



DENISSANDER ROSA REZENDE

**PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DOS COMPLEXOS
BIPYRIDÍNICOS DE RE(I)**

**LAVRAS – MG
2021**

DENISSANDER ROSA REZENDE

**PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DOS COMPLEXOS BIPYRIDÍNICOS DE
RE(I)**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, área de concentração
em Química Computacional, para a
obtenção do título de Mestre.

Prof. Dra. Kátia Júlia de Almeida
Orientadora

**LAVRAS - MG
2021**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo próprio aluno.

Rezende, Denissander Rosa.

Propriedades Espectroscópicas dos Complexos Bipiridínicos de Rênio (I) / Denissander Rosa Rezende. - 2021.

84 p.

Orientador(a): Kátia Júlia de Almeida.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. Complexos de Rênio. 2. Teoria do Funcional de Densidade.
3. Espectroscopia UV-Vis. I. de Almeida, Kátia Júlia. II. Título.

DENISSANDER ROSA REZENDE

**PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DOS COMPLEXOS BIPYRIDÍNICOS DE
RE(I)**

SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF RE(I) BIPYRIDINE COMPLEXES

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, área de concentração
em Química Computacional, para a
obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 27 de maio de 2021

Dra. Ângela Leão Andrade UFOP

Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Dra. Kátia Júlia de Almeida UFLA

Prof. Dra. Kátia Júlia de Almeida
Orientadora

**LAVRAS - MG
2021**

*Aos meus pais Antônio e Dulcenéa pelo exemplo de vida,
por toda dedicação, carinho e atenção.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Departamento de Química pelo espaço disponibilizado e pela oportunidade de ingressar em um programa de pós-graduação.

À FAPEMIG, pelo financiamento da bolsa de mestrado. À CAPES e ao CNPq.

A todos o funcionários do DQI, que lutam para manter o espaço adequado para a o avanço da ciência.

À minha orientadora Kátia Júlia que me acompanhou desde a graduação, acreditou no meu potencial e sempre se mostrou empenhada em cada etapa desse projeto.

Aos meus colegas de laboratório e de pós-graduação que me auxiliaram dia após dia na construção do conhecimento.

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

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

MUITO OBRIGADO!

*"Se hoje eu vi mais longe,
foi por estar sobre ombros de gigantes."
(Isaac Newton)*

RESUMO

Desde 1984, as propriedades fotofísicas do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] têm sido exploradas de modo a otimizar sua aplicação catalítica na redução do CO₂, passo essencial no desenvolvimento da fotossíntese artificial. Para isso, a espectroscopia de absorção e emissão eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) tem sido amplamente aplicada. Nesse trabalho, cálculos com a teoria do funcional de densidade independente e dependente do tempo (DFT e TD-DFT, respectivamente) foram realizados para avaliar de forma sistemática os efeitos causados no perfil espectral UV-Vis desse complexo, quando as substituições de ligantes acontecem em seu anel aromático bipyridina (bpy). Essas substituições levaram a um número de 21 complexos investigados. A avaliação dos principais resultados nos permite inferir que a adição de cada um dos ligantes F, NH₂ e COOH ao anel bpy levou, de forma geral, a decréscimos de intensidades na banda de maior intensidade na região entre 200 e 300 nm, exceto para o complexo Re-bpy-2COOH. No caso dos complexos com o ligante NH₂, que é um bom grupo doador de densidade eletrônica via efeito indutivo, nas bandas acima de 300 nm ocorreram deslocamentos para o azul, que variam de 5,5 a 99,7 nm, além da diminuição de suas intensidades. Comparando os resultados dos complexos substituídos com os grupos retiradores de densidade eletrônica F e COOH podemos observar diferentes resultados. A presença do ligante fluoro acarretou na diminuição da intensidade, além de deslocamentos batocrômicos que variam de 3,2 a 24,9 nm nas bandas acima de 300 nm. Já para o ligante carboxilato, interessantes resultados foram obtidos, cujos espectros mostraram, de forma geral, um aumento do número de bandas e de suas intensidades, em particular as localizadas na região visível do espectro. Ademais, deslocamentos batocrômicos variando 5,0 a 165,1 nm foram observados praticamente para todas as bandas acima de 300 nm. Tais resultados, ocasionados pela presença dos grupos carboxilato, estão associados à maior eficiência dos efeitos de retirada de densidade eletrônica via processo de ressonância eletrônica entre esses grupos e os anéis aromáticos dos complexos investigados. De modo geral, os dados obtidos, quanto aos aumentos de intensidade e deslocamentos batocrômicos, apresentam boa relevância, uma vez que, segundo a literatura, complexos bipyridínicos de Re (I) tendem a apresentar bandas com baixas intensidades acima de 300 nm, essas bandas são atribuídas a processos de transferência de carga do metal para o ligante bpy, os quais são essenciais para o processo de redução catalítica do CO₂. O aumento da aromaticidade, causado pela substituição do anel bpy pelos anéis 1,10-fenantrolínicos (phen) e benzo-[f]-1,10-fenantrolínicos (benz-phen) foi também avaliado, indicando diminuições na intensidade que chega a 76,7%. Os resultados obtidos para as transições tripleto indicam também um maior favorecimento dos processos fotoquímicos não radiativos de conversão interna e cruzamento entre sistemas para os complexos COOH substituídos, principalmente causados pelas menores diferenças de energia entre seus estados excitados singletos, bem como entre os estados excitados singletos e tripleto. Consequentemente, os processos fotofísicos radiativos de fluorescência e fosforescência devem ser bastante ativos nesses complexos. Os resultados obtidos nesse estudo indicam, portanto, os complexos COOH substituídos como promissores catalisadores no processo de redução CO₂.

Palavras-chave: Complexos de Rênio, Teoria do Funcional de Densidade, Espectroscopia UV-Vis.

ABSTRACT

Since 1984, the photophysical properties of *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] complex have been studied in order to optimize its catalytic application on CO₂ reduction, this step is crucial to artificial photosynthesis. Therefore, the electronic spectroscopy of emission and absorption in ultra violet and visible region of spectrum (UV-Vis) have been widely used. In this work density functional theory (DFT) and time dependent functional theory (TD-DFT) calculations were used to a systemic evaluation of the effects in the complex's spectrum front of ligand changes in bipyridine ring. This changes leads to 21 complexes which were investigated. The main results indicate that adding each one of the ligand F, NH₂ and COOH in the bpy ring leads to intensity decreases in the highest intensity band in the region between 200 and 300 nm, except to the Re-bpy-2COOH complex. In the NH₂ complexes instance, which is a good donor of electronic density by induction, in the bands over 300 nm blue shifts were observed, varying from 5.5 to 99.7 nm, moreover intensity decreases were also computed. Comparing the results of substituted complexes with electronic withdrawn effect F and COOH, small intensity changes and shifts varying from 3.2 to 24.9 nm can be observed in bands over 300 nm caused by fluoro ligand presence. To carboxyl ligands, interesting results have been found to this substituted complex, the spectra showed an increase in the bands number and its intensities, in particular, those located in the visible region of electromagnetic spectra. Furthermore, bathochromic shifts varying from 5.0 to 165.1 nm were observed in almost all bands over 300 nm. These results, caused by the presence of carboxyl group, should be due its higher efficiency of the electronic withdrawn effects promoted by the electronic resonance between this group and the aromatic rings of the investigated complexes. Overall these results are very significant, once it is well-known that the bipyridine complexes of Re(I) tends to present low intensity band over 300 nm, these bands are attributed to a process called metal-to-ligand charge transfer (MLCT), this process is essential to the photocatalytic reduction of CO₂. The aromatic increase, cause by the substitution of the bpy ring to 1,10-phenantroline (phen) and benzo-[f]-1,10-phenantroline (benz-phen) were also evaluated, showing high intensity decreases which reaches 76.7%. The results obtained to the triplet transitions are favorable to the non-radioactive photochemical processes of internal conversion and intersystem crossing to the COOH substituted complexes, mainly due the smaller differences between its singlets excited states, as well between the singlet and triplet excited states. Consequently, the radioactive photophysical processes of fluorescence and phosphorescence should be very active in these complexes. The results obtained by this work indicate that the COOH substituted complexes as promising catalysts in the CO₂ reduction process.

Keywords: Rhenium complexes, Density Functional Theory, UV-Vis spectroscopy

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Complexo <i>fac</i> -[Re(bpy)(CO) ₃ Cl]. (a) Estrutura bidimensional do complexo; (b) Estrutura tridimensional do complexo otimizada em B2PLYP/ZORA-def2-TZVPP.	15
Figura 2 - Complexos de Re(I) investigados no presente estudo denominados como: (i) monossubstituídos, <i>i. e.</i> , com apenas um grupo R ₁ na posição meta de cada átomo nitrogênio de cada anel; (ii) dissusbstituídos com dois grupos R ₁ ,R ₁ presentes em cada anel	16
Figura 3 - Saída dos ligantes lábeis do composto de coordenação <i>fac</i> -[Re(bpy)(CO) ₃ Cl], onde o processo b é termodinamicamente mais favorável	20
Figura 4 - Diagrama adaptado de Perrin-Jablonski para um sistema molecular genérico com estados eletrônicos singletos (S _n) e tripletos (T _n). Processos fotoquímicos: (I) excitação eletrônica; (II) conversão interna; (III) fluorescência, (IV) cruzamento intersistemas e (V) fosforescência	21
Figura 5 - Transições envolvendo os níveis de energia eletrônicos na região UV-Vis de sistemas moleculares	24
Figura 6 - Separação de orbitais <i>d</i> em diferentes campos ligantes	28
Figura 7 - Representação esquemática dos orbitais moleculares de um composto de coordenação e as possíveis transições eletrônicas	30
Figura 8 - Estrutura otimizada B2PLYP/SARC-ZORA-TZVP para o complexo protótipo <i>fac</i> -[Re(bpy)(CO) ₃ Cl]	45
Figura 9 - Espectros de absorção UV-Vis experimental (em acetona * no canto superior direito em azul) e calculados em fase gasosa do complexo protótipo <i>fac</i> -[Re(CO ₃)(bpy)Cl]	52
Figura 10 - Espectro de absorção UV-Vis M06/def2-SVP do complexo protótipo <i>fac</i> -[Re(CO ₃)(bpy)Cl], com suas transições eletrônicas verticais.	54
Figura 11 - Orbitais moleculares M06/def2-SVP envolvidos nas principais transições eletrônicas S ₁ , S ₂ , S ₉ e S ₂₃ do complexo protótipo <i>fac</i> -[Re(CO ₃)(bpy)Cl]	55
Figura 12 - Espectros de absorção eletrônica UV-Vis M06/def2-SVP dos complexos de Re(I) monossubstituídos (R ₁) e dissusbstituídos (R ₁ ,R ₁) com ligantes fluoro: (a) Re-bpy, (b) Re-phen, (c) Re-benz-phen	57
Figura 13 - Espectros de absorção eletrônica UV-Vis M06/def2-SVP para os complexos monossubstituídos (R ₁) e dissusbstituídos (R ₁ ,R ₁) com o grupo amino: (a) Re-bpy, (b) Re-phen, (c) Re-benz-phen	60
Figura 14 - Espectros de absorção eletrônica UV-Vis M06/def2-SVP para os complexos de Re(I) monossubstituídos (R ₁) e dissusbstituídos (R ₁ ,R ₁) com o grupo carboxila: (a) Re-bpy, (b) Re-phen, (c) Re-benz-phen	64
Figura 15 - Diagrama de energias M06/def2-SVP dos estados eletrônicos singletos (S _n) e tripletos (T _n) do complexo protótipo <i>fac</i> -[Re(bpy)(CO) ₃ Cl]	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Transições eletrônicas do tipo $n \rightarrow \pi^*$ de acordo com a classificação dos grupos cromóforos.....	24
Tabela 2 - Comprimentos de ligação e ângulos de ligação calculados e experimentais do complexo <i>fac</i> -[ReCl(bpy)(CO) ₃]	46
Tabela 3 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos protótipo e fluoro substituídos com metodologia B2PLYP.....	48
Tabela 4 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos protótipo e amino substituídos com metodologia B2PLYP	49
Tabela 5 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos protótipo e carboxilato substituídos com metodologia B2PLYP	50
Tabela 6 - Parâmetros associados aos estados excitados com elevadas forças de oscilador que constituem o espectro M06 do complexo protótipo <i>fac</i> -[Re(CO ₃)(bpy)Cl]	53
Tabela 7 - Informações das principais transições eletrônicas M06/def2-SVP singletos dos complexos de Re(I) protótipo e fluoro substituídos	58
Tabela 8 - Informações das principais transições eletrônicas M06/def2-SVP singletos dos complexos de Re(I) protótipo e substituídos com grupos amino	61
Tabela 9 - Informações das principais transições eletrônicas dos espectros dos complexos de Re(I) protótipo e carboxilato substituídos	65
Tabela 10 - Diferenças de energia B2PLYP/SARC-ZORA-TZVP entre os orbitais HOMO-LUMO dos complexos de Re(I) investigados	68
Tabela 11 - Energias dos estados eletrônicos singletos e tripletos dos complexos de Re(I) fluoro substituídos	72
Tabela 12 - Energias dos estados eletrônicos singletos e tripletos dos complexos de Re(I) amino substituídos	74
Tabela 13 - Energias dos estados eletrônicos singletos e tripletos dos complexos de Re(I) carboxilato substituídos	76
Tabela 14 - Cronograma de atividades	79

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVO GERAL	15
2.1. Objetivos específicos	15
3. REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1. O átomo de rênio	17
3.2. Complexos de Rênio	17
3.3. Complexo <i>fac</i>-[Re(bpy)(CO)₃Cl]	18
3.4. Fotofísica e fotoquímica molecular e seus processos	20
3.4.1. Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis).....	22
3.4.2. Espectroscopia de absorção na região UV-Vis para complexos metálicos.....	27
3.4.3. Espectroscopia UV-Vis para complexos de Re(I)	29
3.5. Química teórica como método de análise	30
3.5.1. Introdução à Teoria do Funcional de Densidade	31
3.5.1.1. Os princípios fundamentais da DFT	32
3.5.1.2. O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn: Densidade como variável	34
3.5.1.3. O segundo teorema de Hohenberg-Kohn: O mínimo de energia	36
3.5.1.4. O método Kohn-Sham	37
3.5.1.5. Funcionais de troca e correlação	41
4. METODOLOGIA	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1. Geometrias: Validação da Metodologia	45
5.2. Espectros UV-Vis: Validação da metodologia	52
5.2.1. Espectros UV-Vis fluoro, amino e carboxilato substituídos.....	56
5.2.2. Processos fotoquímicos	68
6. CONCLUSÃO	78
7. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES	79
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

1. INTRODUÇÃO

Uma das mais desafiadoras tarefas da atualidade é a substituição dos combustíveis fósseis por fontes de energia que sejam menos prejudiciais ao meio ambiente e que sejam sustentáveis. Essa substituição é necessária uma vez que os combustíveis fósseis são uma fonte limitada e ambientalmente muito poluidoras. Segundo José Eustáquio Diniz Alves, em seu artigo publicado na revista EcoDebate em 2019, os níveis de CO₂ na atmosfera chegaram a 37 milhões de toneladas no mesmo ano, representando concentração de 411,4 ppm. Tal valor está muito acima dos 280 ppm medidos em 1900, quando foi feita a primeira medida. Ademais, em 2019, pesquisadores alemães do Instituto de Pesquisa de Potsdam para o Impacto Climático (PIK) reportaram que as emissões de gás carbônico relacionadas à atividade humana aumentaram globalmente o nível de CO₂ na atmosfera em mais de 40% no período de um século e meio.

Para suprir a demanda energética mundial, existem várias fontes de energias alternativas, tais como a eólica, de biomassa, a geotérmica, a nuclear e a solar. Todavia, tais fontes ainda apresentam alguns entraves como, por exemplo, a ineficiência quanto à conversão e armazenamento da energia obtida - como é o caso da energia solar - e a poluição ambiental como é o caso da energia de biomassa e nuclear. Devido aos problemas previamente explicitados, surge a ideia da fotossíntese artificial, que consiste em mimetizar em laboratório o processo de fotossíntese realizado pelos organismos clorofilados. Esse processo pode viabilizar a utilização efetiva da energia solar em grande escala, pois por meio de substâncias abundantes como água, dióxido de carbono e energia solar, moléculas altamente energéticas, como - por exemplo - a glicose, podem ser produzidas, de modo que a energia absorvida nesse processo pode ser armazenada na forma de ligações químicas (SOUSA, S. F.; PATROCINIO, A. O. T., 2014). Dessa maneira, é possível a posterior utilização dessa energia de forma limpa e eficiente, auxiliando ainda na reciclagem do gás carbônico presente na atmosfera.

Para o desenvolvimento da fotossíntese artificial duas reações catalíticas são inicialmente necessárias, ou seja, a oxidação da molécula de água e a redução do CO₂. Nesse sentido, alguns estudos publicados em 1974 reportaram a eficiência do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl], onde bpy = 2,2'-bipiridina, em reduzir quimicamente a molécula de CO₂. Depois disso, vários grupos de pesquisas vêm se empenhando na otimização das propriedades fotofísicas e fotoquímicas desse complexo e seus análogos. Essas propriedades podem ser exploradas de maneira mais eficiente por meio de estudos sistemáticos sobre as propriedades

espectroscópicas dessa classe de compostos. Em particular, a espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) é de fundamental importância no entendimento dos processos de absorção e desativação dos estados eletrônicos excitados, que fornecem informações sobre os possíveis processos fotofísicos presentes nesses complexos de Re(I). O presente estudo tem como principal foco a determinação computacional dos efeitos de substituição de ligantes no anel bipyridínico do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] ocasionados nas propriedades fotofísicas desse complexo.

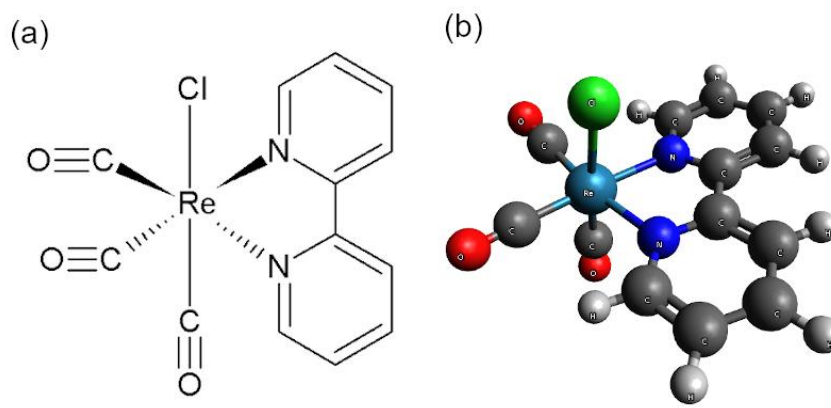
2. OBJETIVO GERAL

Investigar, por meio de técnicas computacionais, as propriedades geométricas e de absorção do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl], mostrado na Figura 1, e de seus derivados substituídos, com grupos doares e aceptores de densidade eletrônica (F, NH₂ e COOH) adicionados no anel bpy, bem como pela substituição desse anel por anéis com a aromaticidade estendida, i.e., 1,10-fenatrolina (phen) e benzo-[f]-1,10-fenantrolina (benz-phen), como mostrados na Figura 2.

2.1. Objetivos Específicos

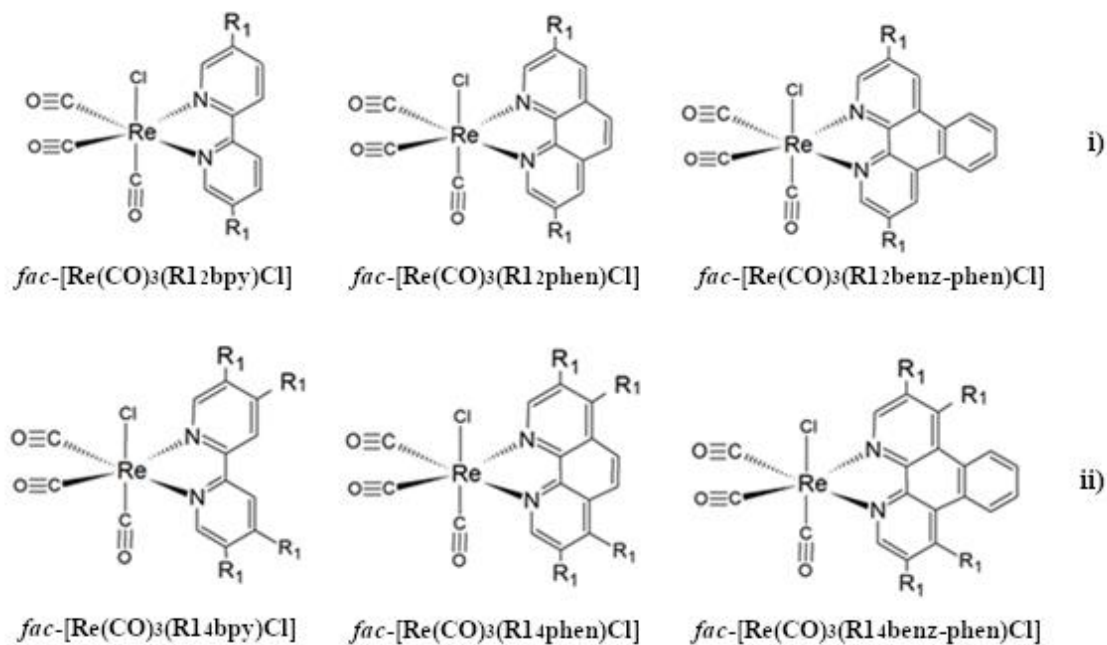
- i) Realizar um estudo com diferentes metodologias de cálculo para determinar o melhor nível para a reprodução da geometria e do espectro de absorção UV-Vis do complexo protótipo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl], usando para isso dados experimentais disponíveis na literatura.
- ii) Realizar cálculos de otimização de geometria e de frequência vibracional dos 21 complexos de Re(I) investigados;
- iii) Realizar cálculos de espectro de absorção eletrônica UV-Vis, com multiplicidade singlete de todos os complexos otimizados discriminando e atribuindo as principais transições eletrônicas.
- iv) Investigar os processos fotofísicos desses complexos por meio do espectro de absorção e UV-Vis, com multiplicidade de spin tripleto.

Figura 1 – Complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl]. (a) Estrutura bidimensional do complexo; (b) Estrutura tridimensional do complexo otimizada em B2PLYP/ZORA-def2-TZVPP.



Fonte: Do Autor (2021)

Figura 2: Complexos de Re(I) investigados no presente estudo denominados como: (i) monosubstituídos, *i. e.*, com apenas um grupo R_1 na posição meta de cada átomo nitrogênio de cada anel; (ii) dissubstituídos com dois grupos R_1, R_1 presentes em cada anel;



bpy = 2,2'-bipiridina; phen = 1,10-fenantrolina e
benz-phen = benzo-[f][1,10]fenantrolina

$R_1 = H, F, NH_2$ e $COOH$

Fonte: Do Autor (2021)

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. O átomo de rênio

O rênio é um elemento químico natural de número atômico 75 e massa 186,21 a.u. Ele foi descoberto e caracterizado em 1925 na Alemanha, por Walter Noddack, Ida Tacke e Otto Bergo por meio de minerais de platina e da columbita (DRUCE, 2013). Esse metal de transição do terceiro período do bloco-*d* apresenta coloração branco-prateada, com uma das mais altas temperaturas de fusão (3453,15K) e ebulição (5869,15K) (ZHA; BASSETT; SHIM, 2004).

O alto número de elétrons no Rênio leva à seguinte configuração eletrônica $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^5$, o que incumbe a presença de efeitos relativísticos nesse centro metálico e seus complexos derivados (PYYKKO; DESCLAUX, 1979). Os possíveis estados de oxidação desse elemento variam de -3 a +7.

As principais aplicações desse metal estão relacionadas às suas propriedades físico-químicas, tais como sua eficiência como agente redutor, a resistência a altas temperaturas, sua boa ductilidade e a possibilidade de se tornar um supercondutor quando presente em ligas metálicas com o molibdênio (Mo) (AGNEW; LEONHARDT, 2003; LIANG; ACHARJYA; ANITO; VOGL et al., 2019; SHATERNIK; IVANJUTA; SHATERNIK, 2006; SHERMAN; TUFFIAS; KAPLAN, 1991). Atualmente, o rênio é utilizado na fabricação de fios de fornos elétricos, em camadas de proteção para joias e em filamentos de espectrômetro de massas. Adicionalmente, quando combinado com a platina, ele tem sido empregado como catalisador para a obtenção de chumbo metálico, gasolina de alta octanagem e em superligas resistentes a altíssimas temperaturas para a fabricação de motores de jatos (PITZER, 1979).

3.2. Complexos de Rênio

Os complexos de rênio mais comuns são aqueles com o estado de oxidação -1, +1, +3 e +5 (HERRMANN, 1988). Os complexos cujo átomo de rênio possui os números de oxidação (NOX) +1 e +5 são majoritariamente diamagnéticos. Todavia, alguns dos complexos com NOX +5 podem apresentar um leve paramagnetismo em elevadas temperaturas (CONSTABLE, 2003; SIEH; KUBIAK, 2016). Adicionalmente, segundo Constable e colaboradores, os complexos de rênio(III) são em grande parte paramagnéticos, salvo quando o número de coordenação de tais complexos é cinco ou sete. Nesses casos as propriedades diamagnéticas se tornam comumente presentes.

Dentre os complexos de rênio(I) a classe dos complexos bipyridínicos é a que mais chamam a atenção do ponto de vista científico. Esses complexos foram primeiramente investigados por Wrighton e colaboradores em 1974 que perceberam habilidades fotofísicas e fotoquímicas notáveis (FREDERICKS; LUONG; WRIGHTON, 1979; WRIGHTON; MORSE, 1974). Devido a essas características, esses complexos puderam ser utilizados em diversas aplicações, tais como dispositivos emissores de luz, sondas de DNA e em processos de transferência de carga (BERTRAND; CLÈDE; GUILLOT; LAMBERT et al., 2014; WANG, 2014; XU; LU; HUANG; WANG et al., 2014; YAMAZAKI; TAKEDA; ISHITANI, 2015). Tais aplicações se tornaram possíveis graças, principalmente, às características intrínsecas desses compostos, como alta estabilidade química e preparações fáceis, além de viabilidade econômica (LIN; CHEN; SUN; LEES, 2011). Um caso particular dessa classe de complexos apresenta especial aplicação no processo de fotossíntese artificial e será apresentado na próxima seção.

3.3. Complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl]

Quando se trata do processo de fotossíntese artificial, a energia solar é convertida em energia química, pela transformação de moléculas abundantes como o CO₂ e a água em moléculas com alto valor energético como, por exemplo, a glicose (C₆H₁₂O₆) e outros compostos carbonílicos. O primeiro passo para realizar esse processo é a oxidação da água e a redução do CO₂. No início do anos 80, Hawecker e colaboradores reportaram o complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] como o primeiro catalisador de Rênio na redução eletroquímica do CO₂ → CO.-(HAWECKER; LEHN; ZIESSEL, 1984). Esse complexo tem se mostrado um eficiente fotocatalisador para a redução do gás carbônico, uma vez que o CO₂ pode se coordenar facilmente ao centro metálico, sendo reduzido para CO· via processos de transferência de carga metal-ligante (ML).

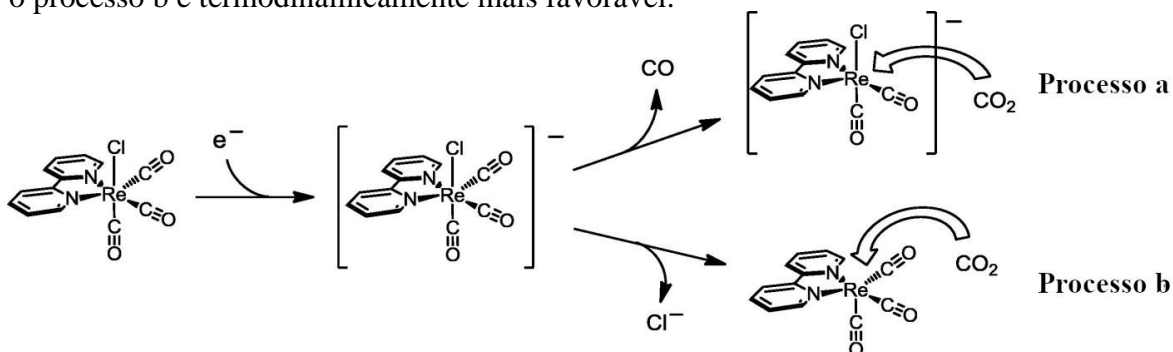
Vários estudos têm sido realizados com o objetivo de aperfeiçoar as propriedades catalíticas desse complexo (HOFFMANN; MOSS; BAUM, 2011; LEE; LIAO; TSAI; HUANG et al., 2013; LI; AN; PARK; KHRAISHEH et al., 2014; PATROCINIO; FRIN; MURAKAMI IHA, 2013; PATROCINIO; MURAKAMI IHA, 2008; POPOV; LUNA; ORCHANIAN; HAIGES et al., 2018; YADAV; BAEG; OH; PARK et al., 2012; ZHOU; LI; LIU; CHEN et al., 2016). Para isso, vários esforços têm sido direcionados na modificação estrutural dos ligantes desse complexo, gerando dessa forma vários dos seus análogos.

As principais propriedades químicas dos complexos bipyridínicos de rênio(I) são:

- I. Cores variadas, como amarelo (PATROCINIO; MURAKAMI IHA, 2008; POPOV; LUNA; ORCHANIAN; HAIGES *et al.*, 2018), laranja e vermelho escuro (POTOCNY; TEESDALE; MARANGOZ; YAP *et al.*, 2019), marrom (ITOKAZU; POLO; DE FARIA; BIGNOZZI *et al.*, 2001) e marrom-esverdeada (SULLIVAN; MEYER, 1984). Tais colorações estão associadas com a natureza fotofísica de seus ligantes.
- II. Geralmente possuem geometrias octaédricas, permitindo, dessa maneira, a existência de isômeros geométricos *fac* e *mer*.
Seus ligantes estão localizados em diferentes posições da série espectroquímica:

$$\Gamma < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{CH}_3\text{CN} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bpy} < \text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{PPh}_3 < \text{CN}^- < \text{CO}.$$
Onde, en = etilenodiamina, bpy = bipyridina, phen = fenantrolina e ph = fenil. Tais ligantes conferem propriedades excepcionais a esses complexos, tais como alta estabilidade termodinâmica, graças às suas ligações químicas fortes - como é o caso dos grupos carbonílicos (CO) e bipyridínicos (bpy). Essa força está particularmente relacionada à presença de retrodoação π desses ligantes para o Re(I) (HUHEEY; KEITER; KEITER; MEDHI, 2006). Outra característica do anel bipyridina é a possibilidade do efeito quelato que estabiliza a formação desses complexos.
- III. Possibilidade de forte efeito *trans* causado pela carbonila axial, que enfraquece acentuadamente a ligação *trans* a ela, promovendo – desta maneira – uma ótima característica de labilidade ao ligante *trans* (X) (grupo abandonador) desses complexos. Esse grupo lábil é responsável pela etapa determinante de formação do estado de transição, envolvido no processo catalítico de redução do CO₂ como mostrado no processo B da Figura 3 (PRADO; SOUSA; MACHADO; PATROCINIO, 2017).
- IV. Anéis polipiridínicos ligados ao átomo central que também possuem grande importância devido a efeito dispersante de carga que, por ventura, possa estar concentrada no metal – tal etapa é determinante para a atuação desses complexos como foto-redutores (CADRANEL; OVIEDO; PIESLINGER; YAMAZAKI *et al.*, 2017).

Figura 3 – Saída dos ligantes lábeis do composto de coordenação *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl], onde o processo b é termodinamicamente mais favorável.



Fonte: Kuramochi *et. al* (2018)

- V. Nessa classe de compostos estão também presentes outros efeitos de compostos químicos inorgânicos, como, por exemplo, a teoria de ácidos e bases macios e duros e regra dos dezoito elétrons (GISPERT, 2008; HUHEEY; KEITER; KEITER; MEDHI, 2006; WIBERG; HOLLEMAN; WIBERG; 2001).

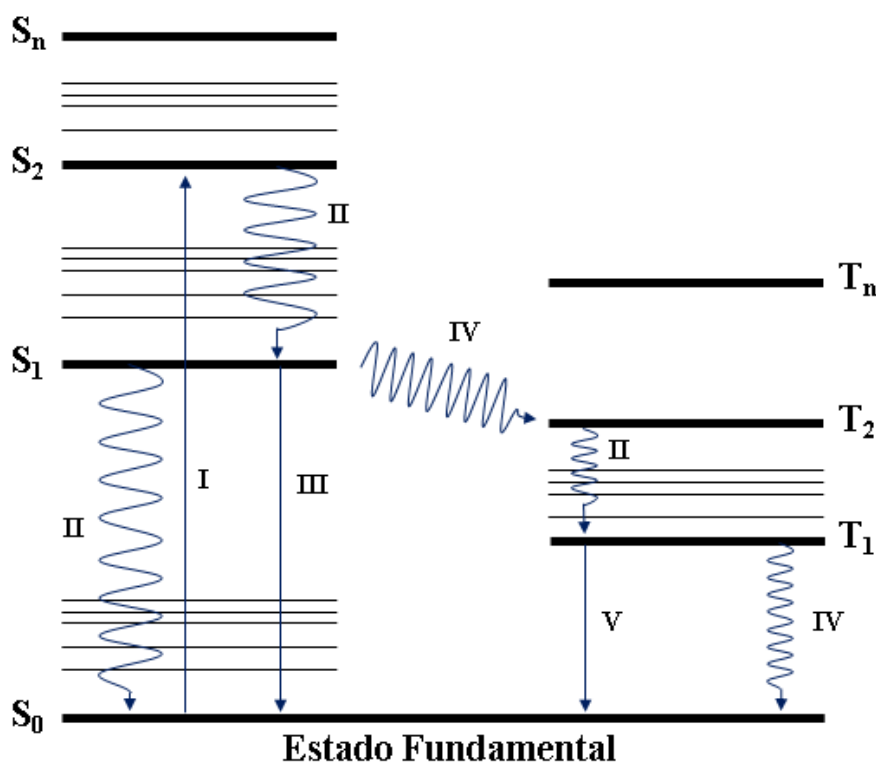
3.4. Fotofísica e fotoquímica molecular e seus processos

Os processos fotofísicos envolvem mecanismos eletrônicos de absorção e emissão de energia. Por definição, uma transição eletrônica é uma transferência de um elétron, dentro do mesmo sistema atômico ou molecular, partindo do estado fundamental desse sistema para um dos seus estados eletrônicos de maior energia, denominados estados excitados. Esse processo espectroscópico ocorre pela absorção de fótons, provenientes de uma fonte luminosa, que incidem sobre uma determinada amostra contendo o analito. Esse, por sua vez, responde ao estímulo, a depender da intensidade da luz, alterando a sua configuração eletrônica do estado fundamental para uma nova configuração eletrônica de um dos seus estados excitados. Via de regra, estados eletrônicos excitados são instáveis, possuindo um tempo de vida muito curto. Quando o elétron retorna para o estado fundamental, parte da energia absorvida é emitida na forma de luz, sendo uma pequena parte da energia incidente utilizada para a acomodação ou relaxamento vibracional do estado excitado (TURRO, 1991). As transições eletrônicas frequentemente ocorrem com valores de energias que caem na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) do espectro eletromagnético, que compreendem comprimentos de onda na faixa de 1-750 nm.

Na Figura 4 está mostrada uma adaptação do diagrama de Perrin-Jablonski, que auxilia na compreensão dos fenômenos fotofísicos e fotoquímicos que podem ocorrer em sistemas moleculares. Nesse diagrama, o processo I corresponde ao fenômeno da excitação eletrônica através da qual ocorre a absorção de fótons, levando a formação de um estado

excitado. Importante salientar que esse processo é o passo inicial de qualquer fenômeno fotofísico.

Figura 4 - Diagrama adaptado de Perrin-Jablonski para um sistema molecular genérico com estados eletrônicos singletos (S_n) e tripletos (T_n). Processos fotoquímicos: (I) excitação eletrônica; (II) conversão interna; (III) fluorescência, (IV) cruzamento intersistemas e (V) fosforescência.



Fonte: Do Autor (2021)

O estado excitado alcançado durante o processo de excitação eletrônica tende a sofrer alguma alteração estrutural ou até mesmo uma fragmentação. Além disso, esse estado excitado também está sujeito a algum dos processos de desexcitação, que podem ser classificados como radioativo, não-radioativo e supressão. Os processos radioativos são fenômenos de luminescência, onde os estados excitados decaem ao estado fundamental pela emissão de fótons. A luminescência é dividida em fosforescência e fluorescência, que estão representados na Figura 4 pelos processos V e III (PAVIA, 2010; TURRO, 1991), respectivamente. A fluorescência (III) ocorre quando ambos os estados fundamental e excitado apresentam a mesma multiplicidade de spin, ou seja, se o estado fundamental for singlete o estado excitado também será singlete. Isso permite que o retorno ao estado fundamental ocorra rapidamente, com escala de tempo em torno de 10^{-9} a 10^{-7} s, juntamente com a emissão de um fóton (LUIZ, 2009). No caso da fosforescência, processo V, uma segunda transição eletrônica acontece a partir do estado excitado singlete para um estado

excitado tripleto, onde posteriormente há a emissão de luz ao retornar do estado tripleto para o estado eletrônico fundamental. Nesse processo de emissão, a mudança de multiplicidade do estado excitado tripleto para o estado fundamental é proibida pelas regras de seleção de dipolo elétrico, que regem a espectroscopia de absorção eletrônica, e por isso o processo de fosforescência é bem mais lento que o de fluorescência, com valores da ordem de $1 \cdot 10^{-3}$ s a 1 s (LUIZ, 2009).

Os processos não radioativos baseiam-se na transição de um estado excitado de maior energia para outro estado excitado menos energético sem a emissão de luz, que pode ser realizada por meio da dissipação de energia na forma de calor. Assim como no caso dos fenômenos luminescentes a classificação dos processos não radioativos se dá pela multiplicidade de spin do sistema durante a transição. O primeiro processo não-radioativo representado por II (Fig. 3) é chamado de conversão interna (CI) que consiste na desexcitação da espécie excitada para estados de mesma multiplicidade de spin com emissão de calor. Ou seja, o elétron excitado dissipa a energia adquirida exclusivamente por meio da mudança de seu estado vibracional. Essa etapa ocorre durante o processo de fluorescência, antes da emissão do fóton e conseqüente retorno ao estado fundamental. O segundo processo não radioativo IV (Fig. 3) é denominado de cruzamento intersistemas que, diferentemente do exemplo anterior, ocorre com a mudança na multiplicidade do spin eletrônico por meio de, por exemplo, a variação do estado excitado singleto para o estado excitado tripleto (TURRO, 1991). O cruzamento intersistemas é o processo de desexcitação operante durante a segunda transição eletrônica entre estados excitados de multiplicidade de spin diferentes, que ocorre no processo de fosforescência. Por fim, nos processos de supressão, a desexcitação ocorre por uma reação química, seja ela por transferência de elétrons ou por transferência de energia, que pode resultar na formação de novas moléculas (TURRO, 1991).

3.4.1. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Para se analisar e investigar sistemas atômicos e moleculares e seus processos químicos e físicos, os métodos espectroscópicos em diferentes regiões do espectro eletromagnético se mostram como ferramentas valiosas. As transições de caráter rotacional das moléculas se encontram na região das micro-ondas (com comprimentos de onda da ordem de 10^9 a 10^6 nm), já as mudanças dos estados vibracionais encontram-se na região do infravermelho (com comprimentos de onda da ordem de 10^6 a 720 nm), as transições eletrônicas, por sua vez, necessitam de comprimentos de onda menores com valores de energia maiores, estando localizadas na região do UV-Vis (comprimentos de onda de 200 a

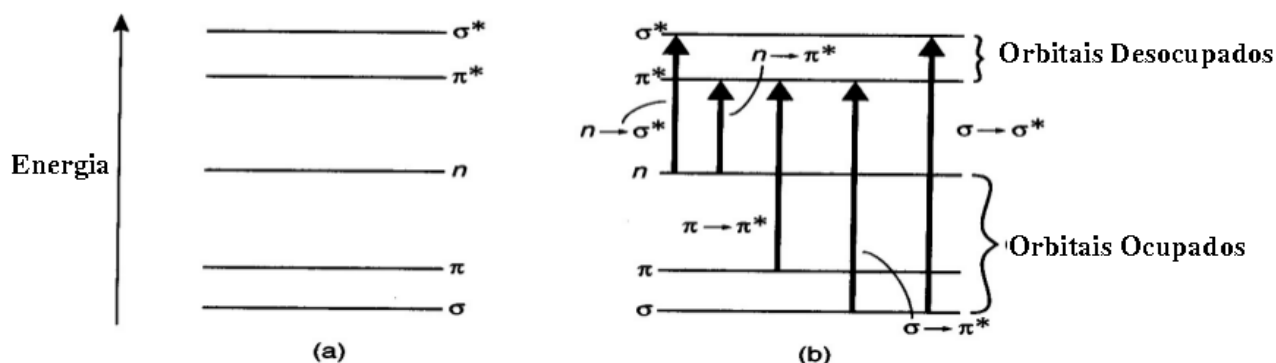
800 nm). Por fim, fenômenos de excitação de elétrons em camadas mais internas exigem valores de energias bem mais altas com comprimentos de onda com valores <200 nm (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2010).

A espectroscopia de absorção UV-Vis, como o próprio nome indica, é um processo de absorção da luz envolvendo níveis de energia eletrônicos que se inicia, aproximadamente, na faixa de 200 nm, podendo se estender até a região do infravermelho próximo, *i. e.*, até 1500 nm. Em particular, essa técnica fornece informações úteis relativas à caracterização da estrutura do composto, assim como informações sobre processos e efeitos químicos tais como as transferências de cargas, distorções moleculares e o efeito Jahn-Teller. A absorção de luz nesses comprimentos de onda específicos é correspondente a uma dada energia de ressonância cujo valor é quantizado em uma razão de $h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é frequência da radiação ($\nu=1/\lambda$). Desse modo, as transições eletrônicas em um átomo ocorrem quantitativamente entre os níveis energéticos. Em moléculas, essas transições se dão por meio de orbitais moleculares ocupados para orbitais moleculares virtuais (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2010).

A transição eletrônica de mais baixa energia em uma molécula, comumente, ocorre com a excitação de um elétron do orbital molecular de maior energia chamado de HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital* – para o orbital molecular desocupado de menor energia LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*. Essa transição em compostos orgânicos normalmente é quantizada na região do UV, porém para complexos metálicos – como é o caso dos catalisadores estudados – e para compostos orgânicos com extensa conjugação eletrônica π , a transição HOMO-LUMO é frequentemente quantizada na região do visível, onde a energia dessa transição é atribuída como sendo o valor de $10Dq$ (HUHEEY; KEITER; KEITER; MEDHI, 2006).

Tratando-se da formação de orbitais moleculares, aqueles que são ocupados com menores energias são dados o nome de σ , formando ligações do tipo σ . Os orbitais cujo tipo é π apresentam maiores energias do que os σ , seguidos pelos orbitais não ligantes (n) em inglês, *non-bonding* (nb), que ficam em níveis de energia mais alto que os outros dois, na região de fronteira dos orbitais. Por outro lado, os orbitais não ocupados apresentam as mesmas atribuições dos orbitais ocupados, porém com a característica de serem antiligantes (π^* e σ^*) como pode ser observado através da Figura 5.

Figura 5 - Transições envolvendo os níveis de energia eletrônicos na região UV-Vis de sistemas moleculares.



Fonte: Adaptado de Pavia (2010)

Após a análise dessa figura, pode-se inferir que as transições eletrônicas são permitidas entre $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, por regra de seleção do dipolo elétrico apresentando altas intensidades. Já as transições entre $n \rightarrow \sigma^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$ são ditas serem proibidas pelas mesmas regras de seleção, apresentando, comumente, baixas intensidades quando se comparado a transições permitidas (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2010). Na Tabela 1 estão demonstradas as atribuições desse tipo de transição eletrônica envolvendo orbitais com a presença de heteroátomos.

Tabela 1 - Transições eletrônicas do tipo $n \rightarrow \pi^*$ de acordo com a classificação dos grupos cromóforos.

Classe	Transição	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Log ϵ	Classe	Transição	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Log ϵ
R-OH		180	2.5	R-NO ₂	$n \rightarrow \sigma^*$	271	<1.0
R-O-R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5	R-CHO	$n \rightarrow \sigma^*$	190	2.0
R-NH ₂	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5		$n \rightarrow \sigma^*$	290	1.0
R-SH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	3.0	R ₂ CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
R ₂ C=CR ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0		$n \rightarrow \sigma^*$	280	1.5
R-C=C-R	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0	RCOOH	$n \rightarrow \sigma^*$	205	1.5
R-C≡N	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0	RCOOR'	$n \rightarrow \sigma^*$	205	1.5
R-N=R-C	$n \rightarrow \pi^*$	340	<1.0	RCONH ₃	$n \rightarrow \sigma^*$	210	1.5

Fonte: Pavia et al. (2010)

A probabilidade de transição pela absorção de um fóton pode ser estimada pela força do oscilador. Se um elétron em sistema molecular transita de um estado inicial i para um estado final f após a absorção do fóton, então a força do oscilador pode é definida como:

$$W_{if} = \frac{2}{3} \hbar \omega_{if} \mu_{if}^2 \quad (1)$$

onde, $\hbar\omega_{if}$ é a energia de transição e $\mu_{if} = \langle \Psi_i | \mu | \Psi_u \rangle$ é o correspondente momento de dipolo elétrico de transição.

Para uma transição eletrônica permitida $|\mu_{if}| \neq 0$ e a condição de simetria para ela é dado pela Equação 2:

$$\Gamma(\Psi_i) \times \Gamma(\mu) \times \Gamma(\Psi_f) = A \quad (2)$$

Essa é a equação para uma transição entre orbitais não degenerados, onde A - referente a absorvância - permanece para espécies totalmente simétricas do grupo pontual de interesse. Comumente, o produto em seu estado natural e em seu estado excitado deve possuir a mesma simetria, ao menos, um dos componentes do operador momento de transição. Essa é a regra de seleção geral para uma transição entre dois estados eletrônicos (DE ALMEIDA, 2008).

Quando ocorrem as transições eletrônicas, os modos de excitação vibracionais e rotacionais também são excitados. Esse fenômeno pode ser explicado pelo fato que, os valores de energias envolvidas nas transições eletrônicas são muito maiores do que aqueles envolvidos nas transições entre os níveis vibracionais e rotacionais. Tais informações sobre esses fenômenos podem ser visualizadas no espectro UV-Vis, obtido experimentalmente, quando este se apresenta bem resolvido (SKOOG; WEST; HOLLER; CROUCH, 2013).

A ligação dos núcleos eletrônicos exerce um papel muito importante na determinação sobre quais comprimentos de onda de radiação serão absorvidos. Tais núcleos determinam a força da ligação eletrônica, dessa forma influenciando no espaçamento de energia entre os estados fundamental e excitado. A energia característica ligada a essa transição e o comprimento de onda da radiação absorvida são, nesse contexto, propriedades de um grupo e não apenas dos elétrons individualmente. Os grupos de átomos que podem produzir esse tipo de absorção são denominados como cromóforos (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2010). A seletividade da absorção do ultravioleta permite que grupos característicos, mesmo em moléculas com graus de complexidade variáveis, possam ser determinados (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 1994).

As bandas de absorção são caracterizadas por linhas muito próximas entre si. Em uma molécula real a banda de absorção típica apresenta um alto número de linhas. Quando presente em solução, a molécula é circundada pelo solvente e a determinação da natureza da banda de absorção molecular se torna de difícil distinção, uma vez que ocorre o desdobramento das energias do estado quântico ocasionado pelas suas colisões, acarretando

em um alargamento da banda que torna os picos de absorção mais suaves e contínuos (SKOOG; WEST; HOLLER; CROUCH, 2013).

A Lei de Lambert-Beer, representada pela Equação 3, é utilizada para a dosagem de substâncias através da espectroscopia UV-Vis. Essa é uma expressão empírica que demonstra que quanto maior o número de moléculas envolvidas em uma amostra, ou seja, quanto maior a concentração, maior também será o valor obtido da absorbância (A).

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c L \quad (3)$$

Nessa equação I_0 representa a intensidade da luz incidente, I é a intensidade da luz transmitida da mostra, L é o comprimento do caminho óptico percorrido pela luz através da amostra, que corresponde ao comprimento da cubeta utilizada (normalmente 1 cm), c é a concentração molar e ε a absorvidade molar da amostra. A lei de Lambert-Beer pode não ser obedecida quando diferentes formas da molécula absorvente estão em equilíbrio, ou quando existe equilíbrio térmico entre os estados fundamental e excitado da molécula absorvente de baixa energia (SKOOG; WEST; HOLLER; CROUCH, 2013).

Na espectroscopia UV-Vis, existem alguns termos que são bastante explorados quando se trata da interpretação e atribuições das transições eletrônicas. O deslocamento batocrômico trata-se do deslocamento do pico máximo de absorção para maiores valores de comprimentos de onda, ocasionando a denominação de deslocamento para o vermelho. Por outro lado, quando o comprimento de onda do pico máximo de absorção de uma banda desloca para menores valores, a denominação utilizada para esse efeito é deslocamento hipsocrômico ou deslocamento para o azul. Geralmente esses termos se referem ao deslocamento do pico máximo de absorção de uma banda gerada pela natureza do solvente – efeito solvatocrômico – ou efeito do aumento ou diminuição da conjugação eletrônica em um sistema e/ou, finalmente, devido à presença de grupos doadores ou retiradores de densidade eletrônica, que são normalmente ligados a grupo cromóforo, valores correspondentes aos comprimentos de onda desses grupos podem ser encontrados na literatura (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2010).

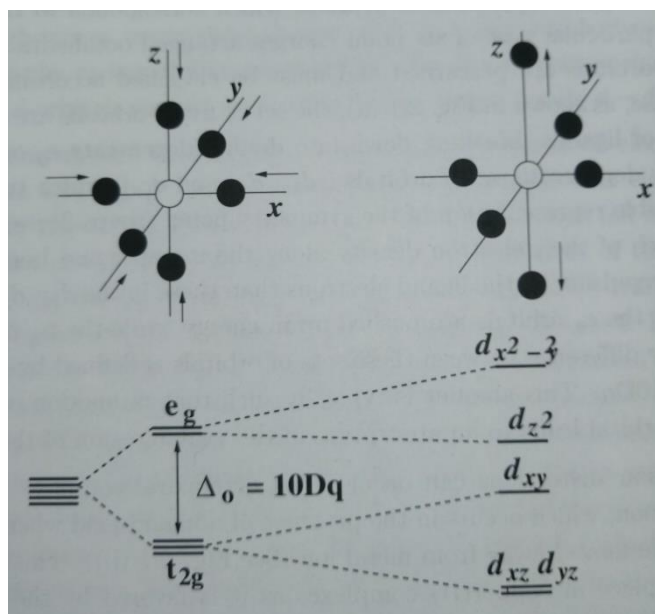
3.4.2. Espectroscopia de absorção na região UV-Vis para complexos metálicos

A primeira teoria utilizada com sucesso para explicar as transições eletrônicas em complexos metálicos foi a do campo cristalino (TCC). Essa teoria foi proposta pelo físico americano Hans Bethe em 1929. Sua proposição é frequentemente utilizada para a interpretação de ligações químicas e as cores observadas nos complexos metálicos (BETHE, 1929). A teoria é baseada apenas na interação eletrostática entre ligantes e íon de metal de transição, que são ambos considerados como pontos de cargas (DE ALMEIDA, 2008).

Na TCC os ligantes são considerados como cargas negativas pontuais, que interagem com os elétrons dos orbitais d do metal de transição. Na ausência de interação eletrostática com ligantes, os orbitais d possuem a mesma energia, *i. e.*, são energeticamente degenerados, porém quando os ligantes se aproximam do íon metálico, a degenerescência é totalmente ou parcialmente removida, resultando em uma separação energética dos orbitais do íon metálico (HUHEEY; KEITER; KEITER; MEDHI, 2006).

No caso de seis cargas pontuais arranjadas numa simetria octaédrica ao longo dos eixos cartesianos, os cinco orbitais d sofrem um deslocamento das energias dos seus orbitais, que são classificados de acordo com o grupo pontual O_h . Nesse caso, o conjunto de cinco orbitais d é afetado diferentemente pela presença dos ligantes, culminando em orbitais e_g duplamente degenerados ($d_{x^2-y^2}$ e d_z^2), e um conjunto de orbitais triplamente degenerados (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) os quais se transformam de acordo com a representação irredutível do grupo pontual de simetria t_{2g} . Uma vez que os orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$ possuem orientação direta ao longo dos eixos cartesianos, nos quais estão também orientados os ligantes, seus elétrons experimentam uma maior repulsão dos elétrons dos ligantes do que aqueles elétrons nos orbitais degenerados d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , que estão orientados ao longo das bissetrizes dos eixos cartesianos. O resultado é que os orbitais e_g são desestabilizados, aumentando seus valores de energia e para conservar o centro de massa do sistema, os orbitais t_{2g} têm suas energias abaixadas proporcionalmente ao número de orbitais. A diferença de energia entre esses conjuntos de orbitais é definida como o parâmetro Δ_0 , conhecido como valor de $10Dq$, como explicitado na Figura 6. Esse valor que correspondente à promoção de um elétron do orbital triplamente degenerado t_{2g} para o orbital duplamente degenerado e_g leva à absorção na região visível do espectro eletromagnético (DE ALMEIDA, 2008).

Figura 6 - Separação de orbitais d em diferentes campos ligantes.



Fonte: Adaptado de De Almeida (2008)

Um segundo desdobramento de energia dos orbitais d do metal pode acontecer como mostrado na Figura 6. Esse desdobramento é conhecido como distorção tetragonal, que na simetria octaédrica, corresponde ao alongamento ou encurtamento das ligações químicas metal-ligante na posição axial do complexo. No caso do afastamento dos ligantes axiais, os orbitais com componentes z sofrem uma menor repulsão dos ligantes axiais, em comparação àquela sofrida entre os orbitais com componentes x e y e os ligantes equatoriais. Esse tipo de efeito é conhecido como efeito Jahn-Teller, é comumente observado em metais com configuração eletrônica nos orbitais d , que permitem uma estabilização extra devido a esse desdobramento, casos mais comuns são metais com configurações eletrônicas d^1 e d^9 .

As regras de seleção que governam as transições entre os níveis eletrônicos de energia para complexos metálicos são: (1) $\Delta S = 0$, i. e., durante uma transição eletrônica não deve haver variação do spin do elétron envolvido nessa transição; e (2) $\Delta l = \pm 1$, a regra do orbital. Essa regra diz que, transições dentro de um determinado conjunto de orbitais p ou d , i. e., aqueles que envolvem a redistribuição de elétrons dentro de uma mesma sub-camada ($p \rightarrow p$, $d \rightarrow d$) são proibidas. Essa última regra é conhecida como regra de seleção de Laporte, em um ambiente octaédrico, indica que somente transições com mudança de paridade [direta (*gerade*) $g \rightarrow u$ indireta (*ungerade*)] são permitidas. Contudo, as transições proibidas podem ser observadas nos espectros UV-Vis com baixas intensidades devido ao fenômeno de acoplamento vibrônico proporcionado pelo efeito de acoplamento spin-orbita, que pode estar

presente em metais de transição, particularmente nos metais mais pesados, para os quais os efeitos relativísticos se tornam mais evidentes (DE ALMEIDA, 2008).

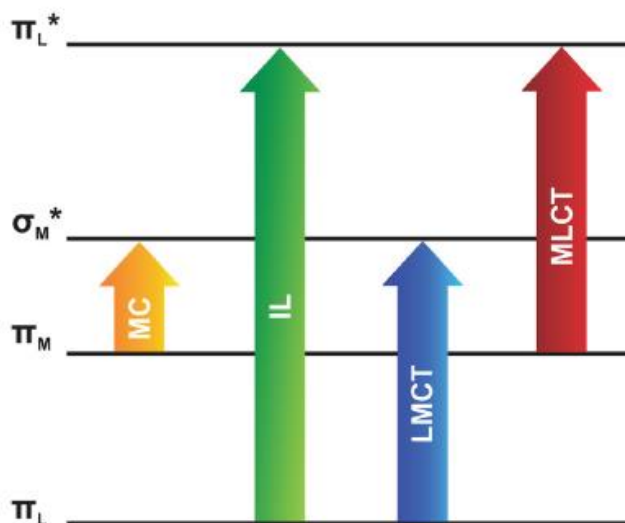
No que concerne os complexos de coordenação mono-nucleares, existem cinco tipos de transições eletrônicas: (1) transições $d - d$ as quais envolvem uma excitação eletrônica dentro de orbitais d parcialmente preenchidos de íons do metal. Essas transições caem dentro da região do visível e do infravermelho próximo no espectro eletromagnético e são ótimos indicadores de configurações d^n desses complexos; (2) As transições de transferência de carga do ligante para o metal, “*ligand to metal charge transfer*” (LMCT), que pode ocorrer entre os orbitais dos ligantes preenchidos para os orbitais d do metal, vazios ou parcialmente ocupados. Na maioria dos casos essas transições caem dentro da região do visível do espectro eletromagnético se o estado de oxidação do metal é alto e os ligantes coordenados são “macios”, dentro do contexto químico; (3) Transições de transferência de carga podem também ocorrer do metal para o ligante “*metal to ligand charge transfer*” (MLCT), que envolvem a promoção dos elétrons dos orbitais preenchidos d do íon metálico para orbitais vazios dos ligantes com energia apropriada. Essas transições são tipicamente observadas na região do visível com alta intensidade; (4) Transições intra-ligantes envolvem excitações eletrônicas entre-orbitais do mesmo ligante. E, finalmente, (5) transições de transferência de carga ligante-para-ligante, nas quais um elétron é movido de um orbital ligante, de um dos ligantes do complexo metálico, para o orbital molecular anti-ligante de outro (DE ALMEIDA, 2008).

3.4.3. Espectroscopia UV-Vis para complexos de Re(I)

Os complexos de Re (I) geralmente são hexacoordenados, ou seja, apresentam geometria octaédrica, possibilitando a presença de transições eletrônicas distintas, as quais podem ser centradas no metal (*MC – Metal Centered*), intraligantes (*IL – Intraligand*), do metal para o ligante (*MLCT – Metal to ligand charge transfer*) ou do ligante para o metal (*LMCT – Ligand to metal charge transfer*) como pode ser demonstrado pela Figura 7 (MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017; SOUSA; PATROCINIO, 2014).

Compostos de coordenação tendo como metal central o Re(I), Ru(II) e Ir(III), atualmente atraem a atenção de grupos de estudos devido aos seus seis elétrons mais externos localizados no orbital d . Esses metais propiciam a transição eletrônica com caráter *MLCT*, o

Figura 7: Representação esquemática dos orbitais moleculares de um composto de coordenação e as possíveis transições eletrônicas.



Fonte: Müller et al, (2017)

que gera uma forte absorção de luz na região do visível, dessa maneira, a emissão desse estado excitado gera uma banda intensa, permitindo uma interação com os ligantes ou solventes (MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017).

Segundo conceitos básicos da eletrodinâmica quântica, ao receber energia um elétron é promovido passando do seu estado fundamental (S_0) para o seu estado excitado. Nessa transição, um elétron do orbitado molecular ocupado de mais alta energia (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) passa para um orbital molecular não ocupado, gerando uma espécie com características diferentes do que aquela no GS (HUHEEY; KEITER; KEITER; MEDHI, 2006).

3.5. Química teórica como método de análise

Com o desenvolvimento da equação de Schrödinger em 1925 o entendimento da química de sistemas moleculares teve um avanço importante para a compreensão da estrutura da matéria. Em 1950, com o advento dos computadores, os cálculos que antes eram feitos a mão puderam ser realizados por programas computacionais específicos, permitindo a realização dessas tarefas de modo mais rápido e eficiente. Por conseguinte, novos métodos foram desenvolvidos de forma exponencial, a fim de se otimizar os resultados obtidos (MARTINS, 2020).

A maioria dos métodos quânticos visa resolver a equação de Schrödinger, uma vez que a partir de sua solução se é possível determinar a energia e a função de onda do sistema,

que permite a extração de todas as propriedades químicas do sistema, tais como os momentos dipolo e magnético, eletroafinidade e reatividade química dentre outras (ALCÁCER, 2007).

Métodos computacionais que resolvem a equação de Schrödinger analiticamente, usando apenas as constantes universais, são denominados de *ab-initio*. Contudo, esse tipo de resolução é apenas possível para átomos hidrogenóides, tais como H, He⁺, Li²⁺, etc. Para outros casos, aproximações devem ser utilizadas a fim de possibilitar a resolução computacional da equação de Schrödinger.

Nesse sentido, diferentes metodologias são atualmente disponíveis, sendo a mais simples aquela utilizada nos métodos semiempíricos, que atribuem valores experimentais para vários parâmetros empregados nos cálculos. Outra metodologia é a realização dos cálculos por meio da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) que, *grosso modo*, trata um conjunto complexo de diversos elétrons como uma única entidade, a densidade eletrônica, um aprofundamento mais minucioso se dará nas próximas seções.

3.5.1. Introdução à Teoria do Funcional de Densidade

Desde o início do seu desenvolvimento em 1964, a Teoria do Funcional de Densidade, em inglês *Density Functional Theory* (DFT) (LEVINE, 2013; RINKEVICIUS, 2003), foi utilizado em diversas aplicações, como, por exemplo, a sua primeira utilização como ferramenta auxiliar em problemas da física até a sua formulação atual, como um modelo de aproximação bem estabelecido, cuja aplicabilidade se encontra nas áreas de química, física e ciência dos materiais a fim de se determinar as estruturas e propriedades eletrônicas de vários sistemas.

Existem conquistas notáveis da DFT, pois, inicialmente, era uma ferramenta que continha muitas brechas e cujos resultados eram dúbios devido à falta de parâmetros corretos. Porém com os avanços da ciência esses resultados se tornaram cada vez mais precisos, de forma que, atualmente, a DFT se difundiu como um método de análise confiável dentro da comunidade acadêmica, o que pode ser constatado pelo vasto número de publicações com essa temática. Assim sendo, a DFT se estabeleceu como um recurso dinâmico e eficiente da físico-química teórica, auxiliando na explicação de propriedades denotadas em técnicas experimentais ou, ainda, sendo utilizada como ferramenta de análises prévias para a formulação de diversos protótipos de diferentes sistemas moleculares.

No final dos anos 80 foram obtidos os primeiros resultados com a utilização da DFT para a descrição das estruturas eletrônicas de sistemas moleculares. Tais resultados não eram

tão precisos, uma vez que a descrição das ligações químicas ainda era incipiente e necessitava de uma melhor reformulação. Uma abordagem com maior acurácia só foi possível após o desenvolvimento de funcionais de troca e correlação precisos. A partir de então o método atraiu grande atenção dos químicos quânticos, principalmente por sua rapidez quando se comparado aos demais métodos.

A chave para o sucesso da DFT na química quântica foi sua capacidade inerente de incluir uma grande parte da correlação eletrônica dinâmica por meio dos funcionais de troca e correlação, possibilitando o aumento da precisão nos cálculos das propriedades moleculares, podendo ser comparado aos sofisticados métodos *ab initio* pós-Hartree-Fock. Por outro lado, a demanda computacional da DFT é menor quando comparada a desses métodos. Dessa maneira, o emprego da DFT em cálculos computacionais explora a vantagem da rapidez do método Hartree-Fock, com a boa avaliação da correlação eletrônica obtida com os métodos pós-Hartree-Fock.

3.5.1.1. Os princípios fundamentais da DFT

A equação de Schrödinger não dependente do tempo e não relativística, considerando a aproximação Born-Oppenheimer, é descrita na equação 4.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4)$$

onde E é a energia eletrônica e Ψ é a função de onda dependente das coordenadas dos elétrons e das coordenadas espaciais de spin. O operador Hamiltoniano não relativístico relatado nessa equação como \hat{H} pode ser expresso para sistemas poliatômicos pela Equação 5 abaixo:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (5)$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética dos núcleos α e β e o segundo termo a energia cinética dos elétrons, o terceiro a energia de repulsão entre os núcleos α e β , o quarto a energia de atração elétron-núcleo e o quinto a energia de repulsão elétron-elétron. Nessa equação N é o número total de núcleos atômicos, n é o número total de elétrons existentes no sistema, α e β representam os diferentes núcleos atômicos, i e j representam os elétrons do sistema, r_{ij} , $r_{i\alpha}$ e $r_{\alpha\beta}$ são, em ordem, os raios distância elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo. Além disso, ∇^2 é o operador Laplaciano, \hbar é a constante de Planck reduzida, ϵ_0 é a constante de permissividade elétrica no vácuo, Z_{α} é a carga do núcleo α , e representa a carga

fundamental eletrônica, m_α e m_e são, respectivamente, a massa do núcleo α e a massa eletrônica.

Como pôde ser observado na Equação 5 a equação de Schrödinger é um problema de diversas incógnitas e quanto maior o sistema o número de incógnitas aumenta exponencialmente. Nesse sentido, aproximações e considerações precisam ser feitas de modo a se diminuir o número de incógnitas, tudo isso sem que se perca a precisão do método. A aproximação de Born-Openheimer tem justamente essa função ao se desconsiderar o movimento dos núcleos em relação ao movimento dos elétrons, isso porque a massa dos núcleos é muito maior que a massa eletrônica, $m_\alpha \gg m_e$, de modo que, em relação aos elétrons, o núcleo permanece praticamente estático. Ao se realizar tal aproximação o valor da repulsão internuclear se mantém como uma constante. Desse modo, se pode considerar a contribuição de energia cinética nuclear como praticamente nula, uma vez que ao se realizar um ciclo do movimento eletrônico a mudança na configuração nuclear é insignificante, resultando na Equação 6 que exprime o movimento eletrônico a partir da equação de Schrödinger:

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (6)$$

Onde o Hamiltoniano eletrônico (\hat{H}_{el}) e o termo de repulsão internuclear (V_{NN}) podem ser representados como:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_\alpha^N \sum_i^n \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_j^n \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (7)$$

$$V_{NN} = \sum_\alpha^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} \quad (8)$$

O termo U presente na Equação 6 é referente à energia eletrônica com repulsão internuclear. A distância entre os núcleos ($r_{\alpha\beta}$) não são variáveis, ao contrário, são valores constantes. Desse modo, as funções de onda dos elétrons, bem como suas energias dependem parametricamente das coordenadas dos núcleos, tornando o cálculo mais simples:

$$\psi_{el} = \psi_{el,n}(q_i, q_\alpha) \quad e \quad U = U_n(q_\alpha)$$

onde n representa os números quânticos eletrônicos.

Portanto, as variáveis presentes na Equação 6 são as coordenadas eletrônicas. O valor de V_{NN} é independente dessas coordenadas e constante para uma determinada configuração eletrônica, desse modo se é possível reescrever a Equação 6 como se segue:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (9)$$

O termo de energia eletrônica (E_{el}) está correlacionado com a energia eletrônica com repulsão internuclear através de:

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad (10)$$

Dessa maneira, pode-se omitir o termo de repulsão internuclear da equação de Schrödinger, pois ao se calcular a energia eletrônica (E_{el}) a partir da equação 9, se torna possível o cálculo da energia eletrônica incluindo a repulsão internuclear (U) por meio da equação 10, onde a constante de repulsão internuclear (V_{NN}) é facilmente calculada através da equação 8.

3.5.1.2. O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn: Densidade como variável

Um dos princípios fundamentais da teoria do funcional de densidade é a transformação de um problema de muitas variáveis, nesse caso os elétrons, em um problema cujo valor possa sintetizar tamanha informação: a densidade. Em termos matemáticos, um funcional é uma função na qual todo o seu domínio é um espaço vetorial e cuja imagem é um corpo de escalares, *grosso modo*, um funcional é uma função de uma função.

Em 1964, os cientistas Pierre Hohenberg e Walter Kohn, por meio da formulação de seus teoremas, conseguiram mostrar que todas as propriedades moleculares, para sistemas cujo estado fundamental seja não-degenerado, podem ser determinadas sabendo-se o valor da densidade $\rho_0(x,y,z)$ (HOHENBERG; KOHN, 1964). Desse modo, a energia eletrônica do estado fundamental (E_0) torna-se um funcional da densidade (ρ_0), conforme abaixo:

$$E_0 = E_0[\rho_0]$$

onde os colchetes denotam sentido de funcional.

O teorema de Hohenberg-Kohn se dá pela equação 11, onde o Hamiltoniano não relativístico é:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 + \sum_i^n v(\mathbf{r}_i) + \sum_j^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (11)$$

O termo $v(\mathbf{r}_i)$ é a energia de interação elétron-núcleo, que está relacionada a um elétron i .

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (12)$$

A partir de considerações feitas anteriormente, sabe-se que o núcleo é uma entidade praticamente estática frente ao movimento dos elétrons, nesse sentido os valores de $v(\mathbf{r}_i)$ dependem apenas das coordenadas espaciais eletrônicas (x_i, y_i, z_i) . Na DFT $v(\mathbf{r}_i)$ é chamado de potencial externo que age sobre o elétron i , desde que este seja originário de cargas externas ao sistema eletrônico.

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn postula que: *O potencial externo $v(\mathbf{r}_i)$ é determinado, por meio da adição de uma constante trivial, pela representação (v) da densidade eletrônica.* Em outras palavras, o teorema demonstra que não existem dois potenciais externos ($v(\mathbf{r}_i)$) associados a mesma densidade do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$, de modo que a densidade define o potencial externo e, conseqüentemente, o Hamiltoniano. Esse postulado pode ser verificado por algumas afirmações. Primeiramente, a energia do estado fundamental (E_0) é um funcional da função densidade ($\rho_0(\mathbf{r})$), que pode ser escrita conforme abaixo:

$$E_0 = E_v[\rho_0] \quad (13)$$

em que v enfatiza a dependência do termo E_0 do potencial externo $v(\mathbf{r})$. Tirando-se a média dos valores apresentados na Equação 7:

$$E = \bar{T} + \bar{V}_{N\mathbf{e}} + \bar{V}_{\mathbf{e}\mathbf{e}} \quad (14)$$

Cada um dos valores apresentados pode ser determinado a partir da densidade, de modo que:

$$E_0 = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{N\mathbf{e}}[\rho_0] + \bar{V}_{\mathbf{e}\mathbf{e}}[\rho_0] = E_v[\rho_0] \quad (15)$$

Além disso, o termo $\bar{V}_{N\mathbf{e}}$ pode ser definido em função da energia de atração elétron-núcleo conforme se segue:

$$\bar{V}_{N\mathbf{e}} = \left\langle \psi_0 \left| \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) \right| \psi_0 \right\rangle = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (16)$$

A prova desse resultado se dá assumindo que a função de onda (ψ) seja resultado antissimétrico da multiplicação das funções de onda espaciais dos elétrons:

$$\psi = \prod_{i=1}^n \varphi_i(\mathbf{r}_i) = |\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \dots \varphi_n| \quad (17)$$

dessa maneira, pode-se definir a Equação 16 como:

$$\left\langle \psi_0 \left| \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) \right| \psi_0 \right\rangle = \int \psi^* \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) \psi d\mathbf{r} = \int |\psi|^2 \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^n \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r} \quad (18)$$

Se considerarmos todos os elétrons como iguais, todas as entidades da última igualdade possuem valores idênticos, de modo que:

$$\sum_{i=1}^n \int |\psi|^2 v(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r} = \int n |\psi|^2 v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (19)$$

Dessa maneira, por meio das equações 5, 11, 18 e 19 prova-se a equação 16:

$$\bar{V}_{Ne} = \left\langle \psi_0 \left| \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) \right| \psi_0 \right\rangle = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Porém, para a determinação da energia, conforme apresentado na equação 15: $E_0 = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$, ainda é necessário definir os termos \bar{T} e \bar{V}_{ee} , correspondentes à energia cinética e energia de repulsão intereletrônica, respectivamente.

Desse modo, a fim de se simplificar as equações os fatores que não são dependentes do potencial externo foram denotados conforme explicitado abaixo:

$$F[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (20)$$

a partir dessa denotação pode-se reescrever a equação 15 como:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho_0] \quad (21)$$

entretanto, a equação ainda não propicia uma maneira prática de se realizar o cálculo de energia por meio da densidade, uma vez que o funcional $F[\rho_0]$ é desconhecido.

3.5.1.3. O segundo teorema de Hohenberg-Kohn: O mínimo de energia

Nesse teorema de Hohenberg-Kohn é sanado o problema que ficou em aberto na equação 21, a transformação do funcional $F[\rho_0]$ em uma ferramenta prática. Para isso, o postulado prova que para cada densidade $\rho_{tr}(\mathbf{r})$ que satisfaça as condições $\int \rho_{tr}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$ e

$\rho_{tr}(\mathbf{r}) \geq 0$, onde \mathbf{r} é a representante do raio e n o número de elétrons do sistema, a inequação 22 é verdadeira:

$$E_v[\rho_{tr}] \geq E_0 \quad (22)$$

onde, ρ_{tr} é uma densidade eletrônica genérica. Desse modo, se $E_0 = E_v[\rho_0]$, onde ρ_0 é a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental, o segundo teorema de Hohenberg-Kohn dita que: *a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental minimiza o funcional de energia $E_v[\rho_{tr}]$ a um valor maior ou igual a energia exata E_0 .*

A justificativa desse teorema é dada a partir de uma densidade genérica (ρ_{tr}) que não seja negativa e que possa ser integrada até um valor n . Dessa forma, ρ_{tr} determina o potencial externo v_{tr} , que por sua vez determina a função de onda ψ_{tr} . Ao se reescrever o Hamiltoniano presente na equação 4, com adaptações nas definições das equações 11 e 14, em razão da função variacional de onda genérica, tem-se que:

$$\langle \psi_{tr} | \hat{H} | \psi_{tr} \rangle = \left\langle \psi_{tr} \left| \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] + \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) \right| \psi_{tr} \right\rangle \geq E_0 = E_v[\rho_0] \quad (23)$$

Por fim, explicitando os termos de energia cinética e energia de repulsão intereletrônica em função da densidade eletrônica, além de adaptar o potencial de energia externa conforme a equação 16:

$$\bar{T}[\rho_{tr}] + \bar{V}_{ee}[\rho_{tr}] + \int \rho_{tr} v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E_v[\rho_0] \quad (24)$$

Portanto, Hohenberg e Kohn provam que todos os valores de energia obtidos no estado fundamental, por meio de uma densidade eletrônica genérica, serão maiores ou iguais ao valor do verdadeiro estado fundamental (E_0), nunca menores. Tais teoremas foram inicialmente provados apenas para estados fundamentais não degenerados, mais tarde Levy também os provou para estados degenerados.

3.5.1.4. O método Kohn-Sham

O método proposto por Hohenberg e Kohn não permite o cálculo da energia do estado fundamental a partir da densidade eletrônica, bem como também não permite se encontrar tal densidade sem a função de onda. Um grande passo na formulação da DFT foi dado em 1965 por Walter Kohn e Lu Jeu Sham, que propuseram um método prático de se encontrar a densidade eletrônica e, por meio dela, a energia do estado fundamental (KOHN; SHAM, 1965). Em primeira análise, esse método poderia gerar resultados exatos, entretanto como

algumas aproximações são empregadas nos funcionais das equações de Kohn-Sham, a sua formulação para DFT gera resultados aproximados.

Para a formulação do método os cientistas imaginaram um sistema de referência hipotético (denominado s e às vezes chamado de sistema não interativo), com um número n de elétrons que não interagem entre si e que experimentam um mesmo funcional de energia potencial $v_s(\mathbf{r}_i)$. Esse potencial pode fazer com que a densidade do estado fundamental do sistema hipotético $\rho_s(\mathbf{r})$ seja idêntico a exata densidade de estado fundamental do sistema de interesse $\rho_0(\mathbf{r})$. Dessa maneira, pode-se expressar essa relação como: $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$. Como já mencionado o sistema de referência está livre de interações intereletrônicas, de modo que o Hamiltoniano pode ser expresso conforme a equação abaixo:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \tilde{h}_i^{KS} \quad (25)$$

onde o termo \tilde{h}_i^{KS} é chamado de Hamiltoniano monoelétrônico de Kohn-Sham. O sistema referencial hipotético de Kohn-Sham pode ser comparado com um sistema real por meio da inclusão, na equação acima, do parâmetro λ que varia de 0 (sistema sem nenhuma interação intereletrônica - sistema ideal) a 1 (sistema real, onde há interação intereletrônica), com o potencial externo (v_λ) e o Hamiltoniano (\hat{H}_λ) que estão relacionados, respectivamente, a real densidade eletrônica e o real estado fundamental do sistema em análise.

$$\hat{H}_\lambda \equiv \hat{T} + \sum_i v_\lambda(\mathbf{r}_i) + \lambda \hat{V}_{ee}$$

Supondo que o sistema de referência (s) seja constituído por partículas que não interajam entre si, a função de onda do estado fundamental ($\psi_{s,0}$) será um produto antissimétrico das funções spin-orbitais de Kohn-Sham de menor energia (u_i^{KS}), onde a parte espacial ($\theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i)$) de cada spin-orbital é uma autofunção monoelétrica do operador \tilde{h}_i^{KS} conforme as equações abaixo:

$$\psi_{s,0} = |u_1 u_2 u_3 \dots u_n| \quad u_i^{KS} = \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i) \sigma_i \quad (26)$$

$$\tilde{h}_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (27)$$

onde σ_i é a função de spin (para o elétron α ou β) e ε_i^{KS} são as energias dos orbitais de Kohn-Sham.

Para estados fundamentais de sistemas com camada fechada - como é o caso do sistema estudado neste trabalho acadêmico - os elétrons estão emparelhados com spins opostos nos orbitais de Kohn-Sham. A equação de Hohenberg-Kohn, apresentada como equação 21, pode ser reescrita conforme a interpretação de Kohn-Sham por meio de algumas inferências e deduções, as quais são dadas como se segue:

Inicialmente, considera-se a diferença de energia cinética eletrônica ($\Delta\bar{T}$) como:

$$\Delta\bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (28)$$

onde, \bar{T} é a energia cinética do sistema real e \bar{T}_s é a energia cinética do sistema hipotético de referência que possui a densidade eletrônica igual ao sistema real. Além disso, a seguinte equação também descreve a repulsão intereletrônica:

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (29)$$

onde r_{12} é a distância entre as coordenadas espaciais dos elétrons. O termo a ser integrado é a expressão clássica para a energia de repulsão eletrostática intereletrônica, na qual subentende-se que os elétrons estejam espalhados em uma distribuição de cargas contínua de densidade ρ . Todas as interações intereletrônicas devem ser contabilizadas apenas uma vez, de modo que se faz necessário o uso do termo $1/2$.

Dadas as definições das equações 28 e 29, temos que a equação 21 pode ser reescrita como:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (30)$$

Entretanto os funcionais $\Delta\bar{T}$ e $\Delta\bar{V}_{ee}$ são desconhecidos, portanto atribui-se a eles o nome de funcionais de energia de troca e correlação ($E_{xc}[\rho]$), de modo que:

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$$

então, tem-se que a equação 30 se torna:

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (31)$$

Para se encontrar a energia do estado fundamental em termos de $E_v[\rho]$ foi necessário realizar as considerações acima, uma vez que os três primeiros termos do lado direito da

igualdade podem agora ser calculados de forma simples por meio da densidade $[\rho]$, o que já se aproxima muito do valor real da energia do estado fundamental. Entretanto, há ainda o quarto termo ($E_{xc}[\rho]$) que apesar de ter um valor relativamente baixo em comparação aos outros, não pode ser calculado de forma exata facilmente. Diante disso, a base para um método de cálculo das propriedades moleculares KS DFT que seja preciso é, justamente, uma boa aproximação do funcional de troca e correlação.

Como já definido, o sistema hipotético possui a mesma densidade eletrônica do estado fundamental do sistema em análise, ou seja, $\rho_s = \rho_0$. Sabendo-se que a densidade eletrônica de probabilidade de um sistema com n partículas onde a função de onda ($\psi_{s,0}$) é um determinante de Slater spin-orbitais na forma $u_i^{KS} = \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i)\sigma_i$ é dado por $\sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2$, portanto:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (32)$$

Para se realizar o cálculo da energia conforme descrito pela equação 30 é necessário a determinação de todos os termos, onde o primeiro termo é facilmente calculado sabendo-se a densidade (ρ_i) do sistema. O segundo termo (\bar{T}_s), pode ser encontrado usando-se a equação 26, além disso utilizando as regras de Slater-Condon a equação 31 pode ser reescrita como:

$$E_v = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (33)$$

Desse modo, torna-se possível o cálculo da energia fundamental do sistema por meio da densidade ρ , pois agora se conhece os orbitais de Kohn-Sham (KS) e o funcional de troca e correlação (E_{xc}). A presença do símbolo (1) denota que os cálculos das funções de onda de Kohn-Sham estão sendo realizados para o primeiro elétron.

O teorema variacional de Hohenberg-Kohn propicia encontrar a energia do estado fundamental por meio da variação da densidade (ρ) a fim de se minimizar o funcional $E_v[\rho]$. De maneira análoga, ao invés de variar a densidade (ρ), pode-se variar os orbitais KS (θ_i^{KS}), determinando, assim, a densidade - conforme demonstrado na equação 34.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (34)$$

onde o potencial de troca e correlação ($v_{xc}(1)$) pode ser dado através de:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

Desde o desenvolvimento do método Kohn-Sham até hoje, um funcional de troca e correlação ($E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$) que se adeque a todos os sistemas corretamente é um problema em aberto, porém para cada simulação existe um modelo diferente de funcional que mais se aproxime do real. O funcional de troca e correlação leva em consideração as seguintes propriedades: a energia cinética de correlação - dada pela equação 28, a energia de troca, a energia de correlação Coulombica e, quando necessário, a correção de auto-interação.

O rápido desenvolvimento de novos funcionais de troca e correlação que fossem eficientes para o cálculo de estruturas eletrônicas moleculares gerou o panorama atual, onde os métodos de análise DFT são os mais utilizados em aproximações da química quântica computacional para a validação de estruturas eletrônicas e propriedades das moléculas em seus estados fundamentais.

3.5.1.5. Funcionais de troca e correlação

Devido à forma exata dos funcionais de troca e correlação empregados no método de Kohn-Sham ser desconhecida, é necessário o uso de aproximações fisicamente justificadas o mais precisamente possível. Graças ao desenvolvimento com êxito dos funcionais de troca e correlação orientados para a descrição precisa das energias e estruturas moleculares com o emprego da estrutura do método de Kohn-Sham, esforços intensos têm sido empregados nesta área da DFT. Os funcionais de troca e correlação desenvolvidos até o presente momento podem ser separados em três grupos:

- i) *Aproximação de densidade local (LDA)*. Funcionais deste grupo dependem apenas da densidade eletrônica e, geralmente, proporcionam uma descrição bem pobre do potencial de troca e correlação das regiões de ligações moleculares. Não obstante, até o final dos anos 80 quase todos os cálculos das estruturas eletrônicas dos sistemas moleculares em DFT foram executados usando funcionais deste tipo, devido à falta de opções. A combinação dos funcionais de troca de Dirac com os funcionais de correlação de Vosko-Wilk-Nussair introduzidos nos anos 80 geraram os resultados mais precisos para cálculos DFT neste nível de aproximação e se tornaram reconhecidos como os funcionais de troca e correlação padrões para o tipo LDA (DIRAC; 1930; JENSEN, 2017; VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980).
- ii) *Aproximação de gradiente generalizado (GGA)*. A ideia por trás destes tipos de funcionais de troca e correlação é a inclusão do gradiente de densidade eletrônica $\nabla\rho(\mathbf{r})$ na fórmula do funcional, de modo a descrever a região do sistema com

rápidas variações de densidade eletrônica com maior precisão. Porém, as primeiras tentativas para o desenvolvimento de tais funcionais, executadas por Sham e Herman nos anos 70, não obtiveram êxito. Apenas em 1986 o primeiro funcional confiável de troca deste tipo surgiu, proposto por Becke (BECKE, 1986; HERMAN; VAN DYKE; ORTENBURGER, 1969; SHAM, 1971). Desenvolvimentos posteriores, proporcionados pelo sucesso do funcional de Becke, geraram uma variedade de funcionais GGA, incluindo o funcional de troca de Perdew-Wang (PW), o funcional de correção de Lee-Yang-Parr (LYP) e os funcionais de troca e correção de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (LEE; YANG; PARR, 1988; PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996; PERDEW; YUE, 1986). Até o momento, o mais popular dentre os funcionais citados são os BLYP, funcional de troca de Becke com o funcional de correlação LYP, e o funcional PBE.

iii) *Aproximação meta-generalizada de gradiente (mGGA)*. Este grupo de funcionais compreende várias aproximações que aumentam a acurácia utilizando-se da sofisticação. De um ponto de vista computacional, a mais importante classe dos funcionais *mGGA* são chamados de funcionais híbridos, os quais foram introduzidos por Becke e que são baseados em conexões adiabáticas (BECKE, 1993). O mais bem sucedido dentre estes funcionais é o B3LYP, o qual foi provado ser o funcional mais preciso para cálculos de energias de sistemas moleculares com o método de Kohn-Sham até início dos anos 2000 (RINKEVICIUS, 2003).

Recentemente, funcionais de troca e correlação com efeitos otimizados, conhecidos como duplo híbridos, mostram uma boa descrição da correção de auto-interação e introduzem a dependência dos orbitais ocupados de KS dentro do funcional. Tais funcionais têm se tornado muito populares e os resultados das suas primeiras investigações exploratórias indicam eficiências promissoras para o cálculo de estruturas eletrônicas em geral, além de propriedades magnéticas de moléculas em particular (GARZA; NICHOLS; DIXON, 2000; PATCHKOVSKII; AUTSCHBACH; ZIEGLER, 2001; PATCHKOVSKII; ZIEGLER, 2002). Entretanto, funcionais deste tipo estão disponíveis apenas em poucos programas de química quântica e estão, em sua grande parte, em fases de implementação experimentais. Contudo, ninguém pode dizer quanto a importância de tais funcionais em um futuro próximo, especialmente em cálculos de propriedades moleculares.

4. METODOLOGIA

Os cálculos da Teoria do Funcional da Densidade - *Density Functional Theory (DFT)* - foram utilizados para avaliar as propriedades eletrônicas e espectroscópicas de diferentes complexos análogos de Re(I), que estão mostrados na Figura 2 (Pág. 7). Como pode ser visto, o complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] foi considerado como referência (complexo protótipo) para gerar diferentes complexos substituídos, primeiramente, pela troca de ligantes (H por F, NH₂ e COOH) nas posições R₁ do anel 2,2'-bipiridina (bpy), bem como pela mudança do anel bpy pelos anéis aromáticos 1,10-fenantrolina (phen) e benzo-[f]1,10-fenantrolina (benz-phen). Todas as combinações dessas substituições levaram a um número de vinte e um complexos investigados, cuja fórmula molecular e denominação utilizada ao longo do texto (indicada em parênteses) estão indicadas a seguir: *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] (**Re-bpy**), *fac*-[Re(CO)₃(phen)Cl] (**Re-phen**), *fac*-[Re(CO)₃(benz-phen)Cl] (**Re-benz-phen**), *fac*-[Re(F₂bpy)(CO)₃Cl] (**Re-bpy-F**), *fac*-[Re(F₄bpy)(CO)₃Cl] (**Re-bpy-2F**), *fac*-[Re(F₂phen)(CO)₃Cl] (**Re-phen-F**), *fac*-[Re(F₄phen)(CO)₃Cl] (**Re-phen-2F**), *fac*-[Re(F₂benz-phen)(CO)₃Cl] (**Re-benz-phen-F**), *fac*-[Re(F₄benz-phen)(CO)₃Cl] (**Re-benz-phen-2F**), *fac*-[Re((NH₂)₂bpy)(CO)₃Cl] - (**Re-bpy-NH₂**), *fac*-[Re((NH₂)₄bpy)(CO)₃Cl] (**Re-bpy-2NH₂**), *fac*-[Re((NH₂)₂phen)(CO)₃Cl] - (**Re-phen-NH₂**), *fac*-[Re((NH₂)₄phen)(CO)₃Cl] (**Re-phen-2NH₂**), *fac*-[Re((NH₂)₂benz-phen)(CO)₃Cl] (**Re-benz-phen-NH₂**), *fac*-[Re((NH₂)₄benz-phen)(CO)₃Cl] (**Re-phen-2NH₂**), *fac*-[Re((COOH)₂bpy)(CO)₃Cl] (**Re-bpy-COOH**), *fac*-[Re((COOH)₄bpy)(CO)₃Cl] - (**Re-bpy-2COOH**), *fac*-[Re((COOH)₂phen)(CO)₃Cl] (**Re-phen-COOH**), *fac*-[Re((COOH)₄phen)(CO)₃Cl] (**Re-phen-2COOH**), *fac*-[Re((COOH)₂benz-phen)(CO)₃Cl] (**Re-benz-phen-COOH**) e *fac*-[Re((COOH)₄benz-phen)(CO)₃Cl] (**Re-benz-phen-2COOH**).

Como já mencionado, o complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] foi considerado como referência (protótipo), por ser o primeiro complexo biperidínico de Re(I) a demonstrar atividade catalítica no processo de redução do CO₂, passo essencial no desenvolvimento da fotossíntese artificial (HAWECKER, 1984). Inicialmente, para validação da metodologia geométrica, uma análise sistemática foi realizada usando diferentes funcionais de densidade para a otimização do complexo protótipo.

Uma vez definido o nível de cálculo mais eficiente, cálculos de energia, otimização de geometrias e frequências vibracionais foram realizados para todos complexos substituídos (Fig. 7). Nesses cálculos, o funcional duplo híbrido B2PLYP foi utilizado, com o pseudo-potencial (ECP) e conjunto de bases atômicos relativísticos SARC-ZORA-TZVP para o Re(I) e o conjunto de bases ZORA-def2-TZVPP para os demais átomos (EICKORN; WEIGEND;

TREUTLER; AHLRICHS, 1997; VAN LENTHE; EHLERS; BAERENDS, 1999; WEIGEND, 2006). É importante ressaltar que em ambos os conjuntos de base, uma base auxiliar SARC/J foi também utilizada. É importante também enfatizar que o funcional híbrido B2PLYP leva em conta as correções para os efeitos de dispersão de longo alcance via o método de perturbação de segunda ordem (MP2) (SCHWABE; GRIMME, 2007). Com o objetivo de facilitar a leitura desse trabalho, essa metodologia será definida ao longo do texto como sendo apenas B2PLYP. Cálculos de frequência vibracional no mesmo nível de cálculo foram realizados dentro da abordagem harmônica para confirmar se as geometrias otimizadas são de fato estruturas de mínimos e não estruturas de estado de transição.

Os cálculos espectros de absorção eletrônica UV-Vis dos complexos otimizados foram realizados dentro da abordagem da Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT). Nos cálculos do espectro UV-Vis do complexo protótipo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl], diferentes funcionais de densidade (M06, M06L, B3LYP e B3PW91) foram utilizados com conjunto de bases atômicas def2-SVP para todos os átomos. 25 estados eletrônicos singletos e tripletos de menor energia foram obtidos dentro da aproximação de excitação vertical Franck-Condon para todos os complexos de Re(I) investigados. Os cálculos de força do oscilador para cada transição eletrônica foram realizados usando os elementos da matriz de transição dipolar com os mesmos estados de spin (ZHAO; TRUHLAR, 2008), baseando na equação 35:

$$f = \frac{4,315 \times 10^{-9}}{n} \int \varepsilon d\bar{v} \quad (35)$$

Onde n é o índice de refração do solvente, ε é o coeficiente de extinção molar e $d\bar{v}$ é a derivada do número de onda. Todos os cálculos dessa investigação foram realizados no programa Orca 4.2.0® (NEESE, 2018). Por fim, para a visualização das moléculas e obtenção das figuras deste manuscrito, foi utilizado o programa de modelagem molecular Molden® (SCHAFTENAAR; NOORDIK, 2000) e os programas de edição de imagens xFig®, Grace® e Gimp®, todos executados em sistema operacional GNU/Linux. É importante salientar que os *softwares* utilizados nesse estudo possuem licença gratuita, facilitando, dessa maneira, a reprodução dos cálculos realizados.

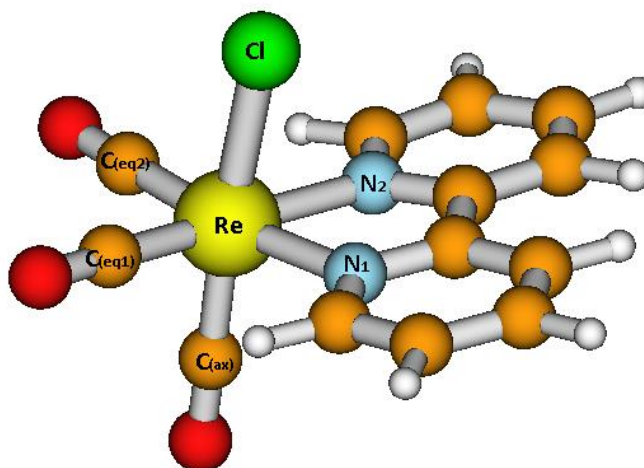
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Geometrias: Validação da Metodologia

O primeiro passo na previsão teórica dos espectros de absorção UV-Vis dos complexos de Re(I) investigados é a obtenção de uma estrutura molecular otimizada com qualidade, quando comparada com as estruturas experimentais disponíveis na literatura, obtidas pelos métodos de difração de raios-X, de nêutrons ou de elétrons disponíveis.

A estrutura otimizada do complexo protótipo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] está mostrada na Figura 8, enquanto os resultados experimentais e teóricos dos comprimentos e ângulos de ligação desse complexo estão mostrados na Tabela 2. Considerando os comprimentos de ligação, valores variando de 1,915 a 1,950 Å foram calculados em diferentes níveis de cálculos para as três ligações Re-C, envolvendo a carbonila axial e as equatoriais. Valores muito próximos entre si foram obtidos nos níveis de cálculos B2PLYP, B3LYP e ω B97X-D3, mostrando o melhor acordo com os dados experimentais de raios-X. O parâmetro que definiu a melhor eficiência da metodologia empregada foi o comprimento de ligação Re-Cl, que foi obtido com uma maior variância, mostrando valores de 2,467 a 2,492 Å nos diferentes níveis de cálculos. Um excelente acordo com os dados experimentais foi obtido para o nível de cálculo B2PLYP. No que se refere aos comprimentos de ligação, Re-N os valores obtidos por meio dos cálculos variam de 2,181 a 2,218 Å, onde o melhor acordo também foi obtido para o nível de cálculo B2PLYP. De modo geral os ângulos de ligação dos complexos substituídos mostram em média um desvio de 1,57°, com o maior desvio de 3,19° obtido para o ângulo entre os átomos CO_{eq2}-Re-N₂. No nível de cálculo B2PLYP, o desvio médio foi 1,50°, com a maior diferença de 2,66° obtido para o ângulo entre os átomos CO_{eq1}-Re-CO_{eq2}.

Figura 8 – Estrutura otimizada B2PLYP/SARC-ZORA-TZVP para o complexo protótipo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl]



Fonte: Do autor (2021)

Tabela 2: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados e experimentais do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl].

Parâmetros	B3PW91/ TZVPP	B2PLYP/ TZVP	B2PLYP	B3LYP	ωB97X-D3 /TZVPP	ωB97X-D3- ZORA	B3LYP/ def2all	B3LYP/def2all	Exp [*]	Exp ^{**}
Re-Cl	2,479	2,490	2,467	2,492	2,491	2,476	2,494	2,492	2,485	2,467
Re-CO _{Axial}	1,942	1,944	1,914	1,919	1,939	1,905	1,928	1,919	1,899	1,909
Re-CO _{Eq2}	1,950	1,950	1,921	1,927	1,949	1,915	1,936	1,927	1,925	1,914
Re-CO _{Eq1}	1,950	1,950	1,921	1,927	1,949	1,915	1,936	1,927	1,925	1,913
Re-N2	2,196	2,196	2,181	2,206	2,218	2,210	2,214	2,207	2,171	2,179
Re-N1	2,196	2,196	2,181	2,206	2,218	2,210	2,214	2,207	2,176	2,171
X-Re-N2	83,14	81,96	82,12	82,83	81,86	81,56	82,80	82,84	85,20	81,09
X-Re-N1	83,17	81,98	82,13	82,84	81,87	81,58	82,81	82,85	83,30	82,65
X-Re-CO _{Eq2}	92,50	93,11	93,47	92,53	93,69	94,13	92,72	92,53	96,50	91,37
X-Re-CO _{Eq1}	92,54	93,16	93,50	92,53	93,72	94,16	92,74	92,54	92,00	92,85
CO _{Eq1} -Re-CO _{Eq2}	88,22	88,06	88,27	88,90	87,80	87,91	88,68	88,89	87,30	90,93
N1-Re-N2	74,13	74,20	74,47	73,90	73,66	73,65	73,73	73,89	75,40	74,45
CO _{Eq2} -Re-N2	98,70	98,70	98,50	98,45	99,14	99,11	98,66	98,46	99,90	95,95
CO _{Eq1} -Re-N1	98,70	98,71	98,50	98,45	99,14	99,11	98,66	98,46	97,50	96,03

* – Parâmetros de Raios-X obtidos para o complexo *fac*-[Re(5,5'-diamine-2,2'-bpy)(CO)₃Cl] composto de: POPOV, Damir A. et al. A 2, 2'-bipyridine-containing covalent organic framework bearing rhenium (i) tricarbonyl moieties for CO₂ reduction. Dalton Transactions, v. 47, n. 48, p. 17450-17460, 2018.

** – Parâmetros de Raios-X obtidos para *fac*-[Re(bpy)(CO)₃(MeCN)Cl] composto de: SATO, Shunsuke et al. Photochemical ligand substitution reactions of *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] and derivatives. **Inorganic chemistry**, v. 46, n. 9, p. 3531-3540, 2007.

Fonte: Do autor (2021)

Esses resultados mostram que os funcionais B2PLYP e ω B97X-D3 poderiam ser escolhidos devido ao bom acordo com os dados experimentais, porém o funcional B2PLYP apresenta menores diferenças quando se comparam todos os ângulos e ligações químicas com os dados experimentais, mais precisamente os obtidos por Sato e colaboradores.

Para os complexos substituídos, os principais comprimentos e ângulos de ligação B2PLYP são mostrados nas Tabelas 3, 4 e 5. Em suma, ao se comparar os comprimentos e ângulos de ligação dos complexos substituídos com aqueles do complexo protótipo *fac*-[Re(bpy)CO₃Cl] (primeira coluna) notam-se pequenas variações com valores médios de 0,005 Å e 1°, respectivamente. Exceção feita para os comprimentos de ligação Re-N que aumentaram em 0,01 Å com a presença dos anéis fenantrolínicos em todos os complexos fluoro e amino substituídos. O mesmo aumento é também observado para esta ligação química dos complexos bipyridínicos com o grupo NH₂. Em contraste, menores valores em torno de 2,175 Å foram obtidos para os comprimentos de ligação Re-N de todos os complexos carboxílicos, indicando que a presença deste ligante nas posições R₁ aumentam a força dessas ligações químicas com os anéis aromáticos dos complexos de Re(I) investigados.

Comparando os comprimentos de ligação Re-Cl dos complexos análogos com os substituintes fluoro, amino e carboxilato, tem-se que os comprimentos de ligação se mantêm próximos a 2,465 Å nos complexos fluoro e carboxilato substituídos. Além disso, valores maiores em 0,01 Å são observados para essa ligação nos complexos amino substituídos. É interessante mencionar que as demais ligações presentes nos complexos carboxílicos, em comparação com aquelas presentes nos complexos fluoro e amino substituídos, mostram pouca variação nos comprimentos das ligações Re-CO_(Axial), com um aumento médio de 0,004 Å, já para os comprimentos de ligação Re-CO_(Eq) um aumento de 0,001 Å é observado.

Desse modo, os resultados presentes apontam que dos ligantes investigados, os efeitos de retirada de densidade eletrônica promovido pelo grupo COOH são mais efetivos frente às mudanças nos parâmetros geométricos calculados do que aqueles promovidos pelo grupo fluoro. Os resultados indicam, também, que os efeitos de doação de densidade eletrônica promovido pelo grupo NH₂ não altera significativamente os comprimentos de ligação calculados para o complexo protótipo.

Tabela 3: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos protótipo e fluoro substituídos com metodologia B2PLYP.

Parâmetros	H			F			2F		
	bpy	phen	benz-phen	bpy	phen	benz-phen	bpy	phen	benz-phen
Re-Cl	2,469	2,468	2,469	2,468	2,468	2,468	2,465	2,465	2,466
Re-CO_(axial)	1,908	1,908	1,908	1,909	1,908	1,908	1,910	1,910	1,910
Re-CO_(eq1)	1,917	1,916	1,916	1,915	1,914	1,916	1,916	1,915	1,916
Re-CO_(eq2)	1,917	1,916	1,916	1,915	1,914	1,916	1,916	1,915	1,916
Re-N₁	2,184	2,191	2,185	2,189	2,196	2,183	2,189	2,196	2,183
Re-N₂	2,184	2,191	2,185	2,189	2,196	2,183	2,189	2,196	2,183
Cl-Re-N₁	82,886	83,037	83,040	82,501	82,684	82,744	82,517	82,671	82,756
Cl-Re-N₂	82,884	83,035	83,038	82,502	82,685	82,744	82,519	82,672	82,756
Cl-Re-CO_(eq1)	92,441	92,534	92,458	92,698	92,784	92,553	92,675	92,756	92,543
Cl-Re-CO_(eq2)	92,440	92,535	92,460	92,696	92,783	92,553	92,674	92,754	92,543
CO_(axial)-Re-N₁	94,393	94,126	94,195	94,475	94,197	94,378	94,484	94,249	94,382
CO_(axial)-Re-N₂	94,392	94,123	94,191	94,478	94,200	94,379	94,487	94,252	94,381
CO_(axial)-Re-CO_(eq1)	90,013	90,031	90,038	90,021	90,024	90,029	90,020	90,018	90,026
CO_(axial)-Re-CO_(eq2)	90,012	90,024	90,030	90,028	90,031	90,029	90,028	90,025	90,027
N₁-Re-N₂	74,308	75,116	74,530	74,110	74,910	73,590	74,136	74,905	73,616
N₁-Re-CO_(eq1)	98,443	97,822	98,233	98,556	97,965	98,836	98,540	97,969	98,834
CO_(eq1)-Re-CO_(eq2)	88,499	88,965	88,720	88,457	88,878	88,430	88,460	88,868	88,408
CO_(eq2)-Re-N₂	98,443	97,823	98,234	98,555	97,964	98,836	98,540	97,968	98,834

Fonte: Do Autor (2021)

Tabela 4: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos protótipo e amino substituídos com metodologia B2PLYP.

Parâmetros	H			NH ₂			2(NH ₂)		
	bpy	phen	benz-phen	bpy	phen	benz-phen	bpy	phen	benz-phen
Re-Cl	2,469	2,468	2,469	2,476	2,477	2,476	2,475	2,474	2,475
Re-CO_(axial)	1,908	1,908	1,908	1,904	1,904	1,904	1,904	1,904	1,904
Re-CO_(eq1)	1,917	1,916	1,916	1,913	1,912	1,914	1,911	1,911	1,912
Re-CO_(eq2)	1,917	1,916	1,916	1,913	1,912	1,914	1,912	1,911	1,912
Re-N₁	2,184	2,191	2,185	2,190	2,193	2,183	2,191	2,195	2,186
Re-N₂	2,184	2,191	2,185	2,190	2,193	2,184	2,192	2,195	2,186
Cl-Re-N₁	82,886	83,037	83,040	82,654	82,739	82,696	83,300	83,070	83,142
Cl-Re-N₂	82,884	83,035	83,038	82,653	82,738	82,946	83,049	83,069	83,186
Cl-Re-CO_(eq1)	92,441	92,534	92,458	92,712	92,779	92,644	92,556	92,723	92,606
Cl-Re-CO_(eq2)	92,440	92,535	92,460	92,712	92,778	92,610	92,717	92,723	92,589
CO_(axial)-Re-N₁	94,393	94,126	94,195	94,281	94,128	94,321	93,678	93,853	93,935
CO_(axial)-Re-N₂	94,392	94,123	94,191	94,280	94,126	94,045	94,000	93,852	93,852
CO_(axial)-Re-CO_(eq1)	90,013	90,031	90,038	90,043	90,040	90,054	90,085	90,041	90,047
CO_(axial)-Re-CO_(eq2)	90,012	90,024	90,030	90,041	90,038	90,057	90,002	90,038	90,021
N₁-Re-N₂	74,308	75,116	74,530	73,716	74,243	73,198	73,865	74,355	73,383
N₁-Re-CO_(eq1)	98,443	97,822	98,233	98,795	98,374	99,083	98,699	98,223	98,846
CO_(eq1)-Re-CO_(eq2)	88,499	88,965	88,720	88,397	88,733	88,376	88,597	88,959	88,618
CO_(eq2)-Re-N₂	98,443	97,823	98,234	98,795	98,374	99,059	98,601	98,223	98,909

Fonte: Do Autor (2021)

Tabela 5: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos protótipo e carboxilato substituídos com metodologia B2PLYP.

Parâmetros	H			COOH			2(COOH)		
	bpy	phen	benz-phen	bpy	phen	benz-phen	bpy	phen	benz-phen
Re-Cl	2,469	2,468	2,469	2,466	2,465	2,465	2,463	2,465	2,459
Re-CO_(axial)	1,908	1,908	1,908	1,912	1,912	1,910	1,914	1,912	1,910
Re-CO_(eq1)	1,917	1,916	1,916	1,921	1,920	1,919	1,922	1,920	1,921
Re-CO_(eq2)	1,917	1,916	1,916	1,921	1,921	1,920	1,923	1,919	1,923
Re-N₁	2,184	2,191	2,185	2,172	2,173	2,176	2,171	2,175	2,174
Re-N₂	2,184	2,191	2,185	2,172	2,170	2,176	2,172	2,172	2,174
Cl-Re-N₁	82,886	83,037	83,040	83,197	83,514	83,140	82,697	82,744	83,048
Cl-Re-N₂	82,884	83,035	83,038	83,197	83,618	83,271	83,241	82,807	82,764
Cl-Re-CO_(eq1)	92,441	92,534	92,458	91,908	91,845	92,152	91,828	92,154	92,226
Cl-Re-CO_(eq2)	92,440	92,535	92,460	91,908	91,774	92,118	91,842	92,300	92,245
CO_(axial)-Re-N₁	94,393	94,126	94,195	94,744	94,540	94,591	95,435	94,794	94,544
CO_(axial)-Re-N₂	94,392	94,123	94,191	94,746	94,391	94,446	94,860	94,853	94,919
CO_(axial)-Re-CO_(eq1)	90,013	90,031	90,038	89,947	89,951	89,899	89,886	89,947	89,828
CO_(axial)-Re-CO_(eq2)	90,012	90,024	90,030	89,950	89,973	89,920	89,842	89,937	89,924
N₁-Re-N₂	74,308	75,116	74,530	74,670	74,600	74,338	74,626	74,851	73,575
N₁-Re-CO_(axial1)	98,443	97,822	98,233	98,141	98,083	98,184	98,074	98,100	98,470
CO_(eq1)-Re-CO_(eq2)	88,499	88,965	88,720	88,700	88,840	88,911	88,646	88,711	88,897
CO_(eq2)-Re-N₂	98,443	97,823	98,234	98,141	98,167	98,260	98,259	97,978	98,726

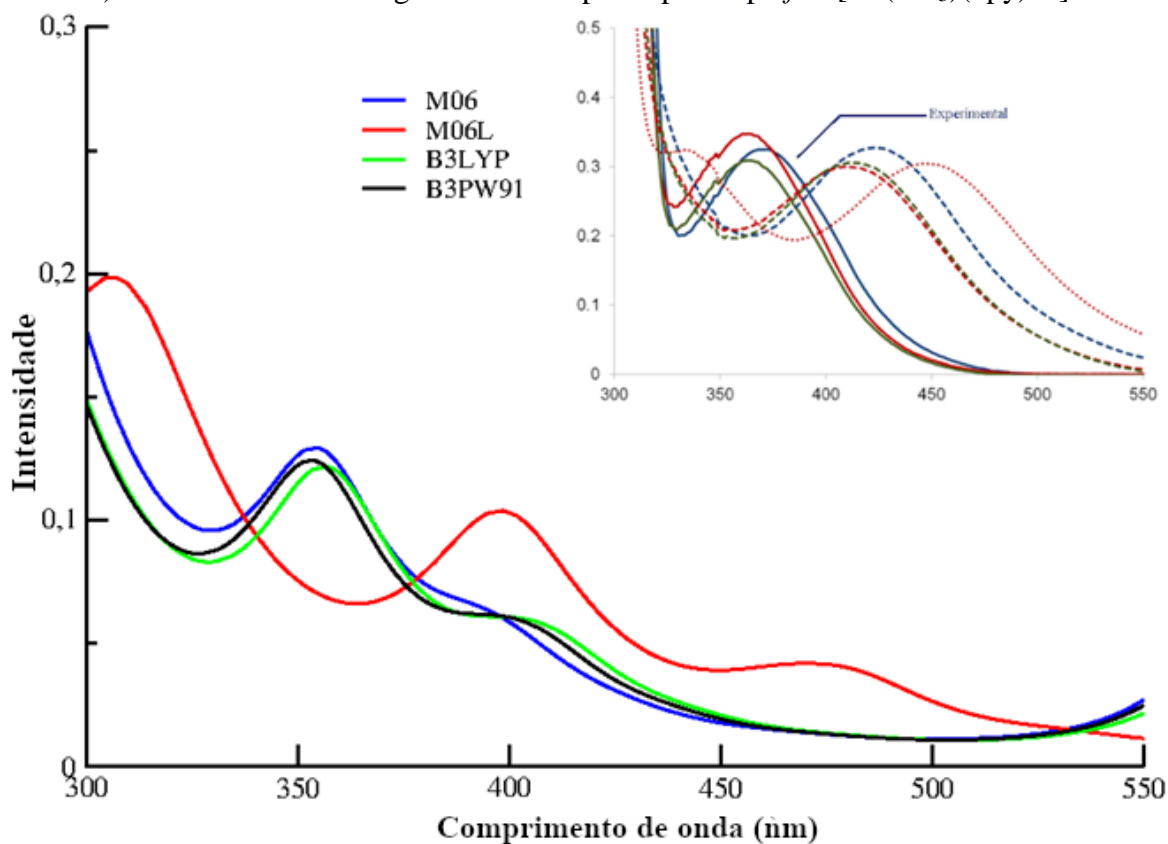
Fonte: Do Autor (2021)

Quando se compara ângulos de ligação calculados para os complexos fluoro substituídos com o complexo protótipo nota-se pequenas diferenças, cujos maiores valores são observados para os ângulos de ligação envolvendo Cl-Re-N, com valores médios de $0,240^\circ$. Nos complexos amino substituídos, essa maior diferença foi calculada para os ângulos de ligação N_1 -Re- N_2 , com variações médias de $0,515^\circ$, enquanto as menores diferenças foram calculadas para os ângulos envolvendo $CO_{(axial)}$ -Re- $CO_{(eq2)}$. Por fim, para os complexos carboxílicos em estudo a maior diferença foi encontrada para os ângulos de ligação entre N_1 -Re- $CO_{(eq1)}$, com variação média de $0,422^\circ$, enquanto a menor variação foi encontrada para os ângulos de ligação entre $CO_{(axial)}$ -Re- $CO_{(eq2)}$ com valor de $0,088^\circ$.

5.2. Espectros UV-Vis: Validação da metodologia

A metodologia espectroscópica para os complexos de Re(I) investigados foi baseada na teoria do funcional de densidade dependente do tempo (*Time Dependent Density Functional Theory* - TD-DFT). Diferentes funcionais M06, M06L, B3LYP e B3PW91 foram testados para o complexo protótipo *fac*-[Re(CO₃)(bpy)Cl], com o mesmo conjunto de bases atômicas def2-SVP para todos os átomos. Os espectros UV-Vis calculados em fase gasosa do *fac*-[Re(CO₃)(bpy)Cl], com o seu espectro experimental (linha sólida azul) em acetona, reportado por Kurtz e colaboradores, estão mostrados na Figura 9 (KURTZ; DHAKAL; DONOVAN; NICHOL et al., 2015). Como pode ser visto, a faixa de comprimento de onda visualizada nessa figura foi definida de acordo com o espectro experimental, e nessa região, três bandas, localizadas em 309,9, 398,6 e 481,9 nm, foram calculadas no nível de cálculo M06L/def2-SVP, enquanto apenas uma banda em torno de 355 nm pode ser observada nos espectros M06, B3LYP e B3PW91. Nesses espectros também pode ser visualizado um ombro por volta de 400 nm nos espectros B3LYP e B3PW91, e em 380 nm no espectro M06.

Figura 9: Espectros de absorção UV-Vis experimental (em acetona * no canto superior direito em azul) e calculados em fase gasosa do complexo protótipo *fac*-[Re(CO₃)(bpy)Cl].

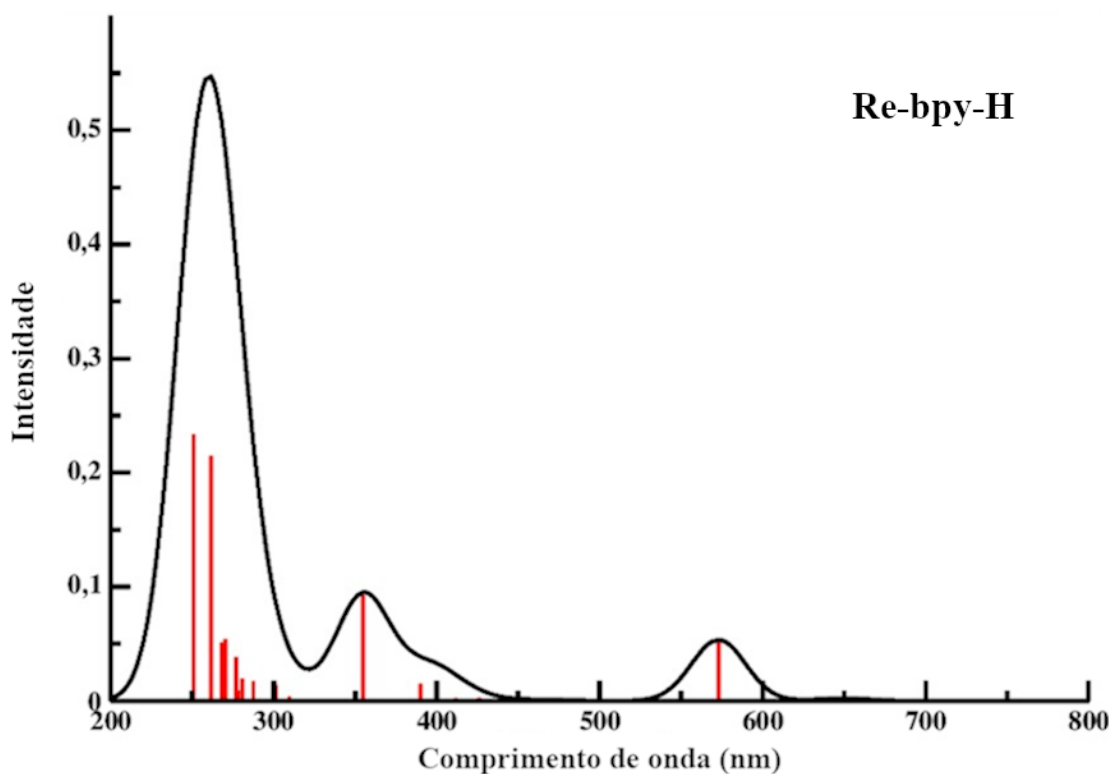


* Espectro UV-Vis do completo protótipo reportado da referência (KURTZ; DHAKAL; DONOVAN; NICHOL et al., 2015).

De acordo com Kurtz e colaboradores apenas uma banda com o máximo de absorção em torno de 370 nm é observada no intervalo de comprimento de onda de 300 a 550 nm (KURTZ; DHAKAL; DONOVAN). O valor estimado M06/def2-SVP de 355 nm encontra-se deslocado de 15 nm para o azul, valor esse correspondente a 4,1%, o que está dentro do valor aceitável. É importante observar que o espectro experimental não mostra a resolução necessária para identificar a presença do ombro observado nesses cálculos. Contudo, pode-se observar um alto coeficiente de absorvidade na mesma região de comprimento de onda, onde o ombro foi calculado. As diferenças entre os espectros experimental e teóricos podem ser atribuídas às aproximações utilizadas nos cálculos dos espectros, que, em particular, não levaram em conta os efeitos do solvente. De modo geral, os cálculos M06/def2-SVP mostram uma maior eficiência na reprodução do espectro experimental em acetona (KURTZ; DHAKAL; DONOVAN; NICHOL et al., 2015).

Na Figura 10 está mostrado o espectro de absorção UV-Vis M06/def2-SVP do complexo protótipo, com suas transições eletrônicas verticais, considerando toda a faixa de comprimento de onda (200 a 800 nm) na região ultra-violeta e visível. As principais informações dessas transições eletrônicas e suas atribuições estão mostradas na Tabela 6.

Figura 10: Espectro de absorção UV-Vis M06/def2-SVP do complexo protótipo *fac*-[Re(CO₃)(bpy)Cl], com suas transições eletrônicas verticais.



Fonte: Do Autor (2021)

Tabela 6: Parâmetros associados aos estados excitados com elevadas forças de oscilador que constituem o espectro M06 do complexo protótipo *fac*-[Re(CO₃)(bpy)Cl].

Estado Excitado*	Força de Oscilador	λ (nm)	Configuração	Peso(%)
S ₁ (1)	0,002264598	649,5	HOMO → LUMO	99,6
S ₂ (1)	0,053453997	572,9	HOMO-1 → LUMO	97,4
S ₉ (2)	0,092279724	354,9	HOMO-4 → LUMO	91,8
			HOMO → LUMO+2	3,5
			HOMO-6 → LUMO	32,4
S ₂₃ (9)	0,214473334	261,5	HOMO-4 → LUMO+2	24,3
			HOMO-2 → LUMO+4	11,8
			HOMO-2 → LUMO+3	10,7

*os números entre parêntese indicam o número de transições eletrônicas presentes em um determinado estado excitado.

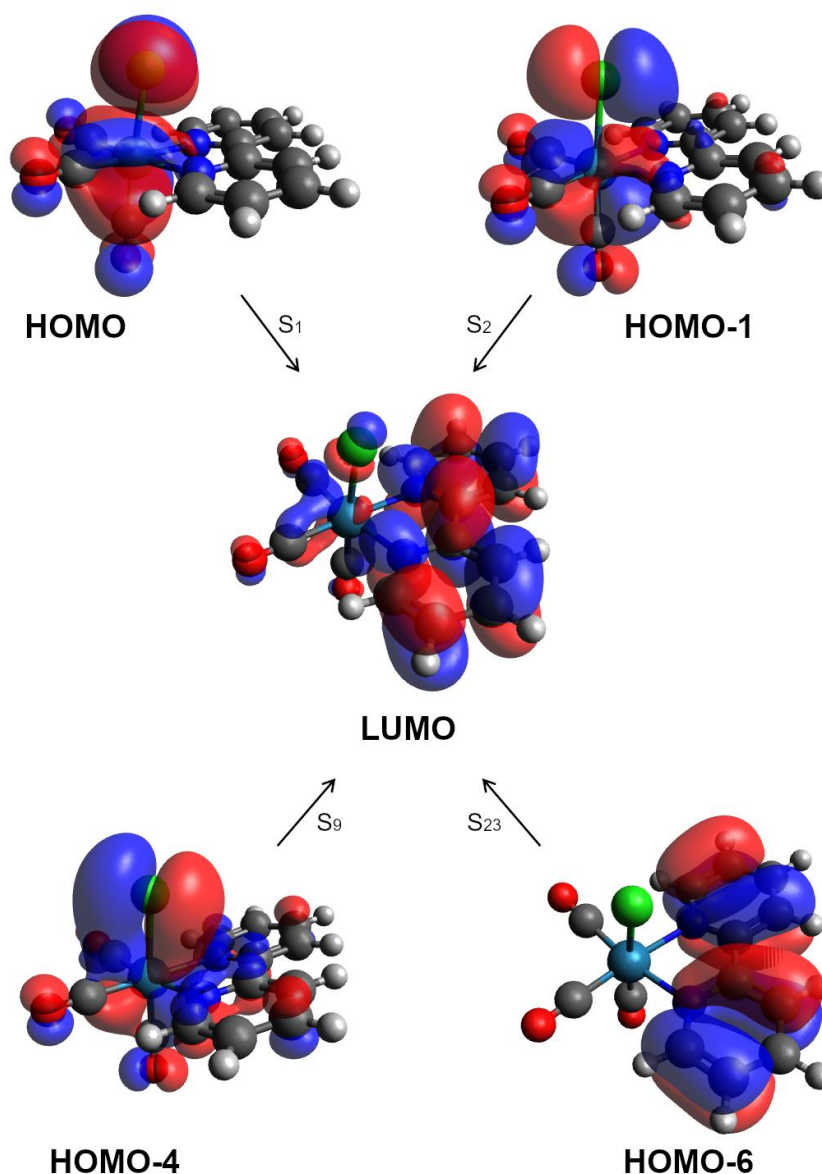
Fonte: Do Autor (2021)

Como pode ser visto na Figura 10, três bandas aparecem no espectro UV-Vis, sendo uma em torno de 260 nm apresentando maior coeficiente de extinção molar (ϵ), e conseqüentemente maior força de oscilador de 0,2145, outra com média intensidade em 354,9nm e a última com baixa intensidade em 572,9 nm. Vale a pena notar que várias transições eletrônicas estão presentes na banda de alta intensidade, sendo aquela com maior força do oscilador localizada em 261,5 nm. Essa transição, bem como a que ocorre em 354,9 nm, é do tipo π, π^* sobre o anel biperidina, caracterizada como um processo de transferência de carga intraligante $IL_{bpy \rightarrow bpy}$ (*Ligand-to-Ligand charge transfer* (ILCT)). A magnitude dessa transição é típica de transições π, π^* de alta probabilidade. Suas principais contribuições são de 32,6% para os orbitais HOMO-6 → LUMO, e de 24,3 % para os orbitais HOMO-4 → LUMO+2. As bandas em 572,9 e 649,5 nm mostram pesos majoritários de 99,6 e 91,8% para uma transição eletrônica, envolvendo os orbitais HOMO-1 → LUMO e HOMO → LUMO, respectivamente. Essas transições envolvem processos de transferência de carga metal ligante (*Metal-to-ligand charge transfer* (MLCT)), partindo principalmente dos orbitais d_{xz} ou d_{yz} do Re(I) para os orbitais π^* sobre o anel bpy (pz dos átomos de C).

Os orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas (Tabela 3) estão mostrados na Figura 11, onde é possível perceber que as transições S₁ e S₂ ocorrem todas a partir de orbitais ligantes com alta participação de orbitais d do centro metálico Re(I) e também dos orbitais p dos ligantes axiais Cl e CO. Essas transições são todas promovidas para o orbital anti-ligante LUMO, onde existe uma ampla ocorrência de redistribuição da carga sobre o ciclo biperidina (bpy), de modo que a partir da excitação eletrônica, a densidade de carga se acomoda predominantemente sobre os eixos equatoriais da molécula. Essas

características confirmam que essas transições eletrônicas envolvem processos de transferência de carga $MLCT_{Re \rightarrow bpy}$. Ademais, as transições que ocorrem em 261,5 e 354,9 nm envolvem o estado excitado S_{23} e S_9 , respectivamente, são constituídas majoritariamente dos orbitais $HOMO-6 \rightarrow LUMO$ e $HOMO-4 \rightarrow LUMO$, que ficam todos distribuídos sobre o anel aromático bpy , caracterizando o processo de transferência de carga $IL_{bpy \rightarrow bpy^*}$.

Figura 11 – Orbitais moleculares M06/def2-SVP envolvidos nas principais transições eletrônicas S_1 , S_2 , S_9 e S_{23} do complexo protótipo $fac-[Re(CO_3)(bpy)Cl]$.



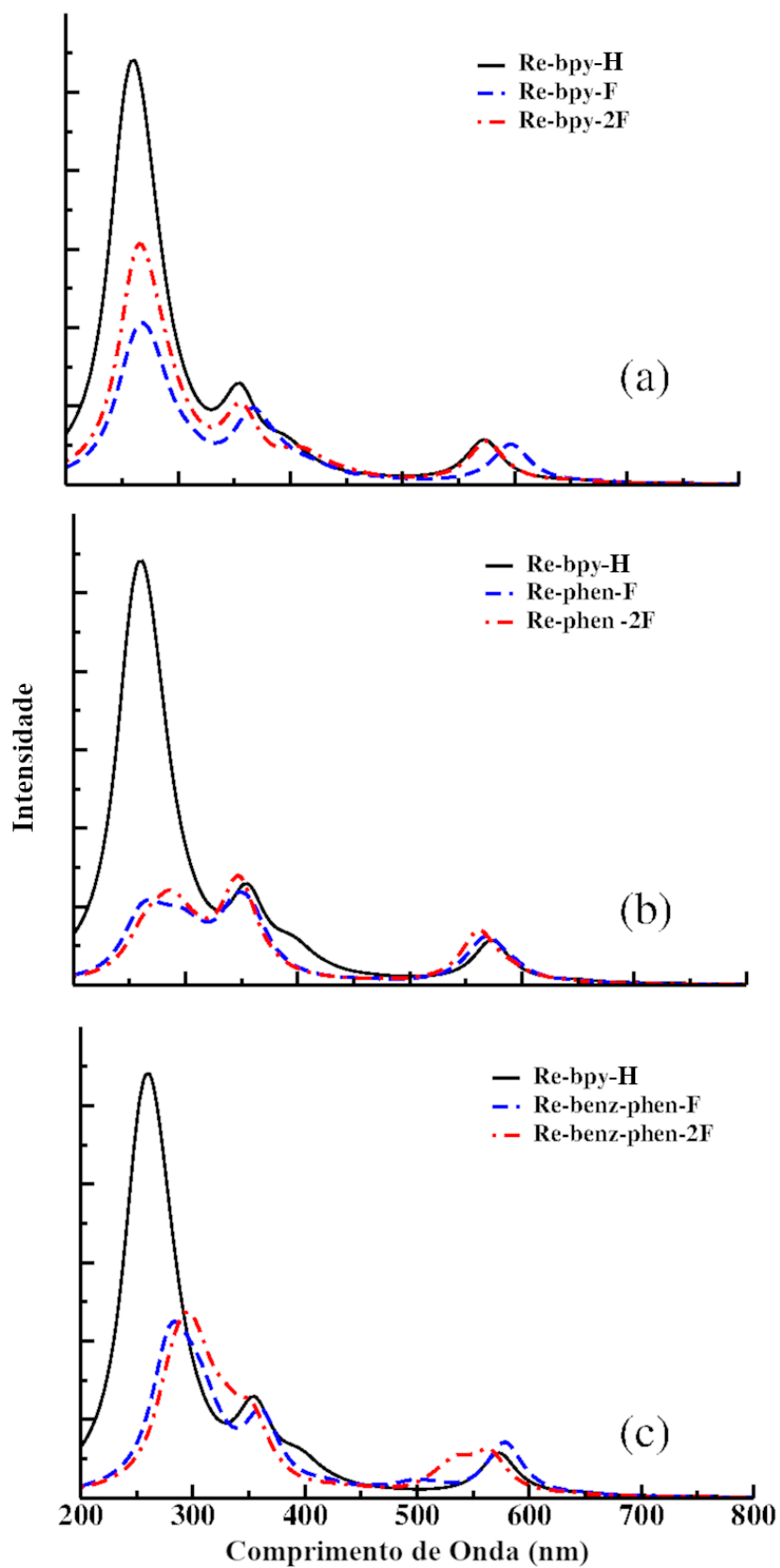
Fonte: Do Autor (2021)

5.2.1. Espectros UV-Vis fluoro, amino e carboxilato substituídos

Os espectros de absorção UV-Vis M06/def2-SVP dos complexos bipyridínicos de Re(I) substituídos com os ligantes fluoro estão mostrados na Figura 12. Nessa figura, os espectros UV-Vis dos complexos substituídos foram colocados com o espectro de absorção do complexo protótipo (linha contínua preta), de modo a facilitar a visualização e discussão dos efeitos das substituições dos ligantes nas propriedades fotoquímicas dos complexos de Re(I) investigados. Como pode ser visto na Figura 12-a e na Tabela 7, a substituição dos átomos de flúor nas posições R₁ do complexo protótipo ocasionam mudanças pouco significativas nas posições e intensidades das bandas. Entretanto, exceção observada na intensidade da banda em torno 260 nm, que diminui acentuadamente, com valores de 61,6 e 43,5% nos espectros dos complexos mono (**Re-bpy-F**) e dissustituídos (**Re-bpy-2F**), respectivamente. Além disso, pequenos desvios batocrômicos de 11,1 e 24,0 nm são observados para as bandas de média e baixa intensidades no espectro do complexo monosustituído, respectivamente.

O aumento da extensão aromática causado pela substituição do anel 2,2'-bipiridina (bpy) pelos anéis 1,10-fenantrolínico (phen) e benzo-[f]1,10-fenantrolínico (benz-phen) promove, como vistos nas Figuras 12 (b) e (c), apenas leves desvios dos máximos de absorção das três bandas, com valores variando de 3,2 a 24,9 nm. O efeito mais acentuado é observado apenas na banda mais intensa, que tem sua intensidade reduzida em 79,6% no espectro Re-phen-F e em 76,8% no espectro **Re-phen-2F**. Menores valores de 58,3 e 55,6 % são observados para redução de intensidade dessa banda nos espectros **Re-benz-phen-F** e **Re-benz-phen-2F**, respectivamente. É importante salientar que no espectro **Re-benz-phen-2F** ocorre um alargamento da banda na região do visível, mostrando altos coeficientes de absorvidade no intervalo de 500 e 600 nm.

Figura 12: Espectros de absorção eletrônica UV-Vis M06/def2-SVP dos complexos de Re(I) monossubstituídos (R_1) e dissubstituídos (R_1, R_1) com ligantes fluoro: (a) Re-bpy, (b) Re-phen, (c) Re-benz-phen.



Fonte: Do autor (2021)

Tabela 7: Informações das principais transições eletrônicas M06/def2-SVP singletos dos complexos de Re(I) protótipo e fluoro substituídos.

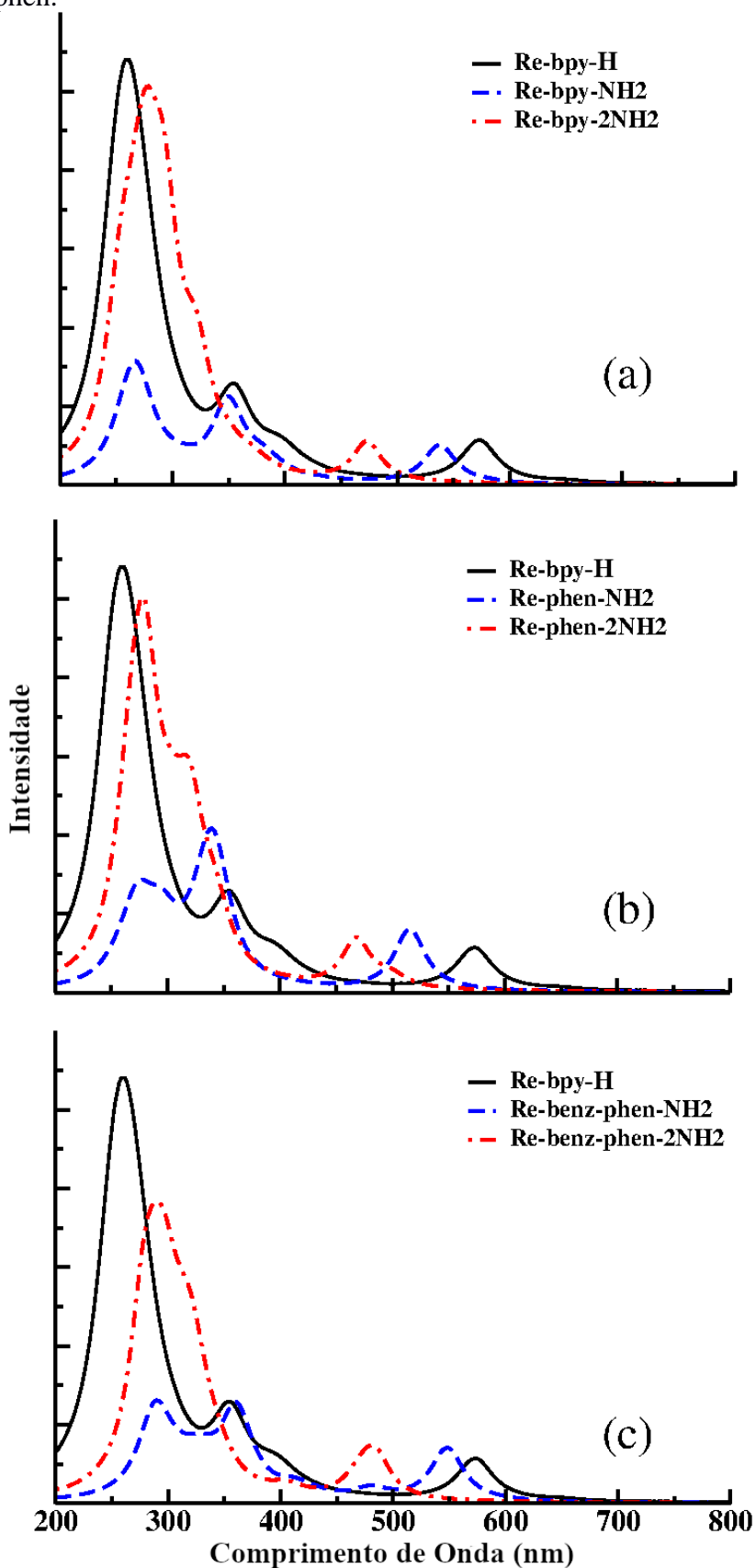
	λ (nm)	Força de oscilador	Transições	Atribuições
Re-bpy-H	261,5 354,9 400,1 572,9 649,5	0,214473334 0,092279724 0,015691465 0,053453997 0,002264597	HOMO-6 \rightarrow LUMO HOMO-4 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO+2 HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	bpy [N(pz)+C(pz)] \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] bpy [N(pz)+C(pz)] \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(py) \rightarrow bpy[N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(py) \rightarrow bpy[N(pz)+C(pz)]
Re-bpy-F	267,4 366,0 596,9 675,5	0,066707748 0,073965224 0,049447765 0,009441969	HOMO-3 \rightarrow LUMO+2 HOMO-4 \rightarrow LUMO HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	bpy [N(pz)+C(pz)] \rightarrow bpy [C(pz)+N(pz)] bpy [N(pz)+C(pz)] \rightarrow bpy [C(pz)+N(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow bpy [C(pz)+N(pz)] Re(dyz)+Cl(py) \rightarrow bpy [C(pz)+N(pz)]
Re-bpy-2F	261,7 356,2 575,1 655,0	0,180776110 0,078531665 0,052239377 0,001862657	HOMO-6 \rightarrow LUMO HOMO-4 \rightarrow LUMO HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	bpy [C(pz)] \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] bpy [N(pz)+C(pz)] \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(py) \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)]
Re-phen-F	292,3 358,1 569,1 645,1	0,025521151 0,061118467 0,047755062 0,001156252	HOMO \rightarrow LUMO+3 HOMO-2 \rightarrow LUMO HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow phen [N(pz)+C(pz)] phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow phen [N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow phen [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(py) \rightarrow phen [N(pz)+C(pz)]
Re-phen-2F	286,4 346,6 561,4 637,7	0,055666445 0,106937417 0,010396487 0,001247521	HOMO-6 \rightarrow LUMO+1 HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 HOMO \rightarrow LUMO	phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow phen [N(pz)+C(pz)] phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow phen [N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow phen [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(py) \rightarrow phen [C(pz)]
Re-benz-phen-F	292,9 361,3 578,2 649,9	0,039345516 0,088267351 0,067937144 0,001256973	HOMO \rightarrow LUMO+3 HOMO-3 \rightarrow LUMO HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	benz-phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)] benz-phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(py) \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)]
Re-benz-phen-2F	293,9 353,1 535,8 564,6 636,0	0,092549225 0,075137659 0,030904677 0,049178374 0,001635082	HOMO \rightarrow LUMO+3 HOMO-3 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO+1 HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	benz-phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)] benz-phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(py) \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(py) \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)]

Fonte: Do Autor (2021)

Na Figura 13 estão mostrados os espectros UV-Vis dos complexos amino substituídos, com as informações das principais transições eletrônicas indicadas na Tabela 8. Considerando os espectros UV-Vis da Figura 13 (a) e tendo sempre como base a comparação com o espectro do complexo protótipo (linha contínua preta), pode-se observar que a banda mais intensa dos espectros **Re-bpy-NH₂** e **Re-bpy-2NH₂** sofre um desvio batocrômico de 4,2 e 31,1 nm, e um decréscimo de intensidade de 69,4% e 5,6 %, respectivamente. Considerando a banda de média intensidade por volta de 350 nm, um decréscimo de intensidade de 11,5% e um desvio hipsocrômico de 5,5 nm são observados no espectro **Re-bpy-NH₂**, enquanto no caso **Re-bpy-2NH₂**, um aumento de 73,1% é o observado na sua intensidade, com um desvio hipsocrômico de 34,3 nm. Desvios para o azul de 35,2 (**Re-bpy-NH₂**) e 99,7 nm (**Re-bpy-NH₂**) são observados na banda de menor intensidade na região do visível, com decréscimos de intensidades inferiores a 20%.

Como pode ser visto nas Figuras 13 (b) e 13 (c) e na Tabela 8, o aumento da aromaticidade ocasionado pelos anéis aromáticos phen e benz-phen, não promovem mudanças significativas, quando comparadas àquelas já observadas nos espectros **Re-bpy-F** e **Re-bpy-2F** da Figura 12 (a). Todavia, diferentes tendências são observadas na banda de média intensidade, para a qual ocorre um aumento de intensidade de 61,5% no espectro **Re-phen-NH₂** e de 134,6% no espectro **Re-phen-2NH₂**. Nos espectros **Re-benz-phen-NH₂** e **Re-benz-phen-2NH₂**, a intensidade dessa banda se mantém praticamente inalterada no primeiro caso, porém ela sofre um aumento de intensidade de 107,7% e um desvio para o azul de 35,4 nm no segundo caso. Outra diferença é o aumento da intensidade variando de 15 a 25% na terceira banda de absorção localizada na região do visível, mostrando desvios para o azul de 10,0 nm no espectro **Re-phen-NH₂**, de 35,4 nm no espectro **Re-phen-2NH₂** e 36,1 nm no espectro do complexo **Re-benz-phen-2NH₂**. Por outro lado, um deslocamento para o vermelho de 5,9 nm é observado para essa banda no espectro do complexo **Re-benz-phen-NH₂**.

Figura 13: Espectros de absorção eletrônica UV-Vis M06/def2-SVP para os complexos monossubstituídos (R_1) e dissubstituídos (R_1, R_1) com o grupo amino: (a) Re-bpy, (b) Re-phen, (c) Re-benz-phen.



Fonte: Do autor (2021)

Tabela 8: Informações das principais transições eletrônicas M06/def2-SVP singletos dos complexos de Re(I) protótipo e substituídos com grupos amino.

	λ (nm)	Força de Oscilador	Transições	Atribuições
Re-bpy-H	261,5 354,9 400,1 572,9 649,5	0,214473334 0,092279724 0,015691465 0,053453997 0,002264597	HOMO-6 \rightarrow LUMO HOMO-4 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO+2 HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	bpy [N(pz)+C(pz)] \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] bpy [N(pz)+C(pz)] \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow bpy[N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(py) \rightarrow bpy[N(pz)+C(pz)]
Re-bpy-NH₂	265,7 349,4 537,7 582,3	0,058248345 0,084083869 0,049075630 0,001067022	HOMO \rightarrow LUMO+4 HOMO-3 \rightarrow LUMO HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	bpy [N(pz)+C(pz)] \rightarrow bpy [C(pz)] bpy [N(pz)+C(pz)] \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(py) \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)]
Re-bpy-2NH₂	292,6 320,6 473,2 504,3	0,250236991 0,079164504 0,049483580 0,000877995	HOMO-5 \rightarrow LUMO HOMO-4 \rightarrow LUMO HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	bpy [N(pz)+C(pz)] \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] bpy [N(pz)+C(pz)] \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(py) \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)]
Re-phen-NH₂	273,7 344,9 515,0 553,3	0,038722463 0,066716253 0,062974900 0,000775060	HOMO-6 \rightarrow LUMO HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 HOMO \rightarrow LUMO	phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow phen [C(pz)] phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow phen [N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow phen [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(py) \rightarrow phen [C(pz)]
Re-phen-2NH₂	280,4 319,5 468,0 512,9	0,282397574 0,130994774 0,060173224 0,000873320	HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 HOMO \rightarrow LUMO	phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow phen [N(pz)+C(pz)] phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow phen [N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow phen [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(py) \rightarrow phen [C(pz)]
Re-benz-phen-NH₂	289,9 360,8 548,0 590,2	0,050053516 0,108120031 0,067737692 0,000667627	HOMO-7 \rightarrow LUMO HOMO-3 \rightarrow LUMO HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	benz-phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)] benz-phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(py) \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)]
Re-benz-phen-2NH₂	295,4 318,8 485,1 513,1	0,138792734 0,113788900 0,045399645 0,000300756	HOMO-5 \rightarrow LUMO HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	benz-phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)] benz-phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow benz-phen [C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)]

Fonte: Do Autor (2021)

Finalmente, na Figura 14 e Tabela 9 estão mostrados os espectros UV-Vis M06/def2-SVP, e as informações das principais transições eletrônicas, dos complexos de Re(I) substituídos com grupos carboxilas, respectivamente. Comparando os espectros da Figura 14 (a), pode ser visto um aumento no número de bandas de três no espectro do complexo protótipo (linha preta contínua) para quatro nos espectros dos complexos **Re-bpy-COOH** e **Re-phen-2COOH**. Importante notar que todas as quatro bandas sofrem desvios batocrômicos que variam de 21,1 a 110,0 nm. A terceira e quarta bandas localizadas na região do visível sofreram um aumento de intensidade da ordem de 18%.

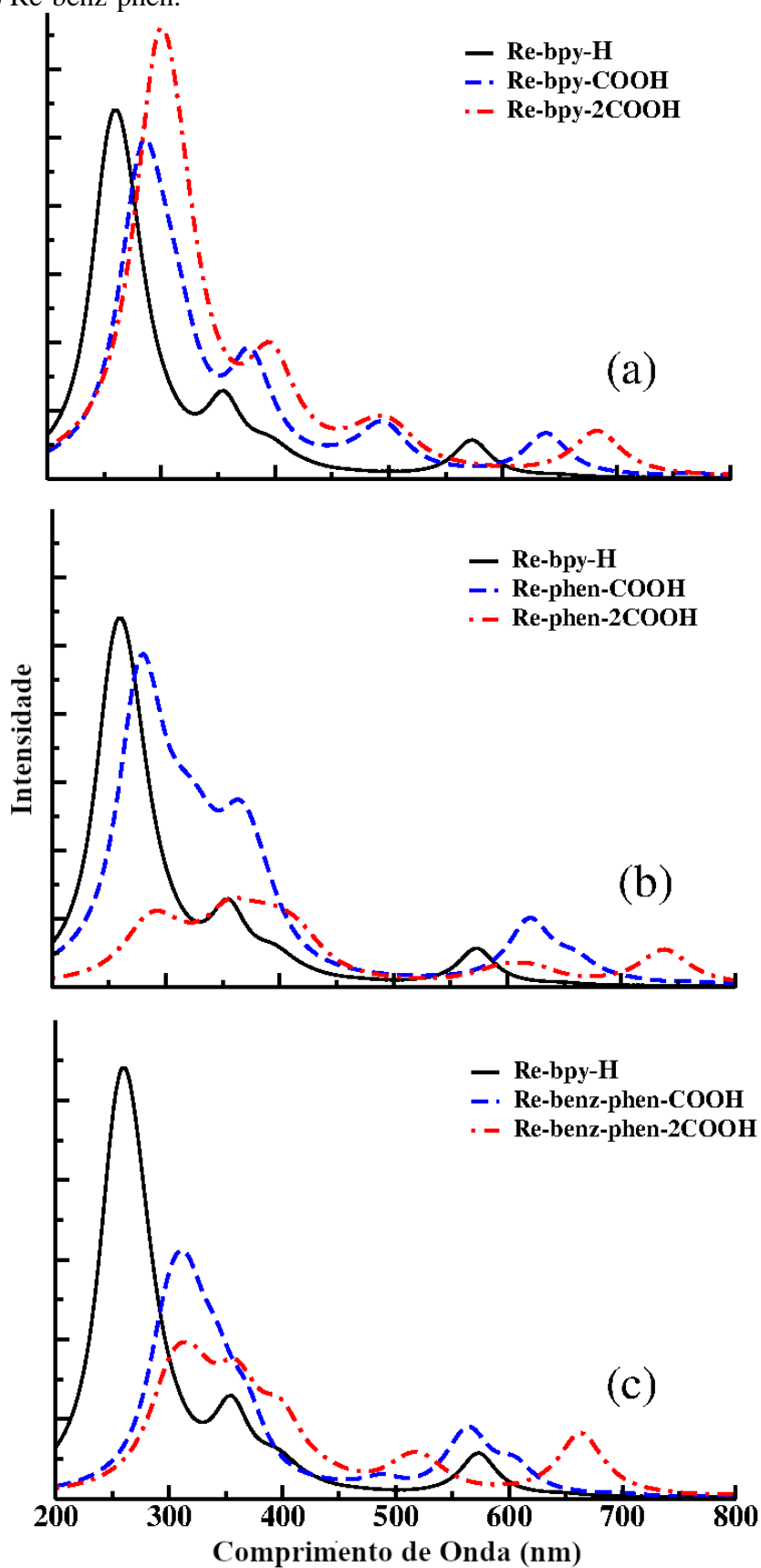
Na Figura 14 (a) a primeira banda localizada em torno 300 nm, sofre um aumento em sua intensidade de 44,7% no espectro **Re-bpy-COOH**, e de 46,6% espectro **Re-bpy-2COOH**, com consideráveis deslocamentos para o vermelho de 21,1 e 35,5 nm respectivamente. Tal comportamento também pode ser observado para a segunda banda dos mesmos complexos substituídos, havendo um aumento de intensidade de 55,3% e de 42,8% e deslocamentos batocrômicos de 23,2 e 41,8 nm para os complexos **Re-bpy-COOH** e **Re-bpy-2COOH**, respectivamente. O ombro presente no protótipo em 400,1 nm também é deslocado para o vermelho com valores de 88,0 e 91,5 nm para os complexos **Re-bpy-COOH** e **Re-bpy-2COOH**, juntamente com aumentos de intensidade de 124,5% e 120% para os respectivos complexos. Por fim, na banda de baixa intensidade, que ocorre em torno de 650,0 nm nos complexos substituídos, ocorre um singelo aumento de intensidade de 15,6% e 21,2%, além de um desvio para o vermelho de 62,5 e 110,0 nm para os complexos **Re-bpy-COOH** e **Re-bpy-2COOH**, respectivamente.

Nas Figuras 14 (b) e 14 (c) pode ser visto as modificações nos perfis espectrais dos complexos substituídos com os anéis phen e benz-phen, quando comparado àquelas observadas na Figura 14 (a). De modo geral, o aumento de aromaticidade nesses complexos provoca uma diminuição nas intensidades e no número de bandas calculadas. Quando consideramos a banda de maior intensidade no espectro do protótipo (linha contínua preta), desvios batocrômicos de 23,6 e 43,9 nm são observados nos espectros **Re-phen-COOH** e **Re-phen-2COOH**, juntamente com decréscimos de intensidade 10,2% e 78,9%, respectivamente. Considerando os espectros dos complexos **Re-benz-phen-COOH** e **Re-benz-phen-2COOH**, efeitos similares são observados para essa primeira banda, com decréscimos na intensidade de 41,7 e 63,4% e com valores de deslocamentos para vermelhos de 32,6 e 41,7 nm, respectivamente. Por outro lado, a banda de média intensidade em torno de 350 nm no complexo do protótipo sofre um surpreendente aumento de intensidade de 115,4% no espectro

Re-phen-COOH, enquanto no espectro **Re-phen-2COOH**, esse valor diminui para 27,7%. Já nos espectros dos complexos **Re-benz-phen-COOH** e **Re-benz-phen-2COOH**, a intensidade dessa banda diminui em 24,0 e 47,2%, apresentando leves desvios para o vermelho de 13,4 e 5,0 nm, respectivamente.

Finalmente, a banda de menor intensidade, localizada em 579,1 nm no complexo protótipo, apresenta um desvio batocrômico de 46,7 nm com um aumento de intensidade de 67,4% para o complexo **Re-phen-COOH**, enquanto para o complexo **Re-phen-2COOH** esse desvio é de 165,1 nm com uma leve diminuição da intensidade de 2,1%. Para os complexos **Re-benz-phen-COOH** e **Re-benz-phen-2COOH** esses desvios batocrômicos são de 31,5 e 90,4 nm, respectivamente, porém no primeiro caso ocorre uma diminuição da intensidade de 38,2% enquanto no segundo caso ocorre um aumento na intensidade de 47,0%.

Figura 14: Espectros de absorção eletrônica UV-Vis M06/def2-SVP para os complexos de Re(I) monosubstituídos (R_1) e dissustituídos (R_1, R_1) com o grupo carboxila: (a) Re-bpy, (b) Re-phen, (c) Re-benz-phen.



Fonte: Do autor (2021)

Tabela 9: Informações das principais transições eletrônicas dos espectros dos complexos de Re(I) protótipo e carboxilato substituídos.

	λ (nm)	Força de oscilador	Transições	Atribuições
Re-bpy-H	261,5 354,9 400,1 572,9 649,5	0,214473334 0,092279724 0,015691465 0,053453997 0,002264597	HOMO-6 \rightarrow LUMO HOMO-4 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO+2 HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	bpy [N(pz)+C(pz)] \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] bpy [N(pz)+C(pz)] \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(py) \rightarrow bpy[N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(py) \rightarrow bpy[N(pz)+C(pz)]
Re-bpy-COOH	282,6 378,1 488,1 638,1 766,2	0,310373217 0,143329882 0,035220906 0,061774884 0,005313114	HOMO-6 \rightarrow LUMO HOMO-4 \rightarrow LUMO HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	bpy [C(py)] \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] bpy [N(pz)+C(pz)] \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(pz,px) \rightarrow bpy [N(py)+C(py)] + R ₁ [C(py)+O(py)] Re(dyz)+Cl(pz,px) \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)] Re(dyz,dxy)+Cl(pz,px) \rightarrow bpy [N(pz)+C(pz)]
Re-bpy-2COOH	297,0 396,7 491,6 682,9 861,7	0,314394697 0,131787197 0,034485477 0,064763484 0,004144335	HOMO-8 \rightarrow LUMO HOMO-4 \rightarrow LUMO HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	bpy [C(py)]+R ₁ [C(py)+O(py)] \rightarrow bpy [N(py)+C(py)] bpy [N(pz)+C(pz)] \rightarrow bpy [N(py)+C(py)] Re(dyz,dxy)+Cl(pz,px) \rightarrow bpy [N(py)+C(py)] + R ₁ [C(py)+O(py)] Re(dyz,dxy)+Cl(pz,px) \rightarrow bpy [N(py)+C(py)] Re(dyz,dxy)+Cl(pz,px) \rightarrow bpy [N(py)+C(py)]
Re-phen-COOH	275,5 322,6 360,5 619,6 768,4	0,304215975 0,045170658 0,075683550 0,089472879 0,002737243	HOMO-6 \rightarrow LUMO HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow phen [C(pz)] phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow phen [N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow phen [N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow phen [C(pz)] Re(dxz,dxy)+Cl(pz,py) \rightarrow phen [C(pz)]
Re-phen-2COOH	293,4 357,4 398,8 738,0 896,8	0,035424088 0,034378617 0,037237109 0,052331189 0,001257416	HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow phen [N(pz)+C(pz)] phen [N(pz)+C(pz)] \rightarrow phen [N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow phen [N(pz)+C(pz)] Re(dxz)+Cl(px) \rightarrow phen [N(py)+C(py)] Re(dyz,dxy)+Cl(pz,px) \rightarrow phen [N(py)+C(py)]
Re-benz-phen-COOH	294,1 368,3 566,2 604,4 696,2	0,052369018 0,070162755 0,060833537 0,033016377 0,002927640	HOMO-6 \rightarrow LUMO+1 HOMO-4 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO+1 HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	benz-phen [N(py)+C(py)] \rightarrow benz-phen [N(py)+C(py)] benz-phen [N(py)+C(py)] \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)] Re(dyz,dxy)+Cl(pz,px) \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)] Re(dyz)+Cl(pz,px) \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)] Re(dyz,dxy)+Cl(pz,px) \rightarrow benz-phen [N(pz)+C(pz)]
Re-benz-phen-2COOH	303,2 359,9 521,2 663,3 809,5	0,081549594 0,048745831 0,030420649 0,078567582 0,001467469	HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 HOMO-5 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO+1 HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	benz-phen [C(py)] \rightarrow benz-phen [N(py)+C(py)] benz-phen [C(py)] \rightarrow benz-phen [N(py)+C(py)] Re(dyz,dxy)+Cl(pz,px) \rightarrow benz-phen [N(py)+C(py)] Re(dyz,dx ² dy ² ,dxy)+Cl(pz,px,py) \rightarrow benz-phen [N(py)+C(py)] Re(dyz,dxy)+Cl(pz,px) \rightarrow benz-phen [N(py)+C(py)]

Fonte: Do Autor (2021)

Em suma, os resultados dos espectros UV-Vis envolvendo os estados eletrônicos singletos indicam que o efeito indutivo de retirada de densidade eletrônica ocasionado pela presença dos grupos fluoro nas posições R_1 dos complexos investigados não melhora significativamente as propriedades de absorção com relação aquelas observadas para o complexo protótipo na faixa de 200-800 nm. Em contraposição, a intensidade de absorção decai pronunciadamente na faixa de 200-350 nm. Um comportamento bastante similar é também observado para os complexos de Re(I) substituídos com os ligantes amino. Esses resultados indicam, portanto, que os efeitos indutivos de doação de densidade eletrônica ocasionados por pelos grupos NH_2 também não promovem melhoria significativa no perfil espectral desses complexos. De forma similar, os efeitos devido ao aumento da aromatização nos complexos phen e benz-phen, substituídos com os grupos F e NH_2 , são pouco significativos, causando de modo geral um decréscimo nas intensidades das bandas calculadas.

Por outro lado, os resultados obtidos para os complexos de Re (I) substituídos com os grupos carboxilato mostraram melhorias significativas no número de bandas, suas intensidades e deslocamentos. Nos espectros dos complexos **Re-bpy-COOH** e **Re-bpy-2COOH** ocorreu um aumento do número de bandas de absorção de três para quatro, sendo que somente para esses aparecem duas bandas localizadas na região do visível. Outros resultados importantes foram: i) a presença de desvios batocrômicos em todas as bandas, que envolve processos de transferência de carga, com valores variando de 5,0 nm a 247,5nm; e ii) o aumento significativo das intensidades de absorção na região de 300 a 400 nm. Esses resultados, ocasionados pela presença dos grupos carboxilato, devem ser associados à maior eficiência dos efeitos de retirada de densidade eletrônica via processo de ressonância eletrônica entre esses grupos e os anéis aromáticos dos complexos investigados. O principal efeito positivo do aumento da aromaticidade causado pela substituição do anel bpy pelos anéis phen e benz-phen está relacionada ao aumento do coeficiente de absorção no intervalo de 300 nm.

O grupamento amino apresenta alta basicidade ($pK_a \sim 38,0$), portanto, tende a doar mais facilmente uma maior densidade de carga do que outros possíveis grupos doadores de elétrons. Já o carboxilato é uma espécie que possui elevada eletronegatividade devido à presença dos átomos de oxigênio, e conseqüentemente, elevada acidez ($pK_a \sim 5,0$). Assim como o carboxilato o grupo fluoro também é altamente eletronegativo ($pK_a \sim 3,2$), todavia o

processo de retirada de densidade eletrônica se dá por meio de efeito indutivo, enquanto no carboxilato esse efeito ocorre pelo fenômeno da ressonância (SOLOMONS; FRYHLE, 1999).

De modo geral, os resultados obtidos para os complexos COOH de Re(I) apresentam uma relevância bastante significativa devido ao fato que é bem conhecido na literatura que complexos bipyridínicos de Re (I) tendem a apresentar baixa eficiência, ou seja bandas com baixas intensidades, envolvendo processos de transferência de carga do metal para o ligante bpy (*Metal-to-ligand charge transfer* (MLCT)), processos esses essenciais na aplicação desses complexos na fotossíntese artificial (HUHEEY; KEITER; KEITER; MEDHI, 2006; ATKINS P. W. et al., 2008). Isso é devido ao fato que a maior parte das transições eletrônicas MLCT desses complexos estão localizadas na região UV do espectro eletromagnético.

As informações das principais transições eletrônicas (com maiores valores de força do oscilador) presentes nos espectros dos complexos F, NH₂ e COOH que estão mostradas nas Tabelas 7, 8 e 9, indicam que todas as bandas envolvem processos de transferência de carga, partindo dos orbitais d_{xz} ou d_{yz} do Re(I), combinados com os orbitais p_z do átomo de cloro, em direção ao orbital anti-ligante, envolvendo os orbitais p_z , dos anéis aromáticos bpy, phen e benz-phen. Na Tabela 10 estão mostradas as diferenças de energia B2PLYP/SARC-ZORA-TZVP HOMO-LUMO dos complexos protótipos com aquelas dos complexos substituídos. O valor de 2,95 eV foi calculado para o complexo protótipo, enquanto os seguintes intervalos de 2,85 a 2,99 eV, de 3,04 a 3,47 eV, e 2,33 a 2,63 eV foram obtidos para os complexos de Re(I) substituídos com os grupos fluoro, amino e carboxilato, respectivamente. Esses resultados indicam o favorecimento da reatividade química para os complexos substituídos com grupos retiradores de densidade eletrônica (F e COOH). Em particular, esse efeito é mais acentuado nos complexos substituídos com os grupos COOH, que promovem a retirada de densidade eletrônica via conjugação eletrônica com o anel aromático. Vale ressaltar que é bem conhecido na literatura que a reatividade química dos sistemas moleculares aumenta à medida que diminui a diferença de energia HOMO-LUMO (HUHEEY; KEITER; KEITER; MEDHI, 2006). Dentre todos os complexos investigados, o complexo *fac*-[Re((COOH)₄benz-phen)(CO)₃Cl] apresentou a maior reatividade química, enquanto o complexo *fac*-[Re((NH₂)₄benz-phen)(CO)₃Cl] mostrou ser o complexo menos reativos.

Tabela 10: Diferenças de energia B2PLYP/SARC-ZORA-TZVP entre os orbitais HOMO-LUMO dos complexos de Re(I) investigados.

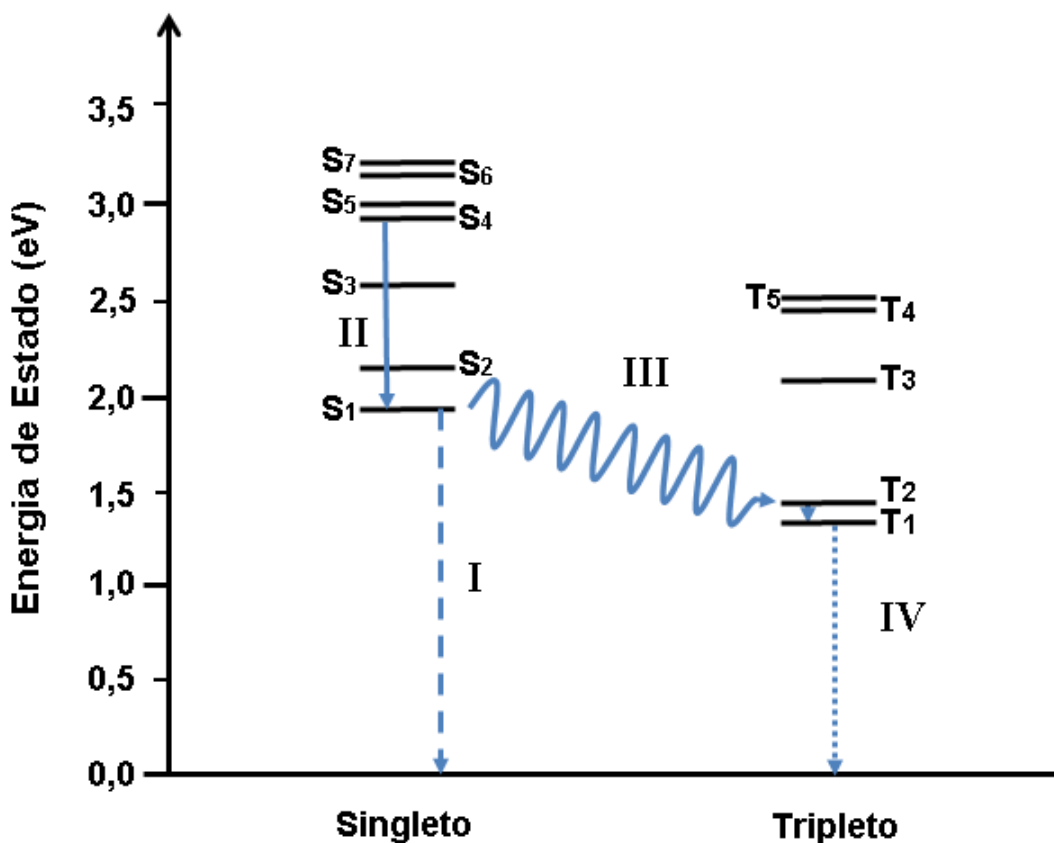
	DIFERENÇA DE ENERGIA HOMO-LUMO (eV)						
	H	F	2F	NH ₂	2NH ₂	COOH	2COOH
Re-L	2,9449	2,8541	2,9371	3,1174	3,4691	2,6287	2,4453
Re-phen-L	2,9528	2,9219	2,8790	3,1721	3,2647	2,5790	2,3323
Re-benz-phen-L	2,9579	2,9140	2,9918	3,0421	3,3778	2,8037	2,5080

Fonte: Do autor (2021)

5.2.2. Processos fotoquímicos

Depois das análises dos espectros de absorção UV-vis experimentais e teóricos dos complexos de Re(I) protótipo e aqueles substituídos, todos tendo seu estado fundamental com multiplicidade singleto (S_0), é adequado avaliar quais processos fotoquímicos estão por trás da desexcitação desses complexos. Para isso, um diagrama de energia envolvendo os estados excitados singletos e tripletos M06/def2-SVP do complexo protótipo, *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl], foi construído e está mostrado na Figura 15.

Figura 15: Diagrama de energias M06/def2-SVP dos estados eletrônicos singletos (S_n) e tripletos (T_n) do complexo protótipo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl].



Fonte: Do Autor (2021)

Neste diagrama, a referência, *i. e.*, $E = 0,0$ eV, corresponde ao estado fundamental singlete, S_0 , dessa molécula. Primeiramente, pode ser observado que as três primeiras transições singletos são constituídas pelas transições HOMO \rightarrow LUMO (S_1 ; 1,91 eV), HOMO-1 \rightarrow LUMO (S_2 ; 2,17 eV) e HOMO-2 \rightarrow LUMO (S_3 ; 2,63 eV). As diferenças de energias entre esses estados eletrônicos excitados são 0,26 eV (6,00 kcal mol⁻¹) e 0,46 eV (10,62 kcal mol⁻¹). Esses valores de energia inviabilizam uma população significativa nesses estados excitados, desfavorecendo o processo não radioativo de conversão interna e conseqüentemente o processo radioativo de fluorescência. Esse resultado pode se tornar diferente se um desses estados excitados de maior energia está envolvido no processo de transição eletrônica. Dessa maneira, o processo de conversão interna ocorre para os estados excitados de menor energia.

Outro resultado importante está associado às energias e composições dos estados excitados tripleto T_1 (1,40 eV) e T_2 (1,43 eV), que envolvem as combinações das transições HOMO \rightarrow LUMO (10%) + HOMO \rightarrow LUMO+2 (90%) e HOMO \rightarrow LUMO+1 (78%) + HOMO \rightarrow LUMO+3 (22%), respectivamente. O grau de “contaminação” das transições para os estados tripletos T_1 e T_2 é suficiente para alterar a simetria orbital desses estados, tornando-os diferentes das simetrias dos estados S_1 e S_2 , o que viabiliza a população eletrônica dos estados T_1 e T_2 . Esse fato possibilita a ocorrência de cruzamento entre sistemas (ISC, do Inglês *intersystem crossing*) entre os estados S_1 e T_1 , bem como S_1 e T_2 . Esse processo é ainda mais favorecido pela maior estabilidade dos estados tripletos, que apresentam valores de diferenças de energias 0,51 eV (11,76 kcal mol⁻¹) entre os estados excitados S_1 e T_1 , e de 0,48 eV (11,07 kcal mol⁻¹) entre os estados S_1 e T_2 . É importante ressaltar que a energia do terceiro estado excitado tripleto é igual a 2,11 eV, valor superior à do S_1 , indicando que a probabilidade dele ser populado é muito baixa, quase nula.

Os resultados dos estados singletos e tripletos dos complexos substituídos estão mostrados nas Tabelas 11, 12 e 13. Como pode ser visto na Tabela 11, as energias dos estados eletrônicos singletos e tripletos dos complexos fluoro substituídos mostram um perfil semelhante ao daquele observado para o complexo protótipo. As diferenças de energia entre os dois estados excitado singletos varia de 0,23 a 0,27 eV, com exceção dos complexos Re-phen-F e Re-phen-2F, que apresentam um menor valor de 0,15 (3,5 Kcal·mol⁻¹) e 0,05 (1,2 Kcal·mol⁻¹) eV, respectivamente. Uma população significativa nesse estado excitado de maior energia torna-se então possível para esses complexos, viabilizando o processo de conversão interna. Menores valores de diferenças de energias, variando de 0,11 a 0,48 eV, foram obtidos

para os primeiros estados excitados singletos e tripletos, dessa maneira, indicando o favorecimento do cruzamento entre sistemas nesses complexos, assim como foi observado para o complexo protótipo. Contudo, nesses complexos não ocorre a presença de contaminação de orbitais tripletos com os orbitais envolvidos nas transições eletrônicas singletos, exceto na primeira transição tripleto do complexo Re-bpy-F o que favorece o processo de cruzamento intersistemas desse complexo.

De acordo com os resultados mostrados para os complexos amino substituídos na Tabela 12, pode ser visto que o primeiro estado excitado singletos desses complexos é bem mais energético, do que aquele observado para o complexo protótipo, com valores variando de 2,10 a 2,42 eV. Por outro lado, as diferenças de energia entre os dois primeiros estados excitados singletos são menores com um valor médio de 0,17 eV, onde os menores valores de 0,06 e 0,07 eV foram obtidos para os complexos Re-phen-NH₂ e Re-phen-2NH₂, respectivamente. Maiores valores de diferenças de energia, variando de 0,60 a 0,93 eV, foram obtidas para os primeiros estados excitados singletos e tripletos, o que dificulta o processo não radiativo de cruzamentos entre sistemas, ainda mais considerando o fato que não ocorre contaminação nas transições tripletos com os orbitais presentes nas transições singletos. Esses resultados indicam, de modo geral, que a presença do NH₂ com bom caráter doador de densidade eletrônica para o anel bpy não provoca mudanças que favoreçam as propriedades fotofísicas desses complexos amino substituídos.

Finalmente, comparando os resultados dos complexos COOH substituídos, mostrados na Tabela 13, com aqueles do complexo protótipo, pode ser visto que as energias do primeiro estado excitado singletos, que envolve também os orbitais HOMO-LUMO, mostram menores valores, variando de 1,38 a 1,78 eV. Vale ressaltar que os menores valores desse intervalo foram obtidos para os complexos phen, enquanto os maiores valores foram calculados para os complexos benzo-phen. Outro resultado que favorece o processo não radioativo de conversão interna está relacionado aos menores valores de diferenças de energia entre os dois primeiros estados singletos, cujo valor médio é de 0,3 eV. Considerando as diferenças de energia entre os primeiros estados excitados singletos e tripleto nota-se pequenas variações de 0,07 a 0,30 eV, que aliadas a maior estabilidade termodinâmica dos estados tripletos, favorecem o processo não radioativo de cruzamento entre sistemas. Ao comparar os orbitais envolvidos nas transições singletos e tripletos, não percebe uma contaminação dos estados tripletos com orbitais envolvidos nas transições singletos. Contudo, os orbitais singletos e tripletos apresentam simetria diferentes, que juntamente com o forte efeito relativísticos spin-orbita

presentes nos complexos de Re(I) favorecem ainda mais o cruzamento dos estados singletos e tripletos.

Tabela 11: Energias dos estados eletrônicos singletos e tripletos dos complexos de Re(I) fluoro substituídos.

Estado Excitado	Energia (eV)	Orbitais Singlete	Estado Excitado	Energia (eV)	Orbitais Tripletos
Re-bpy-F					
S₁	1,84	HOMO → LUMO	T₁	1,50	HOMO → LUMO (9%) + HOMO → LUMO+2 (90%)
S₂	2,08	HOMO-1 → LUMO	T₂	2,07	HOMO → LUMO+1 (93%) + HOMO → LUMO+3 (37%)
S₃	2,60	HOMO-2 → LUMO	T₃	2,12	HOMO-5 → HOMO-1
S₄	2,85	HOMO → LUMO+1	T₄	2,21	HOMO → LUMO+4
Re-bpy-2F					
S₁	1,89	HOMO → LUMO	T₁	1,78	HOMO → LUMO+2 (10%) + HOMO-7 → HOMO-1 (90%)
S₂	2,16	HOMO-1 → LUMO	T₂	2,02	HOMO → LUMO+4 (12%) + HOMO-8 → HOMO-1 (88%)
S₃	2,66	HOMO-2 → LUMO (81%) + HOMO-2 → LUMO+1 (19%)	T₃	2,08	HOMO → LUMO+4 (21%) + HOMO-7 → HOMO-1 (79%)
S₄	2,74	HOMO → LUMO+1	T₄	2,15	HOMO → LUMO+4 (83%) + HOMO-7 → HOMO-1 (17%)
Re-phen-F					
S₁	1,92	HOMO → LUMO	T₁	1,64	HOMO → LUMO+3 (72%) + HOMO-7 → HOMO-1 (28%)
S₂	2,10	HOMO-1 → LUMO (47%) → HOMO → LUMO+1 (53%)	T₂	1,73	HOMO-6 → HOMO-1 (76%) + HOMO-8 → HOMO-1 (24%)
S₃	2,18	HOMO-1 → LUMO (53%) → HOMO → LUMO+1 (47%)	T₃	2,20	HOMO → LUMO+5 (51%) + HOMO → LUMO+4 (49%)
S₄	2,22	HOMO-1 → LUMO+1	T₄	2,27	HOMO-10 → HOMO-1 (52%) + HOMO-8 → HOMO-1 (48%)
Re-phen-2F					
S₁	1,94	HOMO → LUMO+1	T₁	1,48	HOMO → LUMO+3 (75%) + HOMO-8 → HOMO-1 (25%)
S₂	1,99	HOMO-1 → LUMO+1 (20%) + HOMO → LUMO (80%)	T₂	1,77	HOMO-6 → HOMO-1 (77%) + HOMO → LUMO+4 (23%)
S₃	2,10	HOMO-1 → LUMO	T₃	1,79	HOMO → LUMO +4 (77%) + HOMO-6 → HOMO-1 (23%)
S₄	2,21	HOMO-1 → LUMO+1 (80%) + HOMO → LUMO (20%)	T₄	2,00	HOMO → LUMO+4 (56%) + HOMO-6 → HOMO-1 (44%)

Re-benz-phen-F					
S₁	1,91	HOMO → LUMO	T₁	1,49	HOMO-5 → HOMO-1 (59%) + HOMO → LUMO+3 (41%)
S₂	2,14	HOMO-1 → LUMO (89%) + HOMO → LUMO+1 (11%)	T₂	2,04	HOMO-11 → HOMO-1 (58%) + HOMO-12 → HOMO-1 (42%)
S₃	2,42	HOMO-1 → LUMO (11%) + HOMO → LUMO+1 (89%)	T₃	2,05	HOMO-8 → HOMO-1
S₄	2,51	HOMO-1 → LUMO+1	T₄	2,07	HOMO → LUMO+4 (73%) + HOMO-11 → HOMO-1 (27%)
Re-benz-phen-2F					
S₁	1,95	HOMO → LUMO	T₁	1,52	HOMO-8 → HOMO-1 (68%) + HOMO-5 → HOMO-1 (32%)
S₂	2,20	HOMO-1 → LUMO (68%) + HOMO → LUMO+1 (32%)	T₂	1,64	HOMO-7 → HOMO-1 (80%) + HOMO → LUMO+5 (20%)
S₃	2,31	HOMO-1 → LUMO (31%) + HOMO → LUMO+1 (69%)	T₃	1,98	HOMO → LUMO+5 (66%) + HOMO → LUMO+6 (34%)
S₄	2,39	HOMO-1 → LUMO+1	T₄	2,16	HOMO → LUMO+5 (60%) + HOMO → LUMO+4 (40%)

Fonte: Do Autor (2021)

Tabela 12: Energias dos estados eletrônicos singletos e tripletos dos complexos de Re(I) amino substituídos.

Estado Excitado	Energia (eV)	Orbitais Singlete	Estado Excitado	Energia (eV)	Orbitais Tripletos
Re-bpy-NH₂					
S₁	2,13	HOMO → LUMO	T₁	1,57	HOMO-8 → HOMO-1 (84%) + HOMO-2 → HOMO-1 (16%)
S₂	2,31	HOMO-1 → LUMO	T₂	2,03	HOMO-7 → HOMO-1 (52%) + HOMO-10 → HOMO-1 (48%)
S₃	2,88	HOMO-2 → LUMO	T₃	2,03	HOMO → LUMO+4 (78%) + HOMO → HOMO-3 (22%)
S₄	3,15	HOMO → LUMO+1	T₄	2,08	HOMO-9 → HOMO-1 (60%) + HOMO-7 → HOMO-1 (40%)
Re-bpy-2NH₂					
S₁	2,46	HOMO → LUMO	T₁	1,59	HOMO-7 → HOMO-1 (77%) + HOMO-8 → HOMO-1 (23%)
S₂	2,62	HOMO-1 → LUMO	T₂	1,68	HOMO → LUMO+3 (77%) + HOMO → LUMO (23%)
S₃	3,21	HOMO-2 → LUMO (89%) + HOMO-2 → LUMO+1 (11%)	T₃	1,99	HOMO-7 → HOMO-1 (69%) + HOMO → LUMO+5 (31%)
S₄	3,27	HOMO → LUMO+1	T₄	2,07	HOMO → LUMO+3 (67%) + HOMO → LUMO (33%)
Re-phen-NH₂					
S₁	2,24	HOMO → LUMO+1	T₁	1,52	HOMO-6 → HOMO-1 (64%) + HOMO-8 → HOMO-1 (36%)
S₂	2,31	HOMO-1 → LUMO+1 (16%) + HOMO → LUMO (84%)	T₂	1,60	HOMO → LUMO+3 (52%) + HOMO → LUMO+2 (48%)
S₃	2,39	HOMO-1 → LUMO	T₃	1,69	HOMO-7 → HOMO-1 (73%) + HOMO → LUMO+2 (27%)
S₄	2,41	HOMO-1 → LUMO (84%) + HOMO → LUMO (16%)	T₄	1,78	HOMO-8 → HOMO-1 (65%) + HOMO-6 → HOMO-1 (35%)
Re-phen-2NH₂					
S₁	2,42	HOMO → LUMO	T₁	1,49	HOMO-9 → HOMO-1 (68%) + HOMO → LUMO+3 (32%)
S₂	2,48	HOMO-1 → LUMO (65%) + HOMO → LUMO+1 (35%)	T₂	1,82	HOMO → LUMO+3 (60%) + HOMO-5 → HOMO-1 (40%)
S₃	2,50	HOMO-1 → LUMO (35%) + HOMO → LUMO+1 (65%)	T₃	2,04	HOMO-8 → HOMO-1 (52%) + HOMO → LUMO+4 (48%)
S₄	2,65	HOMO-1 → LUMO+1	T₄	2,06	HOMO → LUMO+4 (51%) + HOMO-8 → HOMO-1 (49%)

Re-benz-phen-NH₂					
S₁	2,10	HOMO → LUMO (88%) + HOMO → LUMO+2 (12%)	T₁	1,79	HOMO-10 → HOMO-1 (67%) + HOMO-6 → HOMO-1 (33%)
S₂	2,26	HOMO-1 → LUMO	T₂	1,93	HOMO → LUMO+4
S₃	2,52	HOMO → LUMO	T₃	2,03	HOMO-10 → HOMO-1 (79%) + HOMO-6 → HOMO-1 (21%)
S₄	2,59	HOMO-1 → LUMO+1	T₄	2,12	HOMO-11 → HOMO-1 (51%) + HOMO-8 → HOMO-1 (49%)
Re-benz-phen-2NH₂					
S₁	2,42	HOMO → LUMO (80%) + HOMO → LUMO+2 (20%)	T₁	1,65	HOMO-9 → HOMO-1 (74%) + HOMO → LUMO+3 (26%)
S₂	2,56	HOMO-1 → LUMO (67%) + HOMO → LUMO+1 (33%)	T₂	1,72	HOMO → LUMO+3 (71%) + HOMO-9 → HOMO-1 (29%)
S₃	2,61	HOMO-1 → LUMO (32%) + HOMO → LUMO+1 (68%)	T₃	1,94	HOMO-8 → HOMO-1 (74%) + HOMO-11 → HOMO-1 (26%)
S₄	2,66	HOMO-1 → LUMO+1	T₄	2,08	HOMO → LUMO+4 (51%) + HOMO → LUMO+5 (49%)

Fonte: Do Autor (2021)

Tabela 13: Energias dos estados eletrônicos singletos e tripletos dos complexos de Re(I) carboxilato substituídos.

Estado Excitado	Energia (eV)	Orbitais Singlete	Estado Excitado	Energia (eV)	Orbitais Tripletos
Re-bpy-COOH					
S₁	1,62	HOMO → LUMO	T₁	1,55	HOMO → LUMO+1
S₂	1,94	HOMO-1 → LUMO (82%) + HOMO → LUMO+1 (18%)	T₂	1,76	HOMO → LUMO+3 (68%) + HOMO-5 → HOMO-1 (32%)
S₃	2,35	HOMO-1 → LUMO (84%) + HOMO → LUMO+1 (16%)	T₃	1,86	HOMO-5 → HOMO-1 (67%) + HOMO → LUMO+3 (33%)
S₄	2,48	HOMO-3 → LUMO (16%) → HOMO → LUMO+1 (84%)	T₄	2,07	HOMO-11 → HOMO-1 (58%) + HOMO-12 → HOMO-1 (42%)
Re-bpy-2COOH					
S₁	1,44	HOMO → LUMO	T₁	1,35	HOMO → LUMO (66%) + HOMO-7 → HOMO-1 (34%)
S₂	1,82	HOMO-1 → LUMO (84%) + HOMO → LUMO+1 (16%)	T₂	1,76	HOMO → LUMO+2
S₃	2,19	HOMO-2 → LUMO (87%) + HOMO → LUMO+1 (13%)	T₃	1,80	HOMO-5 → HOMO-1 (78%) + HOMO-6 → HOMO-1 (22%)
S₄	2,44	HOMO-3 → LUMO (17%) + HOMO → LUMO+1 (83%)	T₄	1,89	HOMO-6 → HOMO-1 (65%) + HOMO-7 → HOMO-1 (35%)
Re-phen-COOH					
S₁	1,61	HOMO → LUMO (59%) + HOMO → LUMO+1 (41%)	T₁	1,34	HOMO-9 → HOMO-1 (62%) + HOMO-8 → HOMO-1 (38%)
S₂	1,76	HOMO → LUMO (38%) + HOMO → LUMO+1 (62%)	T₂	1,71	HOMO → LUMO+3 (66%) + HOMO → LUMO+2 (34%)
S₃	1,88	HOMO-1 → LUMO (61%) + HOMO-1 → LUMO+1 (39%)	T₃	1,75	HOMO → LUMO+1 (74%) + HOMO-7 → HOMO-1 (26%)
S₄	2,00	HOMO-1 → LUMO+1 (33%) + HOMO → LUMO+1 (67%)	T₄	1,79	HOMO-7 → HOMO-1 (53%) + HOMO → LUMO+1 (47%)
Re-phen-2COOH					
S₁	1,38	HOMO → LUMO	T₁	1,08	HOMO-4 → HOMO-1 (76%) + HOMO-11 → HOMO-1 (26%)
S₂	1,68	HOMO-1 → LUMO (81%) + HOMO → LUMO+1 (19%)	T₂	1,39	HOMO-11 → HOMO-1 (57%) + HOMO-7 → HOMO-1 (43%)
S₃	1,99	HOMO-1 → LUMO (18%) + HOMO → LUMO+1 (82%)	T₃	1,62	HOMO → LUMO+1 (68%) + HOMO → LUMO+4 (32%)
S₄	2,08	HOMO-1 → LUMO+1	T₄	1,75	HOMO-6 → HOMO-1 (56%) + HOMO-8 → HOMO-1 (44%)

Re-benz-phen-COOH

S₁	1,78	HOMO → LUMO	T₁	1,57	HOMO-6 → HOMO-1 (56%) + HOMO-7 → HOMO-1 (44%)
S₂	2,05	HOMO-1 → LUMO (57%) + HOMO → LUMO+1 (43%)	T₂	1,72	HOMO → LUMO+3 (73%) + HOMO → LUMO+2 (26%)
S₃	2,19	HOMO-1 → LUMO (43%) + HOMO → LUMO+1 (57%)	T₃	1,81	HOMO-7 → HOMO-1 (61%) + HOMO-10 → HOMO-1 (39%)
S₄	2,24	HOMO-1 → LUMO+1 (89%) → HOMO → LUMO+1 (11%)	T₄	2,16	HOMO-8 → HOMO-1 (58%) + HOMO-12 → HOMO-1 (42%)

Re-benz-phen-2COOH

S₁	1,53	HOMO → LUMO	T₁	1,37	HOMO-5 → HOMO-1 (86%) + HOMO → LUMO+3 (14%)
S₂	1,87	HOMO-2 → LUMO (16%) + HOMO-1 → LUMO (84%)	T₂	1,53	HOMO → LUMO+2 (79%) + HOMO → LUMO+1 (21%)
S₃	2,31	HOMO-2 → LUMO (55%) + HOMO → LUMO+1 (45%)	T₃	1,76	HOMO-8 → HOMO-1 (54%) + HOMO-6 → HOMO-1 (46%)
S₄	2,38	HOMO-2 → LUMO (43%) + HOMO → LUMO+1 (57%)	T₄	1,84	HOMO → LUMO+3 (78%) + HOMO → LUMO+1 (22%)

Fonte: Do Autor (2021)

6. CONCLUSÃO

Em primeira análise, pode-se afirmar, após o estudo das propriedades espectroscópicas dos complexos bipyridínicos de Re (I), que os modelos teóricos utilizados para a realização deste trabalho se aproximam muito dos resultados experimentais, se mostrando uma ferramenta valiosa para o desenvolvimento racional de novos complexos de maneira menos onerosa do que seria um projeto realizado de forma experimental, todavia é importante salientar que o ideal seria a união desses universos: teórico e experimental.

A alteração do anel bipyridínico por anéis 1-10-fenantrolínicos e benzo-[f]-1,10-fenantrolínicos não demonstrou melhora nos perfis de absorção do complexo protótipo, entretanto os deslocamentos batocrômicos causados pelo aumento do anel aromático foram expressivos.

Por conseguinte, também se é possível notar que, para os complexos substituídos, apenas os que apresentaram caráter de retirada de densidade eletrônica por ressonância (complexos carboxilatos) obtiveram melhoras significativas no comportamento do complexo frente à absorção de luz em comprimentos de onda no visível e infravermelho próximo. Já os outros complexos substituídos (fluoro e amino) não apresentaram melhora significativa quanto à absorção de luz em comprimentos de onda na faixa do visível e infravermelho.

. De modo geral, os resultados alcançados são relevantes, uma vez que os complexos bipyridínicos de Re (I) tendem a apresentar bandas com baixas intensidades acima 300 nm, que são atribuídas a processos de transferência de carga do metal para o ligante bpy (*Metal-to-ligand charge transfer* (MLCT))

Outro fato importante são as transições eletrônicas dos estados singleto e tripleto, os dados sugerem a possibilidade de que haja o cruzamento intersistemas, de modo que não apenas o processo de fluorescência seja permitido, mas também o processo de fosforescência. Tais dados são muito importantes para a investigação das propriedades espectroscópicas, pois auxiliam na compreensão de como se dá os processos de transferência de carga e, conseqüentemente, processos de oxidação e redução.

Por fim, conclui-se que os resultados obtidos foram satisfatórios e corroboram com as informações experimentais já disponíveis. Além disso, disponibiliza dados importantes de um complexo estudado desde 1984, explorando seus comportamentos diversos e, dados os atuais desafios energéticos e tecnológicos, auxiliando em uma maneira limpa e sustentável de se produzir energia.

7. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

Tabela 14: Cronograma de atividades

Atividades	Semestre			
	1 °	2 °	3 °	4 °
Disciplinas	X	X		
Obtenção do melhor método para se utilizar para a estrutura do complexo	X	X		
Otimização das estruturas do complexo com os métodos pré-selecionados	X	X		
Espectros UV-Vis das estruturas otimizadas do complexo			X	X
Revisão Bibliográfica	X	X	X	X
Redação e apresentação do projeto de qualificação		X		
Análise dos dados	X	X	X	X
Participação em eventos científicos		X	X	X
Redação da dissertação		X	X	X
Redação de artigo científico	X	X	X	X
Apresentação e defesa da dissertação				X

Fonte: Do autor (2021)

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGNEW, S. R.; LEONHARDT, T. The low-temperature mechanical behavior of molybdenum-rhenium. **JOM**, v. 55, n. 10, p. 25-29, 2003.
- ALCÁCER, L. Introdução à química quântica computacional. **energia**, 265, n. 268, p. 273, 2007.
- ATKINS, P. W. et al. Química inorgânica. **McGraw-Hill**, p. 153-158, 2008.
- BECKE, Axel D. Density functional calculations of molecular bond energies. **The Journal of Chemical Physics**, v. 84, n. 8, p. 4524-4529, 1986.
- BECKE, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. **The Journal of chemical physics**, 98, n. 2, p. 1372-1377, 1993.
- BERTRAND, Hélène C. et al. Luminescence modulations of rhenium tricarbonyl complexes induced by structural variations. **Inorganic chemistry**, v. 53, n. 12, p. 6204-6223, 2014.
- BETHE, H. Termaufspaltung in kristallen. **Annalen der Physik**, 395, n. 2, p. 133-208, 1929.
- CADRANEL, A.; OVIEDO, P. S.; PIESLINGER, G. E.; YAMAZAKI, S. *et al.* Trapping intermediate MLCT states in low-symmetry {Ru (bpy)} complexes. **Chemical Science**, 8, n. 11, p. 7434-7442, 2017.
- CONSTABLE, E. **Comprehensive coordination chemistry II: from biology to nanotechnology**. Newnes, 2003. 0080913164.
- DE ALMEIDA, K. J. Optical and magnetic properties of copper (II) compounds. 2008.
- DIRAC, Paul AM. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In: **Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society**. Cambridge University Press, 1930. p. 376-385.
- DRUCE, J. G. F. **Rhenium**. Cambridge University Press, 2013. 1107693241.
- EICKHORN, Karin et al. Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 97, n. 1, p. 119-124, 1997.
- FERMI, Enrico. Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases. **Zeitschrift für Physik**, v. 36, n. 11-12, p. 902-912, 1926.
- FREDERICKS, S. M.; LUONG, J. C.; WRIGHTON, M. S. Multiple emissions from rhenium (I) complexes: intraligand and charge-transfer emission from substituted metal carbonyl cations. **Journal of the American Chemical Society**, 101, n. 24, p. 7415-7417, 1979.
- GARZA, Jorge; NICHOLS, Jeffrey A.; DIXON, David A. The optimized effective potential and the self-interaction correction in density functional theory: Application to molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 18, p. 7880-7890, 2000.
- GISPERT, Joan Ribas. **Coordination chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- HAWECKER, J.; LEHN, J. M.; ZIESSEL, R. ELECTROCATALYTIC REDUCTION OF CARBON-DIOXIDE MEDIATED BY RE(BIPY)(CO)₃CL(BIPY=2,2'-BIPYRIDINE). **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, n. 6, p. 328-330, 1984. Article.

HERMAN, Frank; VAN DYKE, John P.; ORTENBURGER, Irene B. Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems. **Physical Review Letters**, v. 22, n. 16, p. 807, 1969.

HERRMANN, W. A. High Oxidation State Organometallic Chemistry, A Challenge—the Example of Rhenium. **Angewandte Chemie International Edition in English**, 27, n. 10, p. 1297-1313, 1988.

HOFFMANN, Michael R.; MOSS, John A.; BAUM, Marc M. Artificial photosynthesis: semiconductor photocatalytic fixation of CO₂ to afford higher organic compounds. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 19, p. 5151-5158, 2011.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, 136, n. 3B, p. B864, 1964.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L.; MEDHI, O. K. **Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity**. Pearson Education India, 2006. 8177581309.

ITOKAZU, M. K.; POLO, A. S.; DE FARIA, D. L. A.; BIGNOZZI, C. A. *et al.* Syntheses and spectroscopic characterization of fac-[Re (CO) 3 (phen)(L)] PF₆, L= trans-and cis-1, 2-bis (4-pyridyl) ethylene. **Inorganica Chimica Acta**, 313, n. 1-2, p. 149-155, 2001.

JENSEN, Frank. **Introduction to computational chemistry**. John wiley & sons, 2017.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

KURTZ, Daniel A. *et al.* Non-photochemical synthesis of Re(diimine)(CO)₂(L)Cl (L= phosphine or phosphite) compounds. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 59, p. 80-83, 2015.

LEE, Chengteh; YANG, Weitao; PARR, Robert G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical review B**, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.

LEE, Wei-Hsuan *et al.* A novel twin reactor for CO₂ photoreduction to mimic artificial photosynthesis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132, p. 445-451, 2013.

LEVINE, I. N. Quantum Chemistry, Auflage: International ed of. Pearson, Boston 2013.

LEVY, M. Proc. Natl. **Acad. Sci. USA.**, 76, p. 6062, 1979.

LI, Kimfung *et al.* A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors. **Catalysis Today**, v. 224, p. 3-12, 2014.

LIANG, Hai-Peng *et al.* Rhenium-metalated polypyridine-based porous polycarbazoles for visible-light CO₂ photoreduction. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 5, p. 3959-3968, 2019.

LIN, J.-L.; CHEN, C.-W.; SUN, S.-S.; LEES, A. J. Photoswitching tetranuclear rhenium (I) tricarbonyl diimine complexes with a stilbene-like bridging ligand. **Chemical Communications**, 47, n. 21, p. 6030-6032, 2011.

MARTINS, F. A. **Fluorine effects on structural, physical, biological and agrochemical properties of organofluorine compounds**. Acervo da Universidade Federal de Lavras. p.82. 2020.

MÜLLER, A. V.; GONÇALVES, M. R.; RAMOS, L. D.; POLO, A. S. *et al.* A importância do estado excitado 3MLCT de compostos de Ru (II), Re (I) e Ir (III) no desenvolvimento de fotossensores, oleds e fotorredução de CO₂. **Química Nova**, 40, n. 2, p. 200-213, 2017.

NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science**, 8, n. 1, p. 6, Jan-Feb 2018. Article.

OKAZAKI, I.; SATO, F.; YOSHIHIRO, T.; UENO, T. *et al.* Development of a restricted open shell Kohn–Sham program and its application to a model heme complex. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, 451, n. 1-2, p. 109-119, 1998.

PATCHKOVSKII, S.; AUTSCHBACH, J.; ZIEGLER, T. Curing difficult cases in magnetic properties prediction with self-interaction corrected density functional theory. **The Journal of chemical physics**, v. 115, n. 1, p. 26-42, 2001.

PATCHKOVSKII, Serguei; ZIEGLER, Tom. Improving “difficult” reaction barriers with self-interaction corrected density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 18, p. 7806-7813, 2002.

PATROCINIO, Antonio Otavio T.; FRIN, Karina PM; MURAKAMI IHA, Neyde Y. Solid state molecular device based on a rhenium (I) polypyridyl complex immobilized on TiO₂ films. **Inorganic chemistry**, v. 52, n. 10, p. 5889-5896, 2013.

PATROCINIO, A. O. T.; MURAKAMI IHA, N. Y. Photoswitches and luminescent rigidity sensors based on fac-[Re (CO) ₃ (Me₄phen)(L)]⁺. **Inorganic chemistry**, 47, n. 23, p. 10851-10857, 2008.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010. 8522107084.

PERDEW, John P.; BURKE, Kieron; ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

PERDEW, John P.; YUE, Wang. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical review B**, v. 33, n. 12, p. 8800, 1986.

PITZER, K. S. Relativistic effects on chemical properties. **Accounts of chemical Research**, 12, n. 8, p. 271-276, 1979.

POPOV, D. A.; LUNA, J. M.; ORCHANIAN, N. M.; HAIGES, R. *et al.* A 2, 2'-bipyridine-containing covalent organic framework bearing rhenium (i) tricarbonyl moieties for CO₂ reduction. **Dalton Transactions**, 47, n. 48, p. 17450-17460, 2018.

POTOCNY, A. M.; TEESDALE, J. J.; MARANGOZ, A.; YAP, G. P. A. *et al.* Spectroscopic and 1O₂ Sensitization Characteristics of a Series of Isomeric Re (bpy)(CO) ₃Cl Complexes Bearing Pendant BODIPY Chromophores. **Inorganic chemistry**, 58, n. 8, p. 5042-5050, 2019.

PRADO, F. S.; SOUSA, S. F.; MACHADO, A. E. H.; PATROCINIO, A. O. T. Influence of the Protonatable Site in the Photo-Induced Proton-Coupled Electron Transfer between Rhenium (I) Polypyridyl Complexes and Hydroquinone. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 28, n. 9, p. 1741-1751, 2017.

PYYKKO, P.; DESCLAUX, J. P. Relativity and the periodic system of elements. **Accounts of Chemical Research**, 12, n. 8, p. 276-281, 1979.

RINKEVICIUS, Z. Density functional theory for magnetic resonance parameters of radicals. 2003.

- RUSSO, T. V.; MARTIN, R. L.; HAY, P. J. Density functional calculations on first-row transition metals. **The Journal of chemical physics**, 101, n. 9, p. 7729-7737, 1994.
- SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, 14, n. 2, p. 123-134, Feb 2000. Article.
- SCHWABE, T.; GRIMME, S. Double-hybrid density functionals with long-range dispersion corrections: higher accuracy and extended applicability. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 9, n. 26, p. 3397-3406, Jul 2007. Article.
- SHAM, L. J. Lattice Dynamics of Nb 3 Sn-Type Compounds. **Physical Review Letters**, v. 27, n. 25, p. 1725, 1971.
- SHATERNIK, V. E.; IVANJUTA, A. N.; SHATERNIK, A. V. Nonuniform current flow in superconductor-fullerene-superconductor junctions. **Low Temperature Physics**, v. 32, n. 7, p. 633-637, 2006.
- SHERMAN, Andrew J.; TUFFIAS, Robert H.; KAPLAN, Richard B. The properties and applications of rhenium produced by CVD. **Jom**, v. 43, n. 7, p. 20-23, 1991.
- SIEH, D.; KUBIAK, C. P. A Series of Diamagnetic Pyridine Monoimine Rhenium Complexes with Different Degrees of Metal-to-Ligand Charge Transfer: Correlating⁽¹³⁾ C NMR Chemical Shifts with Bond Lengths in Redox-Active Ligands. **Chemistry: a European Journal**, 22, n. 30, p. 10638-10650, 2016.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 5ª Edição. **Guanabara koogan SA**, 1994.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentals of analytical chemistry**. Nelson Education, 2013. 1285607198.
- SOUSA, S. F.; PATROCINIO, A. O. T. Coordination chemistry and solar fuel production. **Química Nova**, 37, n. 5, p. 886-895, 2014.
- SULLIVAN, B. P.; MEYER, T. J. Photoinduced irreversible insertion of CO₂ into a metal-hydride bond. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 18, p. 1244-1245, 1984.
- THOMAS, Llewellyn H. The calculation of atomic fields. In: **Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society**. Cambridge University Press, 1927. p. 542-548.
- VOSKO, Seymour H.; WILK, Leslie; NUSAIR, Marwan. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of physics**, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980.
- WANG, Hai-Bo et al. Electrochemical biosensor for simultaneous determination of guanine and adenine based on dopamine-melanin colloidal nanospheres-graphene composites. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 9, p. 2435-2442, 2014.
- WEIGEND, Florian. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. **Physical chemistry chemical physics**, v. 8, n. 9, p. 1057-1065, 2006.
- WIBERG, Nils. Holleman-Wiberg's inorganic chemistry. 2001.
- WRIGHTON, M.; MORSE, D. L. Nature of the lowest excited state in tricarbonylchloro-1, 10-phenanthroline-rhenium (I) and related complexes. **Journal of the American Chemical Society**, 96, n. 4, p. 998-1003, 1974.

YADAV, Rajesh K. et al. A photocatalyst–enzyme coupled artificial photosynthesis system for solar energy in production of formic acid from CO₂. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 28, p. 11455-11461, 2012.

YAMAZAKI, Yasuomi; TAKEDA, Hiroyuki; ISHITANI, Osamu. Photocatalytic reduction of CO₂ using metal complexes. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 25, p. 106-137, 2015.

ZHA, C.-S.; BASSETT, W. A.; SHIM, S.-H. Rhenium, an in situ pressure calibrant for internally heated diamond anvil cells. **Review of scientific instruments**, 75, n. 7, p. 2409-2418, 2004.

ZHAO, Yan; TRUHLAR, Donald G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theoretical chemistry accounts**, v. 120, n. 1, p. 215-241, 2008.

ZHOU, Han et al. Biomimetic polymeric semiconductor based hybrid nanosystems for artificial photosynthesis towards solar fuels generation via CO₂ reduction. **Nano Energy**, v. 25, p. 128-135, 2016.