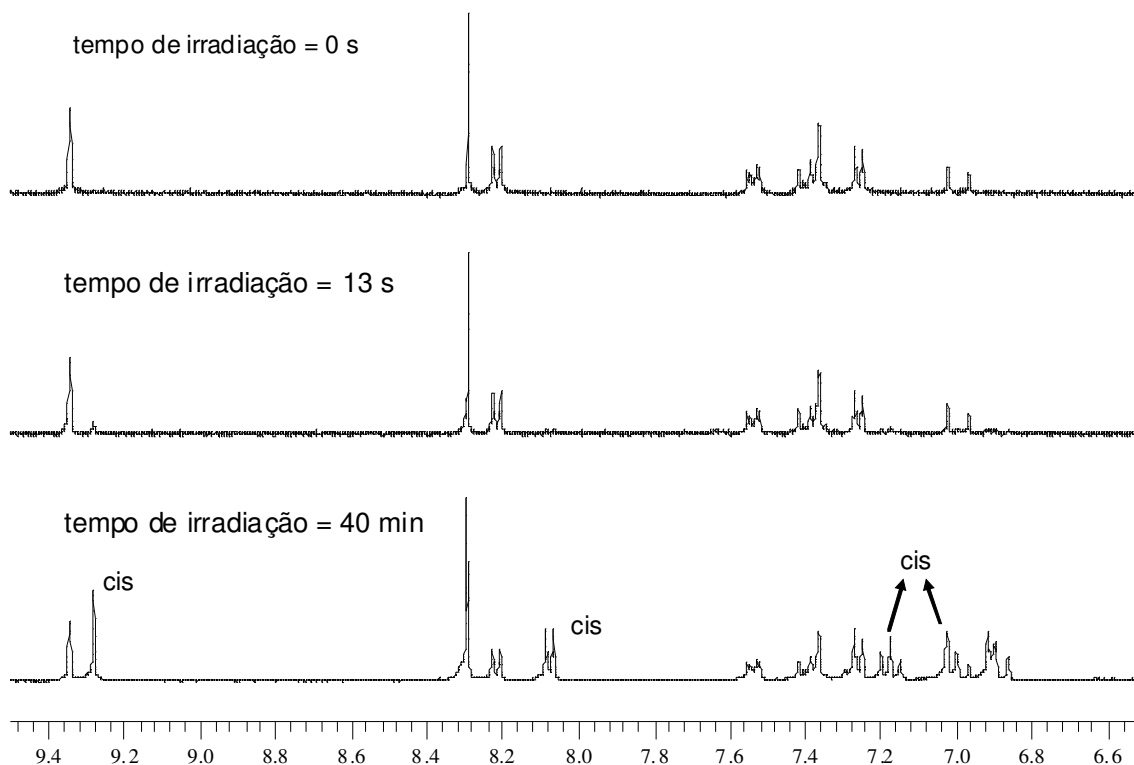
$\lambda_{irr}$ $\lambda_{acomp}$	313 nm	334 nm	365 nm	404 nm
320 nm	0,16 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,17 ± 0,01
330 nm	0,16 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,17 ± 0,01
340 nm	0,15 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,01
<b>Média</b>	<b>0,16 ± 0,02</b>	<b>0,17 ± 0,01</b>	<b>0,17 ± 0,02</b>	<b>0,17 ± 0,01</b>

Os complexos com o ligante  $Me_4phen$  apresentam isomerização do ligante *trans*-L mesmo sob irradiação em 404 nm, o que mostra a sensibilização dos ligantes isomerizáveis pelo centro metálico, uma vez que os mesmos, por si só, não absorvem nesse comprimento de onda, mesmo quando protonados.

O complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-bpe)]^+$  apresenta rendimentos similares em todos os comprimentos de onda de irradiação enquanto que o  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-stpy)]^+$  apresenta rendimentos quânticos maiores para irradiação em 313, 334 e 365 nm do que em 404 nm. Tal fato indica que mais de um mecanismo de reação deve estar ocorrendo no complexo com o ligante *trans*-stpy.

Apesar de permitir avaliar a ocorrência da fotoisomerização e a influência do comprimento de onda de irradiação no processo, os valores determinados por espectrofotometria são aparentes, uma vez que os fotoprodutos  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(cis-L)]^+$  absorvem na mesma região dos reagentes. Uma forma elegante de se determinar o rendimento quântico real de isomerização em complexos de Re(I) é a utilização da técnica de  $^1H$  RMN, já que os sinais relativos das espécies *trans* e *cis* possuem deslocamentos químicos e constantes de acoplamento distintos [207, 211].

Isso pode ser observado na Figura 37, em que o espectro de  $^1\text{H}$  RMN para o sistema  $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{stpy})]^+$  após a irradiação em 365 nm apresenta claramente os picos relativos à formação da espécie com o ligante na forma *cis*.

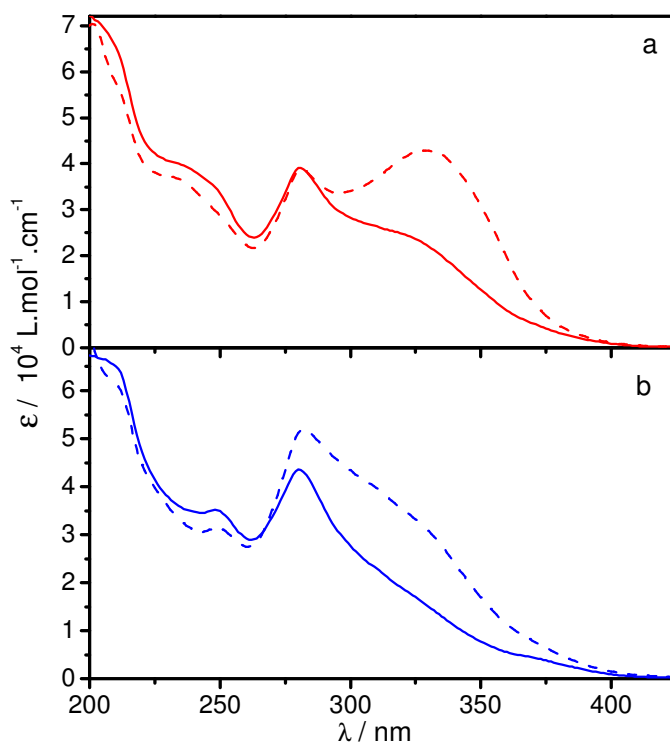


**Figura 37.** Acompanhamento do processo de isomerização do complexo  $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{trans-stpy})]^+$  em  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$ ) via  $^1\text{H}$  RMN; 500 MHz.

A partir da combinação dos dados obtidos por  $^1\text{H}$  RMN e por espectrofotometria, determinou-se a absorvidade molar das espécies *cis* utilizando a equação 22, seção 3.3.8, sem a necessidade de se isolar a espécie. Os espectros de absorção das espécies *cis* assim determinados para os complexos  $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{stpy})]^+$  e  $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{bpe})]^+$  estão apresentados na Figura 38.

Dessa forma, é possível corrigir os valores de rendimento quântico aparentes obtidos espectrofotometricamente, determinando-se o número de espécies formadas

ou consumidas em cada tempo de irradiação pela equação 23, seção 3.3.9, e com isso obter os rendimentos quânticos reais de isomerização do ligante coordenado. As médias dos rendimentos quânticos reais de isomerização dos ligantes coordenados *trans*-stpy e *trans*-bpe estão apresentadas nas Tabelas 14 e 15, respectivamente. Os dados para cada tempo de irradiação encontram-se no apêndice C, Tabelas I a IV (L = stpy) e V a VIII (L = bpe).



**Figura 38.** Espectros de absorção dos complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(L)]<sup>+</sup> em CH<sub>3</sub>CN com os ligantes isomerizáveis, L, na forma *cis* (—) ou *trans* (-----). (a) L = stpy; (b) L = bpe.

**Tabela 14.** Médias dos rendimentos quânticos reais de fotoisomerização para o complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-stpy)]<sup>+</sup> em acetonitrila a 298 K.

$\lambda_{\text{irr}} \backslash \lambda_{\text{acomp}}$	313 nm	334 nm	365 nm	404 nm
340 nm	0,49 ± 0,03	0,54 ± 0,02	0,54 ± 0,04	0,31 ± 0,02
350 nm	0,54 ± 0,06	0,57 ± 0,03	0,56 ± 0,04	0,31 ± 0,02
360 nm	0,52 ± 0,05	0,58 ± 0,02	0,57 ± 0,07	0,31 ± 0,02
<b>Média</b>	<b>0,52 ± 0,06</b>	<b>0,57 ± 0,03</b>	<b>0,56 ± 0,07</b>	<b>0,31 ± 0,02</b>

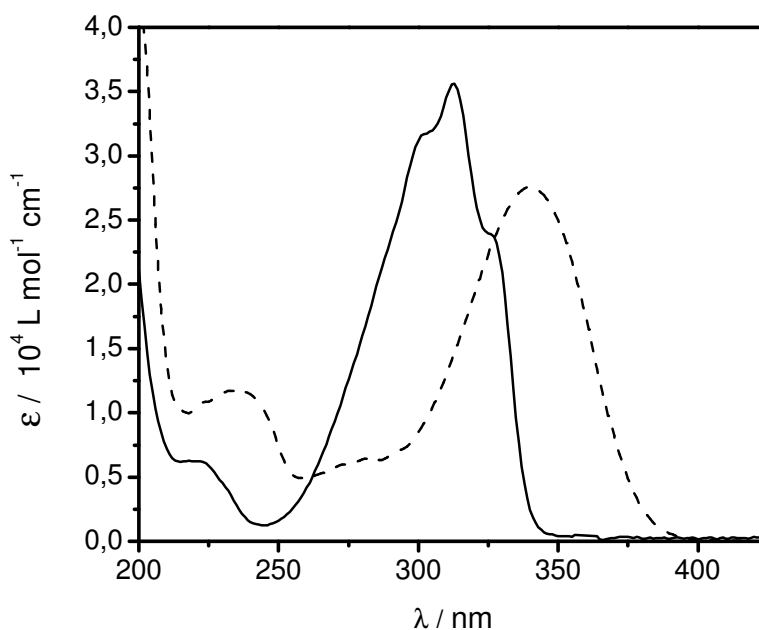


**Tabela 15.** Médias dos rendimentos quânticos reais de fotoisomerização para o complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-bpe)]^+$  em acetonitrila a 298 K.

$\lambda_{comp}$ \ $\lambda_{irr}$	313 nm	334 nm	365 nm	404 nm
320 nm	0,32 ± 0,02	0,31 ± 0,02	0,34 ± 0,03	0,31 ± 0,02
330 nm	0,32 ± 0,02	0,32 ± 0,03	0,33 ± 0,04	0,31 ± 0,02
340 nm	0,30 ± 0,02	0,29 ± 0,02	0,33 ± 0,03	0,29 ± 0,02
<b>Média</b>	<b>0,32 ± 0,04</b>	<b>0,31 ± 0,03</b>	<b>0,33 ± 0,04</b>	<b>0,31 ± 0,02</b>

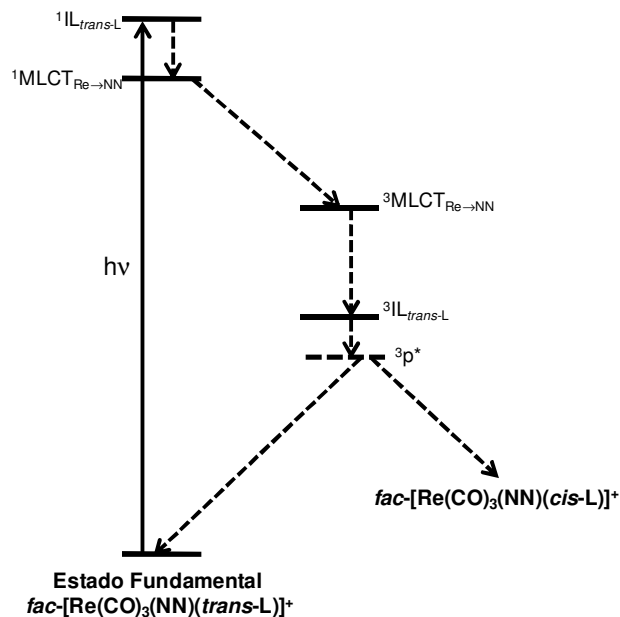
Como era esperado, os rendimentos quânticos reais de isomerização seguem a mesma tendência dos aparentes. Para o complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-bpe)]^+$  o rendimento quântico de isomerização é independente do comprimento de irradiação. Já para o complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-stpy)]^+$ , o rendimento obtido sob irradiação em 404 nm é menor do que os valores encontrados nos demais comprimentos de onda e igual, dentro do erro experimental, ao determinado para o  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-bpe)]^+$ .

As diferenças encontradas entre os complexos  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-L)]^+$  indicam que o mecanismo de isomerização depende  $\lambda_{irr}$  e das características espectrais do ligante isomerizável. No complexo com o ligante  $trans-stpy$ , os valores de rendimento quântico são maiores na região em que há a contribuição das transições internas do ligante isomerizável para a absorção de luz, Figura 39. Para irradiação em 404 nm, a absorção de luz deve ocorrer apenas pela transferência de carga do metal para o ligante  $Me_4phen$  e a população do estado  $^3IL_{trans-L}$  deve ocorrer unicamente pela transferência de energia do estado  $^3MLCT_{Re \rightarrow Me_4phen}$ . Dessa forma, a mudança do ligante isomerizável nos complexos com  $Me_4phen$  não deve afetar a eficiência do processo e os rendimentos quânticos são experimentalmente iguais.



**Figura 39.** Espectro de absorção dos ligantes *trans*-stpy (—) e *trans*-bpe (-----) protonados em CH<sub>3</sub>CN.

Estudos mecanísticos [92, 203, 212] mostraram que, o processo de fotoisomerização nos complexos de Re(I) geralmente ocorre via mecanismo tripleto devido ao efeito do átomo pesado, que provoca o aumento do acoplamento eletrônico entre os estados singleto e tripleto, facilitando o cruzamento intersistema. O mecanismo tripleto envolve a transferência de energia do estado excitado  ${}^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{NN}}$  para o estado intraligante  ${}^3\text{IL}_{\text{trans-L}}$ , responsável pela isomerização [92]. Um diagrama simplificado para o mecanismo de fotoisomerização em complexos de Re(I) é apresentado na Figura 40. A dinâmica dos processos de decaimento nesse sistema foi estudada em detalhe por meio de técnicas resolvidas no tempo [203, 212].

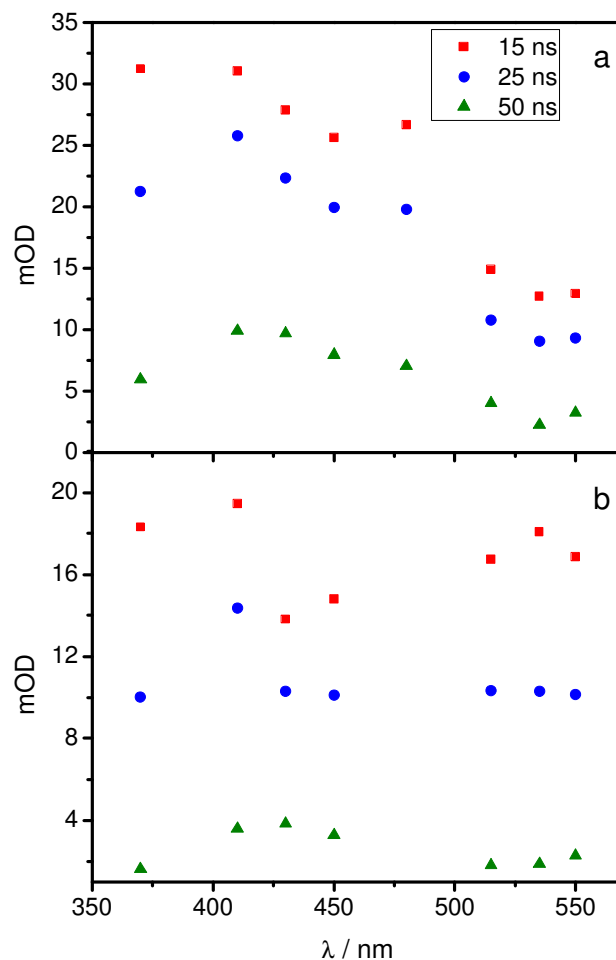


**Figura 40.** Diagrama de energia simplificado proposto para isomerização *trans-cis* nos complexos  $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-L)]^+$  [92].

Após a absorção da luz, o estado  $^3MLCT$  é populado na escala de picossegundos e sofre conversão interna para o estado de menor energia  $^3IL_{trans-L}$ , responsável pela isomerização. O  $^3IL_{trans-L}$  está no domínio de nanossegundos e decai para um estado intermediário, denominado  $^3p^*$ , em que os anéis do ligante estão orientados perpendicularmente um ao outro e que pode decair tanto para a configuração *trans* ou *cis* [92]. Dessa forma, as energias relativas dos estados MLCT e  $IL_{trans-L}$ , bem como a presença de outros estados excitados próximos em energia, devem influenciar a eficiência do processo de isomerização.

O processo de isomerização nos complexos  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-L)]^+$ , L = stpy ou bpe, devem seguir um mecanismo similar ao mostrado na figura 40. Um evidência da ocorrência do mecanismo tripleto é dada pelos espectros da diferença de absorção, TA, na escala de nanossegundos, Figura 41, que são

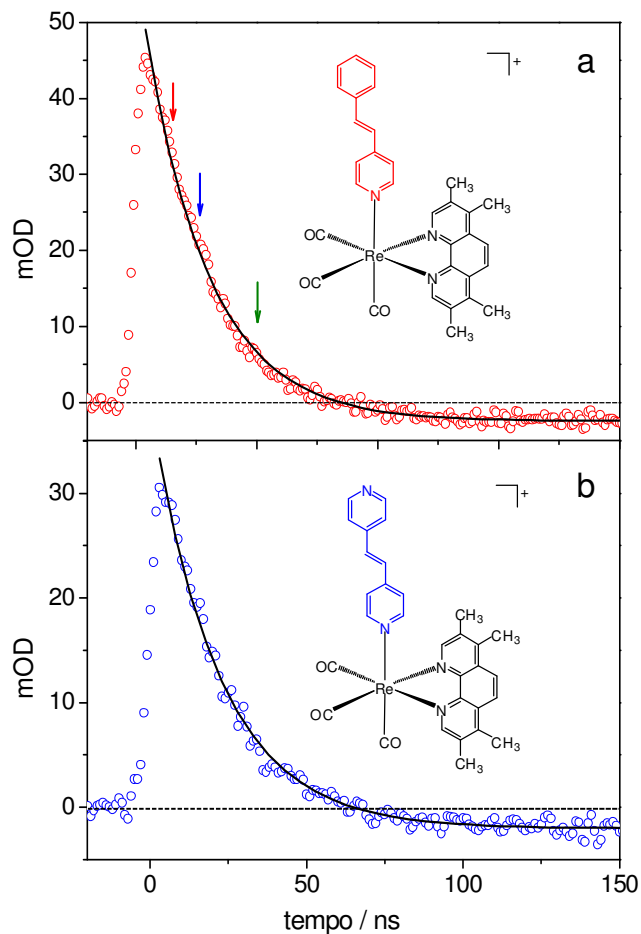
bastante similares àqueles obtidos para outros complexos polipiridínicos de Re(I) com ligantes isomerizáveis [203, 212].



**Figura 41.** Espectros de diferença de absorção dos complexos  $fac$ - $[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-L)]^+$ ,  $L = stpy$  (a) ou  $bpe$  (b) em  $CH_3CN$  a 15, 25 e 50 ns após o pulso de laser ( $\lambda_{exc} = 355$  nm; Nd:YAG 7,3 mJ).

Ambos os complexos, quando excitados, apresentaram um aumento na absorvância ente 370 e 550 nm em relação ao estado fundamental. As cinéticas de decaimento de absorção dos complexos monitoradas em 370 nm, Figura 42, são bastante similares e possuem tempo de vida de  $26 \pm 1$  e  $22 \pm 1$  ns para  $L = trans$ -stpy e  $L = trans$ -bpe, respectivamente. Tais valores são comparáveis ao determinado

para o complexo  $fac-[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]^+$  ( $\tau = 28 \pm 1$  ns), cujo estado  $^3p^*$  foi detectado por espectros de infravermelho resolvido no tempo [212].



**Figura 42.** Decaimento da absorvância em 370 nm dos complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-L)]^+$ , L = spy (a) ou bpe (b) em 370 nm ( $\lambda_{exc} = 355$  nm; Nd:YAG 7,3 mJ);  $\downarrow = 15, 25$  e 50 ns.

Quando os valores de rendimento quântico de isomerização dos complexos  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-L)]^+$  são comparados com aqueles determinados para os compostos análogos com o ligante 1,10-fenantrolina, Tabela 16, observa-se uma diminuição da eficiência do processo. A mudança do ligante polipiridínico tem maior influência nos valores de rendimento quântico nos complexos com *trans-bpe*.

**Tabela 16.** Rendimentos quânticos reais de isomerização determinados para os complexos  $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-L)]^+$

NN	<i>trans-L</i>	$\Phi_{313\text{ nm}}$	$\Phi_{334\text{ nm}}$	$\Phi_{365\text{ nm}}$	$\Phi_{404\text{ nm}}$
phen <sup>a</sup>	bpe	0,81 ± 0,07	0,80 ± 0,09	0,80 ± 0,07	0,77 ± 0,09
Me <sub>4</sub> phen	bpe	0,32 ± 0,04	0,30 ± 0,04	0,33 ± 0,04	0,29 ± 0,03
phen <sup>a</sup>	stpy	0,59 ± 0,05	0,60 ± 0,05	0,60 ± 0,06	0,43 ± 0,02
Me <sub>4</sub> phen	stpy	0,52 ± 0,06	0,57 ± 0,03	0,56 ± 0,07	0,31 ± 0,02

<sup>a</sup>[211]

Os grupos metila no ligante 1,10-fenantrolina atuam como doadores de elétrons, o que leva a aproximação dos estados  $^3IL_{Me_4phen}$  e  $^3MLCT_{Re \rightarrow Me_4phen}$  uma vez que a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  é estabilizada. A proximidade entre esses estados deve aumentar a desativação térmica do estado excitado e causar a diminuição da eficiência de sensibilização do estado  $^3IL_{trans-L}$  pelo  $^3MLCT$ . Para excluir a possibilidade de o decaimento radiativo ser um dos processos que competem com a isomerização *trans-cis*, determinou-se o rendimento quântico de emissão dos complexos  $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-L)]^+$ , NN= phen e Me<sub>4</sub>phen, L= bpe e stpy. Os valores determinados são menores que  $10^{-5}$  para ambos os complexos, o que mostra que as espécies *trans* investigadas podem ser consideradas não emissivas em acetonitrila a 298 K e que o decaimento térmico deve ser o principal processo de desativação que compete com a fotoisomerização.

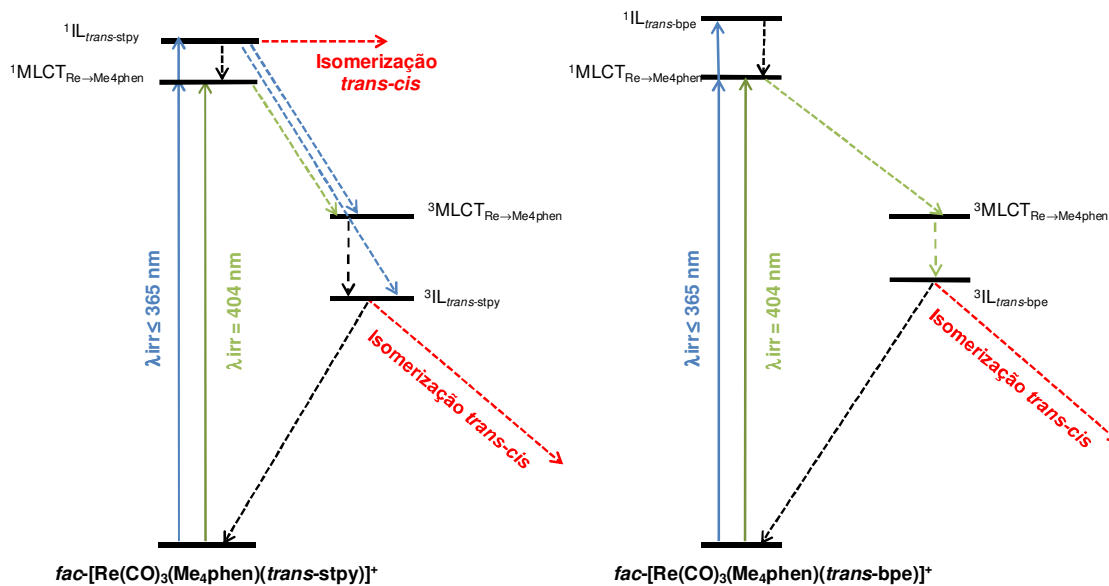
A presença dos grupos metila no anel do ligante polipiridínico no complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-bpe)]^+$  leva a um decréscimo de aproximadamente 60% nos valores de rendimento quântico de isomerização em relação ao análogo com phen. Tal diminuição mostra a influência das energias relativas dos estados  $^3MLCT_{Re \rightarrow NN}$  e  $^3IL_{trans-bpe}$  na eficiência do processo de transferência de energia intramolecular e, também, como a presença do estado  $^3IL_{Me_4phen}$  próximo ao  $^3MLCT$

aumenta a contribuição do decaimento térmico para a desativação do estado excitado.

O rendimento quântico de isomerização do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)(*trans*-stpy)]<sup>+</sup> para irradiação em 404 nm é maior do que aquele determinado para o *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-stpy)]<sup>+</sup>. Tal comportamento também mostra que a eficiência de transferência de energia intramolecular é maior nos compostos com 1,10-fenantrolina. Contudo, para comprimentos de onda de irradiação em que o ligante isomerizável *trans*-stpy absorve, os rendimentos quânticos determinados para ambos os complexos são praticamente iguais e maiores que aqueles determinados para irradiação em 404 nm. Tais valores coincidem com os obtidos para outros complexos como o *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(ph<sub>2</sub>phen)(*trans*-stpy)]<sup>+</sup> ( $\Phi_{365} = 0,64 \pm 0,09$ ), *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Clphen)(*trans*-stpy)]<sup>+</sup> ( $\Phi_{365} = 0,58 \pm 0,02$ ), em que ph<sub>2</sub>phen = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina e Clphen = 5-cloro-1,10-fenantrolina, e para o próprio ligante *trans*-stpy protonado ( $\Phi_{365} = 0,60 \pm 0,06$ ) [93].

A similaridade dos rendimentos quânticos de isomerização dos complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(NN)(*trans*-stpy)]<sup>+</sup> na região em que o *trans*-stpy absorve e o menor valor determinado para irradiação em 404 nm mostram que um mecanismo adicional de reação deve ocorrer em região de maior energia. Um possível caminho para a reação envolveria a população direta do estado <sup>3</sup>IL<sub>*trans*-stpy</sub> pelo <sup>1</sup>IL<sub>*trans*-stpy</sub>, uma vez que o mecanismo tripleto é favorecido pela presença do centro metálico. Contudo, a reação pelo mecanismo singleto não pode ser excluída com base nos dados experimentais obtidos. Um diagrama simplificado do comportamento fotoquímico dos

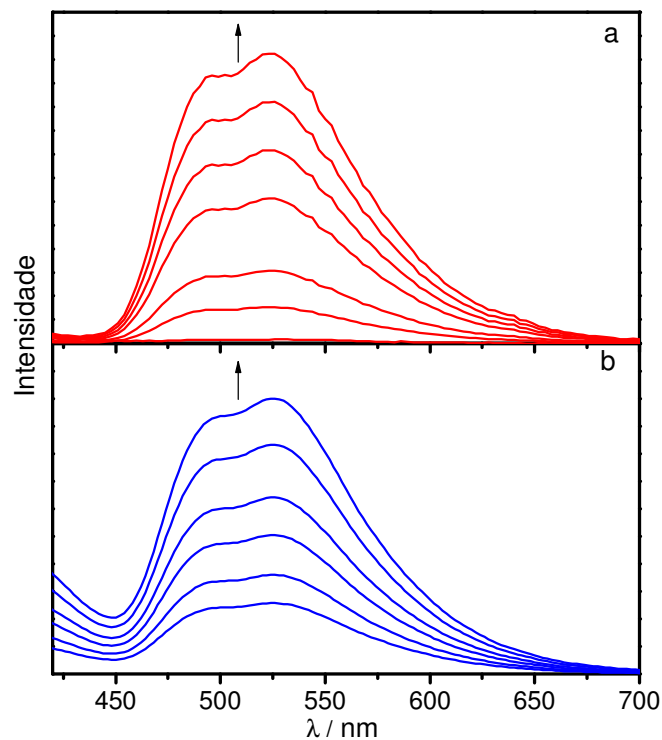
complexos  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-L)]^+$ , L = stpy ou bpe é apresentado na Figura 43.



**Figura 43.** Diagrama simplificado do comportamento fotoquímico dos complexos  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-L)]^+$ , L = stpy ou bpe [207].

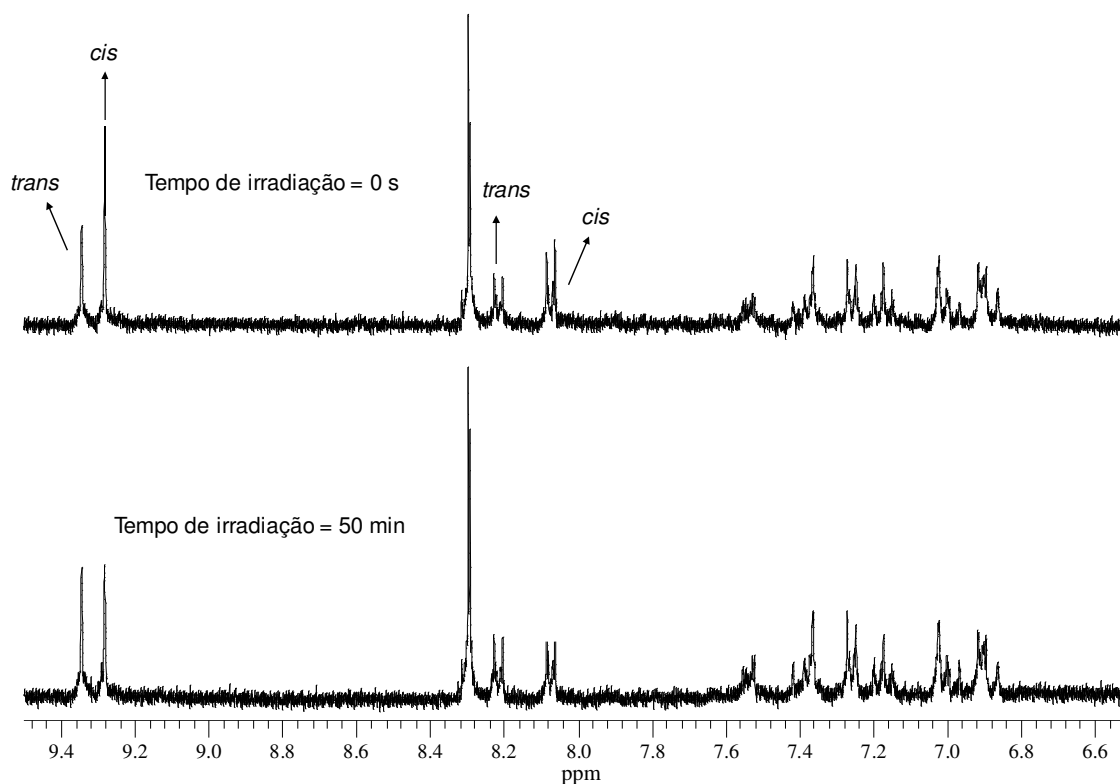
Após a isomerização *trans-cis*, o estado  $^3IL_L$  é desestabilizado e o estado  $^3MLCT_{Re \rightarrow Me_4phen}$  passa a ser o de mais baixa energia. A mudança do estado de menor energia resulta na observação de luminescência em acetonitrila à temperatura ambiente, que é proporcional à quantidade de  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(cis-L)]^+$  formada, Figura 44.





**Figura 44.** Acompanhamento da fotoisomerização *trans-cis* dos complexos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{trans-L})]^+$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$  sob irradiação a 365 nm a partir da luminescência dos fotoprodutos. (a), L = stpy; (b), L = bpe, ( $\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$ ;  $\Delta t = 5 \text{ s}$ ).

Apesar de o estado  ${}^3\text{IL}_{\text{cis-L}}$  não ser o de menor energia, a irradiação em 254 nm de soluções contendo aproximadamente 75% dos complexos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{cis-L})]^+$ , L = stpy ou bpe, leva à isomerização *cis-trans* do ligante coordenado, conforme é mostrado por meio de espectros de  ${}^1\text{H}$  RMN para o sistema *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{cis-stpy})]^+$ , Figura 45.



**Figura 45.** Acompanhamento da fotoisomerização *cis-trans* do  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(cis-stpy)]^+$  em  $CD_3CN$  ( $\lambda_{irr} = 254$  nm) via  $^1H$  RMN; 500 MHz

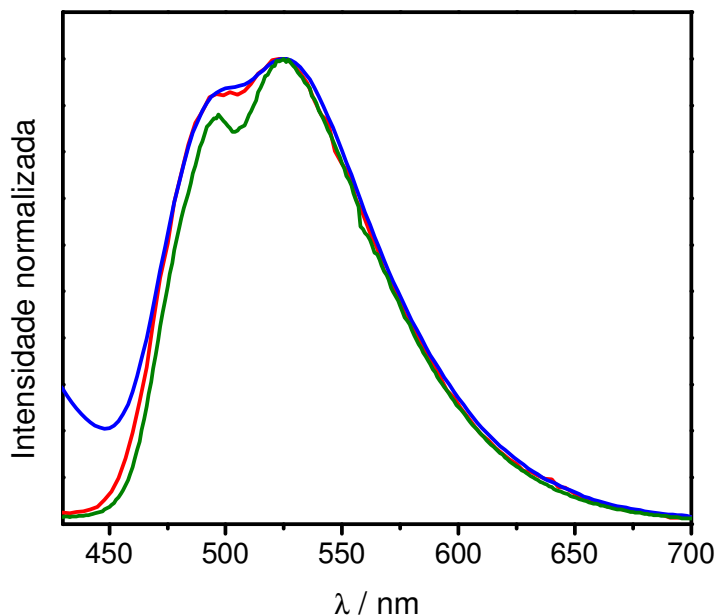
O rendimento quântico determinado para a reação foi de aproximadamente 0,15 para ambos os complexos. Tais valores são concordantes com aquele previsto por Wenger *et al.* [81] a partir da razão entre as concentrações das espécies *cis* e *trans* no estado fotoestacionário e as respectivas absorvidades molares das espécies.

A ocorrência da isomerização *cis-trans* indica que a dinâmica de decaimento do estado excitado dos compostos  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(cis-L)]^+$  é bastante complexa, uma vez que é possível observar uma reação fotoquímica originada de um estado excitado que não é o de menor energia. Outro fato que revela a complexidade do sistema é a observação de dois máximos de emissão para os complexos, Figura 44, enquanto que muitos complexos de Re(I) se caracterizam por

apresentarem bandas largas e não estruturadas em meio fluido e que são atribuídas ao estado  $^3\text{MLCT}$  [79, 92, 94].

O comportamento fotofísico dos compostos foi avaliado em diferentes meios utilizando técnicas estacionárias e resolvidas no tempo com o objetivo de elucidar a dinâmica de desativação do estado excitado nos complexos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{cis-L})]^+$ . A influência do comprimento de onda de excitação e da temperatura na cinética de decaimento da emissão foi investigada e comparada à do complexo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{bpa})]^+$ , em que *bpa* = 1,2-bis(4-piridil)etano. Esse complexo já foi caracterizado previamente [81] e foi utilizado como referência para verificar a influência do estado  $^3\text{L}_{\text{cis-L}}$  sobre os estados emissivos de mais baixa energia, uma vez que o ligante ancilar não é isomerizável e o estado excitado  $^3\text{L}_{\text{bpa}}$  deve possuir energia bem maior que a dos estados  $^3\text{MLCT}$  e  $^3\text{L}_{\text{Me}_4\text{phen}}$ .

Os complexos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{L})]^+$ , *L* = *cis*-*stpy*, *cis*-*bpe* ou *bpa*, apresentam perfis de emissão similares em acetonitrila a 298 K, Figura 46, com dois máximos de emissão em 496 e 525 nm. A luminescência dos complexos em acetonitrila a 298 K não apresentou dependência do comprimento de onda de excitação, cujos espectros se encontram no apêndice D, Figuras I a III.

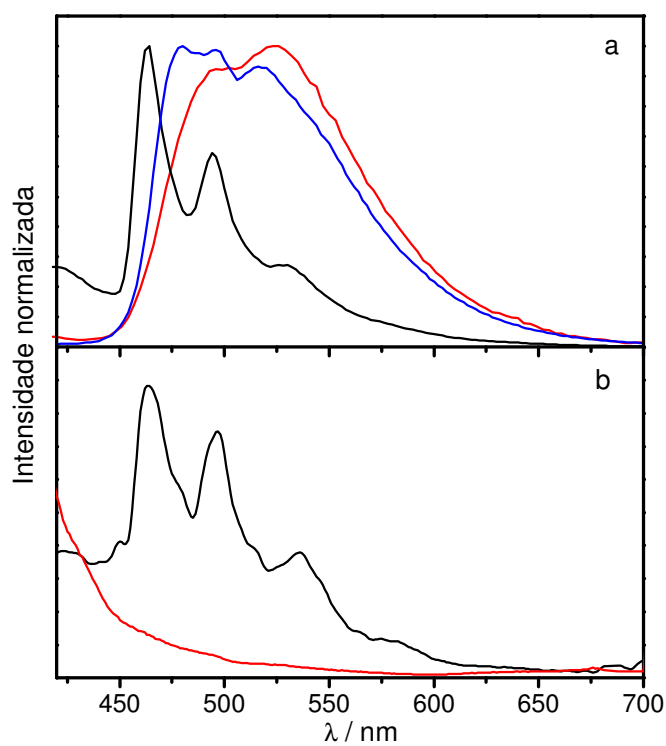


**Figura 46.** Espectros de emissão dos complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(L)]<sup>+</sup>, L = *cis*-stpy (—), *cis*-bpe (—) ou bpa (—) em CH<sub>3</sub>CN a 298 K;  $\lambda_{\text{exc}} = 300$  nm.

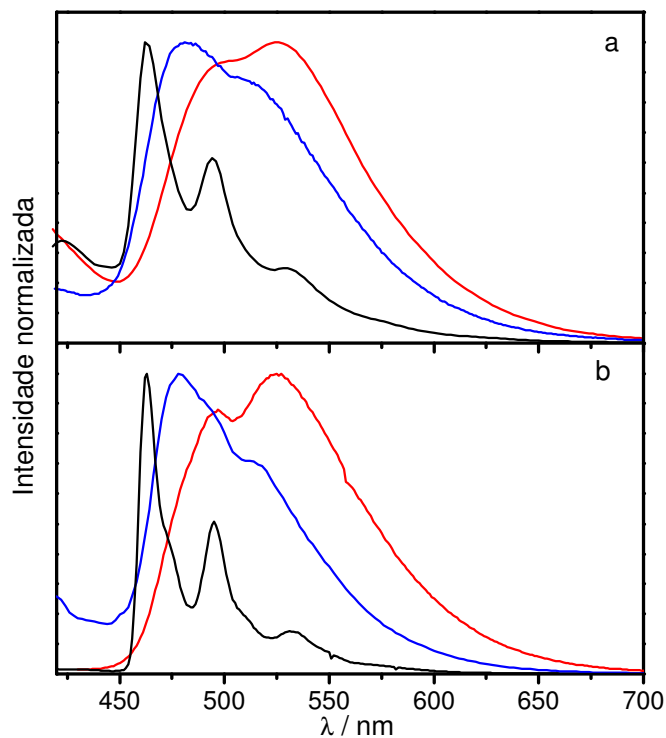
O complexo com bpa apresenta rendimento quântico de emissão,  $\phi_{\text{em}}$ , igual a 0,095, bem maior que aqueles determinados para os complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*cis*-L)]<sup>+</sup>, L = stpy ( $\phi_{\text{em}} = 0,005$ ) ou bpe ( $\phi_{\text{em}} = 0,002$ ). Uma das razões para o rendimento quântico de emissão maior do complexo com bpa é a ausência da isomerização *cis-trans* que compete com o decaimento radiativo nos complexos com os ligantes isomerizáveis.

Após a isomerização *trans-cis*, o estado  ${}^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{Me}_4\text{phen}}$  passa a ser o estado de menor energia e um dos responsáveis pela emissão observada. Contudo, a presença de dois máximos de emissão, indica a contribuição de outro estado para o decaimento radiativo. A natureza desse segundo estado emissor e a influência da rigidez do meio no comportamento fotofísico dos complexos foram investigadas a partir de espectros de luminescência em PMMA a 298 K e também em EPA a 77 K.

Os espectros de emissão do complexo  $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{cis}\text{-stpy})]^+$  em diferentes meios foram comparados como o espectro do ligante  $\text{Me}_4\text{phen}$  livre, Figura 47 e também com os espectros dos complexos com os ligantes  $\text{cis}\text{-bpe}$  e  $\text{bpa}$ , Figura 48.



**Figura 47.** Espectros de emissão do complexo  $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{cis}\text{-stpy})]^+$  (a),  $\lambda_{\text{exc}} = 300$  nm, e do ligante  $\text{Me}_4\text{phen}$  livre (b),  $\lambda_{\text{exc}} = 285$  nm, em EPA a 77 K (—), em PMMA a 298 K (—) ou em  $\text{CH}_3\text{CN}$  a 298 K (—).

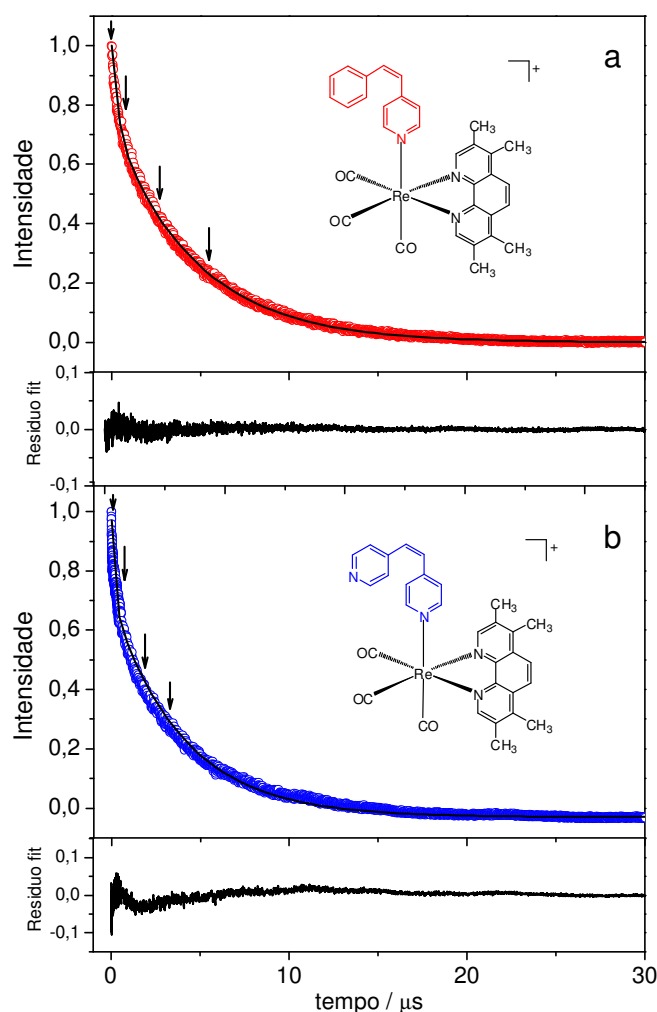


**Figura 48.** Espectros de emissão do complexo  $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{L})]^+$ ,  $\text{L} = cis\text{-bpe}$  (a) ou  $bpa$  (b) em EPA a 77 K (—), em PMMA a 298 K (—) ou em  $\text{CH}_3\text{CN}$  a 298 K (—);  $\lambda_{\text{exc}} = 300$  nm.

Em um mesmo meio, os espectros de emissão dos complexos  $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{L})]^+$  são bastante similares. À medida que a rigidez aumenta, observam-se deslocamentos hipsocrômicos e maior estruturação das bandas de luminescência. Tal comportamento caracteriza o efeito rigidocrômico, tipicamente observado para emissivos MLCT [79, 92, 94, 213] o qual ocorre devido ao aumento da energia do estado  $^3\text{MLCT}$  que, em meio rígido, é desestabilizado pela maior dificuldade de reorientação dos momentos dipolo do solvente durante o processo de relaxação. Já a energia do estado  $^3\text{IL}_{\text{NN}}$  é insensível à mudança da rigidez do meio devido ao seu caráter centro-simétrico [10].

O ligante  $\text{Me}_4\text{phen}$  livre só apresenta emissão na região de 450 a 650 nm a 77 K, Figura 47b, devido ao favorecimento do decaimento radiativo pelo

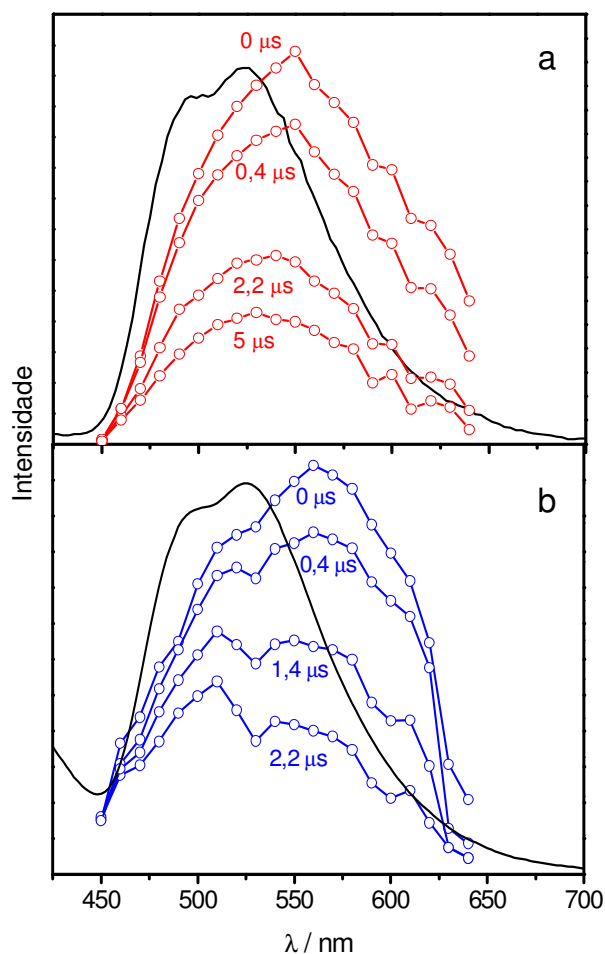
abaixamento da temperatura e aumento da rigidez [190]. O espectro de emissão do Me<sub>4</sub>phen livre a 77 K é similar àquele observado para os complexos investigados nas mesmas condições, o que indica que o estado <sup>3</sup>IL<sub>Me<sub>4</sub>phen</sub> deve contribuir para a emissão dos complexos nos diferentes meios investigados. A fim de confirmar a contribuição do estado <sup>3</sup>IL<sub>Me<sub>4</sub>phen</sub> para luminescência mesmo em acetonitrila a 298 K, foram obtidas curvas de decaimento de emissão do *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-L)]<sup>+</sup>, L = stpy ou bpe, Figura 49.



**Figura 49.** Curvas de decaimento de emissão dos complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*cis*-L)]<sup>+</sup>, L = stpy (a) ou bpe (b) em CH<sub>3</sub>CN a 298 K ( $\lambda_{em} = 530$  nm;  $\lambda_{exc} = 370$  nm, 100 μJ/pulso).

↓ = tempos em que foram extraídos os espectros resolvidos no tempo.

As curvas da Figura 49 não seguem uma função exponencial simples, o que sugere a participação de, pelo menos, dois estados no decaimento radiativo. Os espectros de emissão em diferentes tempos após o pulso do laser evidenciam a participação de bandas distintas, Figura 50.



**Figura 50.** Espectros de emissão fotoestacionários (—) e em diferentes tempos após o pulso do laser (-o-) dos complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*cis*-L)]<sup>+</sup>, L = stpy (a) ou bpe (b) em CH<sub>3</sub>CN a 298 K.

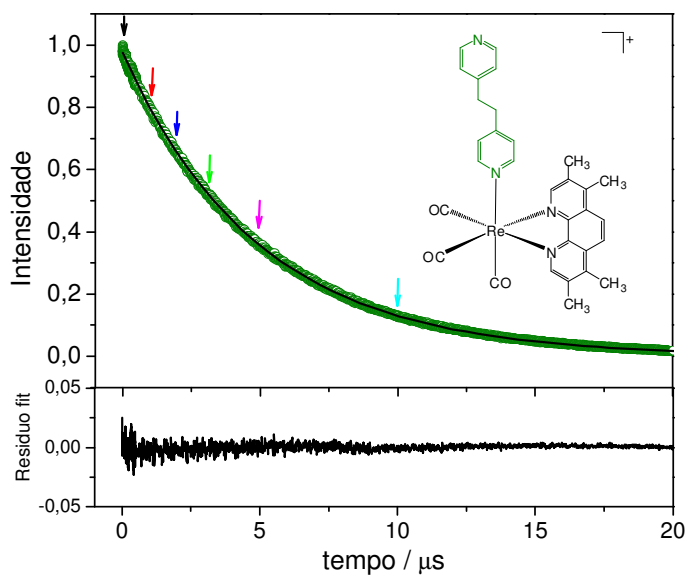
Para ambos os complexos, os espectros de luminescência obtidos em tempos menores tem máximo em torno de 550 nm, ou seja, com um deslocamento de 20 nm em relação à banda observada pela técnica fotoestacionária. Para aqueles obtidos em tempos maiores, observa-se que a intensidade na região de menor energia decai



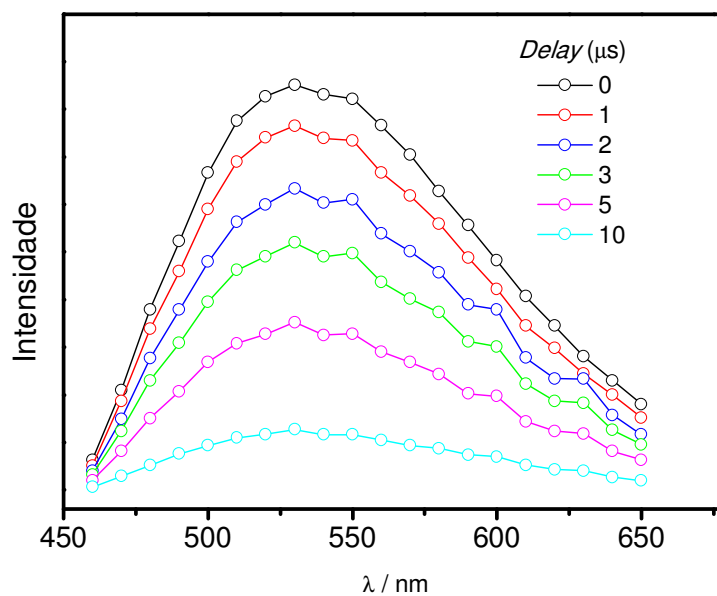
mais rapidamente. Os espectros obtidos após 2  $\mu$ s apresentam máximos próximos daqueles observados pela técnica fotoestacionária. Tal comportamento mostra a existência de um estado emissivo de menor energia que decai com constantes de velocidade maiores do que um segundo estado emissor de energia maior.

Pela comparação dos espectros de emissão resolvidos no tempo com aqueles obtidos pela técnica fotoestacionária para os complexos e para o ligante livre em diferentes meios, Figuras 47a e 48, pode-se inferir que o estado  ${}^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{Me}_4\text{phen}}$ , é o estado de menor energia, responsável pela banda de emissão com máximo em torno de 550 nm e que decai mais rapidamente que o estado  ${}^3\text{IL}_{\text{Me}_4\text{phen}}$ , responsável pela emissão na região de maior energia. Para o complexo  $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{cis-bpe})]^+$ , que possui rendimento quântico de emissão menor em relação ao complexo com *cis-stpy*, a contribuição do estado  ${}^3\text{IL}_{\text{Me}_4\text{phen}}$  para emissão parece ser maior, uma vez que após 2  $\mu$ s é possível observar claramente um máximo em aproximadamente 500 nm, Figura 50b.

Já o complexo  $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{bpa})]$  apresenta um comportamento diferente, com a curva de decaimento de emissão seguindo uma equação exponencial simples, Figura 51. Os espectros resolvidos no tempo, Figura 52, também confirmam o decaimento da emissão com uma única constante de velocidade.



**Figura 51.** Curva de decaimento de emissão do *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(bpa)];  $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$  em CH<sub>3</sub>CN a 298 K. ↓ = tempos em que foram extraídos os espectros resolvidos no tempo.



**Figura 52.** Espectros de emissão em CH<sub>3</sub>CN a 298 K em diferentes tempos após o pulso do laser (-o-) do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(bpa)]<sup>+</sup>.

Os parâmetros cinéticos determinados para os complexos investigados foram comparados a valores descritos para outros complexos polipiridínicos de Re(I), Tabela 17.

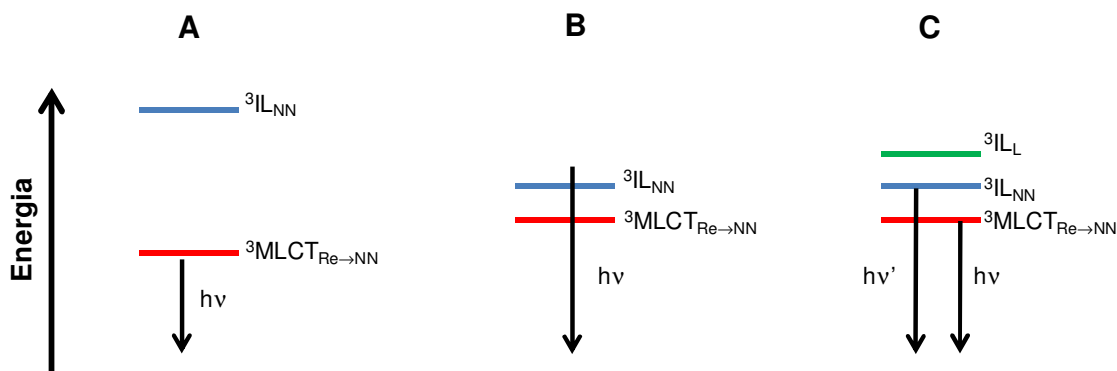
**Tabela 17.** Tempos de vida de emissão e constantes de velocidade dos complexos polipiridínicos de Re(I) em acetonitrila a 298 K

Complexo	$\tau_1/\mu\text{s}$	$\tau_2/\mu\text{s}$	$k_1/10^5\text{ s}^{-1}$	$k_2/10^5\text{ s}^{-1}$	Ref.
<i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> (Me <sub>4</sub> phen)( <i>cis</i> -stpy)] <sup>+</sup>	0,52	5,8	19	1,7	
<i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> (Me <sub>4</sub> phen)( <i>cis</i> -bpe)] <sup>+</sup>	0,18	4,0	55	2,5	
<i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> (Me <sub>4</sub> phen)(bpa)] <sup>+</sup>	4,9	-	2,0		
<i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> (Me <sub>4</sub> phen)(py)] <sup>+</sup>	13	-	0,77		[214]
<i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> (phen)(py)] <sup>+</sup>	1,6	-	6,2		[214]
<i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> (phen)( <i>cis</i> -bpe)] <sup>+</sup>	0,93	-	11		[212]
<i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> (phen)(bpa)] <sup>+</sup>	1,4	-	7,1		[210]
<i>fac</i> -[ClRe(CO) <sub>3</sub> (bpy)] <sup>a</sup>	0,03	-	33		[95]

<sup>a</sup> bpy = 2,2'-bipiridina

O decaimento da emissão MLCT nos complexos com os ligantes isomerizáveis é mais rápido do que em outros complexos polipiridínicos de Re(I) que têm a piridina como ligante ancilar, como o *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)(py)]<sup>+</sup> ou *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(py)]<sup>+</sup>, Tabela 17. Tal fato mostra como o estado <sup>3</sup>L<sub>*cis*-L</sub> afeta a dinâmica dos estado <sup>3</sup>MLCT, mesmo possuindo energia maior. Outro fato interessante é que apesar de ter-se extraído apenas um tempo de vida das curvas de decaimento nos complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(bpa)]<sup>+</sup> e *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(py)]<sup>+</sup>, os valores são maiores que aqueles determinados para os complexos com o ligante 1,10-fenantrolina ou para o complexo *fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(bpy)], em que a emissão é atribuída apenas ao estado <sup>3</sup>MLCT [95]. Essa diferença indica que a luminescência desses complexos em acetonitrila a 298 K deve possuir algum caráter <sup>3</sup>L<sub>Me<sub>4</sub>phen</sub>, que está termicamente equilibrado com o estado <sup>3</sup>MLCT. De forma

geral, pode-se dividir os complexos apresentados na Tabela 17 em três grupos em função das características fotofísicas, Figura 53.

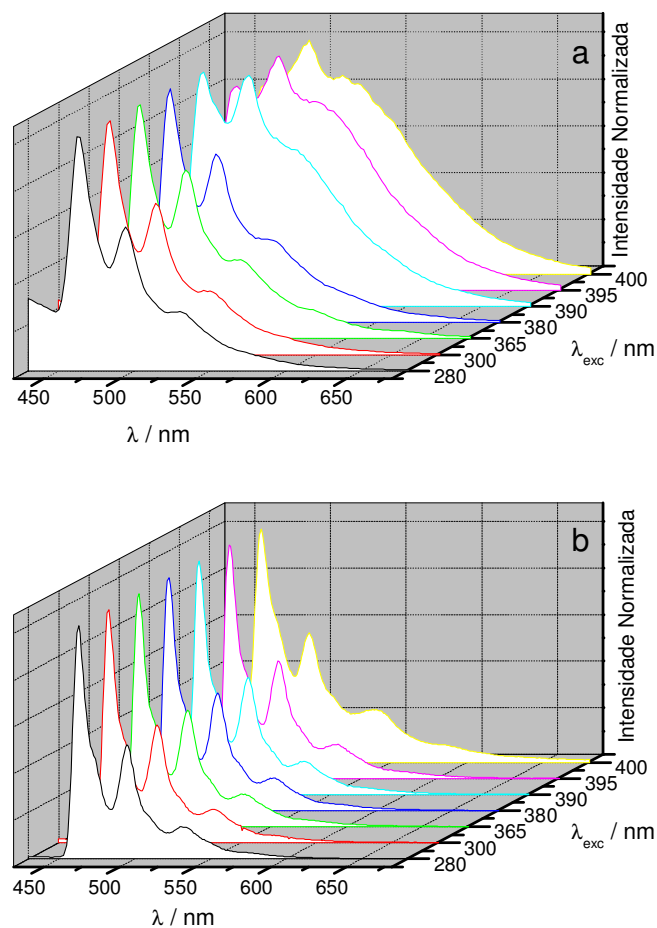


**Figura 53.** Diagrama simplificado das energias relativas dos estados excitados nos complexos polipiridínicos de Re(I)

No grupo A, inserem-se os complexos com os ligantes phen e bpy em que o estado  $^3\text{MLCT}$ , com energia bem menor que o estado  $^3\text{IL}_{\text{NN}}$ , é o principal responsável pela luminescência em meio fluido a 298 K. No grupo B, inserem-se os complexos  $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{py})]^+$  e  $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{bpa})]^+$  em que a luminescência observada deve possuir algum caráter intraligante. Já os complexos  $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{cis-L})]^+$ , L = stpy ou bpe, compõem o grupo C, em que é possível distinguir as contribuições dos estados  $^3\text{IL}_{\text{NN}}$  e  $^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{NN}}$  para a luminescência em meio fluido a 298 K e, além disso, há um terceiro estado excitado,  $^3\text{IL}_{\text{cis-L}}$ , que participa do processo de desativação.

A presença do estado  $^3\text{IL}_{\text{cis-L}}$  com energia próxima aos estados emissivos diminui a interconversão entre os mesmos nos complexos  $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{cis-L})]^+$  e dois tempos de vida distintos passam a ser observados. A diminuição do equilíbrio térmico entre os estados  $^3\text{IL}_{\text{Me}_4\text{phen}}$  e  $^3\text{MLCT}$  devido à proximidade do  $^3\text{IL}_{\text{cis-L}}$  pode ser confirmada a partir da dependência do

comprimento de onda de excitação em EPA a 77 K do *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*cis*-stpy)]<sup>+</sup>, diferentemente do que é observado para o complexo com bpa, Figura 54.



**Figura 54.** Espectros de emissão dos complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(L)]<sup>+</sup>, L = *cis*-stpy (a) ou bpa (b) em EPA a 77 K.

Enquanto a emissão do complexo com bpa não apresenta dependência do comprimento de onda de excitação em meio vítreo, Figura 54 b, o complexo com *cis*-stpy apresenta bandas mais estruturadas quando excitado entre 280 a 365 nm e bandas mais largas quando é excitado entre 380 a 400 nm, Figura 54a. Fica claro que a contribuição do estado <sup>3</sup>MLCT para a luminescência aumenta quando o

complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(cis-stpy)]^+$  é excitado na região de menor energia, onde a absorção de luz ocorre devido à transição MLCT. O mesmo comportamento é observado para o complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(cis-bpe)]^+$  (ver apêndice E, Figura I) e é característico de sistemas em que os estados emissivos não estão termicamente equilibrados. Comportamento semelhante foi descrito por Leasure *et al.* para os complexos  $fac-[Re(CO)_3(NN)(CN)]^+$  em diferentes condições de acidez [215].

O não equilíbrio entre os dois estados emissivos pode ser verificado também pela aplicação do método do espectro de excitação, descrito por Sacksteder *et al.* [216]. Nesse método, espectros de excitação são medidos em dois comprimentos de onda de emissão diferentes,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ . Calcula-se então, a razão,  $R(\lambda)$ , entre as intensidades de emissão em  $\lambda_1$  e em  $\lambda_2$  para cada comprimento de onda de excitação, equação 30. Em sistemas que possuem estados emissivos termicamente equilibrados, os valores de  $R(\lambda)$  não variam com o comprimento de onda de excitação, enquanto que, em sistemas não equilibrados, grandes variações são observadas.

$$R(\lambda) = \frac{E(\lambda_1)}{E(\lambda_2)} \quad (30)$$

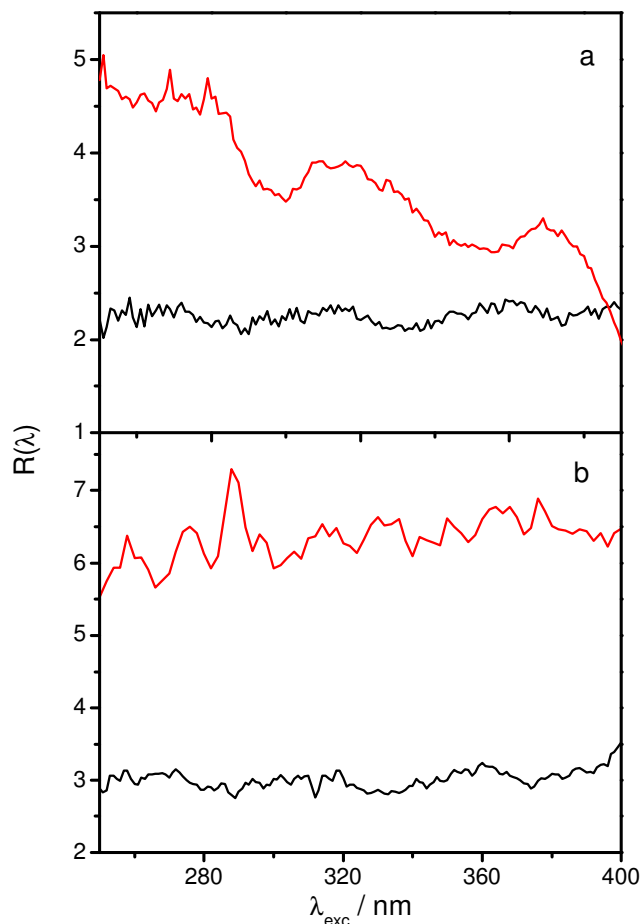
Em que,

$E(\lambda_1)$  = intensidade de emissão em  $\lambda_1$ ;

$E(\lambda_2)$  = intensidade de emissão em  $\lambda_2$ .

Na Figura 55 são apresentados os valores de  $R(\lambda)$  para os complexos  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(L)]^+$  L = *cis-stpy* ou *bpa*, calculados a partir de espectros de

excitação em acetoneitrila a 298 K e em EPA a 77, sendo monitorados a 464 ( $\lambda_1$ ) e a 530 nm ( $\lambda_2$ ).

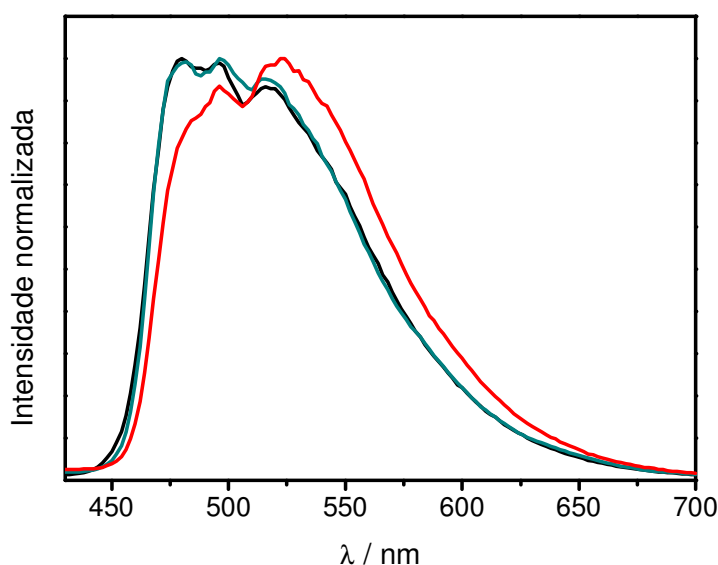


**Figura 55.** Valores de  $R(\lambda)$  em função do comprimento de onda de excitação para os complexos  $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{L})]^+$ ,  $\text{L} = cis\text{-stpy}$  (a) ou  $bpa$  (b) em  $\text{CH}_3\text{CN}$  a 298 K (—) e em EPA a 77 K (—);  $\lambda_1 = 464$  nm,  $\lambda_2 = 530$  nm.

Os valores de  $R(\lambda)$  são praticamente constantes para o complexo  $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(bpa)]^+$  em todos os comprimentos de onda de excitação tanto em acetoneitrila a 298 K quanto em meio vítreo, Figura 55b. Já para o complexo com  $cis\text{-stpy}$ , Figura 55a, os valores de  $R(\lambda)$  em meio vítreo decrescem à medida que o comprimento de onda de excitação aumenta, ou seja, há um aumento da

intensidade de emissão em 530 nm relativo à intensidade em 464 nm, o que confirma que os estados emissivos não estão equilibrados.

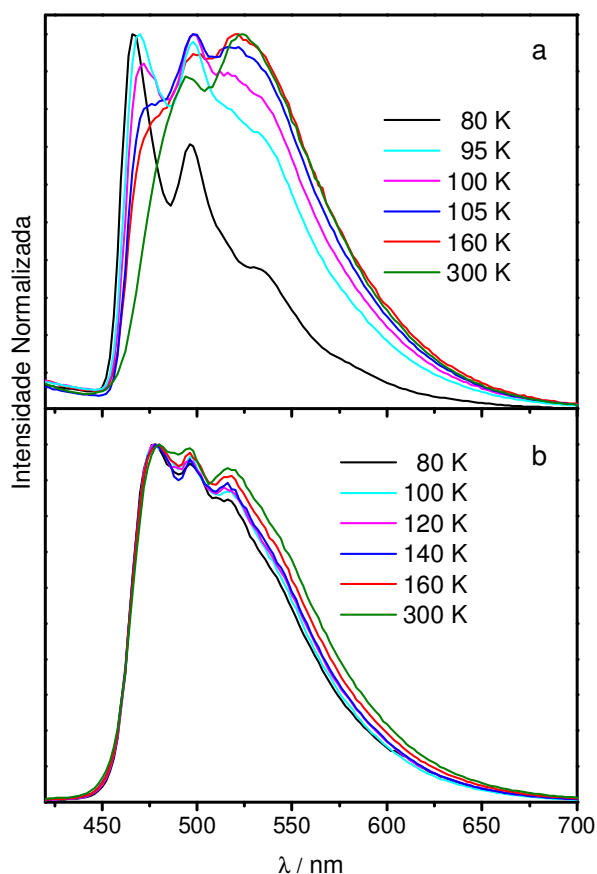
A luminescência dos complexos  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(cis-L)]^+$  em PMMA a 298 K também apresenta dependência com o comprimento de onda de excitação, como pode ser visto na Figura 56 para  $L = stpy$ .



**Figura 56.** Espectros de emissão do complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(cis-stpy)]^+$  com  $\lambda_{exc} = 300$  nm (—), 365 nm (—) e 400 nm (—) em PMMA a 298 K.

Os espectros de emissão em diferentes temperaturas para o complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(cis-stpy)]^+$  foram obtidos com o objetivo de elucidar a dinâmica de interconversão entre os estados emissivos, Figura 57. Os ensaios foram realizados em EPA, cujo ponto de transição vítrea está entre 90 a 110 K, e em PMMA cuja rigidez permanece relativamente constante no intervalo de temperatura investigado, uma vez que o ponto de transição vítrea desse polímero é 378 K [217].





**Figura 57.** Espectros de emissão do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*cis*-stpy)]<sup>+</sup> a diferentes temperaturas em EPA (a) e em PMMA (b);  $\lambda_{exc} = 300$  nm.

Em EPA, Figura 57a, o perfil da banda de emissão muda drasticamente com o decréscimo da temperatura. A 160 K é possível observar um ombro em aproximadamente 465 nm e o aumento da intensidade relativa do máximo em 498 nm. Na região de transição vítrea, a elevação da rigidez do meio leva à estruturação da banda de luminescência e a um deslocamento hipsocrômico, causado pelo aumento da energia do estado <sup>3</sup>MLCT. A 80 K a contribuição do estado <sup>3</sup>IL<sub>Me<sub>4</sub>phen</sub> atinge seu ponto máximo na faixa investigada. Em PMMA, Figura 57b, não há mudança de rigidez na faixa de temperatura investigada, ou seja, a energia dos estados excitados é a mesma e é possível observar apenas o efeito da temperatura

na banda de luminescência. Nota-se que as mudanças são menos drásticas à medida que a temperatura diminui, com apenas um decréscimo da intensidade relativa na região de menor energia de forma similar ao que é observado em EPA entre 300 e 100 K.

O decaimento da emissão dos complexos em diferentes temperaturas também foi avaliado. Na Tabela 18 estão apresentados os parâmetros cinéticos entre 300 e 120 K para o complexo com *cis*-stpy, utilizando como solvente para as medidas à baixa temperatura a mistura propionitrila/butironitrila (5:4), prop/but, que possui uma melhor janela espectroscópica frente ao EPA, além de solubilizar os complexos com maior facilidade.

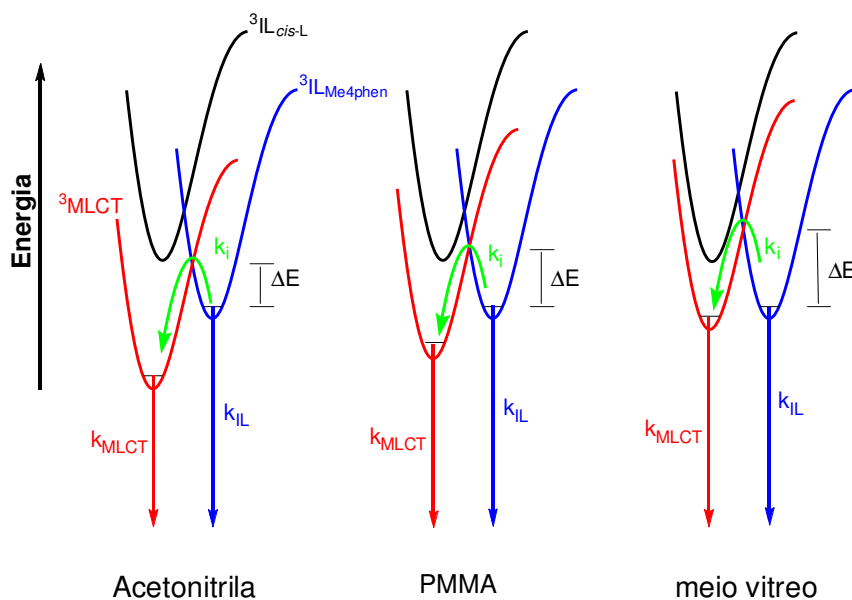
**Tabela 18.** Parâmetros cinéticos do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*cis*-stpy)]<sup>+</sup> em prop/but e em PMMA a diferentes temperaturas ( $\lambda_{exc} = 370$  nm;  $\lambda_{em} = 550$  nm).

T / K	Prop/but				PMMA			
	$\tau_1 / \mu s$	$\tau_2 / \mu s$	$k_1 / 10^6 s^{-1}$	$k_2 / 10^5 s^{-1}$	$\tau_1 / \mu s$	$\tau_2 / \mu s$	$k_1 / 10^5 s^{-1}$	$k_2 / 10^4 s^{-1}$
120	0,60	17	1,7	0,58	5,1	27,4	1,9	3,6
140	0,84	12	1,2	0,83	5,8	29,0	1,7	3,4
160	0,47	12	2,1	0,81	4,9	28,6	2,0	3,5
180	0,23	11	4,3	0,91	5,0	29,4	1,9	3,4
200	0,76	8,0	1,3	1,2	5,4	29,9	1,8	3,3
220	0,71	7,8	1,4	1,3	4,5	26,1	2,2	3,8
240	0,64	7,5	1,6	1,3	4,6	24,9	2,2	4,0
260	0,59	6,8	1,7	1,5	3,9	21,2	2,6	4,7
280	0,56	6,3	1,8	1,6	3,6	19,2	2,7	5,2
300	0,53	6,3	1,9	1,7	3,2	16,4	3,2	6,0

Na região de transição vítrea em prop/but, entre 120 e 160 K, os tempos de vida menores não podem ser extraídos com grande precisão devido à heterogeneidade da matriz. Após 200 K, quando o meio está totalmente fluido, observa-se um aumento da constante de velocidade da componente rápida da luminescência,  $k_1$ , em função do aumento da temperatura. Em PMMA, os valores de

$k_1$  permanecem relativamente constantes entre 120 e 200 K e passam a aumentar a partir de 220 K.

No sistema  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(cis-L)]^+$  propõe-se que o estado  $^3MLCT$  é o estado de menor energia e de tempo de vida menor de emissão tanto em meio fluido, quanto em PMMA. O decaimento radiativo desse estado compete com a luminescência do  $^3IL_{Me_4phen}$ , de tempo de vida maior. Adicionalmente, o estado  $^3IL_{cis-L}$  compete com o decaimento dos estados emissivos, mesmo possuindo energia maior, já que a isomerização *cis-trans* é observada em acetonitrila a 298 K. Além disso, a presença do  $^3IL_{cis-L}$  deve influenciar a interconversão dos estados emissivos. Baseado nisso, é possível propor um diagrama de energia simplificado como mostrado na Figura 58.



**Figura 58.** Diagrama simplificado de energia com os processos que envolvem o decaimento radiativo nos complexos  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(cis-L)]^+$

Pelos espectros de emissão fotoestacionários e os resolvidos no tempo em diferentes meios é possível concluir que ambos os estados emissivos,  $^3MLCT$  e

$^3\text{IL}_{\text{Me}_4\text{phen}}$  são populados após a excitação e cruzamentos intersistemas. Após a população do estado  $^3\text{IL}_{\text{Me}_4\text{phen}}$ , no lugar de uma rápida conversão interna para o estado  $^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{Me}_4\text{phen}}$ , observa-se o decaimento radiativo desse estado com constante de velocidade uma ordem de grandeza menor que o determinado para a emissão do  $^3\text{MLCT}$ . Isso mostra que, mesmo em meio fluido, a conversão interna entre os mesmos é mais lenta do que a usualmente observada em complexos polipiridínicos de Re(I), que é de cerca de  $10^7 \text{ s}^{-1}$  [18, 218], evidenciando a existência de uma barreira de ativação. Se tomarmos  $\tau_2$  como o inverso da constante de decaimento observada para o estado  $^3\text{IL}_{\text{Me}_4\text{phen}}$ ,  $k_{\text{obs}} = (\tau_2)^{-1}$ , é possível extrair uma componente dependente da temperatura,  $k_i$ , que deve seguir a equação de Arrhenius, e uma componente praticamente independente da temperatura na faixa investigada,  $k_{\text{IL}}$ , equação 31. Esse tratamento vem sendo utilizado para descrever o comportamento fotofísico de uma série de complexos de Re(I), Ru(II) e Os(II) [98, 219, 220].

$$k_{\text{obs}} = (\tau_2)^{-1} = k_{\text{IL}} + k_i \exp(-\Delta E / RT) \quad (31)$$

Em que,

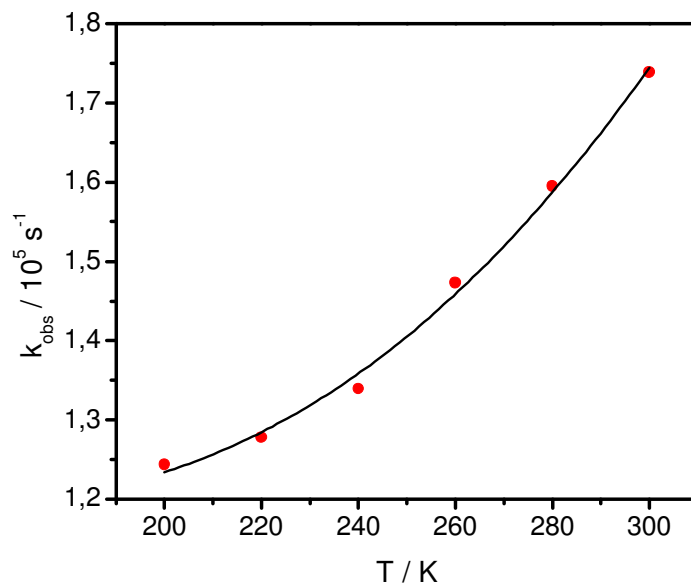
$\Delta E$  = energia de ativação ( $\text{J mol}^{-1}$ );

$R$  = constante dos gases ideais ( $8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ );

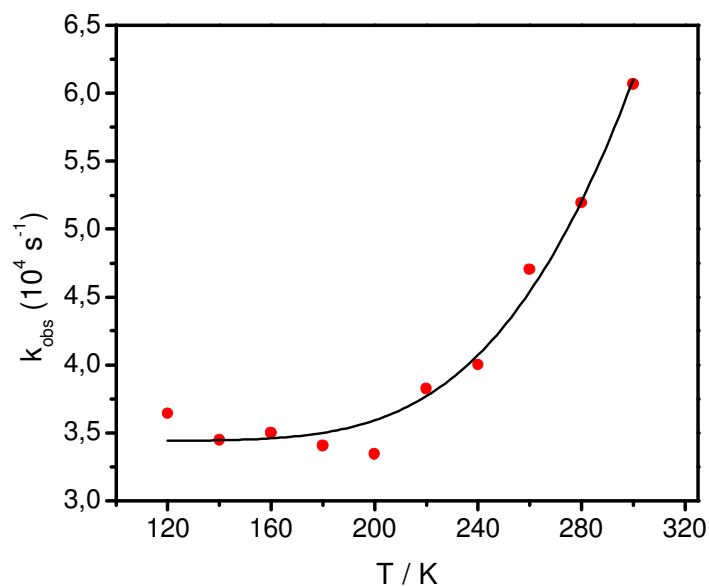
$T$  = temperatura (K).

As variações de  $k_{\text{obs}}$  para o complexo  $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{cis-stpy})]^+$  em função da temperatura tanto em prop/but quanto em PMMA, são apresentados nas Figuras 59 e 60, respectivamente. Os dados para o  $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{cis-}$

bpe)]<sup>+</sup> em prop/but estão apresentados no apêndice E, Figura II. Os valores de  $k_{IL}$ ,  $k_i$  e  $\Delta E$  determinados são apresentados na Tabela 19.



**Figura 59.** Valores de  $k_{obs}$  para o complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*cis*-stpy)]<sup>+</sup> em prop/but a diferentes temperaturas (•);  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$ .



**Figura 60.** Valores de  $k_{obs}$  para o complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*cis*-stpy)]<sup>+</sup> em PMMA a diferentes temperaturas (•);  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$ .

**Tabela 19.** Valores das constantes de velocidade de decaimento do estado  ${}^3\text{IL}_{\text{Me}_4\text{phen}}$  nos complexos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{cis-L})]^+$ , L = stpy ou bpe.

<i>cis-L</i>	Prop/but				PMMA <sup>a</sup>			
	$k_{\text{IL}} / \text{s}^{-1}$	$k_i / \text{s}^{-1}$	$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$	$R^2$	$k_{\text{IL}} / \text{s}^{-1}$	$k_i / \text{s}^{-1}$	$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$	$R^2$
stpy	$1,2 \times 10^5$	$5,2 \times 10^6$	11	0,992	$3,4 \times 10^4$	$5,5 \times 10^6$	15	0,99
bpe	$9,9 \times 10^4$	$3,3 \times 10^6$	13	0,991	-	-	-	-

<sup>a</sup> Valores obtidos excluindo-se os pontos a 120 e a 200 K

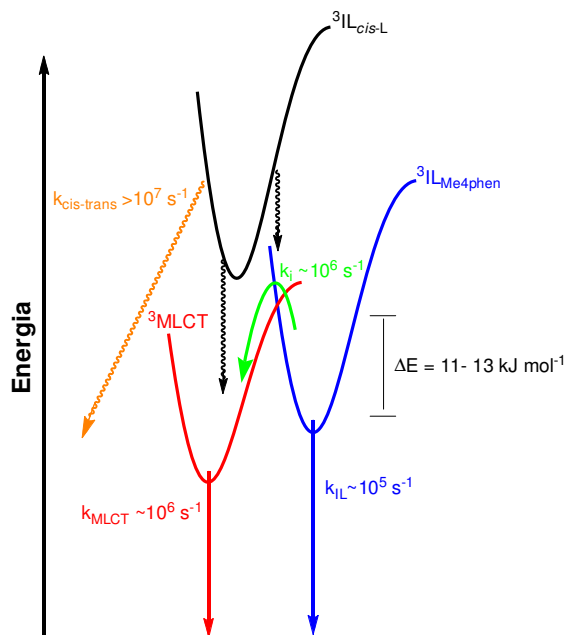
Observa-se que as constantes de decaimento radiativo,  $k_{\text{IL}}$ , determinadas para o estado  ${}^3\text{IL}_{\text{Me}_4\text{phen}}$  para ambos os complexos em prop/but estão na ordem de  $10^5$ , o que é concordante com valores já descritos para outros complexos polipiridínicos de Re(I), em que a fosforescência do ligante é observada [18]. Já os valores de  $k_i$  são menores que os valores observados para conversão interna entre estados tripleto em complexos de Re(I), Ru(II) e Os(II) [218].

A diminuição da velocidade de conversão interna entre os estados  ${}^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{Me}_4\text{phen}}$  e  ${}^3\text{IL}_{\text{Me}_4\text{phen}}$  deve ser consequência da barreira de energia,  $\Delta E$ , que tem que ser vencida para que ocorra a interconversão entre os estados. Em uma analogia à teoria de transferência eletrônica, tal barreira pode ser considerada como a energia de ativação,  $\Delta G^\ddagger$ , para a conversão interna entre os estados emissivos. Os valores da energia de ativação determinados estão entre 11 ( $920 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $13 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $1090 \text{ cm}^{-1}$ ) em propionitrila/butironitrila, e  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $1254 \text{ cm}^{-1}$ ) em PMMA, devido à desestabilização do estado  ${}^3\text{MLCT}$ . Os valores de  $k_i$  determinados estão na mesma ordem de grandeza da constante de velocidade mais rápida,  $(\tau_1)^{-1}$ , e que pode ser considerada como uma aproximação da constante de decaimento do estado  ${}^3\text{MLCT}$ ,  $k_{\text{MLCT}} = (\tau_1)^{-1} \cong 10^6 \text{ s}^{-1}$ .

No modelo proposto, a população térmica do estado  ${}^3\text{IL}_{\text{Me}_4\text{phen}}$  pelo estado  ${}^3\text{MLCT}$ ,  $k_{-i}$ , não foi considerada uma vez que a constante de velocidade de

decaimento do estado  ${}^3\text{MLCT}$  é cerca de uma ordem de grandeza maior que a do decaimento do estado  ${}^3\text{IL}_{\text{Me}_4\text{phen}}$ . A população térmica do  ${}^3\text{IL}_{\text{cis-L}}$  também não foi considerada pois a isomerização *cis-trans* deve ocorrer com velocidade similar à da isomerização *trans-cis*, a qual é bem maior que a dos processos de decaimento dos estados emissivos [203, 212].

Após a população dos estados emissivos a partir do cruzamento intersistema ou conversão interna do estado  ${}^3\text{IL}_{\text{cis-L}}$ , observa-se que, a conversão interna do estado  ${}^3\text{IL}_{\text{Me}_4\text{phen}}$  para o  ${}^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{Me}_4\text{phen}}$ ,  $k_i$ , é dependente da temperatura. O estado  ${}^3\text{MLCT}$  é populado e decai radiativamente com constantes de velocidade de  $\approx 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Já o estado  ${}^3\text{IL}_{\text{Me}_4\text{phen}}$  decai tanto radiativamente com constantes de velocidades menores,  $10^5 \text{ s}^{-1}$ , quanto pela conversão interna para o  ${}^3\text{MLCT}$ . A dinâmica de desativação do estado excitado nos complexos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{cis-L})]^+$ , L = stpy ou bpe, em meio fluido pode ser resumida na Figura 61.



**Figura 61.** Diagrama simplificado de energia dos processos de desativação do estado excitado nos complexos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{cis-L})]^+$ , L = stpy ou bpe, em meio fluido.

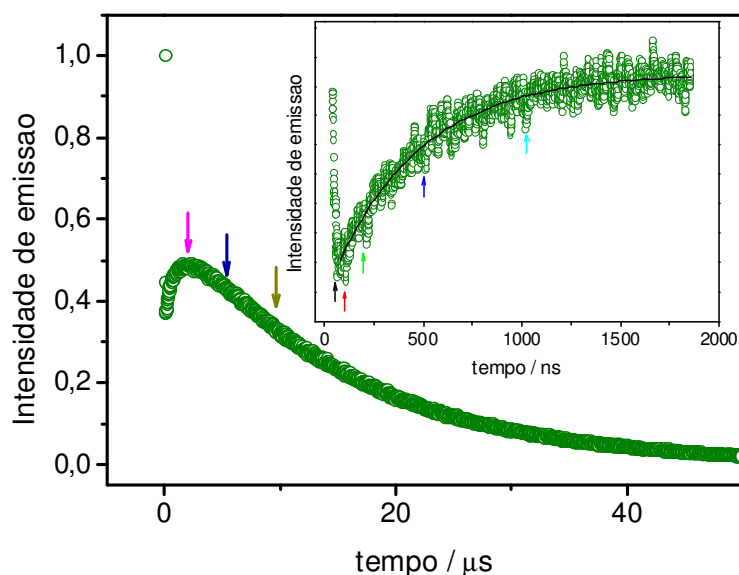
O complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(bpa)]^+$  apresenta um comportamento diferente quando a temperatura do meio é variada. Entre 180 e 300 K apenas uma constante de velocidade é extraída das curvas de decaimento de emissão. Pelos valores determinados, Tabela 20, acredita-se que a luminescência observada não advém puramente do estado  $^3MLCT$  e deve possuir algum caráter  $^3IL_{Me_4phen}$ , como observado para o complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(py)]^+$  [220]. Essa conclusão se deve principalmente aos valores de constantes de velocidade determinados que são menores que aqueles geralmente observados para complexos de  $Re(I)$  com emissão  $MLCT$  [220].

**Tabela 20.** Parâmetros cinéticos do complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(bpa)]^+$ , em prop/but a diferentes temperaturas ( $\lambda_{exc} = 370$  nm;  $\lambda_{em} = 525$  nm).

T / K	$\tau / \mu s$	$k / 10^5 s^{-1}$
120	16	0,62
140	12	0,83
160	11	0,90
180	10	1,0
200	9,4	1,1
220	8,3	1,2
240	7,3	1,4
260	6,2	1,6
300	5,1	1,9

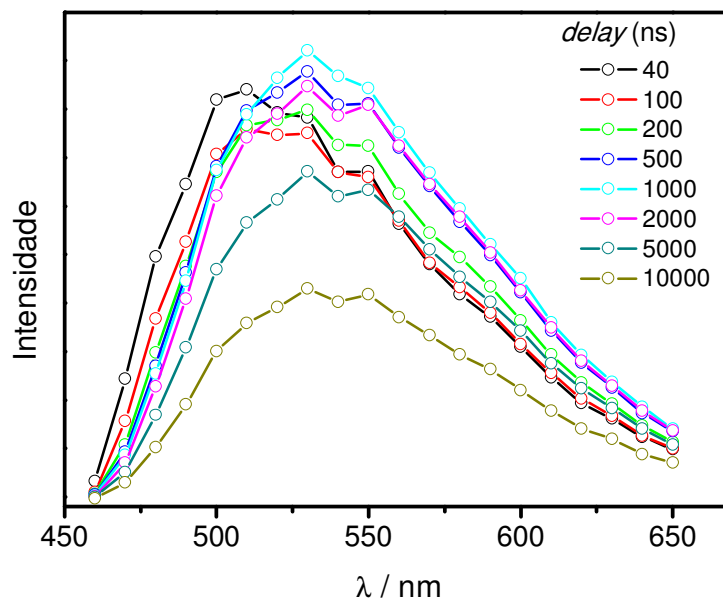
Uma observação interessante é que entre 120 a 160 K é possível observar três processos distintos na curva cinética, como mostrado na Figura 62 para  $T = 140$  K.





**Figura 62.** Curva cinética do *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(bpa)] em prop/but a 140 K;  $\lambda_{\text{exc}} = 370$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 525$  nm; 100  $\mu\text{J/pulso}$ . *Inset*: Expansão dos primeiros 2000 ns. ↓ = tempos em que foram extraídos os espectros resolvidos no tempo.

Uma componente rápida com tempo de vida menor que o limite de resolução temporal do sistema (10 ns) é observada, seguida de um aumento da intensidade de emissão entre 40 a 2000 ns, Figura 62 *inset*, com comportamento mono-exponencial e tempo de vida de 0,44  $\mu\text{s}$  ( $k = 2,3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ). Essa emissão decai lentamente com tempo de vida de 12  $\mu\text{s}$  ( $k = 8,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ). Os espectros resolvidos no tempo, Figura 63, mostram que, a tempos menores, a banda de emissão apresenta máximo em torno de 500 nm e a tempos maiores há uma maior contribuição de componente na região de menor energia.



**Figura 63.** Espectros de emissão resolvidos em diferentes tempos após o pulso de laser para o complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(bpa)]<sup>+</sup> em prop/but a 140 K ( $\lambda_{\text{exc}} = 370$  nm).

Pelos espectros resolvidos no tempo, a componente mais rápida parece ter maior caráter  ${}^3\text{IL}_{\text{Me}_4\text{phen}}$ . Possivelmente, a emissão deve se originar de estados vibrônicos não equilibrados. O aumento da emissão observado entre 40 e 2000 ns após o pulso do laser deve estar relacionado à população do estado  ${}^3\text{MLCT}$  de menor energia. Contudo, a luminescência a tempos longos deve manter algum caráter intraligante. Assim, não foi possível determinar as constantes de velocidade específicas para os decaimentos radiativos dos estados  ${}^3\text{IL}_{\text{Me}_4\text{phen}}$  e  ${}^3\text{MLCT}$ , e a luminescência nesse complexo deve possuir um caráter misto, com contribuições de ambos os estados emissivos.

Inferese, portanto, que nos complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(L)]<sup>+</sup>, L = *cis*-stpy, *cis*-bpe ou bpa, a conversão interna entre os estados emissivos  ${}^3\text{IL}_{\text{Me}_4\text{phen}}$  e  ${}^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{Me}_4\text{phen}}$  é lenta, o que leva à observação da luminescência de ambos os

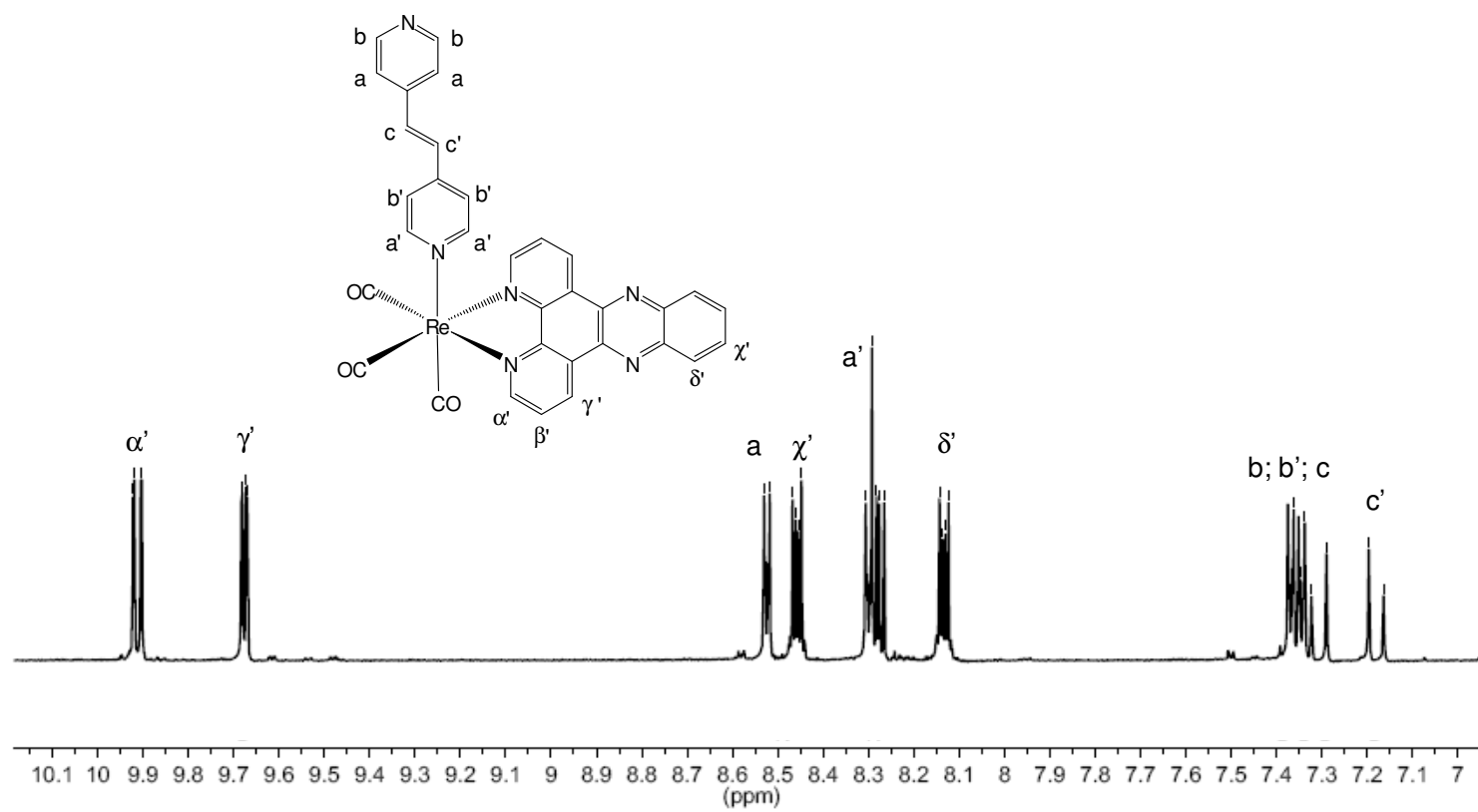
estados em meio fluido a 298 K, e também em filmes de PMMA e em meio vítreo a 77 K. A dinâmica de interconversão entre os estados emissivos é fortemente influenciada pela presença do estado  ${}^3\text{IL}_{\text{cis-L}}$  nos complexos com os ligantes *cis*-stpy e *cis*-bpe. Tal estado é responsável pela isomerização *cis-trans*, que compete com a luminescência e torna os estados emissivos não equilibrados em meio vítreo e em PMMA. A conversão interna do estado  ${}^3\text{IL}_{\text{Me}_4\text{phen}}$  para o  ${}^3\text{MLCT}$  envolve uma barreira de ativação com valores entre 11-13 kJ mol<sup>-1</sup> em meio fluido e torna-se maior com a desestabilização do estado  ${}^3\text{MLCT}$  devido ao aumento da rigidez do meio.

#### 4.2.2. Propriedades espectrais, fotoquímicas e fotofísicas do sistema *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{bpe})]^+$

O complexo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{trans-bpe})]^+$  foi caracterizado por espectros de absorção na região do UV-VIS e por ressonância magnética nuclear de prótons,  ${}^1\text{H}$  RMN.

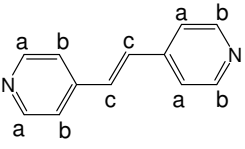
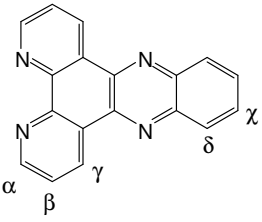
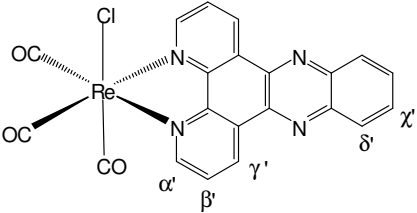
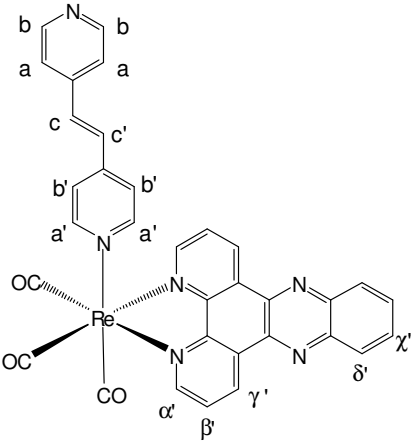
O espectro de ressonância magnética nuclear de prótons do complexo é apresentado na Figura 64. Os sinais foram atribuídos com base nos espectros dos ligantes livres e do intermediário de síntese *fac*- $[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{dppz})]$ , cujos espectros se encontram no apêndice B, Figuras II e III. Os deslocamentos químicos dos sinais e as respectivas constantes de acoplamento do *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{trans-bpe})]^+$  estão apresentados na Tabela 21, juntamente com os dados dos ligantes livres e do precursor de síntese *fac*- $[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{dppz})]$  para efeito de comparação. As atribuições dos sinais dos prótons para os complexos com dppz se diferem daquelas previamente feitas [73, 78] e são baseadas na análise das constantes de acoplamento determinadas para o ligante livre e para os complexos.

Os prótons do ligante polipiridínico, principalmente  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$  e  $H_{\gamma}$ , se deslocam para frequências mais baixas após a coordenação devido à desblindagem provocada pelo centro metálico. Já os prótons do *trans*-bpe pertencentes ao anel ligado ao metal sofrem efeito anisotrópico do ligante fenantrolina e deslocam-se para frequências mais altas, como já descrito anteriormente para outros complexos semelhantes [80, 206].

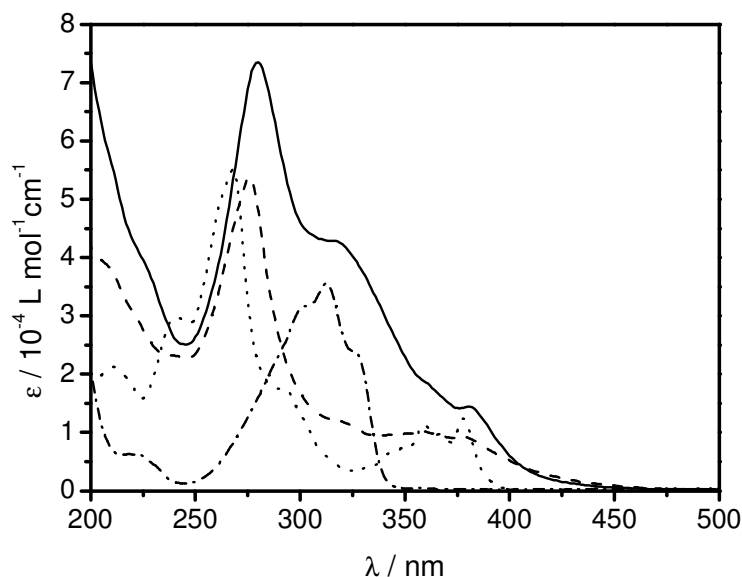


**Figura 64.** Espectro de  $^1H$  RMN do complexo  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$  em  $CD_3CN$ ; 500 MHz.

**Tabela 21.** Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento dos ligantes dppz e *trans*-bpe e dos complexos *fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(dppz)]<sup>+</sup> e *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup>.

Composto	Próton	δ / ppm	J / Hz
	H <sub>a</sub>	8,58 (d, 4H)	4,5
	H <sub>b</sub>	7,50 (d, 4H)	4,5
	H <sub>c</sub>	7,39 (s, 2H)	
	H <sub>α</sub>	9,67 (dd, 2H)	2,0; 8,0
	H <sub>γ</sub>	9,29 (dd, 2H)	2,0; 4,0
	H <sub>χ</sub>	8,37 (dd, 2H)	4,0; 6,5
	H <sub>δ</sub>	7,93 (dd, 2H)	4,0; 6,5
	H <sub>β</sub>	7,81 (dd, 2H)	4,0; 8,0
	H <sub>α'</sub>	9,86 (dd, 2H)	2,0; 8,0
	H <sub>γ</sub>	9,45 (dd, 2H)	2,0; 4,0
	H <sub>χ'</sub>	8,45 (dd, 2H)	4,0; 6,0
	H <sub>β'</sub> ; H <sub>δ'</sub>	8,03 (m, 4H)	
		H <sub>α'</sub>	9,91 (dd, 2H)
H <sub>γ</sub>		9,68 (dd, 2H)	1,5; 5,5
H <sub>χ'</sub>		8,45 (dd, 2H)	3,2; 6,8
H <sub>β'</sub>		8,28 (dd, 2H)	5,5; 8,5
H <sub>δ'</sub>		8,13 (dd, 2H)	3,2; 6,8
H <sub>a</sub>		8,52 (dd, 2H)	1,5; 4,5
H <sub>b</sub>		7,37 (dd, 2H)	1,5; 4,5
H <sub>c</sub>		7,31 (d, 1H)	17
H <sub>a'</sub>		8,30 (dd, 2H)	1,5; 5,5
H <sub>b'</sub>		7,35 (dd, 2H)	1,5; 5,5
H <sub>c'</sub>		7,18 (d, 1H)	17
	H <sub>c'</sub>		

Na Figura 65 é apresentado o espectro eletrônico do complexo, juntamente com o do precursor de síntese *fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(dppz)] e dos ligantes *trans*-bpe protonado e dppz previamente caracterizados [78]. Os parâmetros espectrais estão listados na Tabela 22 e coincidem com os valores determinados anteriormente [73, 78].



**Figura 65.** Espectros eletrônicos do *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup> (—), do *fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(dppz)] (-----), do ligante dppz livre (·····) e do *trans*-bpe protonado (-·-·-) em CH<sub>3</sub>CN.

**Tabela 22.** Parâmetros espectrais do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup>, do seu precursor *fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(dppz)] e dos ligantes livres.

Composto	$\lambda_{\max}$ / nm ( $\epsilon / 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
<i>trans</i> -bpe	220(1,4) <sup>a</sup> , 288(2,6), 298 (2,6), 312(1,7) <sup>a</sup>
<i>trans</i> -bpe protonado	224(0,6) <sup>a</sup> , 302(3,2) <sup>a</sup> , 313(3,6), 326(2,4) <sup>a</sup>
dppz	211(2,1), 240(3,0) <sup>a</sup> , 268(5,5), 292(1,8) <sup>a</sup> , 359(1,1), 378(1,2)
<i>fac</i> -[ClRe(CO) <sub>3</sub> (dppz)]	193(5,1), 276(5,4), 318(1,2) <sup>a</sup> , 359(1,0), 378(0,9)
<i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> (dppz)( <i>trans</i> -bpe)] <sup>+</sup>	197(7,7), 224(4,0) <sup>a</sup> , 280(7,3) 316(4,3), 380(1,4)

<sup>a</sup> ombro.

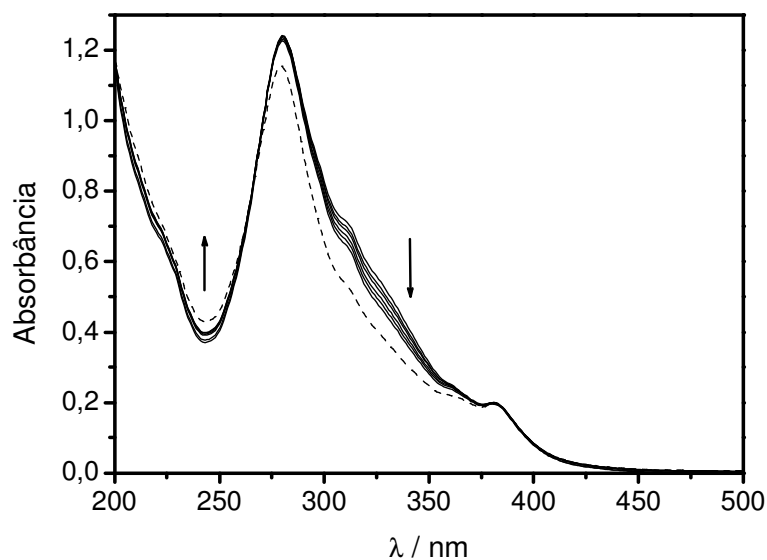
Observa-se que o ligante dppz livre apresenta absorção até cerca de 400 nm, diferentemente do que é observado para outros ligantes polipiridínicos como o 1,10-

fenantrolina e seus derivados [80, 206]. A absorção do dppz livre em região de menor energia é justificada pela conjugação do anel fenazínico com os anéis piridínicos que estende a ressonância entre as ligações duplas no ligante.

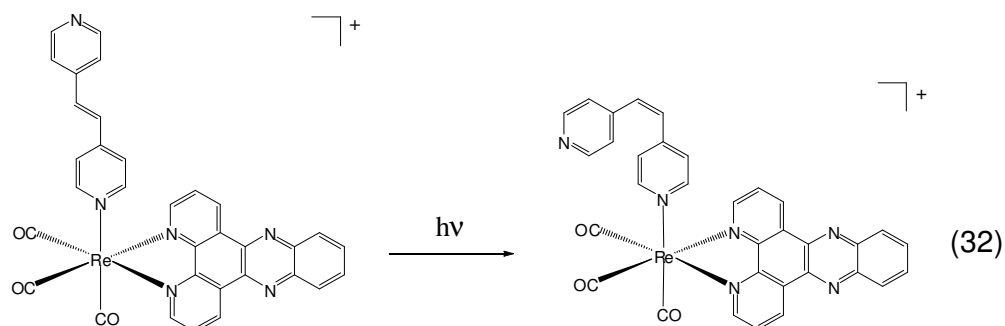
O espectro eletrônico do  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$  possui bandas na região de maior energia atribuídas às transições internas do ligante polipiridínico e do isomerizável. Na região entre 300 e 450 nm, as bandas de absorção podem ser atribuídas a três transições eletrônicas:  $IL(\pi \rightarrow \pi^*)_{trans-bpe}$ ,  $IL(\pi \rightarrow \pi^*)_{dppz}$  e  $MLCT(d\pi \rightarrow \pi^*)_{Re \rightarrow dppz}$ . Os valores de absorvidade molar, maiores que aqueles tipicamente encontrados para complexos polipiridínicos de Re(I) [201, 210], confirmam a contribuição das diferentes transições, sendo que o máximo em 316 nm deve possuir maior contribuição das transições  $MLCT_{Re \rightarrow dppz}$  e  $IL_{trans-bpe}$ . Já o máximo em 380 nm deve possuir uma contribuição maior das transições  $IL_{dppz}$  e  $MLCT_{Re \rightarrow dppz}$ .

A irradiação do complexo  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$  na região de 313 a 404 nm induz a variações espectrais com ponto isosbético em 266 nm, Figura 66, atribuídas ao processo de fotoisomerização do ligante *trans-bpe* coordenado, equação 32.





**Figura 66.** Variações espectrais da solução  $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  do  $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{trans-bpe})]^+$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$  sob irradiação a 365 nm ( $\Delta t = 3 \text{ s}$ ) (—) e após 300 s de irradiação (---).



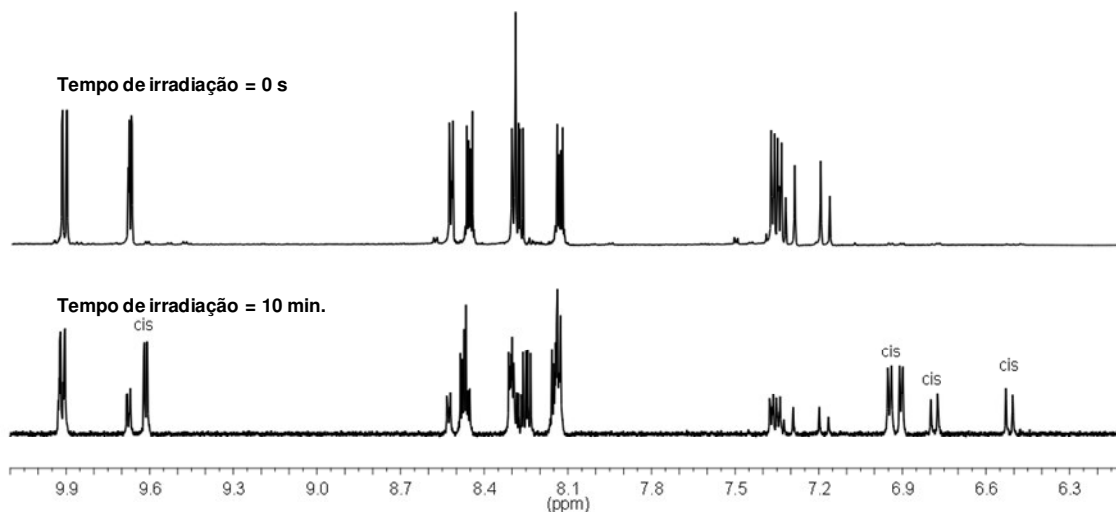
O rendimento quântico do processo foi determinado espectrofotometricamente para irradiação em 313, 334, 365 e 404 nm com as variações espectrais sendo monitoradas em vários comprimentos de onda, de forma a diminuir a influência da absorção do fotoproduto. Na tabela 23 são apresentados os valores médios para cada comprimento de onda de irradiação e no apêndice C, tabelas IX a XII encontram-se os dados para cada tempo de irradiação.

**Tabela 23.** Rendimentos quânticos aparentes de fotoisomerização obtidos por variações espectrais para o complexo  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$  em acetonitrila a 298 K.

$\lambda_{irr} \backslash \lambda_{acomp}$	313 nm	334 nm	365 nm	404 nm
320 nm	$0,14 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,01$
330 nm	$0,15 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,02$
340 nm	$0,14 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,01$
<b>Média</b>	<b><math>0,14 \pm 0,02</math></b>	<b><math>0,15 \pm 0,02</math></b>	<b><math>0,15 \pm 0,02</math></b>	<b><math>0,16 \pm 0,02</math></b>

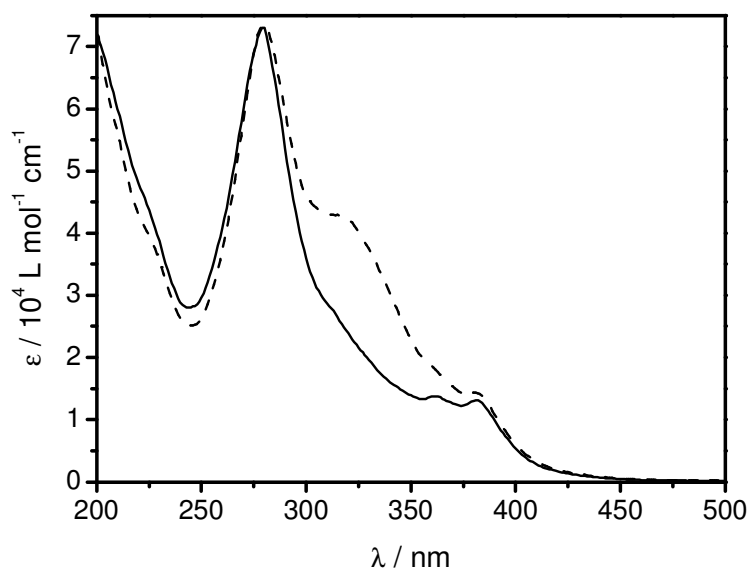
Os valores de rendimento quântico determinados a partir das variações dos espectros de absorção são independentes do comprimento de onda de irradiação, o que indica um único caminho pelo qual a reação ocorre.

Da mesma forma que nos complexos  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-L)]^+$ , os valores de rendimento quântico determinados por espectrofotometria são aparentes, uma vez que o fotoproduto  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(cis-bpe)]^+$  absorve na mesma região do reagente. Para os complexos com dppz, tal característica é ainda mais acentuada devido à sobreposição das transições  $IL_{dppz}$  e  $MLCT_{Re \rightarrow dppz}$ . Assim, utilizou-se a técnica de  $^1H$  RMN para a determinação dos rendimentos quânticos reais e da absorvidade molar do  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(cis-bpe)]^+$ . Os espectros de  $^1H$  RMN de uma solução da espécie  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$  antes e após a irradiação por 10 minutos a 365 nm são apresentados na Figura 67.



**Figura 67.** Acompanhamento do processo de isomerização do complexo  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$  em  $CD_3CN$  ( $\lambda_{irr} = 365$  nm) via  $^1H$  RMN; 500 MHz.

De forma similar aos complexos anteriores, as absorvidades molares do  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(cis-bpe)]^+$ ,  $\epsilon_{cis}(\lambda)$ , foram determinadas pela combinação dos dados de  $^1H$  RMN com os espectros de absorção, sem a necessidade de se isolar a espécie. O espectro de absorção da espécie  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(cis-bpe)]^+$ , assim determinado, em comparação ao do isômero *trans* é apresentado na Figura 68. Os valores de rendimentos quânticos reais para os comprimentos de onda de irradiação investigados obtidos pela correção dos valores aparentes constam na Tabela 24. Os valores determinados para cada tempo de irradiação encontram-se no apêndice C, tabelas IX a XII.



**Figura 68.** Espectros de absorção das espécies  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(cis-bpe)]^+$  (—) e  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$  (-----).

**Tabela 24.** Rendimentos quânticos reais de fotoisomerização para o complexo  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$  em acetonitrila a 298 K.

$\lambda_{irr}$ $\lambda_{acomp}$	313 nm	334 nm	365 nm	404 nm
320 nm	$0,36 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,01$
330 nm	$0,38 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,02$
340 nm	$0,37 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,01$
<b>Média</b>	<b><math>0,37 \pm 0,04</math></b>	<b><math>0,37 \pm 0,04</math></b>	<b><math>0,36 \pm 0,04</math></b>	<b><math>0,37 \pm 0,03</math></b>

Os valores de rendimento quântico reais são cerca de 60% maiores que os aparentes, evidenciando a grande influência da absorção do fotoproduto na determinação do rendimento quântico de isomerização. Observa-se, também, que os valores de rendimento quântico reais determinados para o  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$  são maiores que aquele determinado para o ligante *trans-bpe* livre ( $\Phi_{313} = 0,27$  [78, 92]) e são similares aos valores determinados na presença de benzoquinona como sensibilizador ( $\Phi_{313} = 0,39$  [221]). Tais fatos confirmam a eficiência de sensibilização do ligante isomerizável pelo complexo metálico via

transferência de energia intramolecular. Outro ponto interessante é a observação do processo de isomerização em 404 nm, onde o *trans*-bpe livre ou mesmo protonado não absorve, o que possibilita a aplicação de luz visível para a promoção da reação de fotoisomerização de ligantes do tipo estilbeno. O *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup> apresenta valores de rendimento quântico menores em relação ao complexo análogo com o ligante 1,10-fenantrolina, Tabela 25.

**Tabela 25.** Rendimentos quânticos de isomerização para os complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(NN)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup>

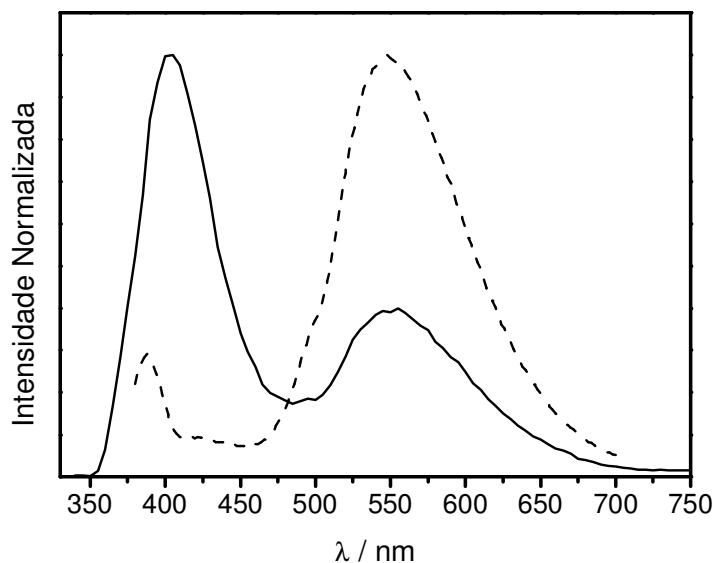
NN	$\Phi_{313}$	$\Phi_{334}$	$\Phi_{365}$	$\Phi_{404}$
dppz	0,37 ± 0,04	0,37 ± 0,04	0,36 ± 0,04	0,37 ± 0,03
phen <sup>a</sup>	0,81 ± 0,07	0,80 ± 0,09	0,80 ± 0,07	0,77 ± 0,09

<sup>a</sup> [78].

Como já foi mencionado, a eficiência de população do estado <sup>3</sup>I<sub>L<sub>trans-L</sub></sub> é dependente da energia relativa do estado <sup>3</sup>MLCT, que pode ser modificada pela adição de substituintes ao ligante polipiridínico. Para os complexos de Re(I) com o ligante dppz, o processo de desativação deve ser influenciado pela extensão da conjugação nesse ligante que leva à estabilização da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  e, conseqüentemente, o estado <sup>3</sup>I<sub>L<sub>dppz</sub></sub> passa a ter papel importante no mecanismo de desativação do estado excitado.

A diminuição da eficiência do processo de isomerização no complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup> em relação ao análogo com 1,10-fenantrolina provavelmente advém da maior proximidade dos estados <sup>3</sup>I<sub>L<sub>trans-bpe</sub></sub>, <sup>3</sup>I<sub>L<sub>dppz</sub></sub> e <sup>3</sup>MLCT<sub>Re→dppz</sub>. Com o objetivo de avaliar a dinâmica entre os estados excitados de menor energia, o comportamento fotofísico do fotoproduto *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*cis*-bpe)]<sup>+</sup> foi avaliado em acetonitrila a 298 K, Figura 69, e comparado ao espectro do

composto análogo com o ligante 1,10-fenantrolina, previamente estudado [78]. O espectro de excitação do  $fac\text{-[Re(CO)}_3\text{(dppz)(cis-bpe)]}^+$  encontra-se no apêndice D, Figura III.

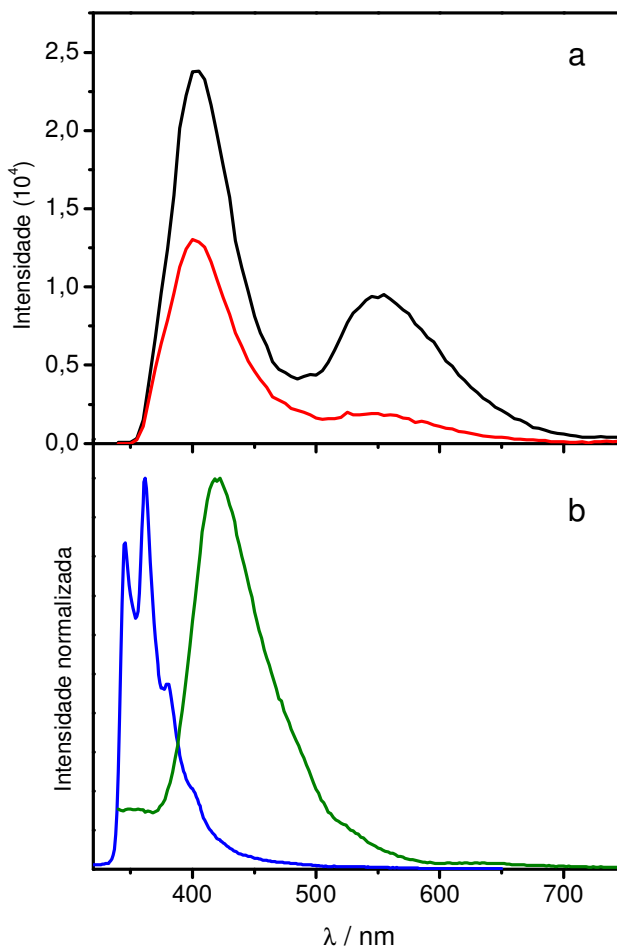


**Figura 69.** Espectros de emissão dos complexos  $fac\text{-[Re(CO)}_3\text{(dppz)(cis-bpe)]}^+$  (—) e  $fac\text{-[Re(CO)}_3\text{(phen)(cis-bpe)]}^+$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$  (----);  $\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$ .

No espectro de emissão do  $fac\text{-[Re(CO)}_3\text{(dppz)(cis-bpe)]}^+$  observa-se uma banda intensa com máximo em 400 nm e um pico de menor intensidade em região de menor energia com máximo em 555 nm. Tal comportamento é bastante diferente do observado para o  $fac\text{-[Re(CO)}_3\text{(phen)(cis-bpe)]}^+$  e outros complexos polipiridínicos de  $\text{Re(I)}$ , que geralmente apresentam apenas bandas largas e não estruturadas atribuídas à luminescência do estado  ${}^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{NN}}$  [92, 95, 201, 210].

Com o objetivo de investigar a natureza das bandas de emissão observadas para o  $fac\text{-[Re(CO)}_3\text{(dppz)(cis-bpe)]}^+$ , obtiveram-se os espectros de emissão dos ligantes dppz e cis-bpe livres, bem como o espectro do complexo após borbulhamento de oxigênio na solução, Figura 70. O ligante cis-bpe foi obtido por

meio de irradiação a 313 nm de uma solução de *trans*-bpe e contém mais de 95% do isômero *cis*.



**Figura 70.** Espectros de emissão do  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(cis-bpe)]^+$  na presença (—) e na ausência (—) de oxigênio (a) e dos ligantes livres *cis*-bpe (—) e dppz (—) (b) em  $CH_3CN$  a 298 K;  $\lambda_{exc} = 300$  nm.

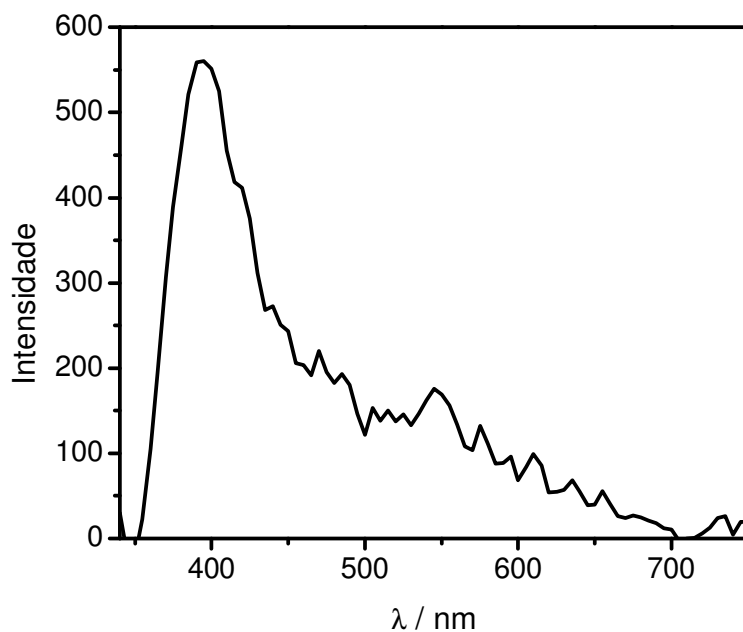
O pico de emissão de menor energia no complexo  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(cis-bpe)]^+$  tem cerca de 90% de sua intensidade suprimida pelo borbulhamento de oxigênio enquanto que o pico de maior energia apresenta menor sensibilidade, Figura 70a. Tal fato indica que o pico centrado em 400 nm provavelmente advém de um estado excitado com maior caráter singleto. Por comparação com os espectros de emissão dos ligantes livres, Figura 70b, a região espectral da emissão de maior

energia do complexo coincide com a do ligante dppz, que apresenta uma banda com perfil semelhante centrada em 418 nm e atribuída ao decaimento radiativo do estado  $^1I_{L_{dppz}}$  [222]. O ligante *cis*-bpe apresenta uma banda estruturada na região de 320 a 420 nm, tipicamente observada para compostos do tipo *cis*-estilbenos [223].

O estado responsável pela banda de emissão em maior energia no complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*cis*-bpe)]<sup>+</sup> parece ser o  $^1I_{L_{dppz}}$ , baseado na similaridade com banda observada para o ligante livre, porém maiores estudos devem ser feitos para a confirmação do estado emissor. A observação de fluorescência indica que o processo de cruzamento intersistema no complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*cis*-bpe)]<sup>+</sup> tem eficiência menor que 100%, o que também deve ocorrer no isômero *trans*.

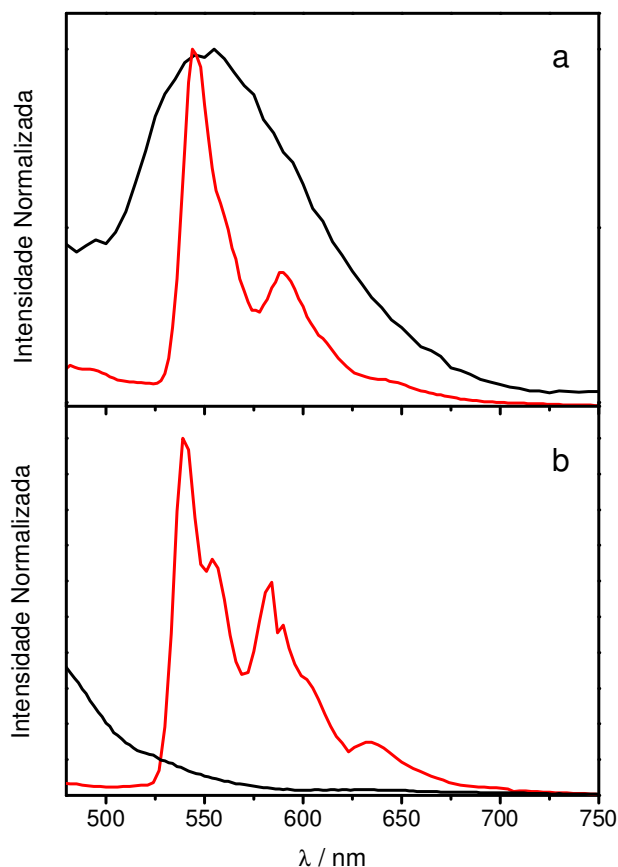
O espectro de emissão de uma solução contendo no mínimo 99% da espécie *trans* também apresenta uma banda com máximo em 400 nm, Figura 71. A menor eficiência de cruzamento intersistema no *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup> deve ser um dos fatores que levam ao menor rendimento quântico de isomerização *trans-cis* observado.





**Figura 71.** Espectro de emissão do  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$  em  $CH_3CN$  a 298 K;  $\lambda_{exc} = 300$  nm.

A banda de emissão na região de menor energia para o  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(cis-bpe)]^+$  é atribuída ao processo de fosforescência, pois a mesma é praticamente suprimida após o borbulhamento de oxigênio. Para elucidar a natureza do estado emissor, foram obtidos os espectros de emissão do complexo e do ligante dppz livre em prop/but a 77 K e esses foram comparados com o espectro do complexo em acetonitrila a 298 K, Figura 72.



**Figura 72.** Espectros de emissão em  $\text{CH}_3\text{CN}$  a 298 K (—) e em prop/but a 77 K (—) do *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{cis-bpe})]^+$  (a) e do ligante dppz livre (b);  $\lambda_{\text{exc}} = 300$  nm.

Observa-se que não há deslocamento da banda de emissão do complexo com o aumento da rigidez do meio, Figura 72a. Ocorre apenas a estruturação da banda em meio vítreo. Nessas condições, a luminescência do complexo é similar àquela observada para o ligante dppz livre, figura 72b.

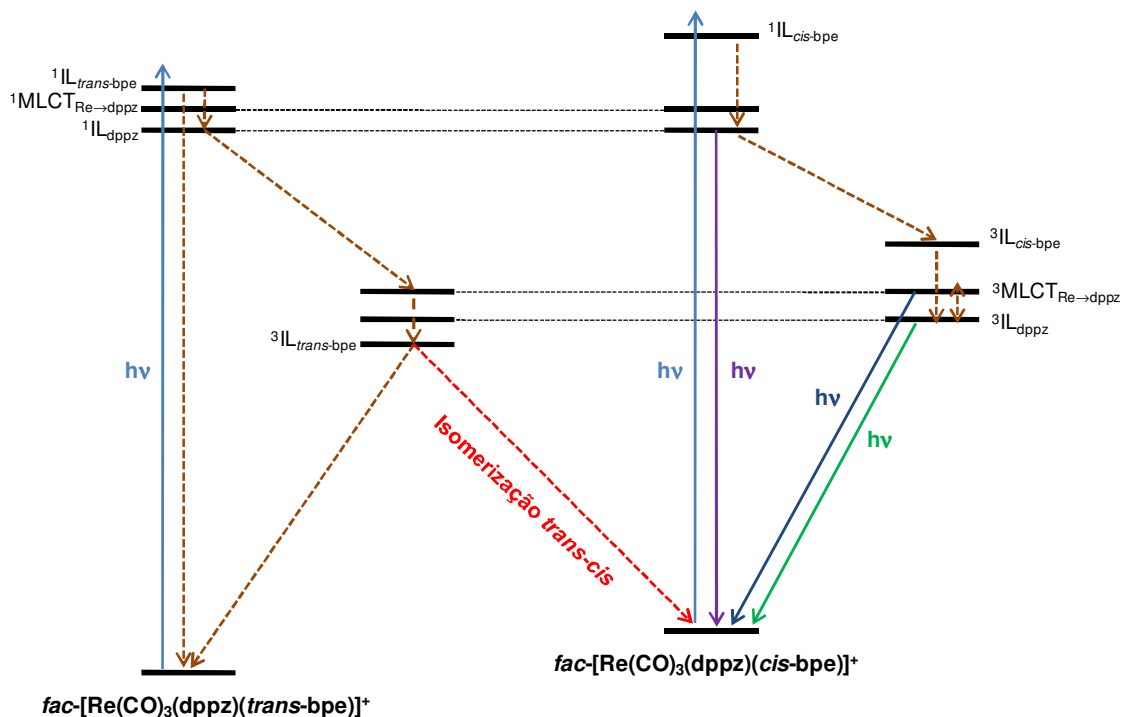
A ausência do efeito rigidocrômico para o complexo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{cis-bpe})]^+$  é um indicativo de que o estado  ${}^3\text{L}_{\text{dppz}}$  deve ser o estado de menor energia em acetonitrila a 298 K. Tal atribuição é corroborada pelos dados descritos para complexos similares como o *fac*- $[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{dppz})]$  e *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{PPh}_3)]^+$  [20, 224]. Além disso, para esses complexos, foram obtidos espectros de absorção

no infravermelho resolvidos no tempo, TRIR, e observou-se que as frequências de estiramento dos grupos CO deslocam-se para menor energia no estado excitado. Esse comportamento é típico de complexos cujo estado de menor energia está centrado no ligante polipiridínico. Já em compostos em que o estado MLCT é o de energia mais baixa, deslocamentos positivos são observados, devido ao aumento da retrodoação  $\pi$  dos ligantes carbonila [212, 224].

Nos casos onde os estados IL e MLCT estão próximos, mesmo que o estado intraligante seja o de menor energia, o estado MLCT pode ser repopulado termicamente e, em alguns casos, dominar a desativação do estado excitado. Cita-se como exemplo, o *fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(dppz)] que, apesar do estado  $^3\text{IL}_{\text{dppz}}$  ser o de mais baixa energia, apresenta emissão larga e não estruturada em acetonitrila a 298 K, com tempos de vida característicos do estado  $^3\text{MLCT}$  [225]. Dyer *et al.* também observaram a repopulação térmica do estado  $^3\text{MLCT}$  no complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(py)]<sup>+</sup>, py = piridina, em acetonitrila a 298 K por meio de espectros de TRIR [226].

Dessa forma, não é possível excluir a participação do estado  $^3\text{MLCT}$  no decaimento radiativo do *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*cis*-bpe)]<sup>+</sup> em meio fluido, com base nos dados experimentais obtidos, já que o mesmo pode ser repopulado termicamente. Além da proximidade da energia dos estados  $^3\text{IL}_{\text{dppz}}$  e  $^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{dppz}}$ , a presença do estado  $^3\text{IL}_{\text{cis-bpe}}$  também deve influenciar a população dos estados emissivos, apesar da não observação de fotoisomerização *cis-trans* após irradiação de soluções no estado fotoestacionário entre 250 e 400 nm. Estudos resolvidos no tempo e com variação da temperatura são fundamentais para o maior entendimento do sistema e fazem parte dos trabalhos futuros a serem desenvolvidos. Um possível diagrama

para o comportamento fotoquímico e fotofísico do sistema  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpe)]^+$  é apresentado na Figura 73.



**Figura 73.** Diagrama simplificado do comportamento fotoquímico e fotofísico do sistema  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(bpe)]^+$  em  $CH_3CN$  a 298 K.

Infere-se, portanto, que a proximidade entre os estados  $^1IL_{trans-bpe}$ ,  $^1IL_{dppz}$  e  $^1MLCT_{Re \rightarrow dppz}$  no complexo  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$  é a principal causa para a diminuição do rendimento quântico de isomerização frente ao composto análogo com 1,10-fenantrolina. Tal fato ocorre devido ao aumento da competição entre os estados excitados que facilita a desativação térmica e também devido à diminuição da eficiência de cruzamento intersistema. Após a isomerização *trans-cis*, o estado  $^3IL_{bpe}$  é desestabilizado e o  $^3IL_{dppz}$  deve passar a ser o estado de menor energia. O fotoproduto  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(cis-bpe)]^+$  apresenta emissão em acetonitrila à 298 K por meio de dois processos distintos. Em região de maior energia, observa-se um processo de fluorescência, Figura 70a, provavelmente advinda do estado  $^1IL_{dppz}$  e

em menor energia observa-se a presença de uma banda larga com máximo em 555 nm atribuída ao estado  $^3\text{IL}_{\text{dppz}}$ , mas que pode possuir alguma contribuição do  $^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{dppz}}$ . Em meio rígido, a energia do  $^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{dppz}}$  é aumentada e observa-se apenas a fosforescência advinda do estado  $^3\text{IL}_{\text{dppz}}$ .

## 5. Conclusões

Filmes de  $\text{TiO}_2$  obtido pela rota sol-gel e pelo óxido comercial P25 (Degussa) foram caracterizados por XRD, B.E.T, SEM e por XPS. Verificou-se que o  $\text{TiO}_2$  sol-gel possui estrutura cristalina anatase enquanto que o óxido P25 apresenta cerca de 20% de rutilo em sua composição. Os dados de XPS mostraram que a adsorção do corante N3 na superfície de ambos os filmes é semelhante e ocorre por apenas dois dos quatros grupos carboxílicos disponíveis. A realização do procedimento de *sputtering* indica que a adsorção segue o modelo de monocamada e que o feixe de íons  $\text{Ar}^+$  foi capaz de clivar a estrutura do N3. A análise das imagens de SEM e dos dados de B.E.T. mostrou que os filmes com o óxido P25 possuem partículas maiores e menor porosidade, com agregados de partículas maiores que 100 nm que tornam o filme opaco. O espalhamento de luz entre 600 e 800 nm pelas partículas do óxido P25 leva ao aumento da probabilidade de absorção de luz pelo corante nas *Dye-Cells*, o que melhora a eficiência de conversão de luz em corrente elétrica. As células solares com o óxido P25 são, portanto, ideais para aplicações em que a eficiência tem prioridade em relação à transparência. Já as células com filmes de  $\text{TiO}_2$  sol-gel são indicadas para aplicações em fachadas de prédio e como janelas inteligentes.

Avaliou-se também o efeito do tratamento da superfície do FTO com soluções de  $\text{TiCl}_4$  e verificou-se que o mesmo leva à formação de uma fina camada de  $\text{TiO}_2$  sobre a superfície do FTO que, por sua vez, é capaz de diminuir a reação entre os íons  $\text{I}_3^-$  e os elétrons fotoinjjetados na interface FTO/ $\text{TiO}_2$ . A diminuição da corrente no escuro provoca um acréscimo nos valores de  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$ , que resulta em um aumento na eficiência de conversão global, de 5,7 para 6,5%. O tratamento com

TiCl<sub>4</sub> também mostrou-se efetivo na superfície dos filmes de TiO<sub>2</sub> obtidos pela rota sol-gel ácida ou básica, melhorando a eficiência de transporte de elétrons. Tais filmes possuem propriedades morfológicas similares, porém os filmes do TiO<sub>2</sub> sol-gel preparado pela rota básica adsorvem cerca de três vezes menos corante que aquele preparado pela rota ácida. A diminuição da quantidade de corante adsorvido leva a uma queda dos valores de  $J_{sc}$  e, conseqüentemente, a uma diminuição da eficiência de conversão das *Dye-Cells*. Observou-se, no entanto, que a diminuição dos valores de  $J_{sc}$  não foi proporcional à quantidade do corante adsorvido, indicando que o TiO<sub>2</sub> obtido pela rota básica possui eficiências melhores de coleta e separação de cargas. A utilização de fotoanodos que contém filmes de TiO<sub>2</sub> obtido pela rota ácida sobre filmes do óxido preparado pela rota básica leva a *Dye-Cells* com propriedades intermediárias àquelas observadas para cada óxido separadamente.

Outro ponto investigado foi a utilização de extratos naturais com antocianinas que atuam como sensibilizadores dos filmes de TiO<sub>2</sub>. Extratos de amora (*Morus alba L.*), framboesa (*Rubus idaeus L.*) e mirtilo (*Vaccinium myrtillus L.*) foram avaliados como sensibilizadores e verificou-se que as células solares com o extrato de amora apresentaram os maiores valores de  $J_{sc}$ . Os espectros de ação das células solares revelaram que nos dispositivos com extratos de framboesa e mirtilo há um deslocamento entre os máximos de absorção do fotoanodo e os de APCE, o que indica que parte dos fótons absorvidos não são convertidos em fotocorrente. Concluiu-se que a cianina deve ser o principal sensibilizador do filme de TiO<sub>2</sub> e que os glicosídeos devem afetar a eficiência de fotoinjeção. Adicionalmente, técnicas de selagem adequadas foram utilizadas para a fabricação de células solares com extratos naturais com estabilidade semelhante àquelas com complexos metálicos no período de 36 semanas.

Os complexos polipiridínicos de Re(I) *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(L)]PF<sub>6</sub>, L = *trans*-stpy, *trans*-bpe ou bpa e *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*trans*-bpe)]PF<sub>6</sub> foram sintetizados e caracterizados quanto às suas propriedades espectrais, fotoquímicas e fotofísicas. O complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup> possui como principal característica espectral a sobreposição das bandas de absorção  $^1L(\pi \rightarrow \pi^*)_{trans-bpe}$ ,  $^1L(\pi \rightarrow \pi^*)_{dppz}$  e  $^3MLCT_{Re \rightarrow dppz}$ . Sob irradiação em 313, 334, 365 ou 404 nm o complexo apresenta variações espectrais atribuídas ao processo de isomerização *trans-cis* do ligante coordenado. Os rendimentos quânticos reais do fotoprocessos foram determinados por meio da técnica de <sup>1</sup>H RMN juntamente com espectrofotometria. Os valores determinados foram  $0,37 \pm 0,04$  (313 nm),  $0,37 \pm 0,04$  (334 nm),  $0,36 \pm 0,04$  (365 nm) e  $0,37 \pm 0,03$  (404 nm). A independência do rendimento quântico em relação ao comprimento de onda de isomerização indica que a reação deve ocorrer por um único caminho, envolvendo o estado  $^3IL_{trans-bpe}$  que é populado a partir da transferência de energia intramolecular do  $^3MLCT_{Re \rightarrow dppz}$ . Quando comparado com o complexo análogo com o ligante 1,10-fenantrolina, o *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup> apresentou rendimentos quânticos menores, o que deve estar associado com a diminuição da eficiência de cruzamento intersistema no complexo com dppz. Tal fato é corroborado pela observação de fluorescência no fotoproduto *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*cis*-bpe)]<sup>+</sup> com máximo em 400 nm em acetonitrila a 298 K, que provavelmente advém do estado  $^1IL_{dppz}$ . Após a isomerização, o estado  $^3IL_{dppz}$  passa a ser o estado de menor energia e é possível observar alguma fosforescência na região de 450 a 650 nm, atribuída ao estado  $^3IL_{dppz}$ , com alguma contribuição do  $^3MLCT_{Re \rightarrow dppz}$ , que possui energia similar.

Da mesma forma que o complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup>, os complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-L)]<sup>+</sup>, L = stpy ou bpe, também apresentam



variações espectrais sob irradiação em 313, 334, 365 ou 404 nm, atribuídas a isomerização *trans-cis* do ligante coordenado. Os rendimentos quânticos reais determinados para o complexo com *trans-stpy* foram  $0,52 \pm 0,06$  (313 nm),  $0,57 \pm 0,03$  (334 nm),  $0,56 \pm 0,07$  (365 nm) e  $0,31 \pm 0,02$  (404 nm), e para o complexo com *trans-bpe*  $0,32 \pm 0,04$  (313 nm),  $0,31 \pm 0,03$  (334 nm),  $0,33 \pm 0,04$  (365 nm) e  $0,31 \pm 0,02$  (404 nm). A variação nos valores de rendimento quântico para o *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans-stpy*)]<sup>+</sup> em função do comprimento de onda de irradiação indica que, na região onde o ligante *trans-stpy* absorve, um outro caminho para a reação está ocorrendo via o cruzamento intersistema a partir do estado <sup>1</sup>IL<sub>*trans-stpy*</sub> ou mesmo, via reação do tipo *prompt*, a partir do estado singleto. Já a fotoisomerização no complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans-bpe*)]<sup>+</sup> deve ocorrer apenas pela sensibilização do estado <sup>3</sup>IL<sub>*trans-bpe*</sub> pelo <sup>3</sup>MLCT<sub>Re→Me<sub>4</sub>phen</sub>.

Após a isomerização *trans-cis*, ambos os complexos apresentam emissão em acetonitrila a 298 K com dois máximos em 496 e 525 nm atribuídos, respectivamente, aos estados <sup>3</sup>IL<sub>Me<sub>4</sub>phen</sub> e <sup>3</sup>MLCT<sub>Re→Me<sub>4</sub>phen</sub>. As atribuições foram feitas a partir da análise dos espectros em PMMA e em meio vítreo a 77 K e também por meio de curvas de decaimento de emissão e espectros resolvidos no tempo. Apesar de possuir maior energia que os estados emissivos, o <sup>3</sup>IL<sub>*cis-L*</sub> participa do processo de desativação, uma vez que a irradiação a 254 nm de soluções no estado fotoestacionário leva à isomerização *cis-trans* com rendimentos de aproximadamente 0,15 para ambos os complexos. A isomerização *cis-trans* compete com o decaimento radiativo e diminui os rendimentos quânticos de emissão que são duas ordens de grandeza menores que o do composto *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(bpa)]<sup>+</sup> ( $\phi_{em} = 0,095$ ).

A dinâmica dos estados excitados nos complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*cis*-L)]<sup>+</sup> foi avaliada por meio da variação do comprimento de onda de excitação em meio vítreo a 77 K e em PMMA. Observou-se que os estados emissivos não estão termicamente equilibrados nesses meios, e a emissão do estado <sup>3</sup>MLCT é favorecida quando os complexos são excitados em região de menor energia. A partir da determinação dos tempos de vida de emissão em diferentes temperaturas para os complexos, um mecanismo para desativação dos estados excitados foi proposto e envolve a existência de uma energia de ativação para conversão interna entre os estados <sup>3</sup>IL<sub>Me<sub>4</sub>phen</sub> e <sup>3</sup>MLCT<sub>Re→Me<sub>4</sub>phen</sub>. Os valores assim determinados foram 11 KJ mol<sup>-1</sup> em prop/but e 15 KJ mol<sup>-1</sup> em PMMA para o *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-stpy)]<sup>+</sup>. A energia de ativação para o *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup> em prop/but foi de 13 KJ mol<sup>-1</sup>. Devido à existência dessa barreira de energia, a emissão do estado <sup>3</sup>IL<sub>Me<sub>4</sub>phen</sub> pode ser observada mesmo em meio fluido à temperatura ambiente com constantes de velocidade de  $1,7 \times 10^5$  e  $2,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  para L = *cis*-stpy e *cis*-bpe, respectivamente.

## 6. Considerações finais e perspectivas futuras

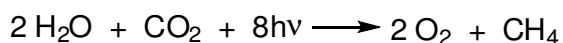
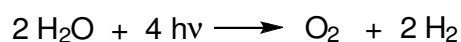
A maior motivação na ciência é o fato de uma descoberta sempre abrir novos caminhos, novos desafios, novos questionamentos a serem respondidos num processo contínuo e infundável. Essa tese contribuiu para o desenvolvimento de alguns pontos dentro da fotoquímica inorgânica e para o aprimoramento de dispositivos moleculares fotoeletroquímicos, mas a busca por conhecimento não deve parar.

Com esse pensamento, os estudos aqui apresentados são portas para novas investigações. Um dos pontos que deve ser explorado é a melhoria contínua das células solares sensibilizadas por corante e a busca por estratégias para a construção de módulos fotovoltaicos que poderão ser utilizados em larga escala pela sociedade. Assim, a automatização da deposição dos filmes de  $\text{TiO}_2$ , a associação de várias células de forma eficiente e o aprimoramento dos processos de montagem e selagem do dispositivos são pontos que deverão ser investigados nos trabalhos futuros.

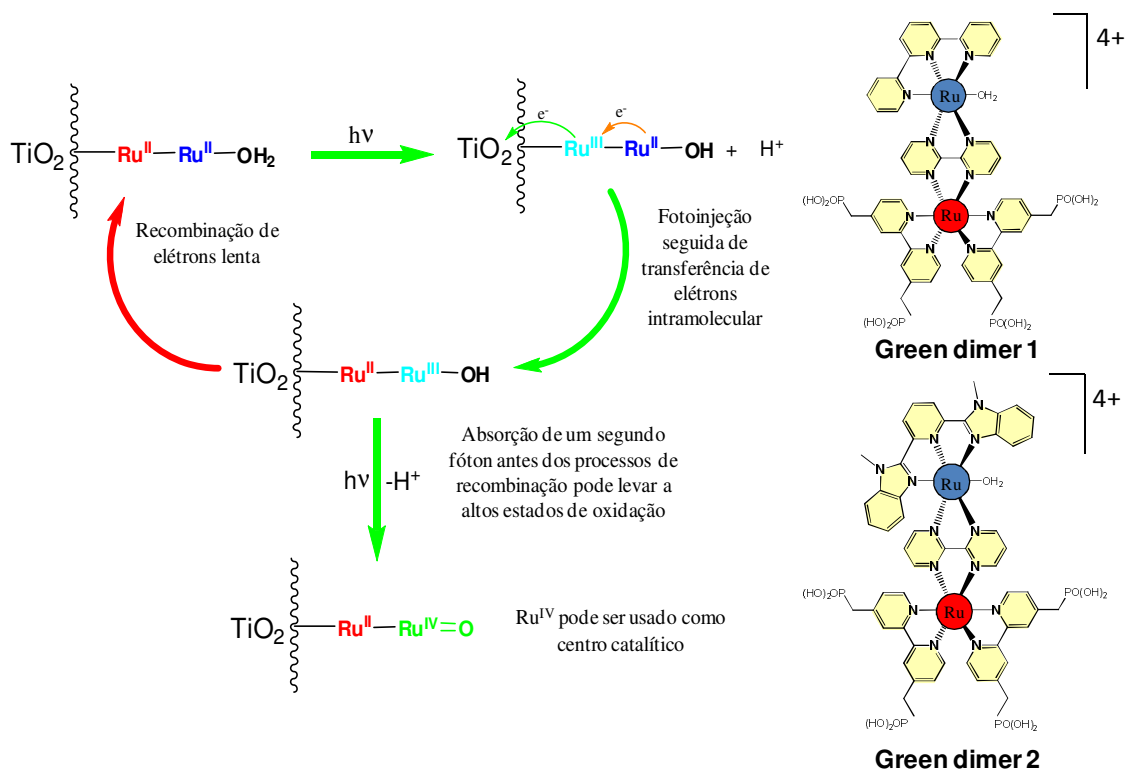
Outro ponto que deverá ser mais explorado são as propriedades fotofísicas do complexo  $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{cis-bpe})]^+$ . Da mesma forma que nos complexos com o ligante  $\text{Me}_4\text{phen}$ , estudos em diferentes temperaturas e resolvidos no tempo contribuirão para elucidar a natureza das propriedades observadas, que são pouco usuais para complexos polipiridínicos de  $\text{Re}(\text{I})$ . A natureza da fluorescência observada para o  $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{cis-bpe})]^+$  em acetonitrila a 298 K e o estado de menor energia desse complexo, são perguntas que ainda devem ser respondidas.

Com todo o conhecimento adquirido em filmes de  $\text{TiO}_2$  e nas propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos complexos de  $\text{Re}(\text{I})$ , pretende-se desenvolver novos dispositivos moleculares a partir da imobilização dos compostos de  $\text{Re}(\text{I})$  em filmes de  $\text{TiO}_2$  com a utilização de ligantes adequados como o ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina, o dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina-11-ácido carboxílico ou o ácido 4-[*trans*(piridina-4-vinil)] benzóico. A investigação dos diferentes processos fotoquímicos que tais complexos podem sofrer na superfície do filme do óxido semicondutor trará resultados bastante interessantes, tanto em aspectos básicos como tecnológicos.

A sensibilização de semicondutores por complexos metálicos tem ampla uma gama de aplicações a ser exploradas. Uma dessas aplicações, ainda na área de conversão de energia, envolve o desenvolvimento de sistemas para fotossíntese artificial. Tais sistemas devem ser capazes de converter a luz solar em espécies químicas com alto conteúdo energético. São os chamados combustíveis solares ou *solar fuels*, que constituem um dos maiores desafios para a ciência atual e são considerados fundamentais para o fornecimento de energia à sociedade aliado à manutenção do ecossistema mundial. Duas reações de interesse para a fotossíntese artificial são a produção de hidrogênio e metano a partir da foto-oxidação da água:



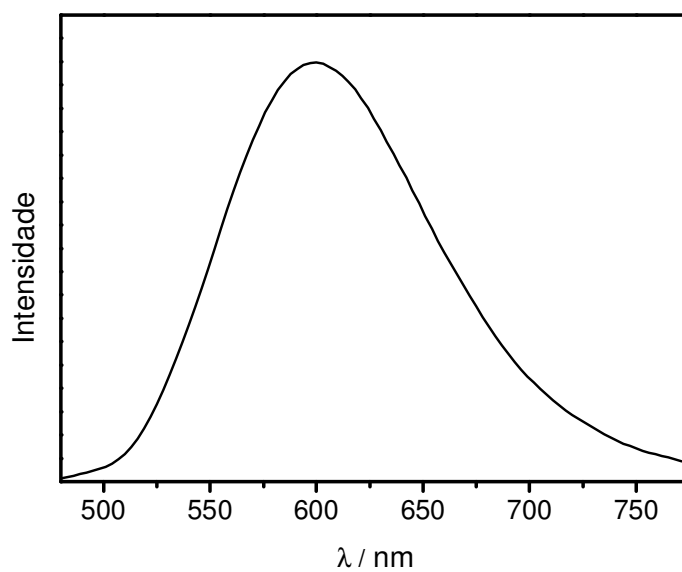
O desenvolvimento de dispositivos para fotossíntese artificial envolve a incorporação de um catalisador a um grupo cromóforo capaz de absorver luz e ativar o catalisador por meio de processos de transferência de elétrons. Com base no conhecimento adquirido nas células solares sensibilizadas por corante e, em conjunto com o grupo do Prof. Thomas J. Meyer, que possui ampla experiência no desenvolvimento de catalisadores para oxidação da água, iniciaram-se os estudos de sistemas capazes de promover a fotossíntese artificial. Tais dispositivos são baseados na imobilização de dímeros contendo um centro catalisador e um cromóforo sobre a superfície de filmes de  $\text{TiO}_2$ , conforme esquematizado abaixo:



As investigações iniciais envolveram a caracterização espectral dos dímeros, o estudo da cinética de injeção de elétrons na banda de condução do  $\text{TiO}_2$  e a reatividade frente a oxidantes como a hidroquinona, e já resultaram em alguns trabalhos [227-230]. Os estudos de evolução de oxigênio, teste de novos catalisadores e otimização das condições para oxidação da água deverão continuar durante o pós-doutoramento.

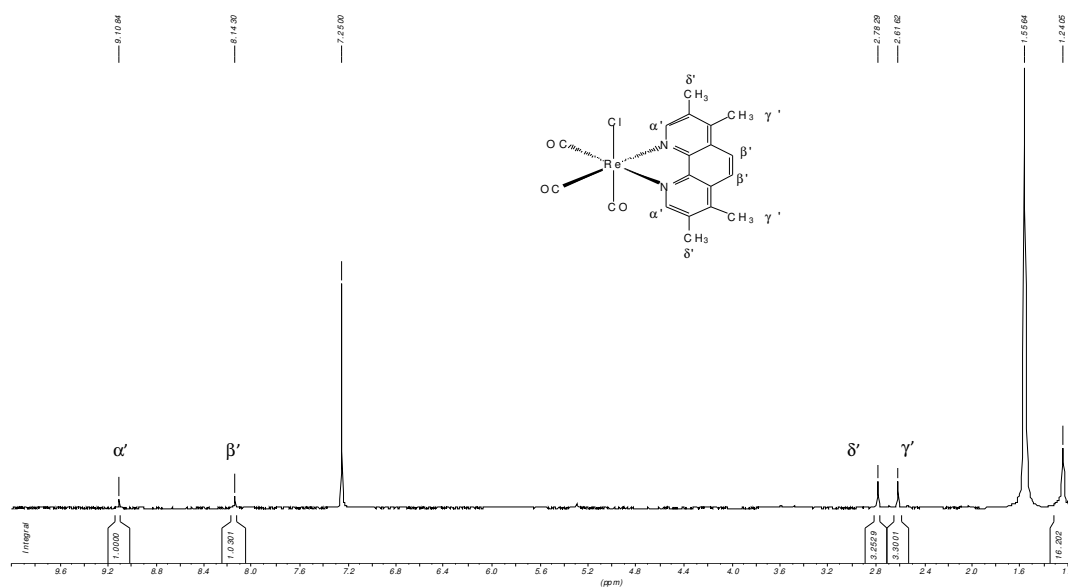
## 7. Apêndice

### A. Espectro de emissão do *fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(phen)]

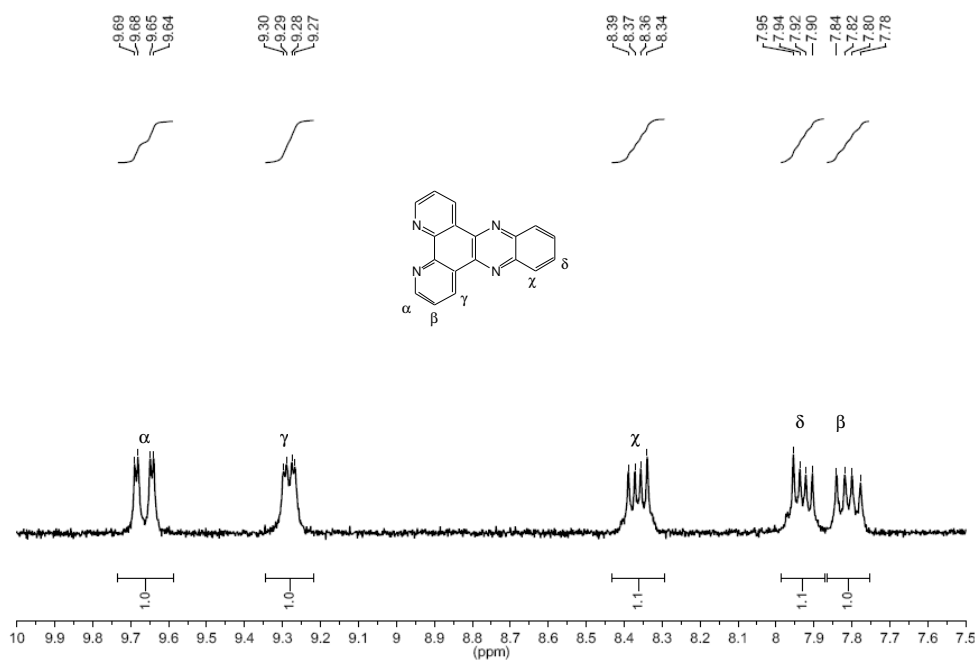


**Figura I.** Espectro de emissão do *fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(phen)] em CH<sub>3</sub>CN ( $\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$ ;  $\nu = 2 \text{ nm s}^{-1}$ ).

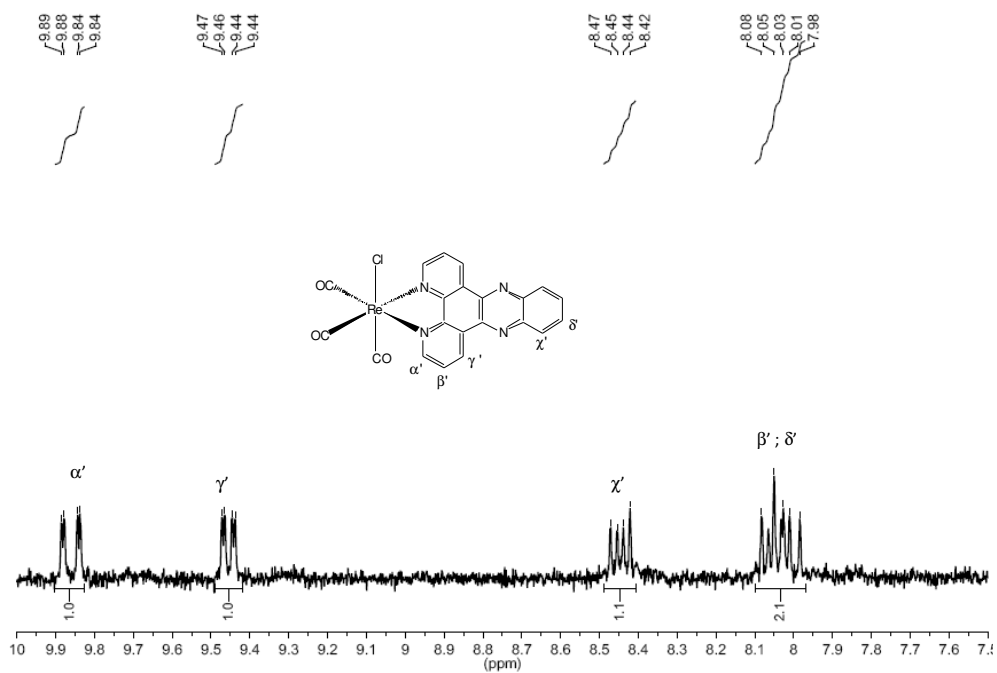
## B. Ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ dos ligantes e precursores de síntese



**Figura I.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do complexo  $\text{fac}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})]$  em  $\text{CD}_3\text{Cl}$ ; 200 MHz.



**Figura II.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do ligante dppz em  $\text{CD}_3\text{Cl}$ ; 200 MHz.



**Figura III.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do complexo  $\text{fac}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{dppz})]$  em  $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 200 MHz.



**C. Rendimentos quânticos reais e aparentes em diferentes tempos de irradiação para os complexos  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-stpy)]^+$ ,  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-bpe)]^+$  e  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$**

**Tabela I.** Rendimentos quânticos de isomerização do complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-stpy)]^+$  em acetonitrila para irradiação em 313 nm.

$\lambda_{acomp}$ / nm	Concentração/ $10^{-5}$ mol L $^{-1}$	% fotólise aparente	$\Phi_{trans \rightarrow cis}$ aparente	$\Phi_{trans \rightarrow cis}$ real	$\Phi_{trans \rightarrow cis}$ aparente médio	$\Phi_{trans \rightarrow cis}$ real médio
340	6,3	3,8	0,27	0,54	$0,24 \pm 0,03$	$0,49 \pm 0,03$
		6,5	0,23	0,46		
		8,8	0,21	0,45		
	5,9	3,6	0,26	0,53		
		6,5	0,23	0,50		
		9,0	0,22	0,48		
350	6,3	4,6	0,33	0,60	$0,27 \pm 0,04$	$0,54 \pm 0,06$
		7,4	0,27	0,54		
		9,9	0,24	0,48		
	5,9	4,6	0,33	0,60		
		7,3	0,27	0,54		
		9,8	0,23	0,48		
360	6,3	4,0	0,27	0,54	$0,25 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,05$
		7,4	0,27	0,54		
		8,1	0,20	0,47		
	5,9	4,1	0,27	0,54		
		7,4	0,27	0,54		
		8,2	0,20	0,47		

$$I_0 = 1,80 \times 10^{16} \text{ quanta s}^{-1}, \Delta t = 2 \text{ s}$$

**Tabela II.** Rendimentos quânticos de isomerização do complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-stpy)]^+$  em acetonitrila para irradiação em 334 nm.

$\lambda_{acompl} / \text{nm}$	Concentração/ $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	% fotólise aparente	$\Phi_{trans \rightarrow cis}$ aparente	$\Phi_{trans \rightarrow cis}$ real	$\Phi_{trans \rightarrow cis}$ aparente médio	$\Phi_{trans \rightarrow cis}$ real médio	
340	6,2	2,0	0,27	0,54	$0,27 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,02$	
		4,0	0,28	0,56			
		5,3	0,24	0,52			
		8,1	0,25	0,52			
	7,1	2,2	0,29	0,58			
		4,1	0,28	0,56			
		5,6	0,26	0,52			
		7,7	0,27	0,54			
		9,2	0,25	0,52			
350	6,2	2,1	0,29	0,58	$0,28 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,03$	
		4,3	0,29	0,58			
		6,0	0,27	0,55			
		8,5	0,27	0,55			
	7,1	2,3	0,30	0,60			
		4,4	0,30	0,60			
		5,9	0,27	0,55			
		8,4	0,27	0,55			
360	6,2	2,2	0,29	0,58	$0,28 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,02$	
		4,6	0,30	0,60			
		5,7	0,26	0,58			
		8,5	0,27	0,56			
	7,1	2,0	0,27	0,58			
		4,3	0,28	0,56			
		5,6	0,26	0,58			
		8,4	0,27	0,59			

$$I_0 = 2,62 \times 10^{15} \text{ quanta s}^{-1}, \Delta t = 4 \text{ s}$$

**Tabela III.** Rendimentos quânticos de isomerização do complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-stpy)]^+$  em acetonitrila para irradiação em 365 nm.

$\lambda_{acomp} / \text{nm}$	Concentração/ $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	% fotólise aparente	$\Phi_{trans \rightarrow cis}$ aparente	$\Phi_{trans \rightarrow cis}$ real	$\Phi_{trans \rightarrow cis}$ aparente médio	$\Phi_{trans \rightarrow cis}$ real médio
340	2,1	1,5	0,23	0,50	$0,25 \pm 0,03$	$0,54 \pm 0,04$
		3,1	0,24	0,50		
		4,5	0,23	0,52		
		5,7	0,22	0,50		
		7,0	0,21	0,53		
	1,5	1,7	0,27	0,54		
		3,6	0,29	0,58		
		4,9	0,27	0,54		
		6,6	0,26	0,52		
		8,4	0,26	0,52		
350	2,1	1,8	0,27	0,54	$0,27 \pm 0,03$	$0,56 \pm 0,04$
		3,6	0,28	0,56		
		5,2	0,26	0,54		
		6,4	0,24	0,55		
		7,9	0,24	0,55		
	1,5	2,1	0,30	0,60		
		3,8	0,29	0,58		
		5,3	0,27	0,54		
		7,2	0,28	0,56		
360	2,1	1.8	0.27	0.54	$0,28 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,07$
		3.4	0.27	0.54		
		5.8	0.26	0.53		
		7.4	0.25	0.53		
		8.7	0.27	0.54		
	1,5	2.1	0.32	0.64		
		3.9	0.31	0.62		
		5.5	0.30	0.60		
		7.4	0.28	0.56		
		8.2	0.26	0.55		

$$I_0 = 6,25 \times 10^{15} \text{ quanta s}^{-1}, \Delta t = 2 \text{ s}$$

**Tabela IV.** Rendimentos quânticos de isomerização do complexo  $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(trans-stpy)]^+$  em acetonitrila para irradiação em 404 nm.

$\lambda_{acomp} / \text{nm}$	Concentração/ $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	% fotólise aparente	$\Phi_{trans \rightarrow cis}$ aparente	$\Phi_{trans \rightarrow cis}$ real	$\Phi_{trans \rightarrow cis}$ aparente médio	$\Phi_{trans \rightarrow cis}$ real médio
340	3,1 <sup>a</sup>	2,7	0,20	0,33	0,18 ± 0,01	0,31 ± 0,02
		4,7	0,19	0,30		
		6,5	0,18	0,29		
		8,5	0,17	0,31		
	4,7 <sup>b</sup>	3,8	0,20	0,32		
		5,6	0,18	0,29		
		7,3	0,18	0,29		
		8,9	0,17	0,29		
350	3,1 <sup>a</sup>	2,8	0,20	0,33	0,19 ± 0,01	0,31 ± 0,02
		4,9	0,20	0,32		
		6,9	0,19	0,29		
		9,0	0,18	0,30		
	4,7 <sup>b</sup>	4,1	0,19	0,32		
		5,9	0,19	0,30		
		7,9	0,19	0,31		
		9,5	0,18	0,29		
360	3,1 <sup>a</sup>	2,8	0,19	0,32	0,19 ± 0,01	0,31 ± 0,02
		4,8	0,20	0,32		
		6,8	0,19	0,30		
		8,9	0,18	0,30		
	4,7 <sup>b</sup>	4,1	0,19	0,34		
		5,9	0,19	0,32		
		7,9	0,19	0,33		
		9,5	0,18	0,29		

$I_0 = 3,88 \times 10^{16} \text{ quanta s}^{-1}$ , <sup>a</sup>  $\Delta t = 3 \text{ s}$ , <sup>b</sup>  $\Delta t = 5 \text{ s}$

**Tabela V.** Rendimentos quânticos de isomerização do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup> em acetonitrila para irradiação em 313 nm.

$\lambda_{\text{acomp}} / \text{nm}$	Concentração/ $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	% fotólise aparente	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ aparente	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ real	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ aparente médio	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ real médio
320	8,8	1,8	0,16	0,32	$0,16 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,02$
		3,7	0,15	0,30		
		4,9	0,16	0,32		
		6,9	0,15	0,30		
	6,7	2,1	0,17	0,34		
		5,1	0,17	0,34		
7,5		0,16	0,32			
330	8,8	1,7	0,16	0,32	$0,16 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,02$
		3,5	0,16	0,32		
		4,6	0,16	0,32		
		6,5	0,15	0,30		
	6,7	2,0	0,17	0,34		
		4,9	0,17	0,34		
7,2		0,16	0,32			
340	8,8	1,4	0,15	0,30	$0,15 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,02$
		2,9	0,15	0,30		
		3,8	0,15	0,30		
		5,4	0,14	0,28		
	6,7	1,6	0,16	0,32		
		4,0	0,16	0,32		
6,0		0,15	0,30			

$I_0 = 9,99 \times 10^{15} \text{ quanta s}^{-1}$ ,  $\Delta t = 2 \text{ s}$ .

**Tabela VI.** Rendimentos quânticos de isomerização do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup> em acetonitrila para irradiação em 334 nm.

$\lambda_{\text{acomp}} / \text{nm}$	Concentração/ $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	% fotólise aparente	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ aparente	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ real	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ aparente médio	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ real médio
320	8,6	2,9	0,17	0,32	$0,17 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,02$
		3,8	0,18	0,32		
		4,8	0,17	0,33		
		6,7	0,18	0,33		
	9,0	2,1	0,16	0,30		
		3,0	0,17	0,32		
		4,7	0,17	0,32		
		6,3	0,16	0,29		
330	8,6	2,7	0,17	0,31	$0,17 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,03$
		3,6	0,16	0,32		
		4,7	0,17	0,33		
		6,5	0,17	0,32		
	9,0	2,1	0,16	0,29		
		3,1	0,17	0,32		
		4,9	0,17	0,31		
		6,4	0,17	0,32		
340	8,6	2,6	0,16	0,31	$0,16 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,02$
		3,5	0,16	0,29		
		4,6	0,16	0,32		
		5,9	0,16	0,29		
	9,0	1,9	0,15	0,28		
		2,9	0,16	0,29		
		4,2	0,15	0,28		
		6,1	0,16	0,29		

$I_0 = 2,47 \times 10^{15} \text{ quanta s}^{-1}$ ,  $\Delta t = 4 \text{ s}$ .

**Tabela VII.** Rendimentos quânticos de isomerização do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup> em acetonitrila para irradiação em 365 nm.

$\lambda_{\text{acom}} / \text{nm}$	Concentração/ $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	% fotólise aparente	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ aparente	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ real	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ aparente médio	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ real médio
320	2,0 <sup>a</sup>	2,3	0,17	0,34	0,18 ± 0,01	0,34 ± 0,03
		3,8	0,18	0,36		
		5,6	0,17	0,34		
		7,3	0,17	0,43		
	1,9 <sup>b</sup>	3,4	0,18	0,35		
		4,5	0,18	0,31		
		5,7	0,18	0,31		
		6,8	0,18	0,35		
330	2,0 <sup>a</sup>	2,3	0,17	0,34	0,17 ± 0,01	0,33 ± 0,04
		3,8	0,18	0,32		
		5,4	0,16	0,31		
		7,1	0,17	0,32		
	1,9 <sup>b</sup>	3,3	0,18	0,35		
		4,4	0,17	0,29		
		5,6	0,18	0,33		
		6,6	0,18	0,33		
340	2,0 <sup>a</sup>	2,0	0,16	0,32	0,16 ± 0,01	0,33 ± 0,03
		3,3	0,17	0,31		
		5,0	0,15	0,29		
		6,9	0,16	0,33		
	1,9 <sup>b</sup>	2,9	0,16	0,34		
		3,7	0,16	0,29		
		5,3	0,16	0,30		
		6,2	0,15	0,28		

<sup>a</sup>  $I_0 = 5,50 \times 10^{15} \text{ quanta s}^{-1}$ ,  $\Delta t = 4 \text{ s}$ ; <sup>b</sup>  $I_0 = 7,12 \times 10^{15} \text{ quanta.s}^{-1}$ ,  $\Delta t = 2 \text{ s}$ .

**Tabela VIII.** Rendimentos quânticos de isomerização do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup> em acetonitrila para irradiação em 404 nm.

$\lambda_{\text{acomp}} / \text{nm}$	Concentração/ $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	% fotólise aparente	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ aparente	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ real	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ aparente médio	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ real médio
320	2,7	3,6	0,18	0,33	$0,17 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,02$
		5,5	0,17	0,32		
		7,0	0,16	0,29		
		8,4	0,16	0,29		
	5,7	5,3	0,17	0,33		
		6,5	0,17	0,32		
		7,8	0,17	0,31		
330	2,7	3,7	0,18	0,32	$0,17 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,02$
		5,4	0,17	0,31		
		7,0	0,16	0,29		
		8,3	0,16	0,29		
	5,7	5,4	0,17	0,32		
		6,8	0,18	0,32		
		8,0	0,17	0,30		
340	2,7	3,3	0,17	0,31	$0,16 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,02$
		4,9	0,16	0,29		
		6,5	0,15	0,27		
		7,9	0,16	0,29		
	5,7	4,9	0,17	0,30		
		6,2	0,16	0,30		
		7,5	0,15	0,28		

$$I_0 = 3,88 \times 10^{16} \text{ quanta s}^{-1}, \Delta t = 5 \text{ s.}$$



**Tabela IX.** Rendimentos quânticos de isomerização do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup> em acetonitrila para irradiação em 313 nm.

$\lambda_{\text{acomp}} / \text{nm}$	Concentração/ $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	% fotólise aparente	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ aparente	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ real	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ aparente médio	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ real médio
320	5,3	3,0	0,15	0,38	$0,14 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,02$
		6,0	0,14	0,37		
		8,6	0,14	0,36		
	4,5	3,8	0,15	0,36		
		6,7	0,14	0,36		
		9,0	0,12	0,34		
330	5,3	2,8	0,15	0,38	$0,15 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,02$
		5,6	0,15	0,38		
		8,2	0,15	0,38		
	4,5	3,6	0,17	0,39		
		6,5	0,15	0,37		
		8,5	0,13	0,35		
340	5,3	2,5	0,16	0,39	$0,14 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$
		4,8	0,15	0,37		
		7,0	0,15	0,38		
		8,7	0,14	0,37		
	4,5	3,1	0,17	0,39		
		5,5	0,15	0,37		
		7,2	0,13	0,36		
		9,5	0,13	0,36		

$I_0 = 7,20 \times 10^{15} \text{ quanta s}^{-1}$ ,  $\Delta t = 3 \text{ s}$ .

**Tabela X.** Rendimentos quânticos de isomerização do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup> em acetonitrila para irradiação em 334 nm.

$\lambda_{\text{acom}} / \text{nm}$	Concentração/ $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	% fotólise aparente	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ aparente	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ real	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ aparente médio	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ real médio
320	6,2	1,2	0,13	0,36	$0,14 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,02$
		2,7	0,14	0,36		
		3,7	0,13	0,36		
		4,8	0,12	0,35		
		6,2	0,13	0,36		
	5,7	1,8	0,17	0,38		
		3,3	0,15	0,37		
		4,5	0,14	0,37		
		5,9	0,14	0,36		
		7,1	0,13	0,36		
330	6,2	1,2	0,15	0,37	$0,15 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$
		2,6	0,15	0,37		
		3,7	0,14	0,37		
		4,8	0,14	0,36		
		6,2	0,14	0,37		
	5,7	1,7	0,18	0,39		
		3,1	0,16	0,38		
		4,2	0,15	0,37		
		5,5	0,15	0,37		
		6,7	0,14	0,37		
340	6,2	1,2	0,15	0,37	$0,15 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$
		2,4	0,14	0,36		
		3,4	0,13	0,35		
		4,4	0,13	0,36		
		5,8	0,14	0,37		
	5,7	1,7	0,19	0,40		
		3,0	0,16	0,38		
		4,1	0,15	0,37		
		5,4	0,15	0,37		
		6,5	0,14	0,37		

$I_0 = 1,37 \times 10^{15} \text{ quanta s}^{-1}$ ,  $\Delta t = 10 \text{ s}$ .

**Tabela XI.** Rendimentos quânticos de isomerização do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup> em acetonitrila para irradiação em 365 nm.

$\lambda_{\text{acomp}} / \text{nm}$	Concentração/ $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	% fotólise aparente	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ aparente	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ real	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ aparente médio	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ real médio
320	1,3	2,7	0,15	0,37	$0,14 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,02$
		5,1	0,14	0,36		
		7,3	0,13	0,35		
		9,1	0,12	0,34		
	1,5	2,6	0,16	0,37		
		5,3	0,16	0,38		
		7,4	0,15	0,37		
		9,2	0,14	0,36		
	1,4	2,4	0,14	0,36		
		4,1	0,12	0,34		
		6,5	0,13	0,35		
		8,4	0,12	0,34		
330	1,3	2,6	0,16	0,37	$0,15 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$
		4,9	0,15	0,37		
		6,9	0,14	0,36		
		8,6	0,13	0,35		
	1,5	2,5	0,17	0,38		
		5,0	0,17	0,39		
		7,0	0,16	0,38		
		8,7	0,15	0,37		
	1,4	2,4	0,16	0,38		
		3,9	0,13	0,35		
		6,2	0,14	0,36		
		7,9	0,13	0,35		
340	1,3	2,4	0,15	0,37	$0,15 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,02$
		4,6	0,15	0,37		
		6,6	0,14	0,36		
		8,1	0,13	0,35		
	1,5	2,3	0,17	0,38		
		4,7	0,17	0,38		
		6,6	0,16	0,38		
		8,2	0,15	0,37		
	1,4	2,2	0,15	0,37		
		3,5	0,12	0,34		
		5,6	0,13	0,36		
		7,2	0,12	0,34		

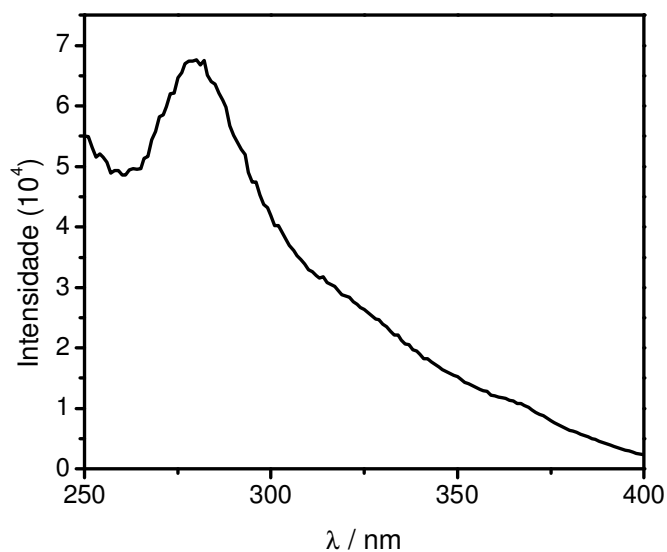
$I_0 = 1,74 \times 10^{16} \text{ quanta s}^{-1}$ ,  $\Delta t = 3 \text{ s}$ .

**Tabela XII.** Rendimentos quânticos de isomerização do complexo  $fac-[Re(CO)_3(dppz)(trans-bpe)]^+$  em acetonitrila para irradiação em 404 nm.

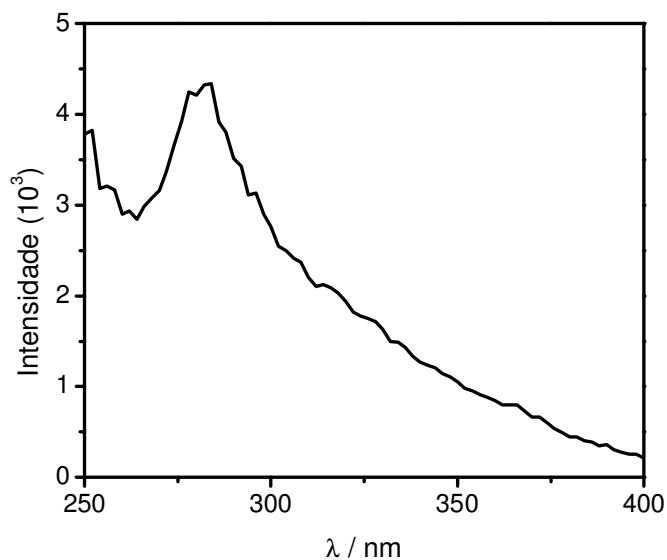
$\lambda_{\text{acomp}} / \text{nm}$	Concentração/ $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	% fotólise aparente	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ aparente	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ real	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ aparente médio	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ real médio			
320	4,2	1,8	0,15	0,37	$0,15 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,02$			
		3,7	0,15	0,37					
		5,3	0,14	0,36					
		7,2	0,15	0,37					
		8,8	0,14	0,36					
	2,5	3,2	0,17	0,39					
		6,3	0,16	0,38					
		8,9	0,15	0,37					
	2,6	3,2	0,17	0,39					
		6,0	0,16	0,38					
		8,4	0,15	0,37					
	330	4,2	1,5	0,14			0,36	$0,16 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,02$
			3,3	0,15			0,37		
			4,6	0,14			0,36		
			6,6	0,15			0,37		
8,1			0,15	0,37					
2,5		3,1	0,18	0,39					
		6,0	0,18	0,39					
		8,5	0,16	0,37					
2,6		3,1	0,19	0,40					
		5,7	0,17	0,38					
		8,0	0,16	0,38					
340		4,2	1,4	0,15	0,37	$0,16 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,02$		
			2,9	0,15	0,37				
			4,1	0,15	0,37				
			5,7	0,15	0,36				
	6,9		0,15	0,37					
	2,5	2,5	0,17	0,38					
		5,0	0,17	0,38					
		7,2	0,16	0,37					
		8,9	0,15	0,37					
	2,6	2,5	0,18	0,39					
		4,7	0,16	0,38					
		6,7	0,16	0,38					
		8,5	0,15	0,37					

$I_0 = 2,02 \times 10^{16}$  quanta  $\text{s}^{-1}$ ,  $\Delta t = 5$  s.

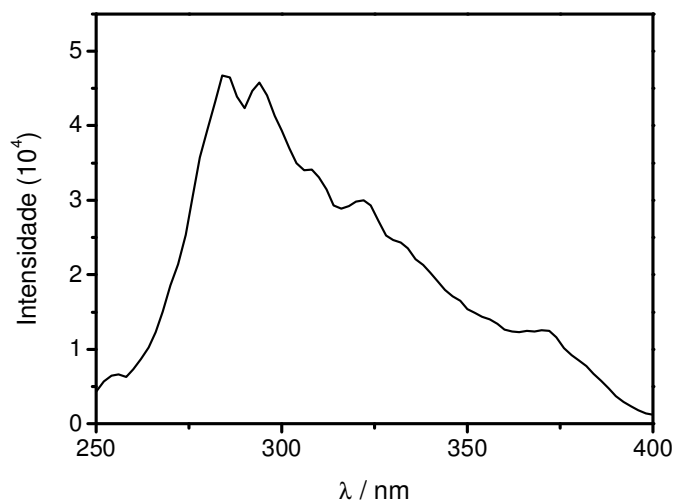
D. Espectros de excitação dos complexos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*cis*-stpy)]<sup>+</sup>, *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*cis*-bpe)]<sup>+</sup> e *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(*cis*-bpe)]<sup>+</sup>



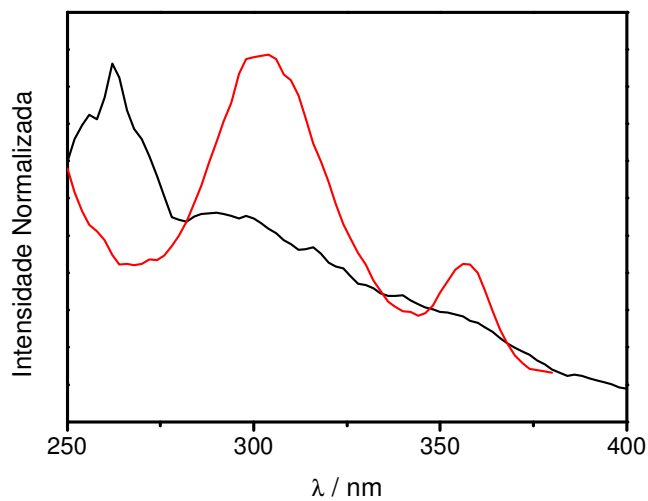
**Figura I.** Espectro de excitação do *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*cis*-stpy)]<sup>+</sup> em CH<sub>3</sub>CN a 298 K ( $\lambda_{em} = 525$  nm).



**Figura II.** Espectro de excitação do *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(*cis*-bpe)]<sup>+</sup> em CH<sub>3</sub>CN a 298 K ( $\lambda_{em} = 525$  nm).

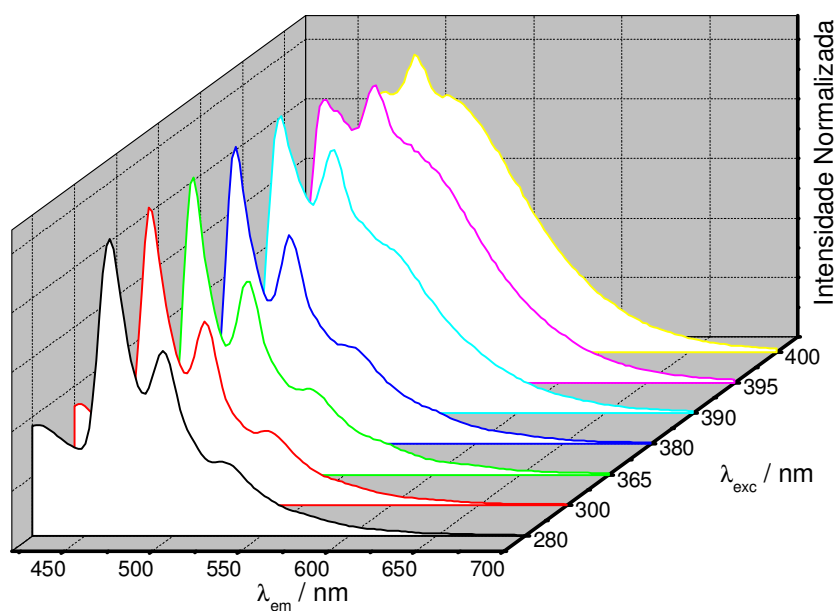


**Figura III.** Espectro de excitação do  $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{bpa})]^+$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$  a 298 K ( $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$ ).

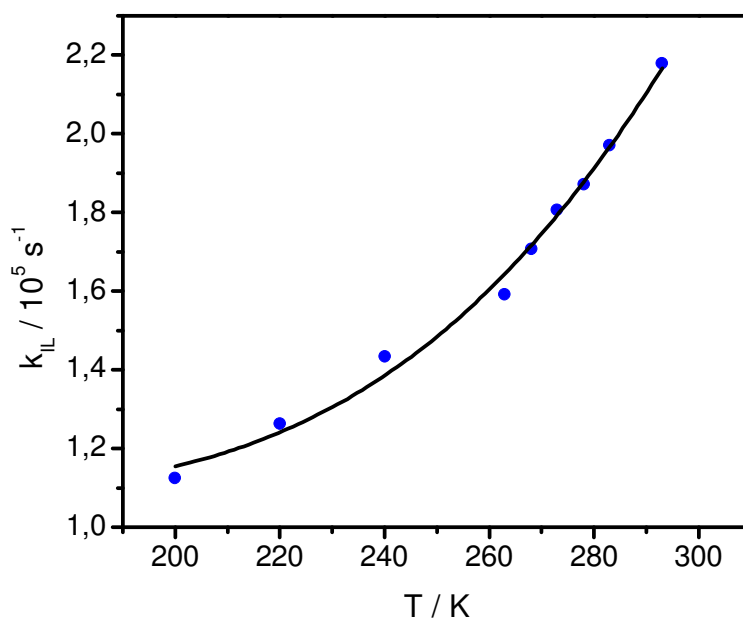


**Figura IV.** Espectro de excitação do  $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{cis-bpe})]^+$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$  a 298 K para  $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$  (—) ou para  $\lambda_{\text{em}} = 400 \text{ nm}$  (—).

**E. Espectros de emissão e constantes de decaimento determinadas para o  $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{cis-bpe})]^+$**



**Figura I.** Espectros de emissão do  $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{trans-bpe})]^+$  em EPA a 77 K com diferentes  $\lambda_{\text{irr}}$ .



**Figura II.** Valores de  $k_{\text{obs}}$  ( $\tau_2^{-1}$ ) para o complexo  $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Me}_4\text{phen})(\text{cis-bpe})]^+$  em propylbut a diferentes temperaturas, ( $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$ ).

## 8. Referências Bibliográficas

1. H. Görner, H.J. Kuhn, **Advances in photochemistry**, Vol. 19, 1995, USA, John Wiley & Sons.
2. V. Balzani, F. Scandola, **Photochemical and photophysical devices**, Comprehensive Supramolecular Chemistry, ed. J.M. Lhen, Vol. 10, 1996, USA, Elsevier Science Inc.
3. R.W. Schoenlein, L.A. Peteanu, R.A. Mathies, C.V. Shank, **The 1<sup>st</sup> step in vision - femtosecond isomerization of rhodopsin**. *Science*, 1991, *254*, 412-415.
4. R.W. Schoenlein, L.A. Peteanu, Q. Wang, R.A. Mathies, C.V. Shank, **Femtosecond dynamics of *cis-trans* isomerization in a visual pigment analog isorhodopsin**. *J. Phys. Chem.*, 1993, *97*, 12087-12092.
5. Q. Wang, R.W. Schoenlein, L.A. Peteanu, R.A. Mathies, C.V. Shank, **Vibrationally coherent photochemistry in the femtosecond primary event of vision**. *Science*, 1994, *266*, 422-424.
6. A. Vıcek, **The life and times of excited states of organometallic and coordination compounds**. *Coord. Chem. Rev.*, 2000, *200*, 933-977.
7. P.C. Ford, J.D. Petersen, R.E. Hintze, **Photochemistry of hexacoordinate complexes of heavier transition-metals**. *Coord. Chem. Rev.*, 1974, *14*, 67-105.
8. J.V. Caspar, T.J. Meyer, **Photochemistry of MLCT excited states. Effect of nonchromophoric ligand variations on photophysical properties in the series *cis-Ru(bpy)<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>2+</sup>***. *Inorg. Chem.*, 1983, *22*, 2444-2453.
9. C. Kotal, M.A. Weber, G. Ferraudi, D. Geiger, **A mechanistic investigation of the photoinduced reduction of carbon-dioxide mediated by tricarbonylbromo(2,2'-bipyridine)rhenium(I)**. *Organometallics*, 1985, *4*, 2161-2166.
10. A.J. Lees, **Luminescence properties of organometallic complexes**. *Chem. Rev.*, 1987, *87*, 711-743.
11. C.S. Christ, J. Yu, X.H. Zhao, G.T.R. Palmore, M.S. Wrighton, **Intermolecular and intramolecular excited-state electron-transfer involving electrode-confined rhenium carbonyl-complexes toward molecule-based systems to light absorption, charge separation, and optical energy conversion**. *Inorg. Chem.*, 1992, *31*, 4439-4440.
12. X.Y. Wang, A. Del Guerzo, R.H. Schmechl, **Photophysical behavior of transition metal complexes having interacting ligand localized and metal-to-ligand charge transfer states**. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2004, *5*, 55-77.
13. N.D. McClenaghan, Y.L. Leydet, B. Maubert, M.T. Indelli, S. Campagna, **Excited state equilibration: a process leading to long-lived metal-to-ligand charge transfer luminescence in supramolecular systems**. *Coord. Chem. Rev.*, 2005, *249*, 1336-1350.
14. R.M. Carlos, **Application of inorganic photochemistry in the diverse fields of science**. *Quim. Nova*, 2007, *30*, 1686-1694.
15. J.P. Paris, W.W. Brandt, **Charge Transfer luminescence of a ruthenium(II) chelate**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, *81*, 5001-5002.
16. R.W. Harrigan, G.A. Crosby, **Symmetry assignments of the lowest CT [charge transfer] excited states of ruthenium(II) complexes via a proposed electronic coupled model**. *J. Chem. Phys.*, 1973, *59*, 3468-3476.
17. K.W. Hippias, G.A. Crosby, **Charge Transfer excited states of ruthenium(II) complexes III. Electron-ion coupling model for  $d\pi^*$  configurations**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, *97*, 7042-7948.



18. D.R. Striplin, G.A. Crosby, **Photophysical investigations of rhenium(I)Cl(CO)<sub>3</sub>(phenanthroline) complexes**. *Coord. Chem. Rev.*, 2001, *211*, 163-175.
19. 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.
20. M.H.V. Huynh, D.M. Dattelbaum, T.J. Meyer, **Excited state electron and energy transfer in molecular assemblies**. *Coord. Chem. Rev.*, 2005, *249*, 457-483.
21. M. Sykora, J.C. Yang, T.J. Meyer, **Effect of Surface Immobilization on Intramolecular and Intermolecular Electron Transfer in a Chromophore-Donor-Acceptor Assembly**. *J. Phys. Chem. B*, 2005, *109*, 1499-1504.
22. P. Ford, D.F.P. Rudd, R. Gaunder, H. Taube, **Synthesis and properties of pentaaminepyridineruthenium(II) and related pentaamminruthenium complexes of aromatic nitrogen heterocycles**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, *90*, 1187-1188.
23. J.A. Stritar, H. Taube, **Electron-transfer reactions of ruthenium(III) pentaamines with chromium(II), vanadium(II), and europium(II)**. *Inorg. Chem.*, 1969, *8*, 2281-2283.
24. C. Creutz, P.C. Ford, T.J. Meyer, **Henry Taube: Inorganic chemist extraordinaire**. *Inorg. Chem.*, 2006, *45*, 7059-7068.
25. N.Y. Murakami Iha, **Supramolecular photochemistry and solar cells**. *An. Acad. Bras. Cien.*, 2000, *72*, 67-73.
26. V. Balzani, G. Bergamini, S. Campagna, F. Puntoriero, **Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Overview and general concepts**. *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, 2007, *280*, 1-36.
27. V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, **Molecular machines working on surfaces and at interfaces**. *Chemphyschem*, 2008, *9*, 202-220.
28. M.H.V. Huynh, T.J. Meyer, **Proton-coupled electron transfer**. *Chem. Rev.*, 2007, *107*, 5004-5064.
29. Z.J. Si, J. Li, B. Li, Z.R. Hong, S.Y. Liu, W.L. Li, **Electroluminescence from singlet excited-state of the exciplex between (2,3-Dicarbonitrilopyrazino[2,3-f][1,10]phenanthroline)Re(CO)<sub>3</sub>Cl and CBP**. *J. Phys. Chem. C*, 2008, *112*, 3920-3925.
30. X. Li, D.Y. Zhang, W.L. Li, B. Chu, L.L. Han, J.Z. Zhu, Z.S. Su, D.F. Bi, D. Wang, D.F. Yang, Y.R. Chen, **Very high-efficiency organic light-emitting diodes based on cyclometallated rhenium (I) complex**. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, *92*,
31. N. Armaroli, V. Balzani, **The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities**. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, *46*, 2-66.
32. P. Friedlingstein, **A steep road to climate stabilization**. *Nature*, 2008, *451*, 297-298.
33. F.M. Vichi, M.T.C. Mansor, **Energy, environment and economy: Brazil in the world context**. *Quim. Nova*, 2009, *32*, 757-767.
34. W.E. Council (2007) *Survey of energy resources 2007*. [http://www.worldenergy.org/documents/ser2007\\_final\\_online\\_version\\_1.pdf](http://www.worldenergy.org/documents/ser2007_final_online_version_1.pdf)
35. 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.
36. S.W. Gersten, G.J. Samuels, T.J. Meyer, **Catalytic Oxidation of Water by an Oxo-bridged Ruthenium Dimer**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, *14*, 4029-4030.
37. J.H. Alstrum-Acevedo, M.K. Brennaman, T.J. Meyer, **Chemical approaches to artificial photosynthesis. 2**. *Inorg. Chem.*, 2005, *44*, 6802-6827.

38. F. Liu, T. Cardolaccia, B.J. Hornstein, J.R. Schoonover, T.J. Meyer, **Electrochemical oxidation of water by an adsorbed  $\mu$ -oxo-bridged Ru complex**. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, *129*, 2446-2447.
39. R. Tagore, H.Y. Chen, H. Zhang, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, **Homogeneous water oxidation by a di- $\mu$ -oxo dimanganese complex in the presence of  $Ce^{4+}$** . *Inorg. Chim. Acta*, 2007, *360*, 2983-2989.
40. R. Tagore, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, **Oxygen evolution catalysis by a dimanganese complex and its relation to photosynthetic water oxidation**. *Inorg. Chem.*, 2008, *47*, 1815-1823.
41. E.M. Sproviero, J.A. Gascon, J.P. McEvoy, G.W. Brudvig, V.S. Batista, **Computational studies of the  $O_2$ -evolving complex of photosystem II and biomimetic oxomanganese complexes**. *Coord. Chem. Rev.*, 2008, *252*, 395-415.
42. J. Yano, J. Kern, K. Sauer, M.J. Latimer, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, J. Messinger, A. Zouni, V.K. Yachandra, **Where water is oxidized to dioxygen: Structure of the photosynthetic  $Mn_4Ca$  cluster**. *Science*, 2006, *314*, 821-825.
43. J.P. McEvoy, G.W. Brudvig, **Water-splitting chemistry of photosystem II**. *Chem. Rev.*, 2006, *106*, 4455-4483.
44. T.J. Meyer, M.H.V. Huynh, H.H. Thorp, **The possible role of proton-coupled electron transfer (PCET) in water oxidation by photosystem II**. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, *46*, 5284-5304.
45. F. Liu, J.J. Concepcion, J.W. Jurss, T. Cardolaccia, J.L. Templeton, T.J. Meyer, **Mechanisms of water oxidation from the blue dimer to photosystem II**. *Inorg. Chem.*, 2008, *47*, 1727-1752.
46. M. Grätzel, **Photoelectrochemical cells**. *Nature*, 2001, *414*, 338-344.
47. 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.
48. 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.
49. N.Y. Murakami Iha, C.G. Garcia, C.A. Bignozzi, **Dye-sensitized photoelectrochemical cells**, em *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, H.S. Nalwa, 2003.
50. Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L.Y. Han, **Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%**. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, 2006, *45*, L638-L640.
51. Y. Chiba, A. Islam, R. Komiya, N. Koide, L.Y. Han, **Conversion efficiency of 10.8% by a dye-sensitized solar cell using a  $TiO_2$  electrode with high haze**. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, *88*, 223505.
52. Z.S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa, **Significant influence of  $TiO_2$  photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell**. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, *248*, 1381-1389.
53. A.J. Frank, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, **Electrons in nanostructured  $TiO_2$  solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties**. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, *248*, 1165-1179.
54. G.J. Meyer, **Molecular approaches to solar energy conversion with coordination compounds anchored to semiconductor surfaces**. *Inorg. Chem.*, 2005, *44*, 6852-6864.
55. A.O.T. Patrocínio, E.B. Paniago, R.M. Paniago, N.Y. Murakami Iha, **XPS characterization of sensitized  $n-TiO_2$  thin films for dye-sensitized solar cell applications**. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, *254*, 1874-1879.

56. S. Ito, P. Chen, P. Comte, M.K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Pechy, M. Grätzel, **Fabrication of screen-printing pastes from TiO<sub>2</sub> powders for dye-sensitised solar cells**. Prog. Photovolt., 2007, 15, 603-612.
57. N. Sutin, C. Creutz, E. Fujita, **Photo-induced generation of dihydrogen and reduction of carbon dioxide using transition metal complexes**. Comments Inorg. Chem., 1997, 19, 67-92.
58. K. Koike, H. Hori, M. Ishizuka, J.R. Westwell, K. Takeuchi, T. Ibusuki, K. Enjouji, H. Konno, K. Sakamoto, O. Ishitani, **Key process of the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using [Re(4,4'-X-2-bipyridine)(CO)<sub>3</sub>PR<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (X = CH<sub>3</sub>, H, CF<sub>3</sub>; PR<sub>3</sub> = phosphorus ligands): Dark reaction of the one-electron-reduced complexes with CO<sub>2</sub>**. Organometallics, 1997, 16, 5724-5729.
59. Y. Hayashi, S. Kita, B.S. Brunschwig, E. Fujita, **Involvement of a binuclear species with the Re-C(O)O-Re moiety in CO<sub>2</sub> reduction catalyzed by tricarbonyl rhenium(I) complexes with diimine ligands: Strikingly slow formation of the Re-Re and Re-C(O)O-Re species from Re(dmb)(CO)<sub>3</sub>S (dmb=4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, S = solvent)**. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 11976-11987.
60. B. Gholamkhash, H. Mametsuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue, O. Ishitani, **Architecture of supramolecular metal complexes for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: Ruthenium-rhenium bi- and tetranuclear complexes**. Inorg. Chem., 2005, 44, 2326-2336.
61. H. Tsubaki, A. Sekine, Y. Ohashi, K. Koike, H. Takeda, O. Ishitani, **Control of photochemical, photophysical, electrochemical, and photocatalytic properties of rhenium(I) complexes using intramolecular weak interactions between ligands**. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 15544-15555.
62. P. Kurz, B. Probst, B. Spingler, R. Alberto, **Ligand variations in [ReX(diimine)(CO)<sub>3</sub>] complexes: Effects on photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction**. Eur. J. Inorg. Chem., 2006, 2966-2974.
63. W.L. Wong, K.C. Cheung, P.H. Chan, Z.Y. Zhou, K.H. Lee, K.Y. Wong, **A tricarbonyl rhenium(I) complex with a pendant pyrrolidinium moiety as a robust and recyclable catalyst for chemical fixation of carbon dioxide in ionic liquid**. Chem. Commun., 2007, 2175-2177.
64. H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, **Development of an efficient photocatalytic system for CO<sub>2</sub> reduction using rhenium(I) complexes based on mechanistic studies**. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 2023-2031.
65. M.D. Doherty, D.C. Grills, E. Fujita, **Synthesis of Fluorinated ReCl(4,4'-R-2,2'-bipyridine)(CO)<sub>3</sub> Complexes and Their Photophysical Characterization in CH<sub>3</sub>CN and Supercritical CO<sub>2</sub>**. Inorg. Chem., 2009, 48, 1796-1797.
66. K. Kalyanasundaram, **Luminescence and redox reactions of the metal-to-ligand charge-transfer excited-state of tricarbonylchloro(polypyridyl)rhenium(I) complexes**. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1986, 82, 2401-2415.
67. C. Kotal, A.J. Corbin, G. Ferraudi, **Further studies of photoinduced reduction of carbon-dioxide mediated by tricarbonylbromo(2,2'-bipyridine)rhenium(I)**. Organometallics, 1987, 6, 553-557.
68. G. Santos, F.J. Fonseca, A.M. Andrade, A.O.T. Patrocínio, S.K. Mizoguchi, N.Y. Murakami Iha, M. Peres, W. Simoes, T. Monteiro, L. Pereira, **Opto-electrical properties of single layer flexible electroluminescence device with ruthenium complex**. J. Non-Cryst. Solids, 2008, 354, 2571-2574.
69. Y. Zhang, Z. Huang, W.J. Zeng, Y. Cao, **Synthesis and properties of novel electrophosphorescent conjugated polyfluorenes based on aminoalkyl-fluorene and bipyridine with rhenium(I) complexes**. Polymer, 2008, 49, 1211-1219.
70. G. Santos, F. Fonseca, A.M. Andrade, A.O.T. Patrocínio, S.K. Mizoguchi, N.Y. Murakami Iha, M. Peres, T. Monteiro, L. Pereira, **Development and characterization of light-emitting**

- diodes (LEDs) based on ruthenium complex single layer for transparent displays.** Phys. Stat. Sol. A Appl. Mat. Sci., 2008, 205, 2057-2060.
71. S.K. Mizoguchi, A.O.T. Patrocínio, N.Y. Murakami Iha, **On the energy transfer from a polymer host to the rhenium(I) complex in OLEDs.** Synth. Met., 2009, no prelo.
  72. M.C. Chiang, W.H. Hartung, **Synthesis of some stilbazoles derivatives.** J. Org. Chem., 1945, 10, 21-25.
  73. A.S. Polo, **Sistemas químicos integrados via complexos de rênio(I)**, tese de doutorado, 2007, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
  74. M. Yamada, Y. Tanaka, Y. Yoshimoto, S. Kuroda, I. Shima, **Synthesis and properties of diamino-substituted dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine.** Bull. Chem. Soc. Jpn., 1992, 65, 1006-1011.
  75. W. Paw, R. Einserberg, **Synthesis, characterization and spectroscopy of dipyrdocatecholate complexes of platinum.** Inorg. Chem., 1997, 36, 2287-2293.
  76. J.E. Dickeson, L.A. Summers, **Derivatives of 1,10-Phenanthroline-5,6-Quinone.** Aust. J. Chem., 1970, 23, 1023-1027.
  77. N.Y. Murakami Iha, G. Ferraudi, **Photochemical and Photophysical Properties of fac-[Re(CO)<sub>3</sub>(L)<sub>2</sub>Cl] (L = Quinoline or Isoquinoline).** J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1994, 2565-2571.
  78. M.K. Itokazu, **Reações Fotoinduzidas em alguns complexos de rênio e desenvolvimento de dispositivos moleculares**, tese de doutorado, 2005, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
  79. A.S. Polo, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha, **Photoinduced luminescence of fac-[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)(stpy)]<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN and PMMA.** J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2006, 181, 73-78.
  80. M.K. Itokazu, A.S. Polo, D.L.A. de Faria, C.A. Bignozzi, N.Y. Murakami Iha, **Syntheses and spectroscopic characterization of fac-[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)(L)]PF<sub>6</sub>, L = trans- and cis-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene.** Inorg. Chim. Acta, 2001, 313, 149-155.
  81. 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.
  82. N.Y. Murakami Iha, **Reatividade de ligantes na química de cianoferratos**, tese de doutorado, 1981, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
  83. C.G. Hatchard, C.A. Parker, **A new sensitive chemical actinometer II. Potassium ferrioxalate as a standart chemical actinometer.** Proc. Royal Soc. London A, 1956, 235, 518-536.
  84. M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphrybaker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, **Conversion of Light to Electricity by Cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylate)Ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Cn<sup>-</sup>, and SCN<sup>-</sup>) on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes.** J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 6382-6390.
  85. M.K. Nazeeruddin, P. Liska, J. Moser, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, **Conversion of light into electricity with trinuclear ruthenium complexes absorbed on textured TiO<sub>2</sub> films.** Helv. Chim. Acta, 1990, 73, 1788-1803.
  86. S. Hore, E. Palomares, H. Smit, N.J. Bakker, P. Comte, P. Liska, K.R. Thampi, J.M. Kroon, A. Hinsch, J.R. Durrant, **Acid versus base peptization of mesoporous nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films: functional studies in dye sensitized solar cells.** J. Mater. Chem., 2005, 15, 412-418.
  87. C.G. Garcia, **Desenvolvimento de célula solar fotoeletroquímica com TiO<sub>2</sub> sensibilizado por corante**, tese de doutorado, 2002, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
  88. C.G. Garcia, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha, **Fruit extracts and ruthenium polypyridinic dyes for sensitization of TiO<sub>2</sub> in photoelectrochemical solar cells.** J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2003, 160, 87-91.

89. C.G. Garcia, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha, **Photoelectrochemical solar cell using extract of Eugenia jambolana Lam as a natural sensitizer**. An. Acad. Bras. Cien., 2003, *75*, 163-165.
90. P.M. Sommeling, B.C. O'Regan, R.R. Haswell, H.J.P. Smit, N.J. Bakker, J.J.T. Smits, J.M. Kroon, J.A.M. van Roosmalen, **Influence of a TiCl<sub>4</sub> post-treatment on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films in dye-sensitized solar cells**. J. Phys. Chem. B, 2006, *110*, 19191-19197.
91. A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha, **Blue sensitizers for solar cells: Natural dyes from Calafate and Jaboticaba**. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2006, *90*, 1936-1944.
92. A.S. Polo, M.K. Itokazu, K.M. Frin, A.O.T. Patrocínio, N.Y. Murakami Iha, **Light driven *trans*-to-*cis* isomerization of stilbene-like ligands in *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(NN)(*trans*-L)]<sup>+</sup> and luminescence of their photoproducts**. Coord. Chem. Rev., 2006, *250*, 1669-1680.
93. K.M. Frin, **Propriedades fotoquímicas de alguns complexos de ferro(II) e rênio(I)**, tese de doutorado, 2008, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
94. M.K. Itokazu, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha, **Luminescent rigidochromism of *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)(*cis*-bpe)]<sup>+</sup> and its binuclear complex as photosensors**. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2003, *160*, 27-32.
95. L.A. Worl, R. Duesing, P.Y. Chen, L. Dellaciana, T.J. Meyer, **Photophysical Properties of Polypyridyl Carbonyl-Complexes of Rhenium(I)**. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1991, 849-858.
96. J.P. Claude, T.J. Meyer, **Temperature Dependence of Nonradiative Decay**. J. Phys. Chem., 1995, *99*, 51-54.
97. G. Tapolsky, R. Duesing, T.J. Meyer, **Synthetic Control of Excited-State Properties in Ligand-Bridged Complexes of Rhenium(I). Intramolecular Energy Transfer by an Electron-Transfer/Energy-Transfer Cascade**. Inorg. Chem., 1990, *29*, 2285-2297.
98. D.W. Thompson, C.N. Fleming, B.D. Myron, T.J. Meyer, **Rigid medium stabilization of metal-to-ligand charge transfer excited states**. J. Phys. Chem. B, 2007, *111*, 6930-6941.
99. T.D. Westmoreland, H. Le Bozec, R.W. Murray, T.J. Meyer, **Multiple-State Emission and Intramolecular Electron-Transfer Quenching in Rhenium(I) Bipyridine Based Chromophore-Quencher Complexes**. J. Am. Chem. Soc., 1983, *105*, 5952-5954.
100. M.K. Brennaman, T.J. Meyer, J.M. Papanikolas, **[Ru(bpy)<sub>2</sub>dppz]<sup>2+</sup> Light-Switch Mechanism in Protic Solvents as Studied through Temperature-Dependent Lifetime Measurements** J. Phys. Chem. A, 2004, *108*, 9938-9944.
101. J.H. Scofield, **Hartree-Slater Subshell Photoionization cross-section at 1254 and 1487 eV**. J. of Elect. Spectrosc. Rel. Phenomena, 1976, *8*, 129-137.
102. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**. J. Am. Chem. Soc., 1938, *60*, 309-319.
103. S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, **Characterization of Porous solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**, 2004, Kluwer Academic, 349.
104. K.S.W. Sing, **Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems - with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity**. Pure Appl. Chem., 1982, *54*, 2201-2218.
105. E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, **The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances .1. Computations from Nitrogen Isotherms**. J. Am. Chem. Soc., 1951, *73*, 373-380.
106. S. Burnside, S. Winkel, K. Brooks, V. Shklover, M. Gratzel, A. Hinsch, R. Kinderman, C. Bradbury, A. Hagfeldt, H. Pettersson, **Deposition and characterization of screen-printed porous multi-layer thick film structures from semiconducting and conducting nanomaterials for use in photovoltaic devices**. J. Mater. Sci., 2000, *11*, 355-362.

107. J.F. Rabek, **Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics**, 1982, Belfast, Jhon Willey & Sons,
108. A. Hagfeldt, M. Grätzel, **Molecular photovoltaics**. *Acc. Chem. Res.*, 2000, *33*, 269-277.
109. M. Grätzel, **Dye-sensitized solar cells**. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2003, *4*, 145-153.
110. A. Hagfeldt, G. Boschloo, H. Lindstrom, E. Figgemeier, A. Holmberg, V. Aranyos, E. Magnusson, L. Malmqvist, **A system approach to molecular solar cells**. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, *248*, 1501-1509.
111. M. Grätzel, **Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells**. *Inorg. Chem.*, 2005, *44*, 6841-6851.
112. M. Grätzel, **Photovoltaic performance and long-term stability of dye-sensitized meosocopic solar cells**. *C. R. Chim.*, 2006, *9*, 578-583.
113. M. Grätzel, **New nanocrystalline solar cells**. *Actualite Chimique*, 2007, 57-60.
114. M. Grätzel, **Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy**. *Philos.Trans. Royal Soc. A: Phys. Sci. Eng.*, 2007, *365*, 993-1005.
115. <http://www.iq.usp.br/geral/dyecell/>.
116. M.T. Spitler, **Dye photo-oxidation at semiconductor electrodes - A corollary to spectral sensitization in photography**. *J. Chem. Educ.*, 1983, *60*, 330-332.
117. J. Moser, **Notiz über die Verstärkung photoelectrischer Ströme durch optische Sensibilisierung**. *Monatsh. Chem.*, 1887, *8*, 373.
118. R.C. Nelson, **Minority carrier trapping and dye sensitization**. *J. Phys. Chem.*, 1965, *69*, 714-&.
119. K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, **Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices**. *Coord. Chem. Rev.*, 1998, *177*, 347-414.
120. B. O'Regan, M. Grätzel, **A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films**. *Nature*, 1991, *353*, 737-740.
121. J.M. Kroon, N.J. Bakker, H.J.P. Smit, P. Liska, K.R. Thampi, P. Wang, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, 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**. *Prog. Photovolt.*, 2007, *15*, 1-18.
122. S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Pechy, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscardi, M. Grätzel, **Design, synthesis, and application of amphiphilic ruthenium polypyridyl photosensitizers in solar cells based on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films**. *Langmuir*, 2002, *18*, 952-954.
123. M.K. Nazeeruddin, C. Klein, P. Liska, M. Grätzel, **Synthesis of novel ruthenium sensitizers and their application in dye-sensitized solar cells**. *Coord. Chem. Rev.*, 2005, *249*, 1460-1467.
124. P.A. Anderson, F.R. Keene, T.J. Meyer, J.A. Moss, G.F. Strouse, J.A. Treadway, **Manipulating the properties of MLCT excited states**. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 3820-3831.
125. Y. Tachibana, J.E. Moser, M. Grätzel, D.R. Klug, J.R. Durrant, **Subpicosecond interfacial charge separation in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films**. *J. Phys. Chem.*, 1996, *100*, 20056-20062.
126. A. Fujishima, K. Honda, **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode**. *Nature*, 1972, *238*, 37-38.
127. U. Diebold, **The surface science of titanium dioxide**. *Surf. Sci. Rep.*, 2003, *48*, S0167-5729.

128. L. Kavan, M. Grätzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H.J. Scheel, **Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, *118*, 6716-6723.
129. X.B. Chen, S.S. Mao, **Synthesis of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanomaterials**. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2006, *6*, 906-925.
130. W. Chen, X.D. Sun, Q. Cai, D. Weng, H.D. Li, **Facile synthesis of thick ordered mesoporous TiO<sub>2</sub> film for dye-sensitized solar cell use**. *Electrochem. Comm.*, 2007, *9*, 382-385.
131. S.F. Li, G.L. Ye, G.Q. Chen, **Low-Temperature Preparation and Characterization of Nanocrystalline Anatase TiO<sub>2</sub>**. *J. Phys. Chem. C*, 2009, *113*, 4031-4037.
132. S. Kambe, S. Nakade, Y. Wada, S. Kitamura, S. Yanagida, **Effects of crystal structure, size, shape and surface structural differences on photo-induced electron transport in TiO<sub>2</sub> mesoporous electrodes**. *J. Mater. Chem.*, 2002, *12*, 723-728.
133. T.L. Barr, **Modern ESCA : the principles and practice of x-ray photoelectron spectroscopy**, 1994, CRC Press,
134. L. Patthey, H. Rensmo, P. Persson, K. Westermark, L. Vayssieres, A. Stashans, A. Petersson, P.A. Bruhwiler, H. Siegbahn, S. Lunell, N. Martensson, **Adsorption of bi-isonicotinic acid on rutile TiO<sub>2</sub>(110)**. *J. Chem. Phys.*, 1999, *110*, 5913-5918.
135. Y.V. Zubavichus, Y.L. Slovokhotov, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, V. Shklover, **Structural characterization of solar cell prototypes based on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> anatase sensitized with Ru complexes. X-ray diffraction, XPS, and XAFS spectroscopy study**. *Chem. Mater.*, 2002, *14*, 3556-3563.
136. H. Rensmo, K. Westermark, S. Sodergren, O. Kohle, P. Persson, S. Lunell, H. Siegbahn, **XPS studies of Ru-polypyridine complexes for solar cell applications**. *J. Chem. Phys.*, 1999, *111*, 2744-2750.
137. T.J. Meyer, G.J. Meyer, B.W. Pfennig, J.R. Schoonover, C.J. Timpson, J.F. Wall, C. Kobusch, X.H. Chen, B.M. Peek, C.G. Wall, W. Ou, B.W. Erickson, C.A. Bignozzi, **Molecular-level electron-transfer and excited-state assemblies on surface of metal oxides and glass**. *Inorg. Chem.*, 1994, *33*, 3952-3964.
138. K. Murakoshi, G. Kano, Y. Wada, S. Yanagida, H. Miyazaki, M. Matsumoto, S. Murasawa, **Importance of Binding States between Photosensitizing Molecules and the TiO<sub>2</sub> Surface for Efficiency in a Dye-Sensitized Solar-Cell**. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, *396*, 27-34.
139. V. Shklover, Y.E. Ovchinnikov, L.S. Braginsky, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, **Structure of organic/inorganic interface in assembled materials comprising molecular components. Crystal structure of the sensitizer bis[(4,4'-carboxy-2,2'-bipyridine)(thiocyanato)]ruthenium(II)**. *Chem. Mater.*, 1998, *10*, 2533-2541.
140. P. Persson, S. Lunell, **Binding of bi-isonicotinic acid to anatase TiO<sub>2</sub> (101)**. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2000, *63*, 139-148.
141. G. Benko, J. Kallioinen, P. Myllyperkiö, F. Trif, J.E.I. Korppi-Tommola, A.P. Yartsev, V. Sundstrom, **Interligand electron transfer determines triplet excited state electron injection in RuN<sub>3</sub>-sensitized TiO<sub>2</sub> films**. *J. Phys. Chem. B*, 2004, *108*, 2862-2867.
142. E. Palomares, J.N. Clifford, S.A. Haque, T. Lutz, J.R. Durrant, **Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers**. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, *125*, 475-482.
143. J. Kruger, R. Plass, M. Grätzel, P.J. Cameron, L.M. Peter, **Charge transport and back reaction in solid-state dye-sensitized solar cells: A study using intensity-modulated photovoltage and photocurrent spectroscopy**. *J. Phys. Chem. B*, 2003, *107*, 7536-7539.
144. B. Peng, G. Jungmann, C. Jäger, D. Haarer, H.W. Schmidt, M. Thelakkat, **Systematic investigation of the role of compact TiO<sub>2</sub> layer in solid state dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells**. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, *248*, 1479-1489.

145. Y. Diamant, S. Chappel, S.G. Chen, O. Melamed, A. Zaban, **Core-shell nanoporous electrode for dye sensitized solar cells: the effect of shell characteristics on the electronic properties of the electrode**. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, *248*, 1271-1276.
146. B.C. O'Regan, J.R. Durrant, P.M. Sommeling, N.J. Bakker, **Influence of the  $\text{TiCl}_4$  treatment on nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  films in dye-sensitized solar cells. 2. Charge density, band edge shifts, and quantification of recombination losses at short circuit**. *J. Phys. Chem. C*, 2007, *111*, 14001-14010.
147. P.J. Cameron, L.M. Peter, **Characterization of titanium dioxide blocking layers in dye-sensitized nanocrystalline solar cells**. *J. Phys. Chem. B*, 2003, *107*, 14394-14400.
148. J.B. Xia, N. Masaki, K.J. Jiang, Y. Wada, S. Yamagida, **Importance of blocking layers at conducting glass/ $\text{TiO}_2$  interfaces in dye-sensitized ionic-liquid solar cells**. *Chem. Lett.*, 2006, *35*, 252-253.
149. J.N. Hart, D. Menzies, Y.B. Cheng, G.P. Simon, L. Spiccia,  **$\text{TiO}_2$  sol-gel blocking layers for dye-sensitized solar cells**. *C. R. Chim.*, 2006, *9*, 622-626.
150. H. Goto, R. Hattori, **High temperature sputtered  $\text{TiO}_2$  film as an efficient blocking layer for the dye-sensitized solar cells**. *Electrochemistry*, 2006, *74*, 484-486.
151. J. Ferber, J. Luther, **Modeling of photovoltage and photocurrent in dye-sensitized titanium dioxide solar cells**. *J. Phys. Chem. B*, 2001, *105*, 4895-4903.
152. L. Peter, **Transport, trapping and interfacial transfer of electrons in dye-sensitized nanocrystalline solar cells**. *J. Electroanal. Chem.*, 2007, *599*, 233-240.
153. S. Ito, P. Liska, P. Comte, R.L. Charvet, P. Pechy, U. Bach, L. Schmidt-Mende, S.M. Zakeeruddin, A. Kay, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, **Control of dark current in photoelectrochemical ( $\text{TiO}_2/\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) and dye-sensitized solar cells**. *Chem. Commun.*, 2005, 4351-4353.
154. J.B. Xia, N. Masaki, K.J. Jiang, S. Yanagida, **Sputtered  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  as a novel blocking layer at conducting Glass/ $\text{TiO}_2$  interfaces in dye-sensitized ionic liquid solar cells**. *J. Phys. Chem. C*, 2007, *111*, 8092-8097.
155. J.B. Xia, N. Masaki, K.J. Jiang, S. Yanagida, **Fabrication and characterization of thin  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  blocking layers for ionic liquid-based dye-sensitized solar cells**. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2007, *188*, 120-127.
156. J.B. Xia, N. Masaki, K.J. Jiang, S. Yanagida, **Sputtered  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  as an effective blocking layer at conducting glass and  $\text{TiO}_2$  interfaces in ionic liquid-based dye-sensitized solar cells**. *Chem. Commun.*, 2007, 138-140.
157. A.O.T. Patrocínio, L.G. Paterno, N.Y. Murakami Iha, **Layer-by-layer  $\text{TiO}_2$  films as efficient blocking layers in dye-sensitized solar cells**. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2009, *205*, 23-27.
158. C.J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel, **Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications**. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, *80*, 3157-3171.
159. A. Zaban, S.T. Aruna, S. Tirosh, B.A. Gregg, Y. Mastai, **The effect of the preparation condition of  $\text{TiO}_2$  colloids on their surface structures**. *J. Phys. Chem. B*, 2000, *104*, 4130-4133.
160. F. Lenzmann, J. Krueger, S. Burnside, K. Brooks, M. Grätzel, D. Gal, S. Ruhle, D. Cahen, **Surface photovoltage spectroscopy of dye-sensitized solar cells with  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , and  $\text{SrTiO}_3$  nanocrystalline photoanodes: Indication for electron injection from higher excited dye states**. *J. Phys. Chem. B*, 2001, *105*, 6347-6352.
161. Y. Mao, T.J. Park, F. Zhang, H. Zhou, S.S. Wong, **Environmentally friendly methodologies of nanostructure synthesis**. *Small*, 2007, *3*, 1122-1139.



162. A. Zaban, S. Ferrere, B.A. Gregg, **Relative energetics at the semiconductor sensitizing dye electrolyte interface**. *J. Phys. Chem. B*, 1998, *102*, 452-460.
163. T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, **Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells**. *Chem. Commun.*, 2003, 3036-3037.
164. K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, M. Murai, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, **Novel conjugated organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells**. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, *15*, 246-252.
165. N. Robertson, **Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells**. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, *45*, 2338-2345.
166. S. Hwang, J.H. Lee, C. Park, H. Lee, C. Kim, C. Park, M.H. Lee, W. Lee, J. Park, K. Kim, N.G. Park, C. Kim, **A highly efficient organic sensitizer for dye-sensitized solar cells**. *Chem. Commun.*, 2007, 4887-4889.
167. X. Zhang, J.J. Zhang, Y.Y. Xia, **Molecular design of coumarin dyes with high efficiency in dye-sensitized solar cells**. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2008, *194*, 167-172.
168. Z.S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-Oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, **Molecular Design of Coumarin Dyes for Stable and Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cells**. *J. Phys. Chem. C*, 2008, *112*, 17011-17017.
169. X.R. Song, X.S. Wang, B.W. Zhang, **D-pi-A Type Organic Photosensitizers with Aromatic Amine as Electron-Donating Group - Application in Dye-Sensitized Solar Cells**. *Prog. Chem.*, 2008, *20*, 1524-1533.
170. P. Qin, H.J. Zhu, T. Edvinsson, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L.C. Sun, **Design of an organic chromophore for p-type dye-sensitized solar cells**. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, *130*, 8570-8571.
171. D. Kuang, S. Uchida, R. Humphry-Baker, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, **Organic dye-sensitized ionic liquid based solar cells: Remarkable enhancement in performance through molecular design of indoline sensitizers**. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, *47*, 1923-1927.
172. D. Kim, M.S. Kang, K. Song, S.O. Kang, J. Ko, **Molecular engineering of organic sensitizers containing indole moiety for dye-sensitized solar cells**. *Tetrahedron*, 2008, *64*, 10417-10424.
173. A. Kay, M. Grätzel, **Artificial Photosynthesis .1. Photosensitization of TiO<sub>2</sub> Solar-Cells with Chlorophyll Derivatives and Related Natural Porphyrins**. *J. Phys. Chem.*, 1993, *97*, 6272-6277.
174. Q. Dai, J. Rabani, **Photosensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by pomegranate pigments with unusually high efficiency in aqueous medium**. *Chem. Commun.*, 2001, 2142-2143.
175. Q. Dai, J. Rabani, **Photosensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by anthocyanin dyes**. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, *148*, 17-24.
176. Q. Dai, J. Rabani, **Unusually efficient photosensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by pomegranate pigments in aqueous medium**. *New J. Chem.*, 2002, *26*, 421-426.
177. S.C. Hao, J.H. Wu, Y.F. Huang, J.M. Lin, **Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell**. *Solar Energy*, 2006, *80*, 209-214.
178. K. Wongcharee, V. Meeyoo, S. Chavadej, **Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers**. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, *91*, 566-571.
179. D. Zhang, S.M. Lanier, J.A. Downing, J.L. Avent, J. Lum, J.L. McHale, **Betalain pigments for dye-sensitized solar cells**. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2008, *195*, 72-80.

180. S. Meng, J. Ren, E. Kaxiras, **Natural Dyes Adsorbed on TiO<sub>2</sub> Nanowire for Photovoltaic Applications: Enhanced Light Absorption and Ultrafast Electron Injection**. *Nano Lett.*, 2008, *8*, 3266-3272.
181. J. Fernando, G.K.R. Senadeera, **Natural anthocyanins as photosensitizers for dye-sensitized solar devices**. *Current Science*, 2008, *95*, 663-666.
182. D.B.L. Terci, A.V. Rossi, **Natural pH indicators: Using paper or solution?** *Quim. Nova*, 2002, *25*, 684-688.
183. J.C. Lima, C. Vautier-Giongo, A. Lopes, E. Melo, F.H. Quina, A.L. Macanita, **Color stabilization of anthocyanins: Effect of SDS micelles on the acid-base and hydration kinetics of malvidin 3-glucoside (Oenin)**. *J. Phys. Chem. A*, 2002, *106*, 5851-5859.
184. P.H. Marco, R.J. Poppi, I.S. Scarminio, **Procedures for identifying anthocyanins in natural extracts**. *Quim. Nova*, 2008, *31*, 1218-1223.
185. P. Dugo, L. Mondello, G. Errante, G. Zappia, G. Dugo, **Identification of anthocyanins in berries by narrow-bore high-performance liquid chromatography with electrospray ionization detection**. *J. Agric. Food. Chem.*, 2001, *49*, 3987-3992.
186. W. Mullen, M.E.J. Lean, A. Crozier, **Rapid characterization of anthocyanins in red raspberry fruit by high-performance liquid chromatography coupled to single quadrupole mass spectrometry**. *J. Chromatogr. A*, 2002, *966*, 63-70.
187. M.J. Powers, D.J. Salmon, R.W. Callahan, T.J. Meyer, **The role of distance in electron transfer in solution. Experimental verification of the Hush-Marcus theory using mixed-valence complexes**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, *98*, 6731-6733.
188. J.C. Luong, L. Nadjjo, M.S. Wrighton, **Ground and excited-state electron-transfer processes involving *fac*-tricarbonylchloro(1,10-phenanthroline)-rhenium(I) - electrogenerated chemiluminescence and electron-transfer quenching of lowest excited-state**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, *100*, 5790-5795.
189. S.M. Fredericks, J.C. Luong, M.S. Wrighton, **Multiple emissions from rhenium(I) complexes - intraligand and charge-transfer emission from substituted metal-carbonyls cations**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, *101*, 7415-7417.
190. P.Y. Chen, T.J. Meyer, **Medium effects on charge transfer in metal complexes**. *Chem. Rev.*, 1998, *98*, 1439-1477.
191. S.A. Trammell, J.C. Wimbish, F. Odobel, L.A. Gallagher, P.M. Narula, T.J. Meyer, **Mechanisms of Surface Electron Transfer. Proton-Coupled Electron Transfer**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, *120*, 13248-13249.
192. P.H.M. Lee, C.C. Ko, N.Y. Zhu, V.W.W. Yam, **Metal coordination-assisted near-infrared photochromic behavior: A large perturbation on absorption wavelength properties of N,N-donor ligands containing diarylethene derivatives by coordination to the rhenium(I) metal center**. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, *129*, 6058-6059.
193. S.T. Lam, G.X. Wang, V.W.W. Yam, **Luminescent metallogels of alkynylrhenium(I) tricarbonyl diimine complexes**. *Organometallics*, 2008, *27*, 4545-4548.
194. C.C. Ko, W.H. Lam, V.W.W. Yam, **Photochromic oligothienoacene derivatives with photo-switchable luminescence properties and computational studies**. *Chem. Commun.*, 2008, 5203-5205.
195. P.J. Giordano, M.S. Wrighton, **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.
196. M.S. Wrighton, D.L. Morse, L. Pdungsap, **Intra-ligand lowest excited-states in tricarbonylhalobis(styrylpyridine)rhenium(I) complexes**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, *97*, 2073-2079.

197. J. Saltiel, O.C. Zafiriou, E.D. Megarity, A.A. Lamola, **Tests of singlet mechanism for *cis-trans* photoisomerization of stilbenes**. J. Am. Chem. Soc., 1968, *90*, 4759-&.
198. J. Saltiel, E.D. Megarity, **Mechanism of direct *cis-trans* photoisomerization of stilbenes - solvent viscosity and azulene effect**. J. Am. Chem. Soc., 1972, *94*, 2742-&.
199. J. Saltiel, A. Marinari, D.W.L. Chang, J.C. Mitchener, E.D. Megarity, ***trans-cis* photoisomerization of the stilbenes and a re-examination of the positional dependence of the heavy-atom effect**. J. Am. Chem. Soc., 1979, *101*, 2982-2996.
200. D. Guillaumont, C. Daniel, **A quantum chemical investigation of the metal-to-ligand charge-transfer photochemistry**. Coord. Chem. Rev., 1998, *177*, 181-199.
201. V.W.W. Yam, V.C.Y. Lan, L.X. Wu, **Synthesis, photophysical, photochemical and electrochemical properties of rhenium(I) diimine complexes with photoisomerizable pyridyl-azo, -ethenyl or -ethyl ligands**. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, 1461-1468.
202. 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.
203. M. Busby, P. Matousek, M. Towrie, A. Vlcek, **Ultrafast excited-state dynamics preceding a ligand *trans-cis* isomerization of *fac*-[Re(Cl)(CO)<sub>3</sub>(t-4-styrylpyridine)<sub>2</sub>] and *fac*-[Re(t-4-styrylpyridine)(CO)<sub>3</sub>(2,2' bipyridine)]<sup>+</sup>**. J. Phys. Chem. A, 2005, *109*, 3000-3008.
204. J. Bossert, C. Daniel, ***trans-cis* photoisomerization of the styrylpyridine ligand in [Re(CO)<sub>3</sub>(2,2'-bipyridine)(t-4-styrylpyridine)]<sup>+</sup>: Role of the metal-to-ligand charge-transfer excited states**. Chem. Eur. J., 2006, *12*, 4835-4843.
205. C.C. Ko, W.M. Kwok, V.W.W. Yam, D.L. Phillips, **Triplet MLCT photosensitization of the ring-closing reaction of diarylethenes by design and synthesis of a photochromic rhenium(I) complex of a diarylethene-containing 1,10-phenanthroline ligand**. Chem. Eur. J., 2006, *12*, 5840-5848.
206. K.M. Frin, N.Y. Murakami Iha, **Photoinduced isomerization and luminescence of *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(ph<sub>2</sub>phen)(bpe)]<sup>+</sup>**. J. Braz. Chem. Soc., 2006, *17*, 1664-1671.
207. A.O.T. Patrocínio, N.Y. Murakami Iha, **Photoswitches and Luminescent Rigidity Sensors Based on *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(L)]<sup>+</sup>**. Inorg. Chem., 2008, *47*, 10851-10857.
208. S.S. Kamath, V. Uma, T.S. Srivastava, **Neutral mixed-ligand complexes of platinum(II) and palladium(II) with alpha-diimine and dioxolenes**. Inorg. Chim. Acta, 1989, *166*, 91-98.
209. K.S. Schanze, D.B. Macqueen, T.A. Perkins, L.A. Cabana, **Studies of Intramolecular electron and energy transfer using *fac*-(diimine)Re(CO)<sub>3</sub> chromophore**. Coord. Chem. Rev., 1993, *122*, 63-89.
210. 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.
211. K.M. Frin, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha, **<sup>1</sup>H NMR spectroscopy as a tool to determine accurate photoisomerization quantum yields of stilbene-like ligands coordinated to rhenium(I) polypyridyl complexes**. submetido.
212. 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)<sub>3</sub>(1,2-bpe)]<sup>+</sup> cation**. J. Phys. Chem. A, 2003, *107*, 4092-4095.
213. M. Wrighton, D.L. Morse, **Nature of lowest excited-state in tricarbonylchloro-1,10-phenanthrolinerhenium(I) and related complexes**. J. Am. Chem. Soc., 1974, *96*, 998-1003.
214. L. Wallace, D.P. Rillema, **Photophysical properties of rhenium(I) tricarbonyl complexes containing alkyl-substituted and aryl-substituted phenanthrolines as ligands**. Inorg. Chem., 1993, *32*, 3836-3843.

215. R.M. Leasure, L. Sacksteder, D. Nesselrodt, G.A. Reitz, J.N. Demas, B.A. Degraff, **Excited-state acid-base chemistry of (alpha-diimine)cyanotricarbonylrhenium(I) complexes**. *Inorg. Chem.*, 1991, *30*, 3722-3728.
216. L. Sacksteder, A.P. Zipp, E.A. Brown, J. Streich, J.N. Demas, B.A. Degraff, **Luminescence studies of pyridine alpha-diimine rhenium(I) tricarbonyl complexes**. *Inorg. Chem.*, 1990, *29*, 4335-4340.
217. J.M.C. Cowie, V. Arrighi, **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**, 3<sup>rd</sup> ed, 2008, USA, CRC Press,
218. A. Cannizzo, A.M. Blanco-Rodriguez, A. El Nahhas, J. Sebera, S. Zalis, A. Vıcek, M. Chergui, **Femtosecond fluorescence and intersystem crossing in rhenium(I) carbonyl-bipyridine complexes**. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, *130*, 8967-8974.
219. R.S. Lumpikin, E.M. Kober, L.A. Worl, Z. Murtaza, T.J. Meyer, **Metal-to-Ligand Charge-Transfer (MLCT) Photochemistry. Experimental Evidence for Participation of a Higher Lying MLCT State in Polypyridyl Complexes of Ruthenium(II) and Osmium(II)**. *J. Phys. Chem.*, 1990, *94*, 239-243.
220. L. Wallace, D.C. Jackman, D.P. Rillema, J.W. Merkert, **Temperature-dependent emission properties of rhenium(I) tricarbonyl complexes containing alkyl-substituted and aryl-substituted phenanthrolines as ligands**. *Inorg. Chem.*, 1995, *34*, 5210-5214.
221. D.G. Whitten, M.T. McCall, **Radiationless processes in the photochemistry of stilbazoles an 1,2-bispyridylethylenes**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, *91*, 5097-5103.
222. G.T. Ruiz, M.P. Juliarena, R.O. Lezna, M.R. Feliz, G. Ferraudi, **On the parallel formation of long-lived excited states of dipyrilidil[3,2-a:2'3'-c]phenazine, dppz - A contrast between the electrochemically and photochemically**. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2006, *179*, 289-297.
223. J. Saltiel, A.S. Waller, D.F. Sears, **The temperature and medium dependences of cis-stilbene fluorescence - The energetics for twisting the lowest excited state**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, *115*, 2453-2465.
224. J.M. Butler, M.W. George, J.R. Schoonover, D.M. Dattelbaum, T.J. Meyer, **Application of transient infrared and near infrared spectroscopy to transition metal complex excited states and intermediates**. *Coord. Chem. Rev.*, 2007, *251*, 492-514.
225. J.R. Schoonover, W.D. Bates, T.J. Meyer, **Application of Resonance Raman Spectroscopy to Electronic Structure in Metal Complex Excited States. Excited-State Ordering and Electron Delocalization in Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine (dppz): Complexes of Re(I) and Ru(II)**. *Inorg. Chem.*, 1995, *34*, 6421-6422.
226. J. Dyer, W.J. Blau, C.G. Coates, C.M. Creely, J.D. Gavey, M.W. George, D.C. Grills, S. Hudson, J.M. Kelly, P. Matousek, J.J. McGarvey, J. McMaster, A.W. Parker, M. Towrie, J.A. Weinstein, **The photophysics of fac-[Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)(py)]<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN: a comparative picosecond flash photolysis, transient infrared, transient resonance Raman and density functional theoretical study**. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2003, *2*, 542-554.
227. A.O.T. Patrocıno, L.G. Paterno, T.J. Meyer, N.Y. Murakami Iha. **Strategies to improve the electron injection efficiency and reduce charge recombination in light-induced molecular devices**. em *Gordon research conference on renewable energy: Solar fuels*. 2009. Ventura, CA, USA.
228. A.O.T. Patrocıno, M.K. Brennaman, J.J. Concepcion, N.Y. Murakami Iha, T.J. Meyer. **Photoelectrochemical cells employing the new dimer [(bpy(PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Ru(bpm)Ru(tpy)(OH<sub>2</sub>)]<sup>4+</sup>**. em *Gordon research conferences on renewable energy: Solar fuels*. 2009. Ventura, CA, USA.
229. T.J. Meyer, J.J. Concepcion, J.W. Jurss, P.G. Hoertz, J.L. Templeton, A.O.T. Patrocıno, N.Y. Murakami Iha. **Splitting water into hydrogen and oxygen with visible light**. em *18<sup>th</sup> International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*. 2009. Sapporo, Japan.

230. J.J. Concepcion, J.W. Jurss, M.K. Brennaman, P.G. Hoertz, A.O.T. Patrocinio, N.Y. Murakami Iha, J.L. Templeton, T.J. Meyer, **Making oxygen with ruthenium complexes**. *Acc. Chem. Res.*, 2009, no prelo.

# SÚMULA CURRICULAR

## Antônio Otávio de Toledo Patrocínio

Nascimento: 08/04/1983, Itabirito – MG

aotp@iq.usp.br

## EDUCAÇÃO

*Técnico em Informática Industrial* – Escola Técnica Federal de Ouro Preto – 2001;

*Bacharel em Química Industrial* – Universidade Federal de Ouro Preto – 2004;

## ESTÁGIOS

*Estágio de doutorado sanduíche* – University of North Carolina at Chapel Hill – 2008  
– 7 meses; orientador: Prof. Dr. Thomas J. Meyer

## PUBLICAÇÕES

1. Polo, A.S., Itokazu, M.K., Frin, K.M., Patrocínio, A.O.T., Murakami Iha, N.Y.; *Light driven trans-to-cis isomerization of stilbene-like ligands in fac-[Re(CO)<sub>3</sub>(NN)(trans-L)]<sup>+</sup> and luminescence of their photoproducts*, **Coord. Chem. Rev.** 2006, 250, 1669-1680;
2. Patrocínio, A.O.T., Paniago, E.B., Paniago, R.M., Murakami Iha, N.Y.; *XPS characterization of sensitized n-TiO<sub>2</sub> thin films for dye-sensitized solar cell applications*. **App. Surf. Sci.**, 2008, 254, 1874-1879.
3. Santos, G., Fonseca, F.J., Andrade, A.M., Patrocínio, A.O.T., Mizoguchi, S.K., Murakami Iha, N.Y., Peres, M., Monteiro, T., Pereira, L.; *Development and characterization of light-emitting diodes (LEDs) based on ruthenium complex single layer for transparent displays*. **Phys. Stat. Sol. A, App. Res.** 2008, 205, 2057-2060.

4. Santos, G., Fonseca, F.J., Andrade, A.M., Patrocínio, A.O.T., Mizoguchi, S.K., Murakami Iha, N.Y., Peres, M., Simões, T.M., Pereira, L. *Opto-electrical properties of single layer flexible electroluminescence device with Ruthenium complexes*, **J. Non-Cryst. Sol.** 2008, 354, 2571-2574.
5. Patrocínio, A.O.T., Murakami Iha, N.Y. *Photoswitches and Luminescent Rigidity Sensors Based on fac-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(L)]<sup>+</sup>*. **Inorg. Chem.** 2008, 47, 10851-10857.
6. Patrocínio, A.O.T., Paterno, L.G., Murakami Iha, N.Y. *Layer-by-Layer TiO<sub>2</sub> films as efficient blocking layers in dye-sensitized solar cells*, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** 2009, 205, 23-27.
7. Patrocínio, A.O.T., Mizoguchi, S.K., Paterno, L.G., Garcia, C.G. Murakami Iha, N.Y. *Efficient and low cost devices for solar energy conversion: efficiency and stability of some natural-dye sensitized solar cells*, **Synth. Met.**, no prelo.
8. Mizoguchi, S.K., Patrocínio, A.O.T., Murakami Iha, N.Y., *On the energy transfer from a polymer host to the rhenium(I) complex in OLEDs*, **Synth. Met.**, no prelo.
9. Concepcion, J.J., Jurss, J.W., Brennaman, M.K., Hoertz, P.G., Patrocínio, A.O.T., Murakami Iha, N.Y., Templeton, J.L., Meyer, T.G., *Making Oxygen with Ruthenium Complexes*, **Acc. Chem. Rev.**, no prelo.

## PATENTES

1. Murakami Iha, N.Y., Patrocínio, A.O.T., Polo, A.S., Mizoguchi, S.K. *Filmes eletroluminescentes e/ou eletrocromicos*, 2008 – PI 018070068498
2. Murakami Iha, N.Y., Patrocínio, A.O.T., Polo, A.S., Frin, K.M., Mizoguchi, S.K., *Dispositivos compreendendo compostos imínicos de rênio(I) e seu uso como sensores*, 2008 – PI 08013020
3. Patrocínio, A.O.T., Paterno, L.G., Murakami Iha, N.Y. *Filmes de óxidos semicondutores automontados*, 2008 – PI 08025894

## **PARTICIPAÇÕES EM REUNIÕES CIENTÍFICAS**

1. Patrocínio, A.O.T., Paiva, J.F., Guedes, C.D., *Estudo da coagulação de águas de mineração de turbidez elevada, por um coagulante natural extraído da acácia negra*, Congresso Brasileiro de Química, 2003, Ouro Preto.
2. Patrocínio, A.O.T., Polo, A.S., Murakami Iha, N.Y., Paniago, E.B., Paniago, R.M., *Characterization of thin nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films for dye-cell applications*, XII Brazilian Meeting Inorganic Chemistry, p. 333, 2004, São Carlos.
3. Patrocínio, A.O.T., Paniago, E.B., *Caracterização de Nanocristais de TiO<sub>2</sub> para Aplicação em Células Fotovoltaicas*, XII Semana de Iniciação Científica da UFOP, 2004, Ouro Preto.
4. Patrocínio, A.O.T., Murakami Iha, N.Y., Polo, A.S., Paniago, E.B., Paniago, R.M., *Caracterização de filmes de TiO<sub>2</sub> nanocristalino para aplicação em Dye-Cells*, Congresso Brasileiro de Química, 2004, Fortaleza.
5. Patrocínio, A.O.T., Paniago, R.M., Murakami Iha, N.Y., Paniago, E.B., *Influência do Tempo de Sinterização de Filmes Semicondutores de n-TiO<sub>2</sub> Nanocristalino e Mesoporoso Utilizados em Dye-Cells* 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas.
6. Patrocínio, A.O.T., Polo, A.S., Volozin, C.G., Murakami Iha, N.Y., *Raspberry and Blueberry anthocyanins as sensitizers in dye-cells*, 17<sup>th</sup> I-APS Winter Conference, p. 57 2006, Salvador.
7. Patrocínio, A.O.T., Frin, K.M., Polo, A.S., Murakami Iha, N.Y., *trans-to-cis photoisomerization of stpy in rhenium(II) polypyridyl complexes and luminescence of their photoproducts*, 17<sup>th</sup> I-APS Winter Conference, p. 58, 2006, Salvador.
8. Patrocínio, A.O.T., Paniago, E.B., Paniago, R.M., Murakami Iha, N.Y., *Morphological and spectroscopic characterization of n-TiO<sub>2</sub> thin films for dye-sensitized solar cell application*, XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2006, Fortaleza.
9. Patrocínio, A.O.T., Polo, A.S., Murakami Iha, N.Y., *Dye-Cells obtidas com extratos naturais de framboesa e mirtilo como fontes de energia limpa e renovável*, 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas



- de Lindóia.
10. Patrocínio, A.O.T., Bazito, R.C., Massaro, S., Oliveira, W., Osório, V.K., *Sherlock Holmes e o pó branco misterioso - uma atividade integradora num curso de Química Geral*, 30<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia.
  11. Santos, G., Santos, E.R., Dirani, E.A., Fonseca, F.J., Andrade, A.M., Mizoguchi, S.K., Polo, A.S., Patrocínio, A.O.T., Frin, K.M., Murakami Iha, N.Y., Deichmann, V.A.F., Akcelrud, L., Simões, W., Pereira, L., *Rare-earth and transition metals organic complexes for emissive layers in Organic Light Emitting Diodes: the target to full color devices*, Latin Display, 2007, Campinas.
  12. Santos, G., Fonseca, F.J., Andrade, A.M., Patrocínio, A.O.T., Mizoguchi, S.K., Murakami Iha, N.Y., Peres, M., Monteiro, T., Pereira, L., *Opto-electrical properties of single layer flexible electroluminescence device with Ruthenium complexes*, 22<sup>nd</sup> International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, 2007, Colorado, USA.
  13. Santos, G., Fonseca, F.J., Andrade, A.M., Patrocínio, A.O.T., Mizoguchi, S.K., Murakami Iha, N.Y., Peres, M., Monteiro, T., Pereira, L., *Development and characterization of Light-Emitting Diodes (LEDs) based on ruthenium complex single layer for transparent displays*, E-MRS spring meeting, Advances in Transparent Electronics: From Materials to Devices - II, p. 40, 2007, Strasbourg, França.
  14. Paterno, L.G., Patrocínio, A.O.T., Mizoguchi, S.K., Murakami Iha, N.Y., *Dye-Sensitized solid solar cells using PANI/PEDOT bilayers as hole-transport material* International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, p. 168, 2008, Porto de Galinhas.
  15. Mizoguchi, S.K., Patrocínio, A.O.T., Paterno, L.G., Murakami Iha, N.Y., *Dye Sensitized Solar Cells: Efficient and low cost devices for solar energy conversion*, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, p. 169, 2008, Porto de Galinhas.
  16. Patrocínio, A.O.T., Paterno, L.G., Murakami Iha, N.Y., *Reducing Charge Recombination in Dye-sensitized Solar Cells by Application of Efficient Blocking*

- Layers*, IV International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures, p. 157, 2009, Santo André.
17. Brennaman, M.K., Patrocínio, A.O.T., Concepcion, J.C., Jurss, J.W., Murakami Iha, N.Y., Meyer, T.J., *Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Photoelectrochemical Cells Sensitized with [(bpy(PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Ru(bpm)Ru(tpy)(OH<sub>2</sub>)]<sup>4+</sup> in Aqueous Media*, Securing our Energy Future - Next Generation Photovoltaics & Solar Fuels, 2009, Chapel Hill, EUA.
  18. Patrocínio, A.O.T., Paterno, L.G., Meyer, T.J., Murakami Iha, N.Y., *Strategies to improve the electron injection efficiency and reduce charge recombination in light-induced molecular devices*, Gordon Research Conferences – Renewable Energy: Solar Fuels, 2009, Ventura, EUA.
  19. Patrocínio, A.O.T., Brennaman, M.K., Concepcion, J.C., Murakami Iha, N.Y., Meyer, T.J., *Photoelectrochemical cells employing the new dimer [(bpy(PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Ru(bpm)Ru(tpy)(OH<sub>2</sub>)]<sup>4+</sup>*, Gordon Research Conferences – Renewable Energy: Solar Fuels, 2009, Ventura, EUA.
  20. Patrocínio, A.O.T., Murakami Iha, N.Y., *Excited state dynamics of fac-[Re(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>phen)(L)]<sup>+</sup>*, 18<sup>th</sup> International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2009, Sapporo, Japão.
  21. Mizoguchi, S.K., Patrocínio, A.O.T., Paterno, L.G., Murakami Iha, N.Y., *Series of Acetylacetonate Ruthenium(II) Complexes for Dye Sensitized Solar Cells*, 18<sup>th</sup> International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2009, Sapporo, Japão.
  22. Mizoguchi, S.K., Patrocínio, A.O.T., El Bacha, A.S., Garcia, C.G., Murakami Iha, N.Y. *Solar Cells Sensitized by Natural Dyes: Stable and Efficient?*. In: *Symposium on Photochemistry and Photobiology of Supramolecular System and Coordination Compounds*, 2009, Shiga, Japão.

## **APRESENTAÇÕES**

1. *Dye-Cells obtidas com extratos naturais de framboesa e mirtilo como fontes de energia limpa e renovável*, Workshop de Fotoquímica, 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia.
2. *Conversão da energia solar em elétrica: células solares de concepção química*, XXIV Semana da Química - Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, Instituto de Química- USP, 2007, São Paulo
3. *Energias Alternativas*, Semana dos Profissionais da Química e do Meio Ambiente, E. M. 1 de Maio, 2009, Guarujá.

## **OUTRAS ATIVIDADES**

Monitoria da disciplina Transformações químicas

Monitoria da disciplina Química de Coordenação

Treinamento na técnica de ressonância magnética nuclear

Treinamento em microscopia eletrônica de varredura