

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC  
Trabalho de Conclusão de Curso | Bacharelado em Química

Hugo Paula Maestrello

**Fotoisomerização *trans-cis* do ligante  
coordenado a compostos polipiridínicos de  
Rênio(I)**

Santo André  
MAIO – 2022

Hugo Paula Maestrello

**Fotoisomerização *trans-cis* do ligante  
coordenado a compostos polipiridínicos de  
Rênio(I)**

Monografia de Trabalho de  
Conclusão de Curso, apresentado ao  
Bacharelado em Química da UFABC  
para obtenção do título de Bacharel  
em Química  
Orientador: Karina P. Morelli Frin

MAESTRELO, Hugo Paula

Fotoisomerização *trans-cis* do ligante coordenado  
a compostos polipiridínicos de Rênio(I)

Número de páginas: 31

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) –  
Centro de Ciências Naturais e Humanas da Universidade  
Federal do ABC (UFABC). Bacharelado em Química.

1. Química Inorgânica 2. Fotoquímica.

Banca Avaliadora:

---

Prof. Dr. André Sarto Polo

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Juliana dos Santos de Souza

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Karina P. Morelli Frin  
Orientadora

Dedico à minha família, ao meu namorado e amigos.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à UFABC, ao CCNH e, principalmente, aos professores do Bacharelado em Química, que fizeram parte importante da minha formação acadêmica.

Agradeço também aos órgãos de fomento à pesquisa, que subsidiaram este trabalho em algum ponto de sua execução. Aqui estão inclusos o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e a própria UFABC, através do programa PIC.

Um agradecimento especial eu dedico à minha orientadora, Karina Passalacqua Morelli Frin, por todo ensinamento compartilhado, além da excelente orientação que me deu durante todo o tempo em que estivemos juntos neste trabalho. Seu comprometimento comigo e todo apoio prestado foram de extrema valia na minha trajetória.

Agradeço também aos vários amigos que fiz nestes anos de UFABC, seja durante as disciplinas do curso ou aqueles que encontrei durante minha estadia no laboratório L202, que é dividido pelos professores André Sarto Polo, Karina Passalacqua Morelli Frin e Juliana dos Santos de Souza, onde este trabalho foi desenvolvido.

Aos meus pais e minha irmã, pelo apoio prestado durante toda minha vida e minha graduação.

Ao meu namorado, pelo ombro amigo e companheirismo que me proporciona, além de compartilhar comigo esta paixão pela ciência.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	1
INTRODUÇÃO.....	2
OBJETIVOS.....	4
LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO .....	4
A Importância da subunidade polipiridínica (NN) .....	4
A posição relativa dos estados excitados perante suas energias.....	5
Modulação dos níveis energéticos envolvidos .....	7
Sumarização de parte dos trabalhos recentemente reportados de fotoisomerização em complexos de rênio(I).....	8
PARTE EXPERIMENTAL.....	11
Síntese do <i>trans</i> -BPENB protonado .....	11
Síntese dos compostos de rênio propostos .....	11
<i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> (ph <sub>2</sub> phen)( <i>trans</i> -BPENB)Re(CO) <sub>3</sub> (ph <sub>2</sub> phen)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .....	11
<i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> (phen)( <i>trans</i> -BPENB)Re(CO) <sub>3</sub> (phen)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .....	12
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E EQUIPAMENTOS .....	13
Espectroscopia eletrônica na região do UV-Visível.....	13
Análise Elementar.....	13
Instrumentação Fotoquímica (Fotoisomerização/Fotólise) .....	13
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	14
Absortividade molar do ligante <i>trans</i> -BPENB .....	14
Fotoisomerização do ligante livre <i>trans</i> -BPENB .....	15
Fotoisomerização do ligante livre <i>trans</i> -BPENB protonado.....	20
CONCLUSÃO.....	23
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	24

## RESUMO

A coordenação de ligantes orgânicos a metais de transição pode resultar em complexos que absorvem em comprimentos de onda maiores, mais próximos do visível, permitindo, por exemplo, que a fotoisomerização ocorra em energias em que o ligante livre não absorve. Além disso, em alguns casos, a coordenação favorece a população do estado excitado responsável pela fotoisomerização, devido à presença de um átomo pesado que aumenta a eficiência de cruzamento intersistema. Nesse contexto, alguns complexos polipiridínicos de rênio(I) chamam bastante atenção devido à presença de níveis de energia adequados para sensibilizar o estado excitado responsável pela fotoisomerização. Devido ao contexto de pandemia, este trabalho dividiu-se em um levantamento bibliográfico acerca do tema e sua etapa prática associada de: 1. Síntese; 2. Caracterização; e 3. Investigação da reação de fotoisomerização do ligante coordenado nos complexos di-nucleares de fórmula geral  $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-L)Re(NN)(CO)_3]^{2+}$ . Para tal, foram utilizados a 1,10-fenantrolina (phen) e a 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (ph<sub>2</sub>phen) como os ligantes polipiridínicos (NN) e o *trans*-1,4-Bis[2-(4-piridil)etenil]-benzeno (*trans*-BPENB) como o ligante fotoisomerizável.

## INTRODUÇÃO

A química de compostos de coordenação é uma área bastante ampla da química inorgânica que se preocupa em estudar as características dos compostos desta classe e suas propriedades físico-químicas. Por conta da ampla variedade de centros metálicos e de ligantes orgânicos e inorgânicos, ambos com propriedades físico-químicas bem distintas, torna-se difícil pleitear generalizações. Neste sentido, diversos compostos de coordenação vêm sendo estudados com o objetivo de formalizar uma ciência de base, que mesmo embora tenha sido alvo de crítica no cenário atual, é de suma importância para que se possa servir de ponto de partida, abrindo portas para estudos mais aprofundados e com aplicações diretas na sociedade.

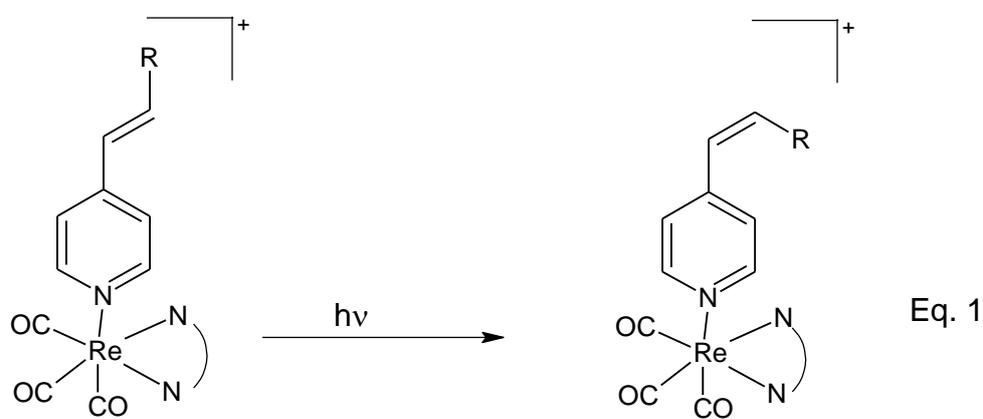
Dentre as propriedades físico-químicas estudadas, aquelas referentes à fotofísica e fotoquímica se apresentam como importantes campos de investigação, endossadas pelo fato de já possuírem uma boa gama de aplicação prática reportada ou em estudo nos últimos anos. Como exemplo, tem-se o desenvolvimento de sinalizadores e possíveis máquinas moleculares, além da aplicação em OLEDs (do inglês *Organic Light Emitting Diodes*) e a fotoisomerização de ligantes coordenados axialmente, podendo atuar, por exemplo, como portas lógicas.<sup>1-3</sup>

Esses complexos foto-responsivos devem ser capazes de absorver luz e, como consequência, o ligante cromóforo ou orgânico associado deve sofrer mudanças estruturais, conferindo alterações funcionais na molécula. Entretanto, vale ressaltar que o estudo destes sistemas é particularmente complexo por agregar uma forte influência dos muitos níveis de energia associados a ele. A disposição destes níveis de energia é determinante para a ocorrência do processo desejado.<sup>4</sup>

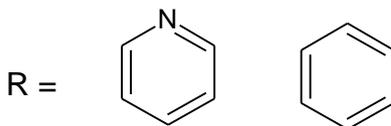
Pensando nessa disposição de níveis de energia e tendo como foco o estudo de processos envolvendo fótons, trabalhar com complexos polipiridínicos (NN) de rênio(I) é particularmente interessante por conta do favorecimento do cruzamento intersistema, devido a mudança de multiplicidade de spin de singlete para triplete em estados excitados de *transferência de carga do metal para o ligante* (do inglês *Metal to Ligand Charge Transfer*)  $^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}$ . Agregando-se a esta estrutura ligantes isomerizáveis (L), estes complexos podem apresentar fotoisomerização. Já foram

reportados na literatura o uso destes compostos como biossensores, sondas e fotossensibilizadores do oxigênio, bem como aplicação em sistemas de fotorredução de CO<sub>2</sub>.<sup>5-10</sup>

Um tipo específico de complexos de rênio, com a presença destas subunidades supracitadas, pode ser representado pelas seguintes fórmulas gerais: *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(NN)(*trans*-L)]<sup>0/+</sup> para complexos mononucleares e *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(NN)(*trans*-L)Re(NN)(CO)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> para complexos di-nucleares. A síntese e caracterização destes complexos vem sendo realizada pelo grupo de pesquisa que faço parte, com o intuito de avaliar suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas, com ênfase na fotoisomerização. Estes estudos focam na variação sistemática destes ligantes polipiridínicos, bem como do ligante fotoisomerizável, de forma a também verificar a influência dos mesmos no sistema. A depender dos dados de fotoisomerização destes complexos, pode-se planejar aplicações práticas para os mesmos, como o uso como portas lógicas. A reação de fotoisomerização pode ser representada como na **equação 1**, a seguir.<sup>5,11</sup>



NN = 1,10-fenantrolina e derivados substituídos



## OBJETIVOS

É neste contexto que este trabalho está inserido, propondo o levantamento bibliográfico, síntese, caracterização e investigação da reação de fotoisomerização do ligante coordenado nos complexos di-nucleares de fórmula geral  $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-L)Re(NN)(CO)_3]^{2+}$ . Para tal, foram utilizados a 1,10-fenantrolina (phen) e a 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (ph<sub>2</sub>phen) como os ligantes polipiridínicos (NN) e o *trans*-1,4-Bis[2-(4-piridil)etenil]-benzeno (BPENB) como o ligante fotoisomerizável. Este último foi sintetizado e cedido pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Tiago Araújo Matias, que foi professor visitante da Universidade Federal do ABC (CCNH-UFABC).

É importante ressaltar que devido ao contexto pandêmico, a etapa experimental deste trabalho foi afetada. Por tratar-se de um projeto formativo, bem como da continuidade da linha de pesquisa proposta, adequou-se o trabalho de forma que pudesse ser desenvolvido remotamente, dando ênfase, portanto, em levantamento bibliográfico quando apropriado.

## LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

Torna-se oportuno iniciar pelo levantamento bibliográfico realizado, onde se propõe destrinchar e discutir melhor sobre as estruturas dos complexos aqui estudados, entendendo o papel de cada uma delas no sistema.

### A Importância da subunidade polipiridínica (NN)

Os trabalhos de fotoisomerização, assistidos por compostos polipiridínicos de rênio, são particularmente complexos por conta da quantidade de estados excitados envolvidos nesses processos. As posições relativas destes estados excitados, de acordo com suas energias, são de suma importância para que a fotoisomerização ocorra em detrimento dos outros processos de desativação, sejam eles radiativos ou não. Neste ponto é interessante trazer para a discussão a importância da subunidade polipiridínica (NN) destes complexos.<sup>12</sup>

O processo de fotoisomerização dos ligantes livres ocorre através do estado excitado intraligante (IL), seja ele o  $^1\text{IL}$ , de maior energia, ou o  $^3\text{IL}$ , e neste ponto que se pode inserir o processo de sensibilização dessa reação, encontrando meios de popular estes estados excitados usando energias mais próximas ao visível.<sup>12</sup>

Dentro do sistema aqui estudado, a subunidade NN dos complexos pode ser usada justamente para cumprir este papel. Quando uma estrutura polipiridínica é coordenada a um centro de rênio, surge, sob as condições de excitação, uma transferência de carga do metal para o ligante polipiridínico, que atua como aceptor de elétrons. Esta transferência de carga é comumente chamada de MLCT. Quando isso ocorre, dois novos estados excitados devem ser considerados no processo de desativação, o  $^1\text{MLCT}$ , geralmente de mais baixa energia do que o  $^1\text{IL}$ , e o  $^3\text{MLCT}$ , responsável pela injeção de elétrons no  $^3\text{IL}$ .<sup>12</sup>

### **A posição relativa dos estados excitados perante suas energias**

A posição relativa de cada um destes estados excitados varia de acordo com o complexo estudado. Além disso, montar um diagrama simplificado destes estados excitados, mesmo sem considerar os inúmeros estados vibrônicos existentes entre eles, é um trabalho complexo de quebra-cabeça, em que cada informação tem que ser formulada de acordo com resultados de diferentes experimentos. Para exemplificar este processo, o complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Clphen)(*trans*-stpy)]<sup>+</sup> publicado por Frin e Iha<sup>12</sup>, em que Clphen = 5-cloro-1,10-fenatrolina e stpy = 4-stirilpiridina, é bastante didático.

O primeiro dado experimental importante que pode ser obtido é o espectro eletrônico UV-Vis do complexo, junto dos espectros eletrônicos dos ligantes NN e L livres e do ligante L protonado, que mimetiza o efeito da coordenação na nuvem eletrônica deste. Estes dados estão sumarizados na **tabela 1** a seguir.

**Tabela 1** - Dados espectrais de complexos de rênio(I) e ligantes. Adaptado de Frin e Iha (2011).<sup>12</sup>

Composto	$\lambda_{\max}$ (nm) ( $\epsilon/10^4$ L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
Clphen	198(1,8) <sup>a</sup> , 231(4,6), 265(3,4), 300(6,0)
trans-stpy	199(2,4), 222(1,3), 297(1,3), 318(1,6)
trans-stpy protonado	200(4,3), 236(1,2), 274(0,6), 341(2,7)
<i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> (Clphen)( <i>trans</i> -stpy)] <sup>+</sup>	233(3,9) <sup>a</sup> , 281 (3,4), 330 (3,6)

<sup>a</sup> Ombro.

Comparando os dados dos ligantes livres e do complexo, é possível fazer a atribuição de cada uma das bandas do complexo. Portanto, a banda de  $\lambda_{\max}$  233 nm observada para o complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Clphen)(*trans*-stpy)]<sup>+</sup> é provavelmente proveniente das transições intraligante da subunidade NN, <sup>1</sup>IL<sub>Clphen</sub> e a banda de  $\lambda_{\max}$  281 nm por sua vez pode ser atribuída a transições IL do ligante L, <sup>1</sup>IL<sub>stpy</sub>. Por fim, a banda de  $\lambda_{\max}$  330 nm é proveniente das transições MLCT do rênio para a subunidade NN, <sup>1</sup>MLCT<sub>Re→Clphen</sub>, que conta ainda com uma contribuição da <sup>1</sup>IL<sub>stpy</sub>. Portanto, nessa última banda há uma região de sobreposição, com contribuição tanto da <sup>1</sup>IL<sub>stpy</sub> quanto da <sup>1</sup>MLCT<sub>Re→Clphen</sub>.<sup>12</sup>

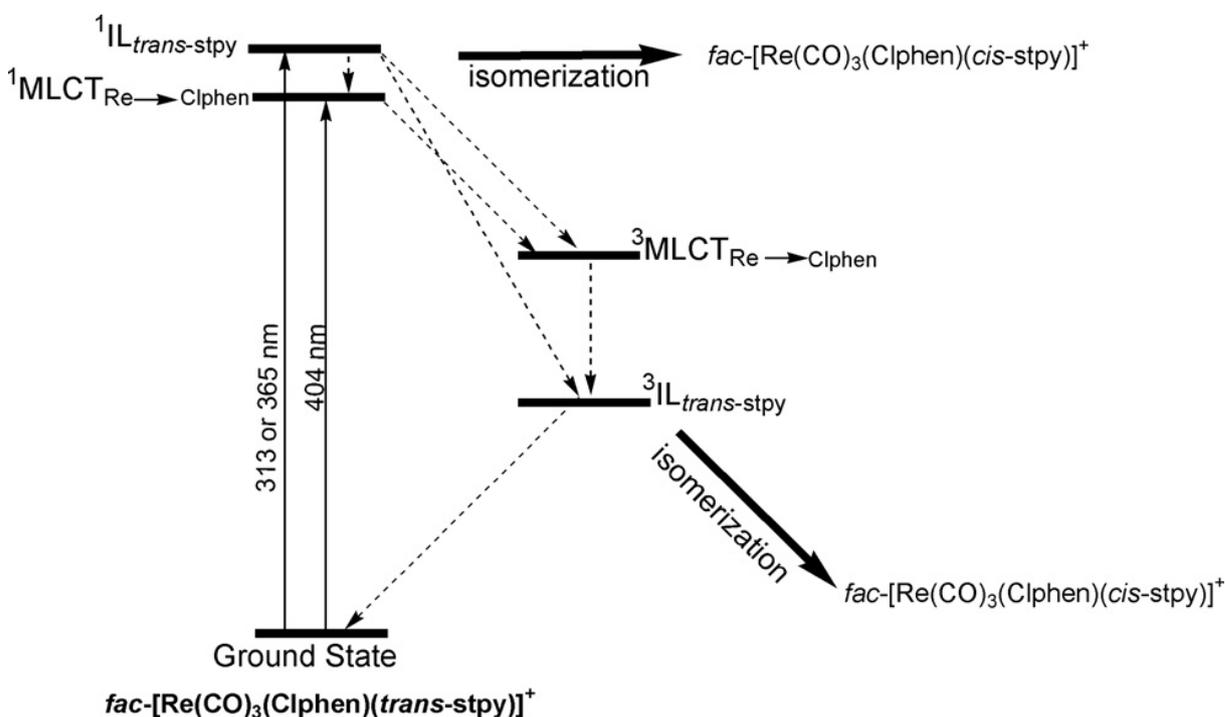
Desta forma, pode-se inferir que entre os estados excitados singlete o <sup>1</sup>IL<sub>stpy</sub> é mais energético do que o <sup>1</sup>MLCT<sub>Re→Clphen</sub>, já que o primeiro se mostra presente em comprimentos de onda menor.

O segundo dado importante que pode ser utilizado para a confecção do diagrama simplificado de energia é o rendimento quântico de emissão do complexo. Em geral, os compostos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(CNN)(*trans*-L)]<sup>+</sup> não são emissivos, mas após a isomerização do ligante coordenado, o complexo *cis* possui emissão. Para o *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Clphen)(*trans*-stpy)]<sup>+</sup> foi reportado uma emissão considerada residual<sup>12</sup>, o que pode indicar uma proximidade entre os estados excitados <sup>3</sup>IL<sub>stpy</sub> e <sup>3</sup>MLCT<sub>Re→Clphen</sub>, mas ainda assim, o segundo é que possui maior nível de energia, já que é sabido que o processo de desativação radiativa responsável pela emissão do composto é majoritariamente proveniente do <sup>3</sup>MLCT<sub>Re→NN</sub>.<sup>13,14</sup>

Adicionalmente, os altos valores de rendimento quântico da reação de fotoisomerização,  $\Phi_{313\text{ nm}} = 0,53 \pm 0,02$ ;  $\Phi_{365\text{ nm}} = 0,57 \pm 0,02$ ;  $\Phi_{404\text{ nm}} = 0,41 \pm 0,05$ ,<sup>12</sup>

indicam que a população do estado excitado  $^3\text{I}_{\text{stpy}}$  está sendo efetiva. Como dito anteriormente, esta população é realizada pela injeção de elétrons partindo do  $^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{Clphen}}$ .

Mais do que isso, relacionando os dados de rendimento quântico de isomerização e do espectro de UV-Vis do stpy livre, que mostra que o mesmo não absorve bem em 404 nm, é possível inferir, tal qual fez as autoras do trabalho, que os maiores valores de rendimento quântico obtidos com irradiação em 313 e 365 nm podem ser explicados, possivelmente, pela presença de mais de uma rota que leva à fotoisomerização. Todos estes dados em conjunto podem ser condensados na representação simplificada dos níveis de energia deste sistema, disponível na **figura 1**.<sup>12</sup>



**Figura 1** - Simplificação do diagrama de energia para os estados excitados do  $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Clphen})(\text{trans-stpy})]^+$ . Obtido de Frin e Iha (2011)<sup>12</sup>.

### Modulação dos níveis energéticos envolvidos

Pensando ainda no diagrama, pode ser interessante fazer modificações sistemáticas nos ligantes L e NN, com o objetivo de modular os níveis energéticos das

transições IL e MLCT, para então verificar como isso afeta os valores de rendimento quântico da foto-reação, além de possivelmente estudar outros prováveis caminhos para a obtenção dos *cis*-compostos. O ponto mais estudado nesta linha é a modulação do *gap* de energia entre os estados  $^3\text{IL}_L$  e  $^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{NN}}$ . Os estudos de Frin e Iha<sup>12</sup> sugerem que quanto menor este *gap*, menor serão os rendimentos quânticos de fotoisomerização obtidos. Isso se deve, provavelmente, ao fato de que com a diminuição do nível energético do  $^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{NN}}$ , e conseqüente equiparação com o  $^3\text{IL}_L$ , a ocorrência de mais rotas de desativação, radiativas ou não, seja mais pronunciada.<sup>12</sup>

Assim sendo, como forma de modular este *gap* pode ser necessário a mudança do ligante L, alterando o nível da  $\text{IL}_L$  ou então a adição de grupos doadores ou retiradores de elétrons do ligante NN, o que ocasionaria respectivamente a desestabilização ou estabilização da MLCT, aumentando ou diminuindo sua energia relativa.<sup>12</sup>

### **Sumarização de parte dos trabalhos recentemente reportados de fotoisomerização em complexos de rênio(I)**

A seguir, alguns dos dados de fotoisomerização reportados recentemente de complexos análogos aos aqui estudados são apresentados. Para fins de esclarecimento, os dados estão divididos em rendimento quântico de fotoisomerização aparentes e reais.

Rendimentos quânticos de fotoisomerização aparentes,  $\Phi_{\text{aparente}}$ , são aqueles obtidos quando a porcentagem de composto fotoisomerizado é calculada com base na variação do espectro eletrônico do composto em função da irradiação, e uma vez que as espécies *trans* e *cis* podem absorver na mesma região, esses valores são considerados aparentes. Por outro lado, rendimentos quânticos de fotoisomerização reais,  $\Phi_{\text{real}}$ , são aqueles obtidos através de correção do rendimento aparente com dados de  $^1\text{H}$  RMN, onde se pode dizer com mais precisão a porcentagem de composto fotoisomerizado, já que os sinais do composto *cis* e *trans* podem ser diferenciados no RMN.<sup>4,15</sup>

**Tabela 2** - Dados de rendimento quântico de fotoisomerização.

Composto	Rendimento Quântico real <i>trans-cis</i>	Rendimento Quântico aparente <i>trans-cis</i>	Referência
$[\{(ph_2phen)(CO)_3Re\}_2(trans-bpe)]_{+2}$	Acetonitrila $\Phi_{365} = 0,57 \pm 0,06$ $\Phi_{405} = 0,63 \pm 0,05$	-	11
$[\{(Cl_2phen)(CO)_3Re\}_2(trans-bpe)]_{+2}$	Acetonitrila $\Phi_{365} = 0,45 \pm 0,05$ $\Phi_{405} = 0,40 \pm 0,04$	-	11
$[Re(CO)_3(bpy)(trans-NSP)]^+$	Acetonitrila $\Phi_{366} = 0,66$	-	4
$[Re(CO)_3(phen)(trans-bpe)]_+$	Acetonitrila $\Phi_{313} = 0,81 \pm 0,07$ $\Phi_{365} = 0,80 \pm 0,07$ $\Phi_{405} = 0,77 \pm 0,09$	Acetonitrila $\Phi_{313} = 0,41 \pm 0,02$ $\Phi_{365} = 0,39 \pm 0,02$ $\Phi_{405} = 0,38 \pm 0,04$	15
$[Re(CO)_3(phen)(trans-stpy)]_+$	Acetonitrila $\Phi_{313} = 0,59 \pm 0,05$ $\Phi_{365} = 0,60 \pm 0,06$ $\Phi_{405} = 0,43 \pm 0,02$	Acetonitrila $\Phi_{313} = 0,35 \pm 0,02$ $\Phi_{365} = 0,31 \pm 0,02$ $\Phi_{405} = 0,29 \pm 0,03$	15
$[Re(CO)_3(phen)(NSP)]^+$	Acetonitrila $\Phi_{366} = 0,47$	-	4
$[Re(CO)_3(Cl-phen)(trans-bpe)]_+$	-	Acetonitrila $\Phi_{313} = 0,31 \pm 0,02$ $\Phi_{334} = 0,31 \pm 0,03$ $\Phi_{365} = 0,30 \pm 0,02$	5
$[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-bpe)]_+$	Acetonitrila $\Phi_{313} = 0,43 \pm 0,03$ $\Phi_{365} = 0,44 \pm 0,02$ $\Phi_{405} = 0,43 \pm 0,02$	Acetonitrila $\Phi_{313} = 0,21 \pm 0,02$ $\Phi_{365} = 0,17 \pm 0,01$ $\Phi_{405} = 0,19 \pm 0,01$	11, 15
$[Re(CO)_3(ph_2phen)(trans-stpy)]_+$	Acetonitrila $\Phi_{313} = 0,60 \pm 0,05$ $\Phi_{365} = 0,64 \pm 0,09$ $\Phi_{405} = 0,42 \pm 0,03$	Acetonitrila $\Phi_{313} = 0,30 \pm 0,02$ $\Phi_{365} = 0,32 \pm 0,05$ $\Phi_{405} = 0,20 \pm 0,02$	15

$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{trans-bpe})]^+$	-	Acetonitrila $\Phi_{313} = 0,15 \pm 0,03$ $\Phi_{365} = 0,12 \pm 0,02$	5
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{trans-L6})]^+$	Clorofórmio $\Phi_{365} = 0,49$	-	16
$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{trans-L7})]^+$	Clorofórmio $\Phi_{365} = 0,43$	-	16
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{trans-L8})]^+$	Clorofórmio $\Phi_{365} = 0,42$	-	16

bpy = 2,2'-bipiridina; NSP = 4-(4-nitrostiril)piridina; dppz = Dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina; L6 = 4-(4-octadeciloxistiril)piridina; L7 = 4-(4-(N-Octadecilamida)stiril)piridina; L8 = 4-Metil-4-(2-(4-octadecilxilfenil)vinil)-2,2-bipiridina.

A falta de dados sobre o processo *cis-trans* para alguns compostos pode ser justificada pelo fato de que nestes complexos de rênio a posição relativa da  ${}^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{NN}}$  e da  ${}^3\text{IL}_L$  do isômero *cis* costuma ser invertida em comparação ao isômero *trans*, de forma que o  ${}^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{NN}}$  passa a ser o de menor energia. Esta inversão dificulta, em muitos complexos, a ocorrência da reação de fotoisomerização, pois os elétrons que populam o estado excitado  ${}^3\text{IL}_L$  são transferidos para a  ${}^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow \text{NN}}$  sem passar pelo processo de fotoisomerização. Além disso, os artigos que reportam o processo *cis-trans* da isomerização do ligante coordenado utilizam energias mais altas e o rendimento quântico para o processo é menor que os valores obtidos para o processo *trans-cis*.<sup>3,17,18</sup>

## PARTE EXPERIMENTAL

Após essa discussão mais aprofundada das estruturas aqui estudadas, podemos seguir para a parte experimental deste trabalho. Os compostos foram sintetizados a partir de ligantes comerciais ou sintetizados no laboratório, segundo procedimentos reportados na literatura<sup>4,10,11</sup> ou com adaptações. A preparação do ligante *trans*-1,4-Bis[2-(4-piridil)etenil]-benzeno (*trans*-BPENB) foi feita por meio da interação já estabelecida com o grupo do Prof. Dr. Tiago Araújo Matias, que foi professor visitante na UFABC.

### Síntese do *trans*-BPENB protonado

Adicionou-se, lentamente, ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>) a uma solução de *trans*-BPENB em diclorometano, produzindo um precipitado de perclorato [H<sub>2</sub>-*trans*-BPENB](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.½HClO<sub>4</sub>. Procedeu-se centrifugação da mistura para melhor retirada do sobrenadante. O precipitado foi coletado após duas etapas de lavagem com éter etílico e centrifugação, totalizando um rendimento de 71%.

Os resultados da análise elementar do composto, isto é, C<sub>20</sub>H<sub>18,5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>2,5</sub>, calculado e experimental foram, respectivamente, C(44,86%), H(3,48%), N(5,23%) e C(43,97%), H(3,91%), N(5,05%).

### Síntese dos compostos de rênio propostos

As sínteses foram monitoradas por meio do registro de espectros eletrônicos em função do tempo de síntese e por meio de cromatografia de camada delgada (CCD).



Partindo-se de 0,98g (2,70 mmol – 1 eq.) de [ReCl(CO)<sub>5</sub>] e 1,08g (3,24 mmol – 1,2 eq.) de 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (ph<sub>2</sub>phen) obteve-se, após refluxo de seis horas em xileno, um precipitado amarelo vivo que foi devidamente coletado por

filtração à vácuo a quente e lavado com xileno, resultando em 1,28g (2,00 mmol) de  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})]$ , que correspondem a um rendimento de 74%.

Após, 1,28g (2,00 mmol – 1 eq.) de  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})]$  e 3,00g (20,0 mmol – 10 eq.) de ácido trifluorometanosulfônico ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) em diclorometano foram mantidas sob borbulhamento de argônio por uma hora. A solução resultante foi transferida para um béquer, acrescida de 60 mL de éter etílico e mantida na geladeira até ocorrência de precipitação de um sólido amarelo vivo. Este foi devidamente filtrado à vácuo, totalizando 1,17g (1,56 mmol) de  $[\text{Re}(\text{tfms})(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})]$ , que correspondem a 78% de rendimento.

Então, 0,60g (0,80 mmol – 5 eq.) de  $[\text{Re}(\text{tfms})(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})]$  e 0,04g (0,16mmol – 1 eq.) de *trans*-BPENB foram mantidos sob refluxo em metanol, por sete horas, com acompanhamento em UV-vis e CCD a cada hora para síntese do produto alvo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})(\text{trans}\text{-BPENB})\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})]^{2+}$ . Após este período a solução foi resfriada a temperatura ambiente e foram adicionados 0,06g (0,36 mmol – 2 eq.) de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . O sólido amarelo vivo gerado foi filtrado à vácuo, passando em seguida por recristalização para melhor purificação. O rendimento da reação foi de 48%.

Os resultados da análise elementar do composto, isto é,  $\text{Re}_2\text{C}_{74}\text{H}_{48}\text{O}_6\text{N}_6\text{P}_2\text{F}_{12}$ , calculado e experimental foram, respectivamente, C(49,95%), H(2,72%), N(4,72%) e C(47,38%), H(2,43%), N(4,26%).

#### *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{trans}\text{-BPENB})\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$

Para esta síntese foi possível partir do complexo  $[\text{Re}(\text{tfms})(\text{CO})_3(\text{phen})]$ , disponível no estoque do laboratório, proveniente de pesquisas anteriores realizadas pelo grupo. Assim sendo, as etapas de introdução do agrupamento NN e do íon triflato, que seriam feitas de maneira semelhante ao que foi realizado para o primeiro complexo, não foram necessárias.

Foi mantido sob refluxo em metanol por sete horas, 0,52g (0,88 mmol – 5 eq.) de  $[\text{Re}(\text{tfms})(\text{CO})_3(\text{phen})]$  e 0,05g (0,18 mmol – 1 eq.) de *trans*-BPENB, com acompanhamento via UV-vis e CCD a cada uma hora, para síntese do produto alvo

*fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)(*trans*-BPENB)Re(CO)<sub>3</sub>(phen)]<sup>2+</sup>. Após este período a solução foi resfriada a temperatura ambiente e foram adicionados 0,06g (0,36 mmol – 2 eq.) de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Passados 15 minutos da adição de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> não se verificou precipitação quantitativa do composto desejado. Decidiu-se por solubilizar novamente todo o produto e realizar uma coluna cromatográfica com sílica gel. O término da purificação deste composto, bem como as análises fotoquímicas e de caracterização, foi comprometido por conta da crise do novo coronavírus.

## **TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E EQUIPAMENTOS**

### **Espectroscopia eletrônica na região do UV-Visível**

Os espectros eletrônicos na região do UV-visível foram obtidos nos espectrofotômetros *Agilent 8453* e *Agilent 8454*, com lâmpadas de deutério e tungstênio que realizam varredura de 190 a 1100 nm. Os espectros foram obtidos em cubetas de quartzo fundido de 1,000 cm ou 0,100 cm de caminho óptico.

### **Análise Elementar**

A análise elementar dos complexos foi realizada na Central Experimental Multiusuário (CEM) da UFABC de Santo André, por meio do equipamento *Analisador Elementar Flash EA 1112 (Thermo Scientific) – CNHS* que possui cromatógrafo a gás com arraste de He capaz de analisar os seguintes gases: CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, apresentando erro experimental de até 5%.

### **Instrumentação Fotoquímica (Fotoisomerização/Fotólise)**

As fotólises estacionárias dos compostos foram realizadas em um sistema fotoquímico da *Oriel*, constituído de uma lâmpada de mercúrio/xenônio de 200 W alimentada por uma fonte modelo 69907. A seleção do comprimento de onda de

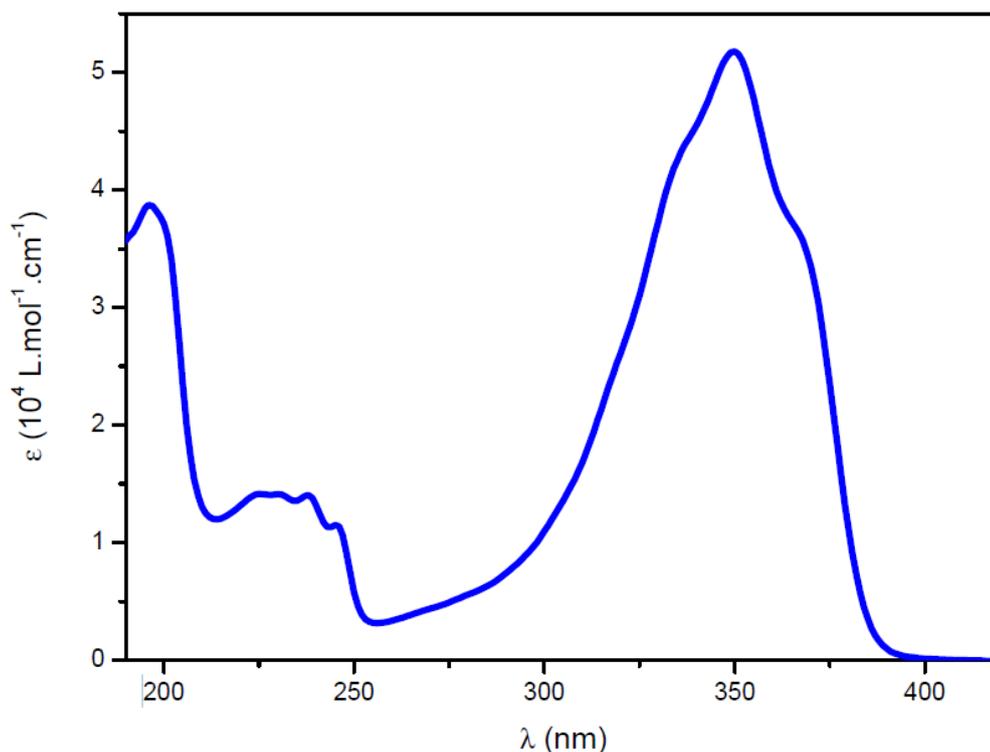
fotólise foi feita por meio de filtros de interferência apropriados. Os experimentos foram realizados numa cubeta retangular de 1,000 cm de caminho óptico acoplada a uma de 0,100 cm de caminho óptico, na qual as leituras de absorbância foram realizadas diretamente. A solução foi homogeneizada por agitação magnética.

A intensidade luminosa do sistema lâmpada/filtro foi determinada pelo actinômetro químico *tris(oxalato)ferrato* de potássio antes e depois de cada experimento, seguindo o procedimento descrito na literatura para a técnica de actinometria.<sup>19</sup>

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Absortividade molar do ligante *trans*-BPENB

Com o objetivo de fazer uma primeira caracterização do ligante estudado, realizou-se a determinação da absortividade molar ( $\epsilon$ ) do mesmo e a atribuição de suas bandas no espectro eletrônico obtido em UV-vis (**figura 2**).



**Figura 2** - Absortividade molar por comprimento de onda do *trans*-BPENB.

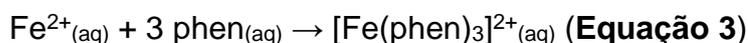
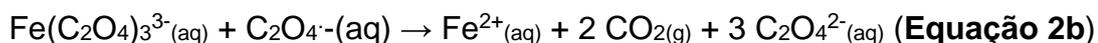
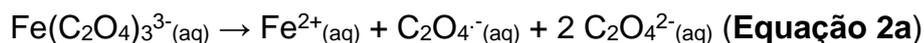
Destaca-se a banda com absorvidade máxima em 350 nm, com  $\epsilon$  de  $5,2 \times 10^4$  que pode ser atribuída a uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do sistema  $\pi$  delocalizado conjugado em toda a molécula. A banda com absorvidade máxima em 233 nm, por sua vez, é referente a uma transição  $\pi \rightarrow n^*$ , onde se tem a transição dos elétrons do sistema  $\pi$  do anel para orbitais não ligantes do heteroátomo de nitrogênio.

### Fotoisomerização do ligante livre *trans*-BPENB

Definiu-se como primeiro passo um estudo com o ligante isomerizável *trans*-BPENB livre (não coordenado a centro metálico). O objetivo foi verificar sua fotoisomerização em solução e caracterizá-la em relação ao rendimento quântico, tendo um primeiro contato com as técnicas de fotólise e actinometria.

A actinometria com o padrão *tris*(oxalato)ferrato possibilitou definir a intensidade luminosa da lâmpada utilizada nas análises em unidades de fótons por segundo (ou quanta por segundo), possibilitando verificar que a fonte luminosa não oscila consideravelmente durante o tempo de trabalho, além de gerar dados importantes para as medições realizadas nas análises. Este processo foi repetido diversas vezes com o intuito de se familiarizar com a técnica, considerando que esta é realizada ao decorrer de toda a pesquisa deste trabalho.

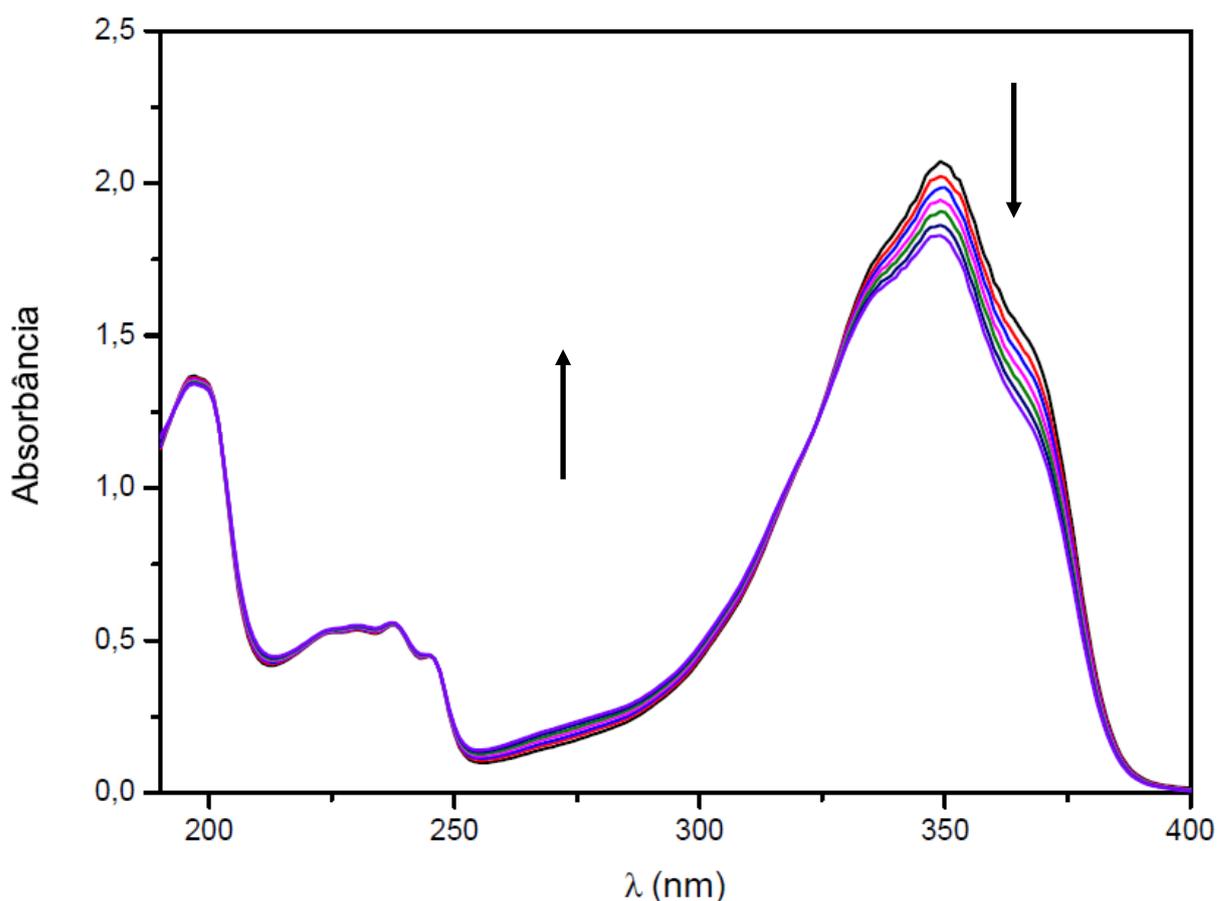
Na actinometria, com a incidência de luz monocromática (365 ou 404 nm) em uma solução de *tris*(oxalato)ferrato, geraram-se íons ferro(II) (**equação 2a e 2b**) que são posteriormente quantificados em espectrofotometria UV-Vis através da reação com o ligante 1,10-fenantrolina, produzindo o complexo  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  (**equação 3**) que possui intensa absorção na região do vermelho ( $\epsilon \sim 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Conhecendo-se o valor reportado<sup>19</sup> de rendimento quântico da reação, obtém-se a intensidade luminosa da lâmpada pela **equação 4**.



$$I_o = N_a / (t * \phi) \text{ (Equação 4)}$$

Sendo  $I_o$  (Intensidade luminosa),  $N_a$  (Número de íons  $Fe^{2+}$  gerados),  $t$  (tempo de irradiação da amostra) e  $\phi$  (rendimento quântico da reação).

Com a quantificação da intensidade luminosa da lâmpada procedeu-se o ensaio de fotoisomerização/fotólise do *trans*-BPENB livre com irradiação em 365 nm e acompanhamento por UV-vis, **figura 3**.



**Figura 3** – Variações espectrais em função do tempo de irradiação a 365 nm da solução  $4,11 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do ligante livre *trans*-BPENB em acetonitrila ( $\Delta t = 3\text{s}$ ).

Evidencia-se que, conforme o tempo de irradiação aumenta, ocorre uma diminuição de absorbância na região do espectro UV-vis que compreende a faixa de aproximadamente 325 a 380 nm. Este fenômeno é atribuído à formação do composto *cis* em comparação com o reportado na literatura para o ligante *trans*-1,2-bis(4-

piridil)etileno (*trans*-bpe)<sup>5,15</sup>. Esse processo de fotoisomerização dos ligantes livres ocorre através do estado excitado intraligante (IL), seja ele o <sup>1</sup>IL, de maior energia, ou o <sup>3</sup>IL, que exige a ocorrência de um cruzamento intersistema por conta da mudança de spin.<sup>12</sup> O rendimento quântico ( $\phi_x$ ) desta reação pode ser determinado tomando-se como base um comprimento de onda fixo para a quantificação de espécies isomerizadas, **equação 5**. Os valores médios obtidos após três medidas estão sumarizados na **tabela 3**. Como mencionado anteriormente, como aqui a porcentagem de espécies isomerizadas foi obtida por espectro eletrônico, este rendimento quântico é dito aparente.

$$\phi_x = (N_x * t_a * \phi_a) / (N_a * t_x) \text{ (Equação 5)}$$

Sendo  $N_x$  (Número de íons isomerizados),  $t_a$  (Tempo de irradiação do actinômetro),  $\phi_a$  (Rendimento quântico do actinômetro),  $N_a$  (Número de íons  $Fe^{2+}$  gerados) e  $t_x$  (Tempo de irradiação do *trans*-BPENB).

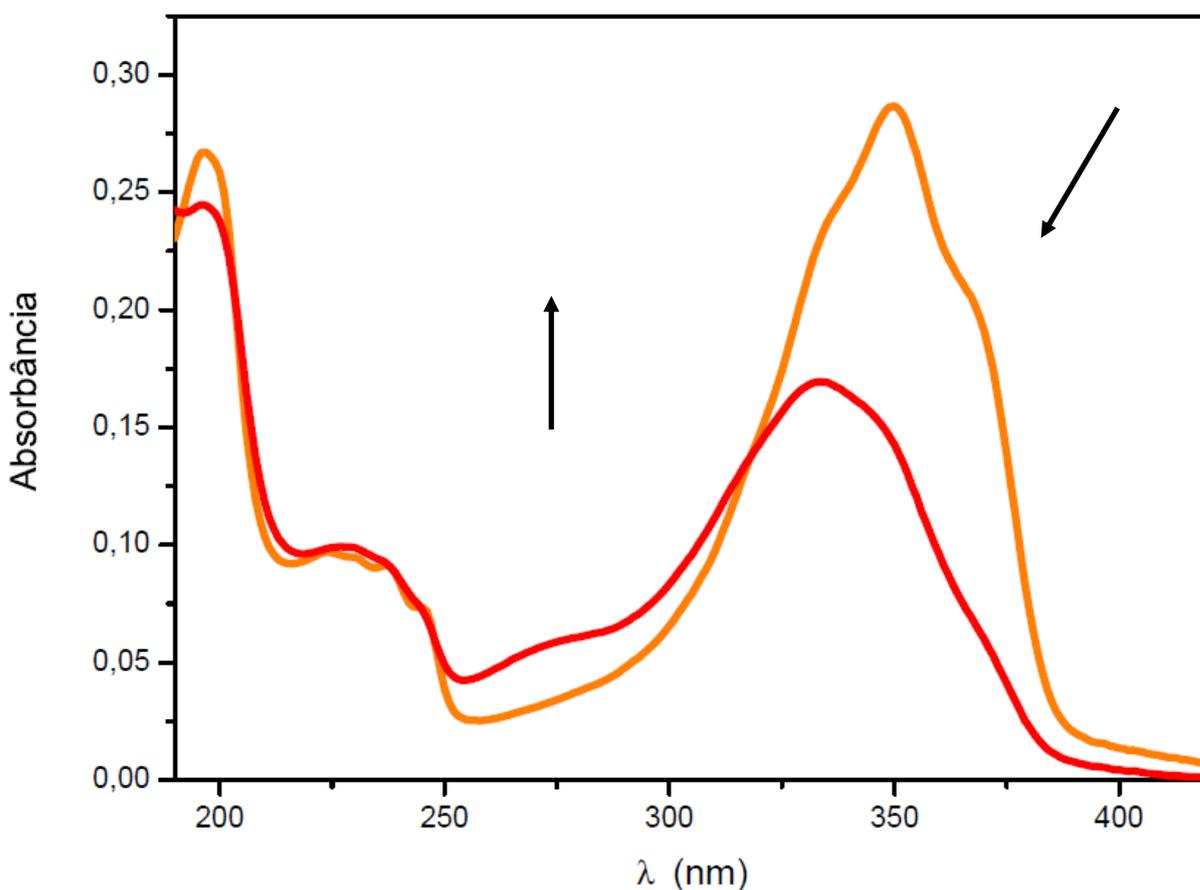
**Tabela 3-** Rendimentos quânticos de fotoisomerização do *trans*-BPENB em acetonitrila sob irradiação a 365 nm.

$\lambda_{exc} / \text{nm}$	$\lambda_{acomp} / \text{nm}$	$\Phi_{aparente}$	% fotólise aparente	$\Phi_{médio\ aparente}$		
365 <sup>a</sup>	355	0,20 <sup>a1</sup>	1,8	0,24		
		0,21	3,7			
		0,24	6,3			
		0,28	10,1			
		0,30 <sup>a2</sup>	2,7		0,27	
		0,26	4,7			
		0,26	6,9			
		0,26	9,2			
		0,21 <sup>a3</sup>	1,7		0,23	
		0,25	4,1			
		0,22	5,4			
		0,24	8,0			
	365	0,35 <sup>a1</sup>	3,2	0,34		
			0,33		5,9	
			0,33		8,9	
			0,36		12,9	
		0,39 <sup>a2</sup>	3,5		0,34	
			0,33			5,9
			0,34			9,0
			0,33			11,7
0,32 <sup>a3</sup>		2,7	0,34			
		0,33			5,5	
		0,34			8,5	
		0,35			11,6	
375	0,42 <sup>a1</sup>	3,8	0,40			
		0,39		7,1		
		0,39		10,6		
		0,42		14,9		
	0,49 <sup>a2</sup>	4,3		0,42		
		0,42			7,4	
		0,41			11,0	
		0,40			14,1	
	0,43 <sup>a3</sup>	3,6		0,42		
		0,43			7,2	
		0,43			10,7	
		0,42			13,9	

(a)  $I_0 = 2,27 \times 10^{15}$  quanta. $s^{-1}$ ,  $\Delta t = 3s$ ;  $a^1 = 4,08 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>,  $a^2 = 4,11 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>,  $a^3 = 4,43 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>;

1;

Diferentemente ao comportamento reportado para o *trans*-bpe livre,<sup>15</sup> a variação que se observa de acordo com o comprimento de onda de acompanhamento escolhido, se dá pelo fato de que não se sabe exatamente em qual comprimento de onda a influência do composto na forma *cis* é mais pronunciada frente ao *trans*. Essa influência pode ser mais bem observada em casos extrapolados, onde o tempo de irradiação da amostra ultrapassa três minutos, como na **figura 4**, que evidencia o aumento da absorbância na banda em comprimentos de onda menores e o decréscimo diagonal da absorbância na banda em comprimentos de onda maiores.



**Figura 4** - Variações espectrais em função do tempo de irradiação a 365 nm da solução  $5,68 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do ligante livre *trans*-BPENB em acetonitrila ( $\Delta t = 200\text{s}$ ).

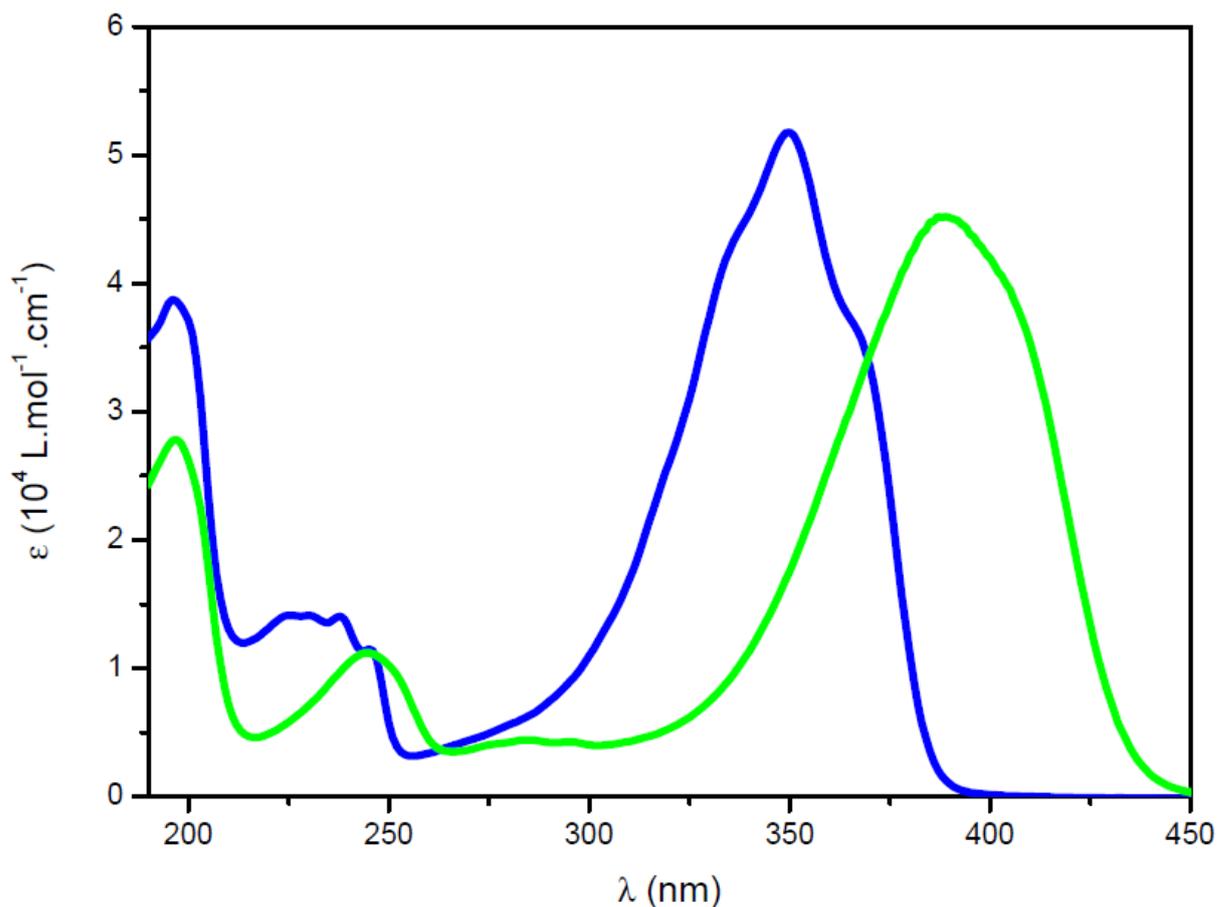
Para ajustar estes dados a reação de fotoisomerização do ligante livre deve ser acompanhada por RMN de  $^1\text{H}$ , obtendo-se o rendimento quântico real. Relembrando, essa técnica permite analisar e quantificar os sinais das espécies *cis* e *trans*

separadamente, uma vez que devem possuir sinais distintos.<sup>15</sup> Dessa forma, estes valores de rendimento quântico podem ser revisitados e ajustados, caso a influência do fotoproduto seja significativa no processo de acompanhamento da fotoisomerização por UV-vis. Esta análise estava prevista para ser realizada na segunda metade do trabalho, mas não foi possível de ser conduzida.

### **Fotoisomerização do ligante livre *trans*-BPENB protonado**

Após os ensaios com o ligante *trans*-BPENB livre, optou-se por prosseguir os estudos em um ambiente semelhante ao da complexação por centros metálicos. Desta forma, é possível verificar preliminarmente se o deslocamento da nuvem eletrônica, causado pela coordenação, pode alterar o padrão de isomerização do composto. Uma maneira simples de gerar esse deslocamento de nuvem é através da protonação do composto.

O deslocamento da nuvem eletrônica é claramente evidenciado através de análise de espectro eletrônico UV-vis, onde verifica-se um deslocamento de banda para comprimentos de onda maiores (menor energia), ou seja, um deslocamento batocrômico, **figura 5**.



**Figura 5** - Comparativo de espectro UV-vis do *trans*-BPENB. — *trans*-BPENB — *trans*-BPENB protonado.

Com este composto sintetizado procede-se novamente a rotina de fotoisomerização, desta vez com a possibilidade de realizar a irradiação tanto em 365 nm quanto em 404 nm. O mesmo padrão de acompanhamento por espectro eletrônico reportado na **figura 3** foi visualizado nos novos ensaios. Os valores calculados de rendimento quântico aparente estão sumarizados na **tabela 4** a seguir.

**Tabela 4** - Rendimentos quânticos de fotoisomerização do *trans*-BPENB protonado em acetonitrila sob irradiação a 365 e 404 nm.

$\lambda_{exc}$ / nm	$\lambda_{acomp}$ / nm	$\Phi_{aparente}$	% fotólise aparente	$\Phi$ médio aparente	$\lambda_{exc}$ / nm	$\lambda_{acomp}$ / nm	$\Phi_{aparente}$	% fotólise aparente	$\Phi$ médio aparente	
365 <sup>a</sup>	390	0,79 <sup>a1</sup>	5,9	0,50	404 <sup>b</sup>	390	0,62 <sup>b1</sup>	7,2	0,47	
		0,58	8,7				0,47	10,9		
		0,51	11,3				0,43	14,6		
		0,49 <sup>a2</sup>	4,0	0,45			0,47 <sup>b2</sup>	4,9	0,45	
		0,53	8,6				0,46	9,7		
		0,50	12,1				0,46	14,4		
	0,53 <sup>a3</sup>	4,2	0,43	0,42 <sup>b3</sup>	4,3	0,42				
	0,49	7,8		0,42	8,6					
	0,44	10,5		0,41	12,5					
	400	400	0,88 <sup>a1</sup>	6,6	0,59	400	400	0,71 <sup>b1</sup>	8,2	0,54
			0,67	10,0				0,53	12,8	
			0,60	13,4				0,48	17,5	
0,59 <sup>a2</sup>			4,8	0,53	0,57 <sup>b2</sup>			6,0	0,52	
0,62			10,0		0,53			11,7		
0,59			14,2		0,53			17,3		
0,62 <sup>a3</sup>		5,0	0,51	0,50 <sup>b3</sup>	5,1	0,48				
0,56		9,0		0,49	10,5					
0,51		12,5		0,47	15,1					
410		410	1,00 <sup>a1</sup>	7,4	0,67	410	410	0,84 <sup>b1</sup>	9,7	0,62
			0,77	11,5				0,61	14,9	
			0,68	15,2				0,55	20,0	
	0,68 <sup>a2</sup>		5,5	0,61	0,67 <sup>b2</sup>			6,9	0,61	
	0,73		11,8		0,63			13,8		
	0,68		16,4		0,62			20,2		
	0,71 <sup>a3</sup>	5,7	0,59	0,59 <sup>b3</sup>	6,0	0,57				
	0,66	10,7		0,58	12,4					
	0,60	14,5		0,55	17,7					

(a)  $I_0 = 3,47 \times 10^{15}$  quanta. $s^{-1}$ ,  $\Delta t = 3s$ ;  $a^1 = 7,67 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>,  $a^2 = 7,05 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>,  $a^3 = 7,12 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>; (b)  $I_0 = 3,30 \times 10^{15}$  quanta. $s^{-1}$ ,  $\Delta t = 3s$ ;  $b^1 = 4,66 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>,  $b^2 = 5,21 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>,  $b^3 = 5,32 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>;

Novamente, a variação que se observa de acordo com o comprimento de onda de acompanhamento escolhido se deve pelos mesmos fatores considerados anteriormente. Além disso, neste caso verifica-se que o deslocamento da nuvem

ocasionou um aumento do rendimento quântico da reação, sugerindo que a coordenação deste ligante a um centro metálico poderia favorecer a isomerização do composto.

Os próximos passos deste trabalho compreenderiam os estudos de fotólise com os complexos di-nucleares propriamente ditos. Estes estudos foram iniciados, no entanto, foi neste momento que a crise do coronavírus estourou. Os experimentos preliminares de fotoisomerização destes complexos, ainda não completamente purificados, mostravam variações espectrais semelhantes ao observado para o ligante livre, e que dessa forma poderiam ser atribuídas ao processo de fotoisomerização *trans-cis* do ligante BPENB coordenado. No entanto, mais dados precisariam ser gerados para discutir melhor esses ensaios. Aqui se abre uma possibilidade para uma continuidade futura deste projeto.

## **CONCLUSÃO**

Complexos de rênio(I) com ligantes fotoisomerizáveis estão sendo cada vez mais pesquisados na química inorgânica, e isso se deve muito pelo fato de que recentes aplicações práticas destes compostos se mostram promissoras em várias vertentes, até mesmo medicinais.

O trabalho aqui executado procurou contribuir com esta área de pesquisa tão promissora. Infelizmente, o contexto no qual este estudo foi executado dificultou bastante o desenvolvimento mais aprofundado e detalhado do mesmo. No entanto, o que foi desenvolvido até aqui pode servir de base e alicerce para trabalhos futuros, podendo ser revisitado e continuado.

Toda a dedicação com relação ao levantamento bibliográfico e às bases teóricas deste trabalho, juntamente com a parte experimental que pode ser conduzida, foram muito úteis para meu desenvolvimento pessoal, e como complemento da minha graduação. Isso já torna válido o trabalho aqui desenvolvido como trabalho de conclusão de curso.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ITOKAZU, Melina K. **Reações fotoinduzidas em alguns complexos de rênio e desenvolvimento de dispositivos moleculares**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2020.
2. MÜLLER, Andressa V.; GONÇALVES, Márcia R.; RAMOS, Luiz D.; POLO, André S.; FRIN, Karina P. M. **A importância do estado excitado  $^3\text{MLCT}$  de compostos de Ru (II), Re (I) e Ir (III) no desenvolvimento de fotossensores, OLEDs e fotorredução de  $\text{CO}_2$** . *Química Nova*, v. 40, n. 2, p. 200-213, 2017.
3. PATROCÍNIO, Antonio O. T.; IHA, Neyde Y. M. **Photoswitches and luminescent rigidity sensors based on *fac*-[Re(CO) $_3$ (Me $_4$ phen)(L)] $^+$** . *Inorganic chemistry*, v. 47, n. 23, p. 10851-10857, 2008.
4. YAM, Vivian W. W.; LAU, Victor C. Y.; WU, Li X. **Synthesis, photophysical, photochemical and electrochemical properties of rhenium(I) diimine complexes with photoisomerizable pyridyl-azo, -ethenyl or -ethyl ligands**. *Journal of the Chemical Society - Dalton Transitions*, n. 9, p. 1461-1468, 1998.
5. POLO, André S.; ITOKAZU, Melina K.; FRIN, Karina M.; PATROCÍNIO Antonio O. de T.; IHA, Neyde Y. M. **Light driven *trans*-to-*cis* isomerization of stilbene-like ligands in *fac*-[Re(CO) $_3$ (NN)(*trans*-L)] $^+$  and luminescence of their photoproducts**. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 250, n. 13-14, p. 1669-1680, 2006.
6. YAMAZAKI, Yasuomi; ISHITANI, Osamu. **Synthesis of Os(II)-Re(I)-Ru(II) hetero-trinuclear complexes and their photophysical properties and photocatalytic abilities**. *Royal Society of chemistry*, v. 9, n. 4, p. 1031-1041, 2018.
7. CI, Chenggang; CARBÓ, Jorge J.; NEUMANN, Ronny; de GRAAF, Coen; POBLET, Josep M. **Photoreduction mechanism of  $\text{CO}_2$  to CO catalyzed by a rhenium(I)- polyoxometalate hybrid compound**. *ACS Catalysis*, v. 6, n. 10, p. 6422-6428, 2016.
8. KITANOVIC, Igor; CAN, Suzan; ALBORZINIA, Hamed; KITANOVIC, Ana; PIERROZ, Vanessa; LEONIDOVA, Anna; PINTO, Antonio; SPINGLER, Bernhard; FERRARI, Stefano; MOLTENI, Roberto; STEFFEN, Andreas; METZLER-NOLTE, Nils; WÖLFL, Stefan; GASSER, Gilles. **A deadly organometallic luminescent probe: anticancer activity of a *rel* bisquinoline complex**. *Chemistry - A European Journal*, v. 20, n. 9, p. 2496-2507, 2014.
9. LEE, Lawrence C. C.; LEUNG, Kam K.; LO, Kanneth K. W. **Recent development of luminescent rhenium(I) tricarbonyl polypyridine complexes as cellular imaging reagents, anticancer drugs, and antibacterial agents**. *Royal Society of chemistry*, v. 46, n. 47, p. 16357-16380, 2017.
10. RAMOS, Luiz D.; da CRUZ, Hugo M.; FRIN, Karina P. M. **Photophysical properties of rhenium(i) complexes and photosensitized generation of singlet oxygen**. *Photochemical & Photobiological Sciences*, v. 16, n. 4, p. 459-466, 2017.

11. FRIN, Karina P. M.; DA ROCHA, Denis C.; MAMUD, Júlia F.; POLO, André S. **Photoisomerization of di-nuclear rhenium(I) bpe-based compounds.** *Photochemical & Photobiological Sciences*, v. 17, n. 10, p. 1443-1449, 2018.
12. FRIN, Karina P. M.; IHA, Neyde Y. M. **Modulation of *trans*-to-*cis* photoisomerization and photoluminescence of 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene or 4-styrylpyridine coordinated to *fac*-tricarbonyl(5-chloro-1,10-phenanthroline)rhenium(I).** *Inorganica Chimica Acta*, v. 376, n. 1, p. 531-537, 2011.
13. WALLACE, Lynne; JACKMAN, Donald C.; RILLEMA, D. Paul; MERKERT, Jon W. **Temperature dependent emission properties of rhenium (I) tricarbonyl complexes containing alkyl-and aryl-substituted phenanthrolines as ligands.** *Inorganic Chemistry*, v. 34, n. 21, p. 5210-5214, 1995.
14. ZIPP, Arden P.; SACKSTEDER, LouAnn; STREICH, Julie; COOK, Andrew; DEMAS, J. N.; DEGRAFF, B. A. **Luminescence of rhenium (I) complexes with highly sterically hindered alpha-diimine ligands.** *Inorganic Chemistry*, v. 32, n. 24, p. 5629-5632, 1993.
15. FRIN, Karina P. M.; ITOKAZU, Melina K.; IHA, Neyde Y. M.; **<sup>1</sup>H NMR spectroscopy as a tool to determinate accurate photoisomerization quantum yields of stilbene-like ligands coordinated to rhenium (I) polypyridyl complexes.** *Inorganica Chimica Acta*, v. 363, n. 2, p. 294-300, 2010.
16. YAM, Vivian W. W.; YANG, Yu; ZHANG, Jiabin; CHU, Ben W. K.; ZHU, Nianrong. **Synthesis, characterization, and photoisomerization studies of azo- and stilbene-containing surfactant rhenium (I) complexes.** *Organometallics*, v. 20, n. 23, p. 4911-4918, 2001.
17. FRIN, Karina P. M.; ZANONI, Kassio P. S.; IHA, Neyde Y. M. **Optomechanical *trans*-to-*cis* and *cis*-to-*trans* isomerization and unusual photophysical behavior of *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)(CNstpy)]<sup>+</sup>.** *Inorganic Chemistry Communications*, v. 20, p. 105-107, 2012.
18. PATROCINIO, Antonio O. T.; FRIN, Karina P. M.; IHA, Neyde Y. M. **Solid state molecular device based on a rhenium (I) polypyridyl complex immobilized on TiO<sub>2</sub> films.** *Inorganic chemistry*, v. 52, n. 10, p. 5889-5896, 2013.
19. KUHN, H. J.; BRASLAVSKY, S. E.; SCHMIDT, R.; **Chemical Actinometry (IUPAC Technical Report).** *Pure Appl. Chem.*, v. 76, n. 12, p. 2105-2146, 2004.