



LETÍCIA IANAEL SANTOS DA SILVA

ESTUDO TEÓRICO DO COMPLEXO *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl]

**LAVRAS-MG
2023**

LETÍCIA IANAEL SANTOS DA SILVA

ESTUDO TEÓRICO DO COMPLEXO *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl]

Monografia apresentada à
Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do Curso
de Química, para a obtenção do título
de Bacharel.

Prof(a). Dr(a). Katia Júlia de Almeida
Orientadora

**LAVRAS – MG
2023**

AGRADECIMENTOS

À Deus por nunca ter me desamparado nos momentos mais difíceis.

À minha mãe Agda por todo apoio, incentivo, carinho e por ter acreditado em mim.

Aos meus avós Maria do Carmo e José (*in memoriam*) por todo apoio ao longo de minha trajetória.

À minha irmã Larissa pela amizade, conversas e por estar sempre ao meu lado.

Aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado, pela amizade incondicional e pelo apoio demonstrado ao longo de todo do curso.

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Química, todos seus professores e funcionários, pela oportunidade de realizar a graduação.

À minha orientadora Katia Júlia de Almeida por todos os ensinamentos, orientações e dedicação durante todo o processo.

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

O desenvolvimento de métodos eficientes e sustentáveis para converter o CO₂ em produtos úteis é um objetivo importante no combate às mudanças climáticas e na busca por fontes de energia renovável. O presente estudo tem como objetivo investigar as propriedades geométricas e espectroscópicas do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl], que foi o primeiro catalisador eficiente no processo de fotoredução do CO₂. Para isso, cálculos quânticos baseados na teoria do funcional de densidade (*Density Functional Theory* - DFT) foram realizados usando diferentes funcionais de densidade e conjuntos de bases atômicos. Os principais resultados indicam que as metodologias propostas foram capazes de descrever adequadamente a geometria e o perfil espectral de absorção UV-Vis do complexo investigado, com o melhor desempenho obtido para o funcional M06 e B2PLYP, sendo este último devido às suas correções de longo alcance, obtidas no nível de cálculo MP2. Os resultados NBO confirmam a grande estabilidade do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] ocasionada pela força de suas ligações químicas, com fortes efeitos de retrodoação π com os ligantes carbonilas e o anel bipyridina. As transições eletrônicas UV-Vis de maiores energias envolvem processos de transferência de carga metal-ligante, que são responsáveis pela eficiência catalítica desse complexo no processo de fotoredução do CO₂. Os resultados M06/def2-SVP dos processos fotofísicos apresentam valores próximos de energia que permitem a ocorrência dos processos radioativos de fluorescência e fosforescência. A presença dos efeitos relativísticos do Re(I) é responsável pelas pequenas diferenças de energia dos estados excitados eletrônicos singletos e tripletos, que levam a ocorrência dos processos não radioativos de conversão interna e cruzamento entre sistemas, favorecendo a desexcitação desses estados excitados.

Palavras-Chave: *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl], DFT, UV-Vis, Propriedades fotofísicas .

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BD	Orbital de ligação
CI	Conversão interna
CIS	Cruzamento entre sistemas
DFT	Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory)
HOMO	Orbital Molecular ocupado de mais alta energia
IL	Intraligante (IntraLigand)
ISC	Cruzamento entre sistemas (Intersystem crossing)
LMCT	Transferência de Carga de Ligante para Metal (Ligand-to-Metal Charge Transfer)
LP	Par solitário (Lone pair)
LUMO	Orbital Molecular não ocupado de mais baixa energia
MC	Centro do Metal (Metal Center)
MLCT	Transferência de Carga do Metal para Ligante (Metal-to-Ligand Charge Transfer)
NBO	Orbital de Ligação Natural (Natural Bonding Orbital)
OAH's	Orbitais Atômicos Híbridos
RY	Rydberg
TCC	Teoria do Campo Cristalino
TCL	Teoria do Campo Ligante
TD-DFT	Teoria do Funcional de Densidade dependente do tempo
TLV	Teoria da Ligação de Valência
TOM	Teoria do Orbital Molecular
TW	Terawatt (10^{12} watt)
UV-Vis	Ultravioleta e visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	7
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	8
	2.1 Energia Solar.....	8
	2.2 Fotossíntese.....	9
	2.2.1 Processo Natural.....	9
	2.2.2 Fotossíntese Artificial.....	10
	2.3 Processos de Redução de CO ₂	10
	2.3.1 Catalisadores homogêneos para o processo de redução de CO ₂	13
	2.4 Ligações químicas em complexos metálicos.....	14
	2.5 Propriedades Fotofísicas.....	17
	2.5.1 Espectroscopia de absorção na região UV-Vis para complexos metálicos ...	19
	2.6 Teoria do Funcional de Densidade.....	20
	2.7 NBO.....	22
3	OBJETIVO GERAL.....	23
	3.1 Objetivos Específicos.....	23
4	METODOLOGIA.....	24
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
	5.1 Geometria do complexo <i>fac</i> -[Re(bpy)(CO) ₃ Cl].....	25
	5.2. Análises de população das ligações químicas.....	27
	5.3 Espectro de absorção UV-Vis do complexo <i>fac</i> -[Re(bpy)(CO) ₃ Cl].....	29
	5.4 Propriedades Fotofísicas.....	33
6	CONCLUSÕES.....	35

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por fontes alternativas de energia limpas, renováveis e sustentáveis tem ampliado o número de estudos nos mais diversos setores da sociedade, dentre eles o acadêmico, econômico e industrial. A energia solar destaca-se, devido principalmente, à sua ampla disponibilidade, com radiação útil em torno de 10^4 TW/ano, quantidade essa suficiente para suprir 10000 vezes a demanda anual global. (SANTOS, 2019). Contudo, a utilização efetiva da energia solar em larga escala encontra ainda algumas dificuldades devido à baixa eficiência dos seus métodos usuais de captação, conversão e armazenamento.

A fotossíntese artificial é um método promissor para a conversão da energia solar na forma de energia de ligações químicas, como acontece nos organismos autotróficos. Vários estudos recentes têm sido realizados com o principal objetivo de desenvolver e otimizar catalisadores eficientes para oxidar a água e reduzir o dióxido de carbono, passos esses fundamentais no processo de fotossíntese (SOUSA; PATROCINIO, 2014).

O uso de catalisadores desempenha um papel crucial na fotoredução de CO_2 , pois acelera as reações químicas envolvidas no processo. Os catalisadores facilitam a quebra das ligações químicas do CO_2 e ajudam na formação de produtos orgânicos desejados. Existem diferentes tipos de catalisadores que podem ser utilizados na fotoredução de CO_2 . Alguns exemplos comuns são os metais, como o cobre, o níquel, o paládio e o ouro. Esses metais têm a capacidade de interagir com o CO_2 e promover reações de redução.

Neste estudo, as propriedades moleculares, eletrônicas, espectroscópicas e fotoquímicas do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] foram investigadas por meio de técnicas computacionais. Esse complexo foi o primeiro catalisador eficiente no processo de fotoredução do CO_2 . Cálculos baseados na teoria do funcional de densidade (DFT) foram utilizados nesta investigação. Este estudo tem como objetivo desvendar e entender as propriedades moleculares, eletrônicas, espectroscópicas e fotofísicas desse complexo protótipo. A presente investigação foi motivada principalmente pela baixa eficiência quântica deste catalisador, que ainda inferior a 50%. As informações obtidas

neste trabalho podem ajudar a permitir a modificação e otimização racional desse catalisador de modo a aumentar sua eficiência no processo de redução do CO₂.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Energia Solar

Atualmente o uso de energia no mundo é baseado principalmente em fontes não renováveis, como o petróleo, gás natural e carvão, que compreendem a faixa de 81% da matriz energética mundial (AIE, 2021). Esses combustíveis, além de esgotáveis, são fontes de geração de gases, como metano e CO₂, que são responsáveis pelo efeito estufa e colocam em risco a sustentabilidade do planeta. Com o intuito de diversificar a matriz energética brasileira e mundial, a busca por novas tecnologias que utilizam os recursos naturais e limpos, fez com que a energia solar tornasse foco de vários estudos (GASPARIN, 2022; LANA, 2015; SANTOS, 2019; TORRES, 2012). Existem estimativas de que em 2050 serão necessários 30 Terawatt (TW) de energia para suprir a demanda mundial da Terra, sendo que essa quantidade pode ser suprida pela radiação solar incidente, que apresenta radiação útil em torno de 10⁴ TW (SOUZA; PATROCINIO, 2014). Entretanto, a utilização efetiva desse recurso em larga escala ainda encontra entraves importantes.

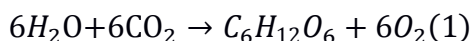
Em particular, os métodos de captação, conversão e armazenamento atuais apresentam ainda uma baixa eficiência (< 30%) (SOUZA; PATROCINIO, 2014). Primeiramente, os métodos de captação e conversão podem ser classificados como diretos ou indiretos. Nos sistemas indiretos são necessárias duas ou mais fases de captação e conversão da energia do sol em energia termossolar (DA SILVA; VIGODERIS, 2021; PEREIRA; MENDES, 2018). Já nos métodos diretos, os painéis fotovoltaicos são usados, convertendo a energia solar em eletricidade. (PEREIRA; MENDES, 2018). Este processo foi realizado pela primeira vez por Alexandre Edmond Becquerel em 1839, membro de uma família famosa de cientistas franceses, filho do físico Antoine César Becquerel (1788-1878), irmão do primogênito e médico Louis Alfred Becquerel (1814-1862) e pai de Antoine Henri Becquerel (1852-1908) que foi ganhador do Nobel de Física (1903) dividido com Pierre e Marie Curie. Suas principais vantagens são a facilidade de instalação e a necessidade mínima de fazer manutenção. Por outro lado, as células fotovoltaicas de silício cristalino, que são as mais comumente empregadas, apresentam ainda alto valor de aquisição.

Devido aos problemas citados acima, um método promissor que pode viabilizar a utilização efetiva da energia solar em grande escala é a fotossíntese artificial, que consiste em mimetizar em laboratório o processo de fotossíntese realizado pelos organismos clorofilados. Além disso, é possível a utilização dessa energia de forma limpa e eficiente, auxiliando ainda na reciclagem do gás carbônico presente na atmosfera (SOUSA, S. F.; PATROCINIO, A. O. T., 2014; HAM *et.al*, 2023).

2.2 Fotossíntese

2.2.1 Processo Natural

Grande parte dos organismos vivos da Terra utilizam a energia proveniente do sol para geração de energia. Esse processo bioquímico, conhecido como fotossíntese, transforma a energia solar em energia química, ou seja, converte compostos abundantes de menor valor energético, como a água e CO₂, para carboidratos com alto teor energético (glicose), como é visto na equação 1 (FARIA, 2021; VIEIRA; DE SOUZA; DOS SANTOS *et al.*, 2010).



De modo geral, a primeira etapa da fotossíntese, conhecida como fase clara, utiliza água e energia solar, como material de partida, em que seu processo de oxidação fornece elétrons para a segunda etapa redutiva do CO₂ (fase escura). Além disso, a captação, transferência e conversão de energia luminosa são convertidas em ATP e NADPH⁺. Já na etapa escura ocorrem às reações bioquímicas de geração de compostos orgânicos. Esses processos ocorrem em dois sistemas, chamados de fotossistema I (do inglês *Photosystem I* - (PSI)) e fotossistema II (do inglês *Photosystem II* - (PSII)). No PSII, na fase clara ocorre o Ciclo de Krok, onde a conversão da água em gás oxigênio e prótons acontece. Já no PSI ocorre o ciclo de Calvin (etapa escura), onde as moléculas de CO₂ são reduzidas a compostos orgânicos finais de fórmula geral (CH₂O)_n (FARIA, 2021; VIEIRA; DE SOUZA; DOS SANTOS *et al.*, 2010). Esse complexo processo natural tem sido amplamente investigado com o objetivo de ser desenvolvido em laboratório (FARIA, 2021; FORTES *et al*, 2021; MEGIATTO JR *et al.*, 2014 ; ZHANG & SUN, 2019, ZHAO *et al.*, 2012). Processo esse conhecido com fotossíntese artificial.

2. 2. 2 Fotossíntese Artificial

A fotossíntese artificial consiste na utilização de catalisadores para fazer os dois processos básicos da fotossíntese natural, que são a oxidação da água e redução do CO₂. Essas substâncias abundantes são então convertidas, através da absorção de energia solar, em moléculas altamente energéticas, que liberam a luz captada na forma de energia de ligações químicas. Além disso, de acordo com Naue (2006), para que seja possível a realização da fotossíntese artificial, é preciso que nos sistemas tenha pelo menos três componentes miméticos, capazes de: imitar a captação da luz realizada pela clorofila, carotenos e outros pigmentos; promovendo a realização de separação de cargas e os processos redox (NAUE, 2006). Contudo, do ponto de vista químico, a eficiência desse processo artificial está associada com a conversão da água e CO₂ para substâncias energéticas com o rendimento mínimo de 60%, para justificar a aplicação industrial.

Vários estudos estão disponíveis na literatura sobre esses processos catalíticos (HAWECKER; LEHN; ZIESSEL, 1983; SOUZA; PATROCINIO, 2014, ZHANG & SUN, 2019). As propriedades catalíticas dos complexos metálicos de Níquel(II) e Cobalto(II), bem como, de Rênio(I), Rutênio(II) e Irídio(II) têm gerado diversos estudos (MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017; SOUZA; PATROCINIO, 2014; REYES *et al.*, 2022). De acordo com Souza e Patrocínio, 2014, os fatores que geram esse interesse desses compostos são a absorção de radiação de baixa energia, ou seja, com comprimento de onda na região visível do espectro, e a versatilidade de síntese desses catalisadores. Além disso, os complexos metálicos do terceiro período apresentam interesses adicionais devido à presença de estados excitados com alto caráter de transferência de carga metal ligante, intensa atividade redox, com uma série de reações de transferência de elétrons e/ou energia. Esses catalisadores apresentam também intenso acoplamento spin-órbita, o que favorece o cruzamento intersistêmico e o aumento do tempo de vida dos estados excitados (SCANDOLA; BIGNOZZI; BALZANI, 1997; CARLOS, 2007; SOUZA; PATROCINIO, 2014).

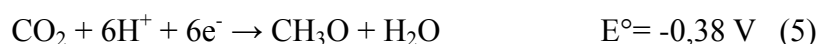
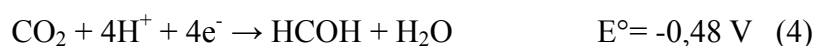
2.3 Processos de Redução de CO₂

O dióxido de carbono é o principal produto gerado na queima de combustíveis fósseis, promovendo conseqüentemente danos graves ao meio ambiente, dentre eles, a

intensificação do efeito estufa. A fotossíntese artificial apresenta um papel importante no processo de redução de CO₂. Esse processo pode acontecer por três caminhos diferentes, *i. e.*, redução eletroquímica, fotocatalise heterogênea e homogênea.

A redução eletroquímica de CO₂ é descrita através das equações 1-6. Esse processo catalítico ocorre na interface eletrodo-eletrólito e, basicamente, segue três etapas principais: i) adsorção química de CO₂ na superfície do catalisador (catodo); ii) transferência de elétrons e/ou migração de prótons para a quebra de ligações C-O e/ou formação de ligações C-H, ou ligações C-C; e iii) o rearranjo de produtos das reações seguido por dessorção da superfície do eletrodo e difusão em eletrólito (DA SILVA *et al*, 2021, FAN *et al*, 2018; SUN *et al*, 2017). As equações 1-6 mostram os principais produtos desse processo eletroquímico, com seus respectivos potenciais redox e quantidade de elétrons envolvidos. É importante ressaltar que a redução multi-eletrônica requer potenciais mais brandos. Enquanto, a redução de um elétron, necessita de potenciais bastantes negativos (FARIA, 2021, SOUZA *et al.*, 2018).

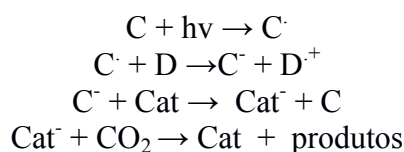
A eletroredução do CO₂ apresenta várias vantagens, tais como o controle do desempenho e seletividade do potencial aplicado, reciclagem dos eletrólitos e dispositivos eletroquímicos, que devem ser compactos e modulares, podendo ser construídos para diferentes formas de aplicação, o que, dessa forma, facilita o escalonamento do processo (DA SILVA *et al*, 2021).



Na fotocatalise heterogênea, a conversão de CO₂ ocorre através de catalisadores heterogêneos, que podem estar isolados ou acoplados a outros materiais. Catalisadores heterogêneos comumente usados são os semicondutores metálicos (CuO, TiO₂, SnO₂, Nb₂O₅ entre outros) e não metálicos (grafeno, C₃N₄, etc), que apresentam em geral um custo/benefício favorável. Além disso, esses catalisadores são facilmente recuperados e reativados, através da radiação solar. Atualmente eles ainda possuem baixa atividade e seletividade, com valores de eficiência menores de 50% (DA SILVA *et al*, 2021).

Finalmente, as reações de fotorredução do CO₂ via processos homogêneos podem ser representadas através do esquema 1, onde mostra a ação de cromóforos (C), um agente redutor de sacrifício (D) e um catalisador (Cat). O cromóforo é fotoexcitado e sofre redução pelo agente redutor de sacrifício gerando uma espécie cataliticamente ativa (Cat⁻). (MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017; SOUZA; PATROCINIO, 2014) Esse processo de modo geral apresenta grande rendimento e seletividade, devido às condições brandas que esses processos ocorrem.

Esquema 1 - Reações de fotorredução do CO₂



Fonte: SOUZA; PATROCINIO (2014)

Algumas propriedades catalíticas são fundamentais no processo homogêneo de fotoredução de CO₂, tais como: a supressão eficiente de estados eletrônicos sujeitos a processo de Transferência de Carga Metal Ligante (MLCT) pelo agente redutor, a recuperação das espécies originais depois da formação de CO entre outros. (PATROCINIO, 2009) A redução de dióxido de carbono a compostos de alto valor agregado representa grande interesse aos pesquisadores. Alguns estudos investigam a redução de CO₂, a partir do desenvolvimento de sistemas que envolvem o uso de catalisadores homogêneos inorgânicos para promover as reações da fotossíntese artificial. (DA SILVA *et al.*, 2021; FORTES *et al.*, 2021; MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017, SABBAAH *et al.*, 2022)

Um grande número de estudos tem sido realizado utilizando compostos de coordenação para a fotorredução do CO₂ devido à sua alta seletividade dos produtos e sua grande atividade catalítica (BERARDI; DROUET; FRANCAS; GIMBERT-SURIÑACH *et al.*, 2014; SOUZA; PATROCINIO, 2014). Esses catalisadores homogêneos serão melhor apresentados na próxima sessão.

2.3.1 Catalisadores homogêneos para o processo de redução de CO₂

A busca e otimização de catalisadores homogêneos com alta eficiência, seletividade e rendimento para a fotoredução do CO₂ tem sido foco de vários estudos (BERARDI; DROUET; FRANCAS; GIMBERT-SURIÑACH *et al.*, 2014; SOUZA; PATROCINIO, 2014; MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017; REYES *et al.*, 2022) Os complexos metálicos e enzimas têm despertado um grande interesse, especialmente, os complexos envolvendo os íons metálicos de Ru(II), Ir(III), Re(I) e Mn(II), devido ao fato deles atuarem como fotocatalisadores ou eletrocatalisadores na transformação de CO₂ em espécies reduzidas, como o CO (SOUSA e PATROCINIO, 2014; SOUZA, 2018). Além disso, os compostos de Re(I), Ru(II) e Ir(III) destacam-se pela presença de estados eletrônicos excitados, envolvendo transições eletrônicas de transferência de carga de metal para o ligante (*do inglês Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT)*), que permite, dessa maneira, a participação de uma série de reações de transferência de elétrons. (MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017; SOUZA, 2018;) Além disso, esses compostos de coordenação apresentam uma alta seletividade para o produto de interesse (DA SILVA *et al.*, 2021).

Especificamente, alguns complexos de Ru(II) são capazes de atuar como fotocatalisadores produzindo CO, ácido fórmico, metanol, metilamina e formamida, entre outros ((DA SILVA *et al.*, 2021). Tanaka e colaboradores foram pioneiros no estudo do complexo [Ru(bpy)₂(CO)₂](PF₆)₂, bpy=2,2'-bipiridina, indicando informações mecanísticas, bem como condições e produtos formados, utilizando diferentes ligantes (TANAKA, *et al.*, 1983). Desde então, diversos compostos de estrutura [Ru(bpy)₂(CO)_n(X)_m]^{(2-m)+} foram sintetizados e investigados. Contudo, os mecanismos para a ativação do CO₂ utilizando esses complexos ainda não foram totalmente desvendados. Já os complexos de Ir (III) demonstra boa interação com CO₂, formando, por exemplo, adutos coordenados como verificado para o complexo [Ir(dmpe)₂Cl] (dmpe = 1,2-*bis*(dimetilfosfino)etano) (CHURCH; ANDERSSON, 2008). Entretanto, as condições de temperaturas e pressão são ainda extremas, um sério agravante em termos práticos para os catalisadores homogêneos.

Wrighton e Morse em 1974 perceberam habilidades promissoras nos complexos carbonílicos de Re(I) frente a redução CO₂, devido às suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas promissoras, destacando suas aplicações como fotossensores biológicos para a marcação luminescente, e também como dispositivos eletroluminescentes (*Light-*

emitting Electrochemical Cells - LECs e *Organic Light Emitting Diodes* - OLEDs). Mais tarde, Hawecker e colaboradores reportaram o complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] como o primeiro catalisador na fotoredução do CO₂ (HAWECKER; LEHN; ZIESSEL, 1984). Esse complexo tem sido usado como modelo protótipo para o desenvolvimento de novos catalisadores cada vez mais eficientes e seletivos. Essas propriedades catalíticas precisam ainda ser otimizadas, uma vez que os valores atuais de rendimento quântico, para esse complexo, fica abaixo de 50%, inviabilizando, dessa maneira, sua aplicação na indústria. (SOUSA; PATROCINIO, 2014).

Vários esforços têm sido direcionados na modificação estrutural dos ligantes desse complexo protótipo, levando a formação de vários catalisadores análogos (POPOV; LUNA; ORCHANIAN; HAIGES *et al.*, 2018; SATO; SEKINE; OHASHI; ISHITANI *et al.*, 2007; SOUSA; PATROCINIO, 2014). A família dos complexos *fac*-[Re(I)(bpy)(CO)₃X]ⁿ⁺ (X sendo diferentes tipos de ligantes axial e n a carga do complexo) apresentam bom desempenho em processos de transferência de carga e na conversão de luz solar em energia química, atuando especificamente na redução fotocatalítica de CO₂ para CO durante a fotossíntese artificial (MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017).

2.4 Ligações químicas em complexos metálicos

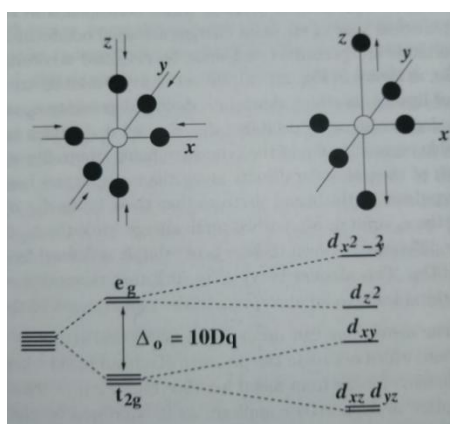
A primeira explicação formulada para as ligações existentes nos compostos de coordenação foi à teoria de coordenação de Alfred Werner (1866- 1919), ganhador do Prêmio Nobel da Química em 1913 por sua contribuição à estereoquímica dos compostos de coordenação. Esta teoria foi desenvolvida antes do estabelecimento da teoria eletrônica de valência. De acordo com esta teoria a maior parte dos elementos possuem dois tipos de valência, a valência primária (número de oxidação) e a valência secundária (número de coordenação). Além disso, todo elemento tende a satisfazer tanto suas valências primárias quanto as valências secundárias e a valência secundária apresenta direções fixas no espaço.

Os complexos dos metais de transição devem sua estabilidade à diminuição de energia dos orbitais moleculares ocupados quando ocorre a formação das ligações químicas entre o centro metálico e os ligantes envolvidos. A princípio, as teorias de ligações químicas (TLV e TOM) em complexos de metais de transição não diferem, fundamentalmente, dessas teorias para outras moléculas orgânicas e inorgânicas. Uma

exceção ocorre para a teoria de campo cristalino (TCC) e a teoria do campo ligante (TCL), que são exclusivamente descritas para explicar a formação de ligações químicas em complexos metálicos (ATKINS, 2006; AYALA, 2017).

De acordo com a Teoria do Campo Cristalino (TCC), desenvolvida por Hans Bethe, a única interação existente entre o íon central e os ligantes é de natureza eletrostática. Os ligantes são considerados cargas ou dipolos pontuais. No modelo da TCC, a interação eletrostática metal-ligante remove parcialmente a degeneração energética dos cinco orbitais d , que existe no íon metálico isolado. A Figura 1 mostra o desdobramento do níveis de energia dos orbitais d em um campo ligante octaédrico.

Figura 1- Separação de orbitais d em diferentes campos ligantes.

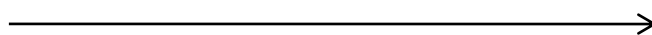
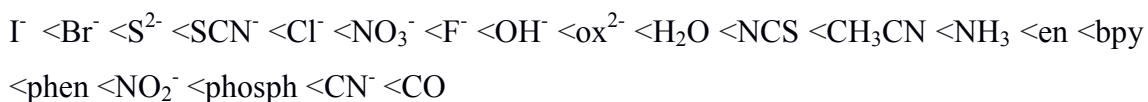


Fonte: Adaptado De Almeida (2008)

A diferença de energia entre os orbitais e_g e t_{2g} , qualquer que seja seu valor em termos de kJ mol^{-1} , é definida como $10Dq$ ou Δ_o , que são denominados como sendo desdobramento do campo cristalino. O valor numérico da energia, que corresponde a $10Dq$, é uma medida da força do campo eletrostático dos ligantes. Este valor pode ser determinado a partir de dados espectrais, que geralmente caem na região do visível do espectro eletromagnético e são responsáveis pelas mais variadas cores dos complexos metálicos.

Existem alguns fatores que afetam a magnitude do valor de $10Dq$, tais como, estado de oxidação do íon metálico, natureza do íon metálico, número, natureza e geometria dos ligantes (ATKINS, 2006; AYALA, 2017).

Os diferentes ligantes que influenciam no grau de desdobramento dos orbitais d (valor de $10Dq$), são ordenados em uma série que recebeu o nome de Série Espectroquímica:



Força do campo ligante

Dentro da TCC existe a possibilidade de um novo desdobramento dos níveis de energia dos orbitais d do centro metálico, que é conhecida como distorção tetragonal. Neste caso, a distância metal-ligante, segundo o eixo z, é diferente das distâncias segundo os outros dois eixos (x e y). Em geral, essas distorções não são favorecidas, pois diminuem a energia de ligação metal-ligante, mas elas provocam um desdobramento secundário dos orbitais d, o que pode resultar em uma energia de estabilidade extra para o complexo. Esta estabilidade adicional é conhecida como efeito Jahn-Teller (BARROS, 1992) e está mostrado na última coluna da Figura 1.

A Teoria do Campo Ligante (TCL) é uma ampliação da abordagem eletrostática (TCC) feita por Van Vleck. Esta teoria leva em consideração certas interações entre os orbitais do metal e os ligantes. Há três tipos de interações possíveis: interação de orbitais do tipo σ ; interações do tipo π ou interações sobre a superposição do orbital π do ligante e do metal, em que ocorre a doação da densidade eletrônica ocorre a partir dos orbitais d preenchidos do metal para orbitais p vazios do ligante. Essa interação é conhecida como retrodoação π e ocorre conjuntamente com a interação do tipo σ . Essas interações levam a maior estabilidade das ligações químicas dos complexos metálicos. Frequentemente, apenas os ligantes presentes no campo forte da série espectroquímica fazem a retrodoação π .

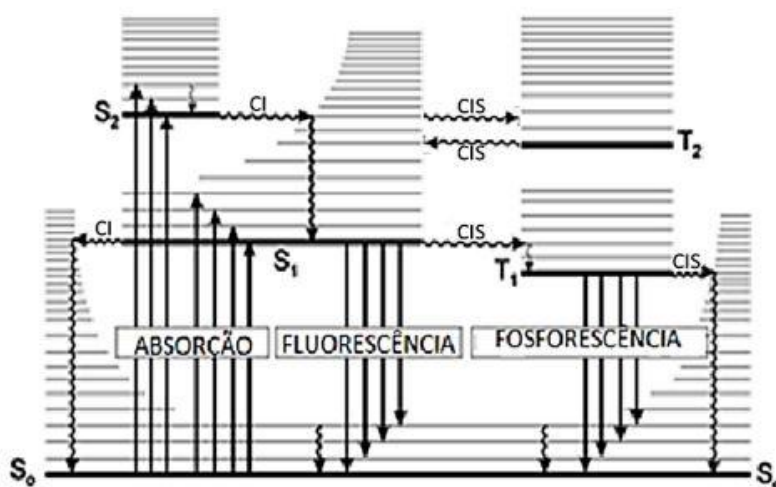
Por fim, segundo a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM) as ligações são essencialmente covalentes. Tomando-se como exemplo um complexo hipotético $[\text{ML}]^+$ o qual contém um íon M^+ , funcionando como ácido de Lewis, hibridizado em sp e contém um elétron nesses orbitais, e por um ligante molecular, L que contém um par de elétrons disponível para doação, funcionando como base de Lewis. Os ligantes fornecem elétrons que vão ocupar os orbitais moleculares σ e π ligantes e às vezes não-ligantes do complexo (ATKINS, 2006; AYALA, 2017). Os orbitais envolvidos na ligação, que são dois orbitais d do metal e o orbital s ou p do ligante, se combinam de

duas formas, originando os orbitais moleculares ligante e antiligante. Com isso, o modelo teórico utilizado para gerar os orbitais moleculares passa a ser a combinação linear de orbitais atômicos (CLOA-OM) (BARROS, 1992). A TOM engloba todas as demais teorias de ligações químicas descritas acima, resolvendo todas as desvantagens dessas teorias. Logo a TOM é a teoria mais completa e, por isso, mais empregada frequentemente.

2.5 Propriedades Fotofísicas

Os processos fotofísicos envolvem mecanismos eletrônicos de absorção e emissão de energia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) do espectro eletromagnético. Por definição, uma transição eletrônica, ocorre com a absorção de um fóton, que leva a uma transferência de um elétron, dentro do mesmo sistema atômico ou molecular, partindo do estado fundamental (S_0) (configuração eletrônica de menor energia) desse sistema para um dos seus estados eletrônicos de maior energia, denominados estados excitados S_n ($n = 1, 2, \dots$). Exemplo: $\text{Cu(II)} [\text{Ar}] 3d^9$ (Estado Fundamental) $\rightarrow [\text{Ar}] 3d^8 4s^1$ (Estado Excitado). Esse estado mais energético do elétron é muito instável com relação ao seu estado inicial (estado fundamental) e, por isso 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; VALEUR, 2002; ALMEIDA, 2016).

A Figura 2 mostra o diagrama de Perrin-Jablonski, que auxilia na compreensão dos fenômenos fotofísicos que podem ocorrer em sistemas moleculares. Nele são descritos processos como, a absorção de fóton, a fluorescência, a fosforescência, o cruzamento inter-sistema, a conversão interna e a fluorescência atrasada. O passo inicial de todo processo fotofísico acontece através do processo de absorção eletrônica, onde estado excitado é alcançado e pode sofrer alguma alteração estrutural ou até mesmo uma fragmentação. Na sequência esse estado excitado está sujeito a algum dos processos de desativação, que podem ser classificados como radioativos e não radioativos (TURRO, 1991; VALEUR, 2002).

Figura 2 - Diagrama de Perrin-Jablonski

Fonte: Valeur, 2002; Almeida, 2016.

Os processos radioativos são fenômenos de luminescência, onde os estados excitados decaem ao estado fundamental pela emissão de fótons, e podem ser divididos em fosforescência e fluorescência (PAVIA, 2010; TURRO, 1991). A fluorescência ocorre quando ambos os estados fundamental e excitado apresentam a mesma multiplicidade de spin, $(2S + 1)$ onde S é o número de spin da configuração eletrônica. Ex: Cu(II) $3d^9$, com um elétron desemparelhado $S=1/2$, multiplicidade $2 \times (1/2) + 1 = 2$ (duplete). Ou seja, se o estado fundamental for singlete o estado excitado também será singlete. Na fluorescência, a emissão ocorre rapidamente, pois ela é permitida de acordo com as regras de seleção do dipolo elétrico, que regem a espectroscopia de absorção eletrônica, sendo que o retorno ao estado fundamental ocorre com escala de tempo em torno de 10^{-9} a 10^{-7} s, juntamente com a emissão de um fóton (TURRO, 1991; PAVIA, 2010; ALMEIDA, 2016).

No caso da fosforescência, uma segunda transição eletrônica acontece a partir do estado excitado singlete para um estado excitado tripleto com menor energia, posteriormente há a emissão de luz ao retornar do estado excitado tripleto para o estado eletrônico fundamental singlete. Nesse processo de emissão, a mudança de multiplicidade do estado excitado tripleto para o estado fundamental singlete é proibida pelas regras de seleção de dipolo elétrico 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 (TURRO, 1991; PAVIA, 2010; ALMEIDA, 2016).

Os processos não radioativos acompanham os processos radioativos de fluorescência e fosforescência e se baseiam na transição de um estado excitado de maior energia para outro estado excitado menos energético sem a emissão de luz. O primeiro processo não radioativo é chamado de conversão interna (CI), que consiste na desexcitação (desativação) da espécie excitada para estados excitados com menor energia e com mesma multiplicidade de spin, através da 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 consequente retorno ao estado fundamental.

O segundo processo não radioativo é denominado de cruzamento entre sistemas (CIS) e ele ocorre com a mudança na multiplicidade do spin eletrônico por meio de, por exemplo, a variação do estado excitado singlete para o estado excitado tripleto com menor energia (TURRO, 1991). O CIS é o processo de desexcitação (desativação) operante durante a segunda transição eletrônica entre estados excitados de multiplicidade de spin diferentes, que ocorre no processo de fosforescência.

Os complexos de Re(I) são eficientes catalisadores na redução de CO₂ devido à facilidade do Re(I) formar ligações químicas entre diferentes ligantes, possibilitando, dessa maneira, diferentes transições eletrônicas. Dentre elas se destacam as transições eletrônicas centradas sob o centro metálico (do inglês *Metal Centered* (MC)), intra ligante (do inglês *IntraLigand* (IL)), que envolve transferências eletrônicas entre orbitais de um mesmo ligante. Outras duas transições eletrônicas são definidas como processo de transferência de carga do tipo ligante para o metal (do inglês *Ligand-to-Metal Charge Transfer* (LMCT)), e do tipo metal ligante (do inglês *Metal-to-Ligand Charge Transfer* (MLCT)). A primeira ocorre entre os orbitais dos ligantes preenchidos para os orbitais *d* do metal vazios ou ocupados, enquanto a segunda se caracteriza pela excitação de elétrons dos orbitais moleculares preenchidos *d* do íon metálico para orbitais vazios dos ligantes com energia apropriada, essa transição é marcada por sinais de alta intensidade na região visível do espectro (MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017).

2.5.1 Espectroscopia de absorção na região UV-Vis para complexos metálicos

Para se analisar e investigar os sistemas moleculares, os métodos espectroscópicos, em diferentes regiões do espectro eletromagnético, desempenham um

papel fundamental na caracterização e entendimento da matéria. A espectroscopia de absorção eletrônica é uma ferramenta valiosa para análises na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), 200 - 800 nm, do espectro, podendo se estender até a região do infravermelho próximo, *i. e.*, até 1500 nm. As transições eletrônicas ocorrem entre os níveis energéticos, para moléculas, estando localizados nos orbitais moleculares ocupados e não ocupados (virtuais) (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2010).

Os orbitais moleculares são atribuídos com diferentes nomes, sendo aqueles que são ocupados com menor energia é dado o nome de σ . Aos orbitais com um nível superior de energia em relação ao σ é dado o nome de π , seguidos pelos orbitais não ligantes (n) (usualmente encontrado como *non-bonding - nb*), que são entre os orbitais ocupados os menos energéticos. Existem também os orbitais não ocupados (virtuais), que apresentam as mesmas atribuições dos orbitais ocupados, porém com a característica de serem antiligantes (π^* e σ^*) (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993; PAVIA; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2010).

É interessante destacar o significado de alguns termos muito utilizados na espectroscopia UV-Vis. O efeito solvatocrômico é o efeito que o solvente promove nas banas de absorção do espectro eletrônico. O primeiro efeito é conhecido como deslocamento batocrômico e corresponde ao deslocamento máximo de absorção para regiões de menores energias (maiores comprimentos de onda) do espectro (região do vermelho). O deslocamento inverso, ou seja, para a região do azul com maior energia e menores comprimentos de onda, e é conhecido como deslocamento hipsocrômico. (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2010).

2.6 Teoria do Funcional de Densidade

O interesse dos cientistas do século XX em compreender a estrutura da matéria levou ao desenvolvimento de modelos que pudessem fornecer explicações mais consistentes para os experimentos da época. Essa motivação culminou no desenvolvimento da mecânica quântica. O formalismo que ganhou notoriedade nesta época e, até hoje é usado, foi desenvolvido por Erwin Schrödinger em 1926. Schrödinger desenvolveu uma equação (7), onde a sua resolução analítica é possível apenas para sistemas monoelétrônicos

$$H\psi = E\psi \quad (7)$$

Nesta equação, ψ é a função de onda, que apesar de não apresentar um significado físico claro, comporta toda informação do sistema atômico, molecular ou um sólido no seu estado fundamental. H é o operador hamiltoniano, que contém todos os operadores capazes de descrever as interações dos elétrons nesses sistemas (PESSÔA; CORREIA; CARAUTA; SILVA, 2018).

O grande sucesso dessa teoria em explicar o átomo de hidrogênio fez com que os cientistas da época buscassem alternativas para resolver a equação acima para sistemas multieletrônicos cada vez maiores. Para isso novos métodos quânticos *ab initio*, foram desenvolvidos usando diferentes aproximações para contornar o alto grau de dificuldade dessa tarefa. O primeiro método desenvolvido foi o Hartree-Fock (HF), que se baseia em escrever a função de onda do estado fundamental usando apenas um determinante de Slater. Entretanto, essa aproximação é falha para a descrição de uma característica fundamental para a investigação das propriedades químicas de sistemas moleculares, que é a correlação eletrônica entre os elétrons desses sistemas (CRAMER, 2004; PESSÔA; CORREIA; CARAUTA; SILVA, 2018; REIS, 2015). Para tentar mitigar esse problema surge um novo método baseado na teoria do funcional de densidade (*Density Functional Theory* – DFT) (CRAMER, 2004; JENSEN, 2017; MORGON; COUTINHO, 2007)

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) é baseada na adoção da aproximação da densidade eletrônica (Equação 8) como a variável da equação de Schrödinger. Neste caso, a densidade eletrônica tem um significado físico da densidade de probabilidade de se encontrar elétrons em uma determinada região do espaço (JENSEN, 2017). Na DFT, o seu formalismo é definido através método Thomas-Fermi (JENSEN, 2017). Esses autores, trabalhando independentemente, utilizaram modelos estatísticos para realizar uma aproximação da distribuição eletrônica do sistema a partir de sua densidade, que é descrita pela seguinte equação,

$$\rho(r) = \langle \psi | \psi \rangle$$

O método apresenta a vantagem de ter um custo computacional bem mais baixo do que aqueles dos métodos pós-HF. Isso porque, enquanto a função de onda de N elétrons depende de $4N$ (as coordenadas cartesianas x , y e z e a coordenada de spin do elétron), a densidade eletrônica (ρ) depende apenas das coordenadas cartesianas x , y e z , independentemente do número de elétrons (JENSEN, 2017) Logo, o custo

computacional da DFT é praticamente o mesmo dos cálculos HF, mas com a inclusão dos efeitos da correlação eletrônica do sistema.

As ideias que baseiam a DFT surgem dos dois teoremas de Hohenberg-Kohn (HK). O primeiro assegura a unicidade da densidade eletrônica e o segundo, a existência de um funcional para a energia total, além de um princípio variacional exato (DUARTE, 2001; NICOLETI, 2011). Apesar de estruturar toda a DFT, HK não estabeleceram um modo de determinar os funcionais de densidade. Com isso, em 1965 Walter Kohn e Lu Jeu Sham (KS) propuseram um método, que torna viável a aplicação direta desses teoremas em sistemas atômicos e moleculares (DUARTE, 2001; KOHN, 1965). No método KS as interações de troca e correlação são inseridas em um funcional aproximado, chamado de funcional de troca e correlação. Porém, não é conhecida a expressão exata para o funcional de troca e correlação, com isso para a utilização do método KS é necessária uma determinação adequada do termo de troca e correlação.

O desenvolvimento de funcional de troca e correlação tem sido estudado para o avanço da DFT. O primeiro passo para tal é a total compreensão das características químicas do sistema a ser investigado. Uma vez que existem vários funcionais disponíveis para os cálculos DFT, essa compreensão proporciona uma melhor escolha para o funcional a ser empregado (JENSEN, 2017). O uso da DFT em suas mais variadas extensões tornou os cálculos de propriedades eletrônicas muito mais rápido e preciso, gerando um grande impacto em pesquisas nas áreas de Química, Física, Engenharia e entre outros. Em particular, a DFT tem sido usada com bastante sucesso nas investigações de complexos metálicos, onde diferentes propriedades químicas são investigadas. Uma revisão na literatura mostra um grande número de estudos sobre essas propriedades (CRAMER, 2004; JENSEN, 2017; MORGON; COUTINHO, 2007; REIS, 2015; SILVA, 2009).

2.7 NBO

Os orbitais naturais de ligação (NBOs) constituem um dos conjuntos de base que podem ser usados para construir, por meio de uma combinação linear, a função de onda Ψ de uma molécula. Esses orbitais proporcionam a mais precisa representação possível da estrutura natural de Lewis (NLS), porque todos os detalhes foram matematicamente otimizados para incluir a maior porcentagem possível da densidade eletrônica. Sendo assim, os NBOs são considerados o conjunto de bases do químico, ao demonstrar como

funções de onda *ab initio* modernas podem ser colocadas em harmonia com pontos de vista qualitativos anteriores (LF1-USP,2015).

Os NBOs são orbitais localizados de poucos centros (tipicamente 1 ou 2) e de máxima ocupação que são compostos a partir dos orbitais naturais híbridos. Estes, por sua vez, formam-se a partir da combinação linear otimizada dos orbitais naturais atômicos em um dado átomo.

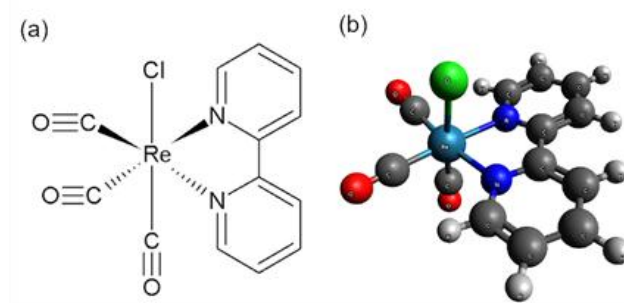
3 OBJETIVO GERAL

Investigar, por meio de técnicas computacionais, baseadas na teoria do funcional de densidade, a estrutura molecular, de ligações químicas e as propriedades fotofísicas do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl], que está mostrado na Figura 3.

3.1 Objetivos Específicos

- i) Utilizando cálculos DFT com diferentes funcionais de densidade B3LYP e B2PLYP otimizar a geometria molecular do complexo protótipo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] e determinar suas frequências vibracionais.
- ii) Realizar cálculos de análises de ligações químicas (NBO) para determinar a natureza das ligações químicas do complexo protótipo.
- iii) Calcular, utilizando diferentes funcionais de densidade, M06L, M06, B3LYP, B3PW91, o espectro de absorção eletrônica do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) do espectro eletromagnético.
- iv) Analisar as propriedades fotofísicas do complexo investigado.

Figura 3 – Complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl]. (a) Estrutura bidimensional do complexo; (b) Estrutura tridimensional do complexo.



4 METODOLOGIA

Os cálculos da Teoria do Funcional da Densidade - *Density Functional Theory (DFT)* - foram utilizados para avaliar a estrutura molecular e as propriedades eletrônicas e espectroscópicas do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl]. Inicialmente, para validação da metodologia geométrica, uma análise foi realizada usando dois diferentes funcionais de densidade B3LYP e B2PLYP (Lee *et al.*, 1998 ; SCHWABE; GRIMME, 2007). Para o átomo de Rênio foi usado o pseudo-potencial relativístico LANL2TZ(f) (BASIS SET, 2019) e seu conjunto de base atômico para descrever seus elétrons de valência. Na descrição dos demais átomos do complexo foram usados conjuntos de bases atômicos do tipo TZVP (BASIS SET, 2019).

Cálculos de frequência vibracional foram realizados para as geometrias otimizadas B3LYP e B2PLYP, com o objetivo de caracterizar a natureza da estrutura molecular otimizada como sendo uma estrutura de mínimo termodinâmico ou um estado de transição. Cálculos de análises de ligações químicas NBO (do inglês Natural Bonding Orbital) foram realizados para o complexo otimizado com o objetivo de determinar a natureza das ligações químicas metal-ligante (M-L), bem como os processos de transferências de carga no complexo investigado (WEINHOLD; GLENDENING, 2013).

Os cálculos dos espectros de absorção eletrônica UV-Vis dos complexos otimizadas foram realizados dentro da abordagem da Teoria do Funcional de Densidade dependente do tempo (do inglês *Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT)*) (CASIDA; HUIX-ROTLLANT, 2012). Nos cálculos do espectro UV-Vis do complexo protótipo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl], diferentes funcionais de densidade foram utilizados, especificamente M06L, B3LYP, B3PW91 e M06 (Lee *et al.*, 1998 ;ZHAO; TRUHLAR, 2006; ZHAO; TRUHLAR, 2008). Os seguintes conjuntos de bases atômicas e pseudo-potenciais (para o átomo de Re(I)) def2-SVP e def2-TZVPP foram utilizados para descrição das estruturas eletrônicas de todos os átomos do complexo protótipo (WEIGEND, 2006). Os 25 estados excitados de cada estado de spin singleto e tripleto foram calculados para avaliar as propriedades fotofísicas do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl].

O programa Gaussian09 foi utilizado para otimização de geometrias, cálculos NBO e de frequência vibracional (FRISCH, 2009), enquanto o programa Orca foi

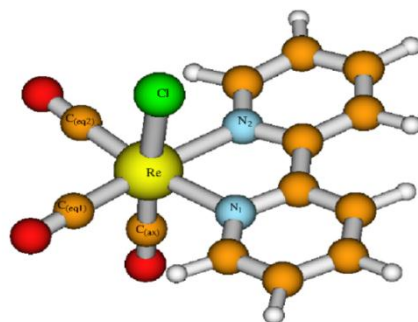
empregado para obtenção dos espectros de absorção UV-Vis (NEESE, 2018). Por fim, para a visualização das moléculas e obtenção das figuras deste manuscrito, foram utilizados o programa de modelagem molecular Molden® (SCHAFTENAAR; NOORDIK, 2000) e os programas de edição de imagens xFig®, mGrace® e Gimp®, todos executados em sistema operacional Linux. É importante salientar que os últimos *softwares* utilizados nesse estudo possuem licença gratuita, facilitando, dessa maneira, a reprodução dos cálculos realizados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Geometria do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl]

A geometria otimizada do complexo protótipo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] está mostrado na Figura 4, enquanto os parâmetros geométricos de comprimentos e ângulos de ligação, calculados com diferentes funcionais de densidade, estão mostrados na Tabela 1, juntamente com dados experimentais disponíveis na literatura de dois complexos de Re(I) (complexo *fac*-[Re(5,5'-diamine-2,2'-bpy)(CO)₃Cl] e complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₂(MeCN)Cl]) análogos ao complexo acima investigado. Apenas os comprimentos e ângulos de ligação em torno do centro metálico de Re(I) foram considerados para comparação com os dados experimentais disponíveis. Isso é devido ao fato que o desdobramento dos níveis de energia eletrônicos desse complexo está intrinsecamente relacionado ao efeito do campo ligante (heteroátomos) diretamente ligados ao Re(I).

Figura 4- Estrutura otimizada B2PLYP para o complexo protótipo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl].



Fonte: Do autor (2022)

Considerando os comprimentos de ligação Re-CO calculados, os valores de 1,921 a 1,935 Å foram obtidos para Re-CO_{eq1} e Re-CO_{eq2}, respectivamente, independente do funcional de densidade empregado. Distâncias de ligação distintas, com menores valores, de 1,913 (B3LYP) e 1,927 (B2BLYP) Å foram obtidos para Re-CO_{axial}, indicando, dessa maneira uma mais forte interação M-CO no plano axial, quando comparada aquelas no plano equatorial. Comparado aos valores dos comprimentos de ligação Re-CO, maiores valores foram obtidas para a ligação Re-N, envolvendo o anel 2,2'-bipiridina. Especificamente, os valores B2PLYP e B3LYP de 2,180 e 2,212 Å foram calculados para Re-N₁ e Re-N₂, respectivamente. Esses resultados indicam que ligações Re-N devem ser mais fracas que as ligações Re-CO. Esse é um resultado interessante porque as ligações Re-N apresentam uma estabilização adicional, devido ao efeito quelato do anel bipiridina. No entanto, a posição dos grupos carbonilas no campo mais forte da serie espectroquímica parece ser o fator decisivo na estabilização dessas ligações equatoriais.

Considerando a ligação Re-Cl, os valores B2PLYP de 2,467 Å e B3LYP de 2,494 Å foram calculados, indicando que dentre as ligações M-L, a ligação Re-Cl é a mais fraca, devido, principalmente, ao forte efeito *trans* do grupo carbonila axial.

Tabela 1 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados e experimentais do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl].

Parâmetros	B2PLYP*	B3LYP*	Exp**	Exp***
Re-Cl	2,467	2,494	2,485	2,467
Re-CO _{Axial}	1,913	1,927	1,899	1,909
Re-CO _{Eq2}	1,921	1,935	1,925	1,914
Re-CO _{Eq1}	1,921	1,935	1,925	1,913
Re-N ₂	2,180	2,212	2,171	2,179
Re-N ₁	2,180	2,212	2,176	2,171
Cl-Re-N ₂	82,21	82,83	85,20	81,09
Cl -Re-N ₁	82,23	82,81	83,30	82,65
Cl -Re-CO _{Eq2}	93,46	92,69	96,50	91,37
Cl -Re-CO _{Eq1}	93,47	92,69	92,00	92,85
CO _{Eq1} -Re-CO _{Eq2}	88,35	88,72	87,30	90,93
N ₁ -Re-N ₂	74,49	73,75	75,40	74,45
CO _{Eq2} -Re-N ₂	98,45	98,62	99,90	95,95
CO _{Eq1} -Re-N ₁	98,44	98,62	97,50	96,03

* Pseudo-potencial e conjunto de base LANL2TZ(f) foram usados para o Re(I), enquanto os conjuntos de base atômicos def2-SVP foram empregados para todos os demais átomos.

** – Parâmetros de Raios-X obtidos para o complexo *fac*-[Re(5,5'-diamine-2,2'-bpy)(CO)₃Cl], de acordo com a referência de POPOV, Damir A. et al. Dalton Transactions, v. 47, n. 48, p. 17450-17460, 2018.

*** – Parâmetros de Raios-X obtidos para o complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₂(MeCN)Cl] obtidos por SATO, Shunsuke et al. *Inorganic chemistry*, v. 46, n. 9, p. 3531-3540, 2007.

Comparando os valores dessas ligações equatoriais com aquelas obtidas experimentalmente, menores diferenças foram obtidas com o nível de calculado B2PLYP (maiores desvio de 0,006 Å), que nos cálculos B3LYP (0,033 Å). Maiores diferenças foram observadas para ligações axiais, onde os desvios de 0,01(0,02) e 0,0(0,03) Å podem ser observados para as ligações Re-CO_{axial} e Re-Cl, respectivamente. Apesar da pequena diferença, essas comparações foram suficientes para indicar que o funcional de densidade B2PLYP apresentou uma boa performance na reprodução da geometria molecular do catalisador investigado. Esse é um resultado interessante, desde que o funcional B3LYP tem sido o mais amplamente utilizado na literatura nas investigações teóricas de complexos metálicos. Vale a pena ressaltar que as correções no funcional B2PLYP de longo alcance, no nível de cálculo MP2, devem ser responsável pelo melhor desempenho destes cálculos (SCHWABE; GRIMME, 2007).

5. 2. Análises de população das ligações químicas

A estrutura foi otimizada utilizando o funcional B2PLYP (Figura 4). A partir dessa geometria otimizada procedeu-se à análise dos orbitais naturais de ligação (NBO), usando o programa Gaussian09. Na Tabela 2 estão mostrados de modo geral os principais valores dos resultados das principais energias de estabilização E(2), os valores já estão corrigidos pelo método de perturbação de segunda ordem (MP2), e ela foi calculada de acordo com a expressão abaixo:

$$E(2) = q_i \frac{F(i;j)^2}{(E_j - E_i)}$$

Sendo q_i a ocupação do orbital doador, E_i e E_j os elementos diagonais e $F(i;j)$ o elemento da matriz NBO Fock fora da diagonal (WEINHOLD; GLENDENING, 2013). Essas energias correspondem às interações mais significativas de transferência de carga (doador (i) - aceptor (j)). Como pode ser visto, os resultados obtidos indicam corretamente, e como esperado, os processos de transferência de carga envolvidos na

formação das ligações químicas do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl]. Menores valores de energias, em torno de 445,00 kcal mol⁻¹, foram calculados quando os átomos N, CO atuam como doadores de densidades eletrônica para o centro acceptor Re(I). Esses processos fornecem informações para a formação das ligações σ .

Tabela 2- Energias de perturbação de segunda ordem E(2) (kcal mol⁻¹).

Doador (i)	Acceptor (j)	E (2) (kcal mol⁻¹)	E(j)- E (i) a.u.	F(i,j) a.u.
N-Re				
LP (N)	LP* (Re)	45,83	0,99	0,196
LP (N)	LP* (Re)	18,15	0,90	0,118
LP (N)	BD* (Re)	25,62	1,44	0,178
CO-Re				
BD* (CO)	RY* (Re)	99,88	1,77	1,194
BD* (CO)	RY* (Re)	71,27	1,62	0,619
BD* (CO)	RY* (Re)	68,35	5,78	1,804
BD* (CO)	RY* (Re)	67,79	31,72	4,203
BD* (CO)	RY* (Re)	47,77	4,98	1,400
Re- N-CO				
BD* (Re-N)	LP (CO)	1049,89	0,02	0,128
BD (Re-N)	LP (CO)	102,21	0,14	0,128
BD (Re- N)	LP (CO)	58,53	0,05	0,064
Re- CO				
LP (Re)	RY* (CO)	484,16	0,01	0,079
LP (Re)	RY* (CO)	249,14	0,97	0,492
LP (Re)	RY* (CO)	182,36	0,02	0,061
LP (Re)	RY* (CO)	170,08	1,34	0,492
LP (Re)	RY* (CO)	106,48	15,61	1,371

Fonte: Do autor (2023)

Maiores valores finais de E(2) (1210,63 kcal mol⁻¹) foram obtidos para a interação entre os orbitais ligantes sobre as ligações Re-N, que atuam como centros doadores, e os orbitais antiligantes sobre as três carbonilas. Esses resultados indicam forte efeito de retrodoação π , que são responsáveis pela grande força dessas ligações químicas. Finalmente, os processos de transferência de carga metal-anel piridina

mostram valores de $E(2)$ acima de $1000,00 \text{ kcal mol}^{-1}$, indicando também, dessa maneira, o processo de retrodoação π para a formação das duas ligações Re-N do anel bipyridina. De modo geral, esses resultados NBO confirmam a grande estabilidade do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] ocasionada pela força de suas ligações químicas.

Uma exceção é observada na formação da ligação Re-Cl, que como pode ser vista na Tabela, nenhuma contribuição de energia $E(2)$ foi calculada para essa ligação química. Esse resultado indica que a interação eletrostática entre os átomos de Re e Cl é a de fato bastante fraca. No entanto, esse um resultado é interessante considerando que durante a redução do CO₂, no processo de fotossíntese artificial, o cloro é o ligante abandonador, para que a molécula de CO₂ coordene em seu sítio axial. Portanto, quanto mais fraca for a ligação Re-Cl, mais favorável é o processo de redução.

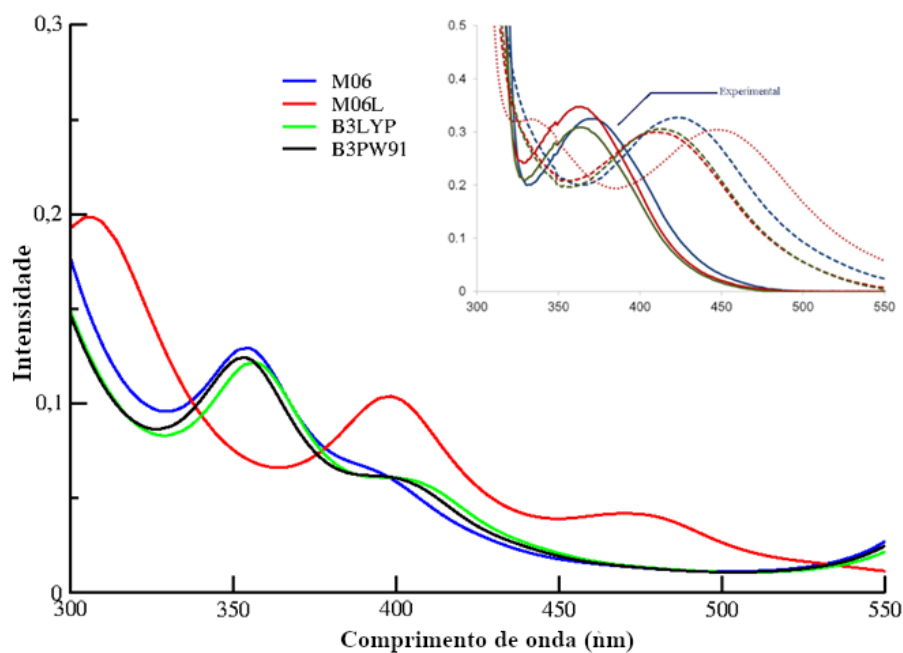
5.3 Espectro de absorção UV-Vis do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl]

Os espectros de absorção UV-Vis foram calculados a partir da geometria otimizada com o funcional B2PLYP, utilizando para isso o software Orca e os funcionais M06L, M06, B3LYP, B3PW91. Na Figura 5 estão mostrados os espectros experimentais e calculados DFT de absorção eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis). Como pode ser visto, diferentes funcionais de densidade foram testados para comparação com o espectro experimental do *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl]. Considerando os espectros UV-Vis calculados, o espectro M06L apresenta três bandas na região 200-550 nm, mostrando a primeira banda com maior intensidade em torno de 310 nm, a segunda com média intensidade em 390 nm e a última com baixa intensidade em torno de 475 nm. Por outro lado, um perfil espectral distinto foi obtido para os demais funcionais de densidade, tendo todos eles uma banda com média intensidade em torno de 360 nm, com um ombro localizado em aproximadamente 390 nm no espectro M06 e em aproximadamente em 410 nm, nos espectros B3LYP e B3PW91.

Comparando com o espectro experimental desse complexo, que está mostrado ao lado direito superior da Figura 5 (linha contínua azul), podemos observar que uma banda foi medida com o pico máximo de absorção em torno de 375 nm com um discreto ombro em aproximadamente 410 nm. Esses resultados mostram que dentre os funcionais de densidades utilizados, o funcional B3LYP/def2-SVP mostrou o melhor acordo com o espectro experimental, indicando como o esperado, o bom desempenho

desse funcional na descrição das propriedades espectroscópicas de complexos de metais de transição.

Figura 5- 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].



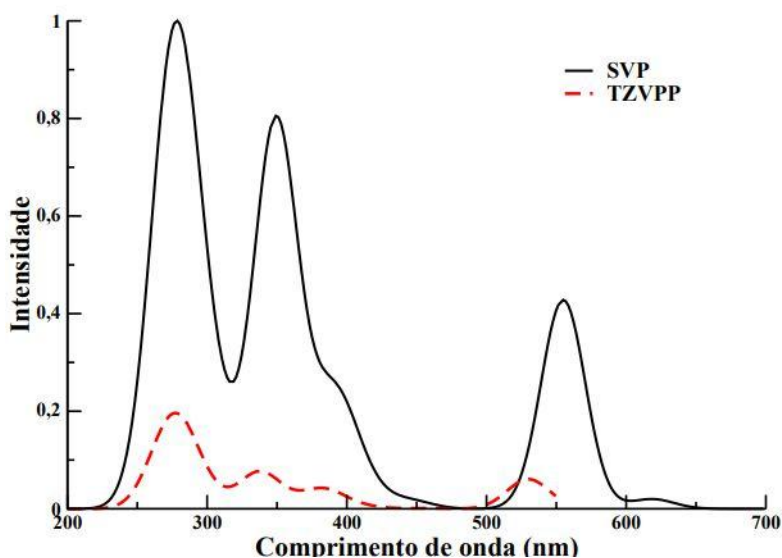
* Espectro UV-Vis do completo protótipo reportado da referência (KURTZ; DHAKAL; DONOVAN; NICHOL et al., 2015)

As diferenças entre os espectros teóricos e experimentais são pouco significativas e esperadas, uma vez que os espectros teóricos foram calculados em fase gasosa, enquanto o espectro experimental foi medido em acetona. Logo os efeitos solvatocrômicos (efeitos dos solventes) não foram descritos nos cálculos realizados.

Na Figura 6 está mostrado o espectro de absorção eletrônica M06 calculado em toda a faixa de comprimento de onda UV-Vis, isto é de 200 a 800 nm. Como podemos ver a absorção da luz realizada por esse complexo catalisador é significativamente mais ampliada do que aquela indicada no seu espectro experimental, que está mostrado na figura acima. Além daquelas absorções discutidas, uma banda com uma intensidade muito alta aparece em torno de 275 nm. Outra banda foi localizada na região visível do espectro, apresentando seu pico máximo de absorção em torno de 575 nm. Esses resultados indicam que esse complexo apresenta um perfil espectral bem mais favorável do que aquele reportado experimentalmente na literatura. Neste sentido, podemos

concluir que essa característica pode ser responsável pela eficiência catalítica desse complexo no processo de fotoredução do CO₂, passo esse fundamental no processo de fotossíntese artificial.

Figura 6 - Espectro de absorção UV-Vis M06/def2-SVP e M06/def2-TZVPP do complexo protótipo *fac*-[Re(CO₃)(bpy)Cl].



Fonte: Do autor (2023)

As principais informações dessas transições eletrônicas e suas atribuições estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3- Parâmetros associados aos estados excitados com elevadas forças de oscilador que constituem o espectro M06 do complexo protótipo *fac*-[Re(CO₃)(bpy)Cl].

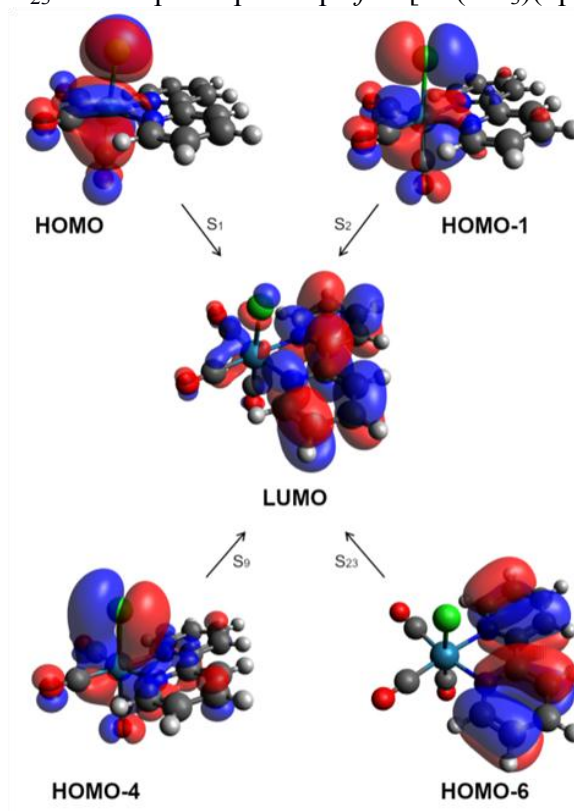
Estado Excitado*	Força de Oscilador	λ (nm)	Configuração
S ₁ (1)	0,012036427	618.5	HOMO → LUMO
S ₂ (1)	0.026712445	554.9	HOMO-1 → LUMO
S ₉ (2)	0,002457848	386.0	HOMO-4 → LUMO HOMO → LUMO+2
S ₂₃ (9)	0,006441370	308.7	HOMO-6 → LUMO HOMO-4 → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO+4 HOMO-2 → LUMO+3

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

Fonte: Do autor (2023)

Para melhor entender a natureza das bandas de absorção UV-Vis do complexo *fac*-[Re(CO)₃(bpy)Cl], os orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas de maior energia (UV-Vis) são mostrados na Figura 7. Esses orbitais permitem as atribuições de cada banda de absorção, que dificilmente é obtida de maneira segura usando apenas os resultados experimentais. Como pode ser visto, os orbitais moleculares ligantes de fronteira (maiores energias), HOMO, HOMO-1 e HOMO-4, apresentam maior participação dos orbitais d do Re(I), que combinam favoravelmente com os orbitais p do átomo de cloro e da carbonila axial. Por outro lado, o orbital HOMO-6 aparece com maior participação dos orbitais p_z sobre o anel piridina, formando, dessa maneira, um sistema π conjugado. Esses resultados indicam que as bandas mostradas na Figura 6 podem ser atribuídas às transições eletrônicas do tipo $d \rightarrow \pi^*$, com a principal característica de envolver um processo de transferência de carga metal ligante (Metal-to-Ligand Charge Transfer- MLCT).

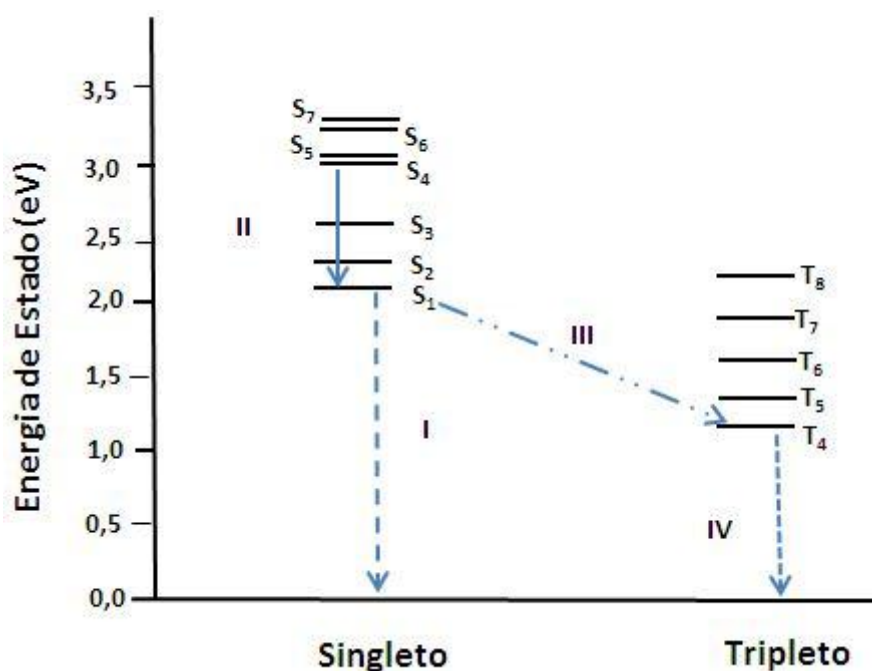
Figura 7 - Orbitais moleculares M06/def2-SVP envolvidos nas principais transições eletrônicas S₁, S₂, S₉ e S₂₃ do complexo protótipo *fac*-[Re(CO)₃(bpy)Cl]



5.4 Propriedades Fotofísicas

Após as análises do espectro de absorção UV-Vis experimentais e teóricos do complexo de Re(I) protótipo, com estado fundamental singlete (S_0), é adequado avaliar quais processos fotofísicos estão presentes na desexcitação dos estados excitados desse complexo. Para isso, foi construído um diagrama de energias com os resultados dos espectros M06/def2-SVP envolvendo os estados excitados singletos e tripletos do complexo protótipo, *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl], que estão mostrados na Figura 8

Figura 8- Diagrama de energias M06/def2-SVP envolvendo os estados eletrônicos singletos (S_n) e tripletos (T_n) do complexo protótipo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl].



Fonte: Do autor (2023)

Neste diagrama, a referência, *i. e.*, $E = 0,0$ eV, corresponde ao estado fundamental singlete, S_0 , desse complexo. Primeiramente, é importante ressaltar que as três primeiras transições singletos ocorrem entre os seguintes orbitais HOMO \rightarrow LUMO (S_1 ; 2,04 eV), HOMO-1 \rightarrow LUMO (S_2 ; 2,23 eV) e HOMO-2 \rightarrow LUMO (S_3 ;

2,78 eV). As diferenças de energias entre esses estados eletrônicos excitados são 0,19 eV (4,40 kcal mol⁻¹) e 0,55 eV (12,68 kcal mol⁻¹).

Esses estados são alcançados quando ocorre à incidência de luz em regiões de ressonância e isso permite que esses estados excitados tenham populações significativas para permitir a ocorrência dos processos de desexcitação radioativos e não radiativos. Os resultados obtidos mostram que diferentes estados eletrônicos excitados singletos permitem a ocorrência do processo radioativo de fluorescência, devido sua proximidade em energia com o primeiro estado excitado singlete. Para isso, o processo não radioativo, conhecido como conversão interna (CI), deve ocorrer através processos vibracionais. Em outras palavras, os estados excitados singletos decaem para o primeiro estado excitado singlete, através da emissão de calor. Esse processo de desexcitação torna possível o processo fotofísico de emissão $S_1 \rightarrow S_0$, conhecido como fluorescência. Vale ressaltar que esse processo é bastante rápido e eficiente, pois envolve estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin.

O processo de desexcitação acima pode levar também ao outro processo não radiativo chamado de cruzamento entre sistemas. Isso, pois, quatro estados excitados tripletos foram calculados com menores valores de energia que o primeiro estado excitado singlete, com diferenças variando de 1,2 a 1,7 eV. A proximidade de energia permite o cruzamento entre os estados singlete e tripleto, levando a populações eletrônicas significativas nesses estados excitados tripletos com menores energias. Outra característica importante que favorece esses cruzamentos entre os níveis de energia eletrônicos com diferentes estados de spin é o alto número atômico do Re(I) responsável pelos fortes efeitos relativísticos. A emissão dos estados excitados tripletos para o estado fundamental singlete define o processo radioativo de fosforescência. Os processos radioativos e não radioativos envolvidos no processo de fosforescência ocorrem de forma lenta comparado com o processo de fluorescência. Isso ocorre devido ao fato que transições singlete/triplete são proibidas pelas regras de transição do dipolo-elétrico.

De forma geral, os resultados M06/def2-SVP dos espectros de absorção com estados de spin singletos e tripletos indicam que os processos radioativos de fluorescência e fosforescência estão presentes nas propriedades fotofísicas do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl]. Os pequenos valores diferenças de energia entre os estados excitados singletos e tripletos e os efeitos relativísticos do Re(I) permitem a ocorrência dos processos não radioativos de conversão interna e de cruzamento entre sistemas, favorecendo os processos fotofísicos de desexcitação.

6 CONCLUSÕES

Nesse trabalho uma análise computacional baseada na teoria do funcional de densidade DFT foi realizada para otimizar a estrutura do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl]. Os resultados foram obtidos com diferentes funcionais de densidade B3LYP e B2PLYP, e com as menores diferenças de comprimentos e ângulos de ligação sendo obtidos com os cálculos B2PLYP quando comparados aos resultados experimentais. Vale ressaltar, que o melhor desempenho desse funcional é devido às correções de longo alcance, obtidas no nível de cálculo MP2. De modo geral, os resultados NBO confirmam a grande estabilidade do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] ocasionada pela força de suas ligações químicas, devido ao altos valores de E(2) nos processos de retrodoação π envolvendo os grupos carbonila e o anel bipyridina .

Os resultados dos espectros de absorção eletrônica UV-Vis indicam pequenas diferenças entre os espectros calculados M06/def2-SVP e experimentais, que são devido aos efeitos do solvente que não foram avaliados no presente estudo. Além disso, considerando toda a faixa de absorção UV-Vis, *i. e.*, de 200 a 800 nm, os resultados indicam que o complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] apresenta um perfil espectral de absorção bem mais favorável do aquele reportado na literatura, mostrando uma absorção de alta intensidade em torno de 275 nm e com uma banda de média intensidade em 575 nm. As transições eletrônicas de maiores energias envolvem processos de transferência de carga do metal para o ligante bpy (*Metal-to-ligand charge transfer* (MLCT). Transições essas responsáveis pela eficiência catalítica desse complexo no processo de fotoredução do CO₂.

Os resultados M06/def2-SVP dos processos fotofísicos do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] indicam que os estados eletrônicos de fronteira com estados de spin singletos e tripletos apresentam valores de energias próximos que permitem ambos os processos radioativos de fluorescência e fosforescência . Além desses pequenos valores de diferenças de energia, a presença dos efeitos relativísticos do Re(I), são responsáveis pela ocorrência dos processos não radioativos de conversão interna e de cruzamento entre sistemas, que levam ao favorecimento da desexcitação dos estados excitados singletos e tripletos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, A. C. B.. Estudo das propriedades fotofísicas da clorofilina cúprica de sódio: influência do solvente, concentração e pH. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Física de Materiais) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

AGBE, H.; NYANKSON, E.; RAZA, N.; DODOO-ARHIN, D. *et al.* Recent advances in photoinduced catalysis for water splitting and environmental applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 72, p. 31-49, 2019

A New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-date Resource for the Molecular Sciences Community. Benjamin P. Pritchard, Doaa Altarawy, Brett Didier, Tara D. Gibson, Theresa L. Windus. *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, 59(11), 4814-4820, doi:10.1021/acs.jcim.9b00725

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2006

Ayala, J. D.. Ligação Química nos Complexos. Universidade Federal de Minas Gerais. 2017

BAE, S.; JANG, J. E.; LEE, H. W.; RYU, J. Tailored Assembly of Molecular Water Oxidation Catalysts on Photoelectrodes for Artificial Photosynthesis. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 15, p. 2040-2057, 2019.

BARROS, H. L. C. Química Inorgânica: uma introdução. **Belo Horizonte: UFMG**, 1992.

BERARDI, S.; DROUET, S.; FRANCAS, L.; GIMBERT-SURINACH, C. *et al.* Molecular artificial photosynthesis. **Chemical Society Reviews**, 43, n. 22, p. 7501-7519, 2014.

BETHE, H. Termaufspaltung in kristallen. **Annalen der Physik**, 395, n. 2, p. 133-208, 1929.

CASIDA, M. E.; HUIX-ROTLANT, M.. Progresso na teoria funcional da densidade dependente do tempo. **Revisão anual de físico-química**, v. 63, p. 287-323, 2012.

CARLOS, R. M.. A aplicação da fotoquímica inorgânica nas diversas áreas da ciência. **Química Nova**, v. 30, p. 1686-1694, 2007.

CHEN, Z. *et al.* Divisão de CO₂ em CO e O₂ por um único catalisador. **Anais da Academia Nacional de Ciências**, v. 109, n. 39, pág. 15606-15611, 2012.

CHING, H. Y. V.; WANG, X.; H. E. M.; PERUJO HOLLAND, N. *et al.* Rhenium Complexes Based on 2-Pyridyl-1,2,3-triazole Ligands: A New Class of CO₂ Reduction Catalysts. **Inorganic Chemistry**, 56, n. 5, p. 2966-2976, 2017

CHURCH, T. L.; ANDERSSON, P. G. Catalisadores de irídio para a hidrogenação assimétrica de olefinas com substituintes funcionais não tradicionais. **Revisões de química de coordenação**, v. 252, n. 5-7, pág. 513-531, 2008.

DA SILVA, G. T.S.T. LOPES, O. F.; DIAS, E. H.; TORRES, J. A.; NOGUEIRA, A. E.; FAUSTINO, L. A. *et al.* REDUÇÃO O DE CO₂ EM HIDROCARBONETOS E OXIGENADOS: FUNDAMENTOS, ESTRATÉGIAS E DESAFIOS. **Química Nova**, v. 44, p. 963-981, 2021.

DA SILVA, L. R. C. ; VIGODERIS, R. B.. Estudo da viabilidade para instalação eletrogeradores termossolares no município de Garanhuns, Pernambuco. **Journal of Hyperspectral Remote Sensing**, v. 11, n. 6, p. 347-356.

DE ALMEIDA, K. J. **Optical and Magnetic Properties of Copper (II) compounds**. 2007. 43 p. (Doutorado em Biotecnologia) - Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2007.

FAN, Q. *et al.* Redução eletroquímica de CO₂ a espécies C₂⁺: eletrocatalisadores heterogêneos, vias de reação e estratégias de otimização. **Materiais hoje energia**, v. 10, p. 280-301, 2018.

FARIA, A. L. A.. Fotoconversão de CO₂ em produtos com valor agregado. 2021.

FORTES, G. M. *et al.* Interfacial segregation in Cl⁻-doped nano-ZnO polycrystalline semiconductors and its effect on electrical properties. **Ceramics International**, v. 47, n. 17, p. 24860-24867, 2021.

GASPARIN, F. B.. A Influência de Políticas Públicas para o Progresso da Geração Solar Fotovoltaica e Diversificação da Matriz Energética Brasileira. **Revista Virtual de Química**, v. 14, n. 1, 2022

GÓES, P. F.; TANIMOTO, A. H.. TECNOLOGIAS E PARÂMETROS AMBIENTAIS PARA A ESCOLHA DE UMA PLACA GERADORA DE ENERGIA SOLAR

FRISCH, A. *et al.* gaussian 09W Reference. **Wallingford, USA, 25p**, v. 470, 2009.

FOTOVOLTAICA. **Scientia: Revista Científica Multidisciplinar**, v. 6, n. 1, p. 34-61, 2021.

GUADALUPE ALMEIDA, T. E. *et al.* Energia termossolar como alternativa na geração de vapor e água quente no setor agroindustrial. 2018

HAM, R. *et.al.* Gaiolas de coordenação supramolecular para fotossíntese artificial e fotocatalise sintética. **Chemical Reviews**, v. 123, n. 9, pág. 5225-5261, 2023. See More

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

HUANG, Q. et al. Redução fotocatalítica acionada por luz visível de CO₂ em Au-Pt/Cu₂O/ReS₂ com alta eficiência e seletividade controlável. **Chemical Engineering Journal**, v. 437, p. 135299, 2022.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Principles and applications of inorganic chemistry**. Harper Collins, New York 1993.

Internacional Energy Agency, World Energy Balances: Overview, 2019 Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview>>. Acesso em: 13 junho 2022.

LFQ-USP. Laboratório de Físico-Química Molecular do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2015. NBO. Disponível em:<<http://www.iq.usp.br/mcplwiki/nbo.html>>.

LANA, L. T. C. *et al.* Energia solar fotovoltaica: revisão bibliográfica. **Engenharias On-line**, v. 1, n. 2, p. 21-33, 2015.

Lee, C., Yang, W., Parr, R. 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, 1998.

LI, Xiao-Xin et al. Construindo catalisador redox cristalino para obter uma reação de fotorredução de CO₂ eficiente em vapor de água. **Chemical Engineering Journal**, v. 442, p. 136157, 2022.

LIU, C. et al. Hidrogenação altamente eficiente de dióxido de carbono para formato catalisado por complexos de irídio (III) de ligantes imina-difosfina. **Ciência química**, v. 6, n. 5, pág. 2928-2931, 2015.

MEGIATTO JR, J. D. *et al.* Um relé redox bioinspirado que imita as interações radicais dos pares Tyr-His do fotossistema II. **Nature Chemistry**, v. 6, n. 5, pág. 423-428, 2014.

MÜLLER, A. V.; GONÇALVES, M. R.; RAMOS, L. D.; POLO, A. S. *et al.* The importance of the 3MLCT excited state of Ru (II), Re (I) and Ir (III) compounds on development of photosensors, oleds and CO₂ photoreduction. **Química Nova**, 40, n. 2, p. 200-213, 2017.

NAMIOKA, F. Y. Geração de energia elétrica renovável: vantagens e aplicações dos painéis fotovoltaicos. 2021.

NAUE, J. A. **Química supramolecular de tetrapiridilporfirinas associadas a complexos de platina (II)**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

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.

PATROCINIO, A. O. T. **Complexos de Re (I) e filmes de TiO₂ em dispositivos moleculares fotoinduzidos**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo

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, 2009

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

PEREIRA, F. L.; MENDES, M. A.. O uso de energia solar fotovoltaica como alternativa à redução da fatura de energia elétrica em blocos universitários. **Engenharia Civil-Tubarão**, 2018

PESSÔA, K. F.; CORREIA, J. C. G.; CARAUTA, A. N. M.; SILVA, F. B. D. **Revisão de alguns principais métodos utilizados em modelagem molecular**. Parte II-Métodos quânticos. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI 2018

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.

PUGH, J. R.; BRUCE, M. R.; SULLIVAN, B. P. ; MEYER, T. J. Formation of a metal-hydride bond and the insertion of carbon dioxide. Key steps in the electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formate anion. **Inorganic chemistry**, v. 30, n. 1, p. 86-91, 1991

REIS, J. A. A. de S. et al. **Introdução à teoria do funcional da densidade dependente do tempo**. Universidade Federal do Maranhão, 2015

REYES CRUZ, Edgar A. et al. **Fotocátodos Molecularmente Modificados para Aplicações em Fotossíntese Artificial e Tecnologias Solar-combustível**. **Chemical reviews** , v. 122, n. 21, pág. 16051-16109, 2022. See More

SABBAH, A. et al. Aumentando a redução fotocatalítica de CO₂ em uma heteroestrutura ZnS/ZnIn₂S₄ através do esquema Z direto induzido por tensão e um estudo mecanístico da interação molecular de CO₂ nele. **Nano Energy** , v. 93, p. 106809, 2022.

SANTOS, D. R. dos. **Avaliação técnico-econômica comparativa de sistemas de aquecimento de água utilizando diferentes fontes energéticas (elétrica, solar e GLP)**. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2019.

SATO, S.; SEKINE, A.; OHASHI, Y.; ISHITANI, O. *et al.* Photochemical Ligand Substitution Reactions of fac-[Re(bpy)(CO)₃Cl] and Derivatives. **Inorganic Chemistry**, 46, n. 9, p. 3531-3540, 2007.

SCANDOLA, F.; BIGNOZZI, C. A.; BALZANI, V.. Química e luz-parte 2: luz e energia. **Química Nova**, v. 20, p. 423-432, 1997.

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.

SEVERINO, M.; OLIVEIRA, M. Fontes e Tecnologias de Geração Distribuída para Atendimento a Comunidades Isoladas. Energia, Economia, Rotas Tecnológicas: textos selecionados, Palmas, ano 1, p. 265-322, 2010.

SILVA, A. R. Teoria do funcional da densidade exata para o modelo de hubbard de dois sítios. **Juazeiro-BA: Universidade Federal do Vale do São Francisco-Dissertação (Mestrado)**, 2009.

SILVA, Keicy Alves da. Energia termossolar concentrada: contexto atual e perspectivas futuras. 2020.

SOUSA, S. F.; PATROCINIO, A. O. T. Coordination Chemistry and Solar Fuel Production. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 886-895, 2014.

SOUZA, B. L. de *et al.* Redução eletrocatalítica de CO₂ e detecção colorimétrica de Zn²⁺ promovidas por um novo complexo de Re (I) contendo a 4-etil-3-tiossemicarbazida. 2018.

SUN, Z. *et al.* Fundamentos e desafios da redução eletroquímica de CO₂ usando materiais bidimensionais. **Chem**, v. 3, n. 4, pág. 560-587, 2017.

TANAKA, K; MORIMOTO, M; TANAKA, T. A reação de deslocamento água-gás catalisada por complexos de carbonila de rutênio. **Chemistry Letters**, v. 12, n. 6, pág. 901-904, 1983.

TORRES, R. C.. **Energia solar fotovoltaica como fonte alternativa de geração de energia elétrica em edificações residenciais**. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

Turro, N.J.. Modern Molecular Photochemistry. Livros de Ciências Universitárias, Sausalito, (1991).

VALEUR, B. *Molecular fluorescence - Principles and Applications*. WileyVCH Germany, 2002.

VIEIRA, E. L.; DE SOUZA, G. S.; DOS SANTOS, A. R.; DOS SANTOS SILVA, J. **Manual de fisiologia vegetal**. Edufma, 2010

WANG, Y., LIU, J., WANG, Y. *et al.* Efficient solar-driven electrocatalytic CO₂ reduction in a redox-medium-assisted system. *Nat Commun* **9**, 5003 (2018).

WEIGEND, Florian. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. **Physical chemistry chemical physics**, v. 8, n. 9, p. 1057-1065, 2006.

WEINHOLD, F.; GLENDENING, E. D. Natural bond orbital analysis programs. **Madison: Theoretical Chemistry Institute and Department of Chemistry, University of Wisconsin**, p. 23-30, 2013.

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.

ZHAO, Y. *et al.* Melhorando a eficiência da divisão de água em células solares sensibilizadas por corante usando um mediador biomimético de transferência de elétrons. **Anais da Academia Nacional de Ciências**, v. 109, n. 39, pág. 15612-15616, 2012.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. **The Journal of Chemical Physics**, 125, n. 19, p. 194101, 2006.

ZHAO, Y.; Truhlar, D. 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.

Zhang, B., Sun, L.; Artificial photosynthesis: opportunities and challenges of molecular catalysts. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48, 2216-2264.