

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

Andressa V. Müller, Márcia R. Gonçalves, Luiz D. Ramos, André S. Polo[#] e Karina P. M. Frin^{*}

Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Avenida dos Estados, 5001, 09210-580 Santo André – SP, Brasil

Recebido em 15/07/2016; aceito em 25/08/2016; publicado na web em 22/09/2016

THE IMPORTANCE OF THE ³MLCT EXCITED STATE OF Ru(II), Re(I) AND Ir(III) COMPOUNDS ON DEVELOPMENT OF PHOTOSSENSORS, OLEDs AND CO₂ PHOTOREDUCTION. The photochemistry and photophysics of coordination compounds have been extensively investigated not only because their structure, stability, reactivity dependence on the metal center oxidation state and the coordinated ligand; but also for their electronic transitions in a wide range of visible radiation. The knowledge of light absorption, excited state deactivation, sensitization and quenching processes are crucial to their manipulation aiming the development of systems capable of execute useful functions such as photosensors and/or probes, luminescent devices and molecular systems to convert sunlight into other types of energy. In this review, the progresses and challenges of biomolecules photosensors, organic light emitting diodes and CO₂ photoreduction catalysts based on ruthenium(II), rhenium(I) or iridium(III) coordination compounds are discussed based on their photochemical and photophysical processes.

Keywords: Coordination chemistry; inorganic photochemistry; biomolecules photosensors; organic light emitting diodes; CO₂ photocatalysts.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e a compreensão de sistemas baseados em estruturas moleculares que utilizam fótons como reagente para a ocorrência de processos químicos e físicos é o foco da fotoquímica, ciência que vem adquirindo cada vez mais destaque, principalmente, devido às potenciais aplicações em processos de conversão de energia¹⁻⁸ ou em sistemas biológicos.⁹⁻¹⁶

Compostos de coordenação apresentam grande potencial para aplicações em sistemas fotoquímicos¹⁷⁻²⁶ devido à possibilidade de incorporar diferentes ligantes a centros metálicos para formar subunidades com funcionalidades específicas que podem estar relacionadas às suas transições eletrônicas.²⁷ Em complexos octaédricos podem ocorrer transições eletrônicas centradas no metal (MC, *Metal Centered*); Intraligante (IL, *IntraLigand*); transições de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT, *Ligand-to-Metal Charge Transfer*); e transições de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT, *Metal-to-Ligand Charge Transfer*), Figura 1.

O processo fotoquímico, que se inicia com a absorção de luz por uma espécie química e resulta na transição de um elétron do estado fundamental para um estado excitado, pode ter seu mecanismo representado por um diagrama de Jablonski, Figura 2.²⁸⁻³⁰ Na transição eletrônica, um elétron do orbital molecular ocupado de mais alta energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) passa a ocupar, no estado excitado, um orbital molecular não-ocupado, produzindo uma nova espécie química com características distintas daquelas do estado fundamental.³¹ Estas novas características permitem que reações que não são observadas em processos térmicos ocorram quando a espécie é exposta à luz.

O estado excitado inicialmente populado, segundo o princípio de Franck-Condon, envolverá níveis vibrônicos de maior energia e é seguido da desativação térmica dentro do mesmo poço de potencial até o orbital molecular não-ocupado de menor energia (*Lowest Unoccupied*

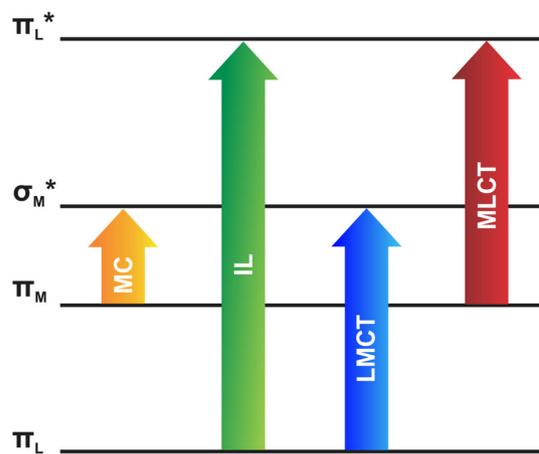


Figura 1. Representação esquemática dos orbitais moleculares de um composto de coordenação e as possíveis transições eletrônicas

Molecular Orbital, LUMO), ou seja, ocorre um decaimento térmico sem variação na multiplicidade de *spin*, denominado conversão interna. Após a conversão interna, pode existir o cruzamento intersistema, no qual ocorre a alteração da multiplicidade de *spin*, o que leva a um novo conjunto de poços de potencial e novos estados excitados possíveis de serem atingidos. Este processo é facilitado com a inserção de uma maior quantidade de níveis vibrônicos, o que ocorre com a presença de átomos com grande número de elétrons, como os compostos de metais da segunda e terceira série de transição. A seguir, ocorre o processo de conversão interna novamente e atinge-se o estado excitado de mais baixa energia desta multiplicidade de *spin*, que é denominado estado excitado termicamente equilibrado, *thexi* (*thermally equilibrated excited state*). Por envolver várias transições eletrônicas com diferentes multiplicidades de *spin*, este estado excitado possui um tempo de vida mais longo que os demais.^{31,32}

O estado excitado pode também ser desativado através de processos radiativos, a fluorescência e a fosforescência. A fluorescência

*e-mail: karina.frin@ufabc.edu.br

[#]e-mail alternativo: andre.polo@ufabc.edu.br

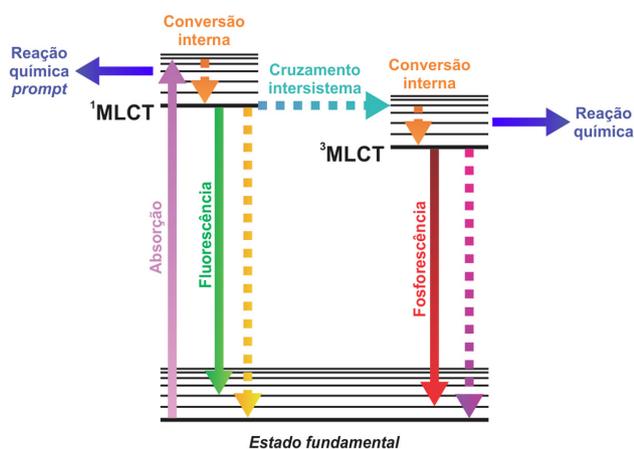


Figura 2. Representação esquemática do diagrama de Jablonski. No exemplo genérico, o estado fundamental possui multiplicidade singlete (linhas contínuas denotam transições radiativas; linhas tracejadas denotam transições não-radiativas)

ocorre a partir do estado excitado que possui mesma multiplicidade de spin que o estado fundamental; enquanto que a fosforescência ocorre a partir de um estado excitado de multiplicidade diferente daquela do estado fundamental.

Além dos processos de desativação térmica e radiativa, a energia do estado excitado pode ser transferida a uma segunda espécie, levando aos processos de supressão ou sensibilização.^{28,29,33} Esses processos podem envolver ainda a transferência de elétrons promovendo supressão ou sensibilização redutiva ou oxidativa.³⁴ Isso ocorre pois no estado excitado existe a separação de cargas, disponibilizando um elétron para promover a redução de uma espécie, ao mesmo tempo que existe uma lacuna deixada pelo elétron que foi excitado, de modo que a mesma espécie pode ser tanto um bom oxidante quanto um bom redutor. Caso esta separação de cargas possua tempo de vida longo o suficiente, os processos de supressão/sensibilização serão favorecidos. Portanto, o conhecimento e manipulação dos processos de absorção de luz, desativação do estado excitado e supressão/sensibilização são fundamentais para o desenvolvimento de sistemas capazes de converter energia.

Outra maneira de usar a energia do estado excitado é empregá-la em uma transformação química. As reações podem ocorrer imediatamente após o processo de absorção de luz e são denominadas reações fotoquímicas do tipo *prompt* por serem muito rápidas. Outra possibilidade é que a reação ocorra a partir do *thexi*, aproveitando assim o tempo de vida mais longo deste estado excitado. A existência de várias transições eletrônicas nos compostos de coordenação implica em uma grande variedade de fotorreações possíveis. No caso de uma fotorreação do tipo *prompt* o caminho pelo qual uma reação fotoquímica seguirá está relacionado à energia absorvida pela espécie; ou está relacionado ao estado excitado de mais baixa energia quando reações ocorrem a partir do *thexi*. Por exemplo, a população do orbital σ_M^* pode levar a uma reação de fotolabilização devido à alteração na energia de estabilização do campo ligante.³⁵⁻⁴⁰ Por outro lado, reações fotorredox são observadas tipicamente ao atingir os estados excitados envolvendo transições de transferência de carga.^{41,42}

Neste trabalho serão abordados três temas atuais de grande interesse e que estão relacionados diretamente à aplicação das transições de transferência de carga do tipo MLCT de compostos de coordenação de Ru(II), Re(I) e Ir(III). Estes íons metálicos possuem 6 elétrons em seu orbital *d* mais externo, que participam das transições eletrônicas de transferência de carga, as quais apresentam intensa absorção, portanto captação de energia, na região visível do espectro, que

corresponde a 44% da luz solar que chega à superfície terrestre. A emissão proveniente do estado excitado $^3\text{MLCT}$ geralmente apresenta banda larga, intensa e não estruturada, que pode ser manipulada por fatores aos quais ele seja bastante sensível, como ligantes,^{43,44} solventes⁴⁵ e rigidez do meio.⁴⁶⁻⁴⁸ Primeiramente serão apresentados os avanços no uso da emissão a partir do $^3\text{MLCT}$ de compostos de coordenação como marcadores celulares. A emissão proveniente deste estado pode também ser gerada eletroquimicamente e ser aproveitada em dispositivos capazes de converter eletricidade em luz. Por fim, será apresentada a captação de luz pela transição MLCT e a utilização do estado excitado com separação espacial de cargas em um sistema que mimetiza a fotossíntese, convertendo luz em energia química, transformando CO_2 em produtos de maior conteúdo energético.

FOTOSENSORES BIOLÓGICOS

Compostos de coordenação começaram a chamar a atenção para serem usados em sistemas biológicos a partir da descoberta das propriedades antitumorais da cisplatina⁴⁹ na década de 60. Desde então, grandes avanços em bioinorgânica utilizam estes compostos nas mais variadas aplicações, tais como agentes anticâncer,⁵⁰ proteases artificiais,⁵¹ transportadores artificiais de cátions,⁵² veículos de NO^{53-61} e realização de diagnósticos a partir de imagens celulares.⁶² Estes avanços mais recentes devem-se principalmente às suas propriedades de emissão e redox,⁶³⁻⁶⁵ pois uma célula torna-se quase transparente ao ser iluminada no microscópio, dificultando a identificação das suas organelas separadamente, o que é fundamental para a investigação de funções em um sistema celular.

Marcadores luminescentes em sistemas biológicos devem ser preferencialmente solúveis em tampões aquosos e foto-estáveis; devem ser seletivos para determinada organela celular de modo que seja possível obter imagens de fácil interpretação e devem possuir estruturas que permitam sua internalização na célula. Além dessas características, buscam-se compostos nos quais a geração de oxigênio singlete seja minimizada, uma vez que ele é responsável por causar morte celular e levar a total inutilização do sistema para obtenção de imagens.^{29,66-68} Já para obtenção de imagens celulares *in vivo* existe o problema da existência de componentes celulares que são capazes de absorver e emitir luz, como o grupo indol do triptofano comumente encontrado em proteínas. Para evitar interferências, os marcadores devem possuir emissão em comprimentos de onda distintos das biomoléculas, com tempo de vida de emissão que permita a sua diferenciação, além de possuir comprimentos de onda de excitação e emissão em regiões mais penetrantes nos tecidos.^{66,69}

A estrutura do composto utilizado como marcador luminescente é de suma importância, pois sua permeabilidade, agregação e localização na célula dependem efetivamente do ligante coordenado ao centro metálico. Particularmente, os compostos de coordenação de Ru(II), Re(I) ou Ir(III) são investigados como marcadores luminescentes por possuírem emissão a partir do estado excitado $^3\text{MLCT}$ que é facilmente modulado com a troca de ligantes produzindo uma resposta ou sinalização no interior da célula. Além disso, alguns ligantes que já apresentam atividade biológica podem ter seus efeitos citotóxicos minimizados quando coordenados a metais de transição, pois a toxicidade dos complexos em meio biológico está associada principalmente à sua labilidade e lipossolubilidade, permitindo o uso do composto de coordenação como sensor biológico sem danificar a célula.

Um dos primeiros trabalhos que reporta a utilização de complexos de rutênio(II) como fotossensor para DNA foi com o $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$.^{70,71} Extensa investigação fotofísica indicou que esse composto se liga à dupla hélice do DNA por intercalação e resulta em um aumento da luminescência do estado $^3\text{MLCT}$. Porém, a luminescência residual

proveniente de complexo não intercalado e a relativamente fraca interação demonstraram que esse complexo não seria um bom candidato para uma aplicação efetiva. A troca de um ligante phen pelo dppz, resultando no composto $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppz})]^{2+}$, levou a modificações significativas tanto nas propriedades fotofísicas como na interação com o DNA. Enquanto o composto não é luminescente em solução aquosa tamponada, na presença do DNA exibe emissão centrada em 632 nm comparável à emissão do $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$, além de se ligar avidamente à dupla hélice do DNA. Esses comportamentos foram atribuídos à planaridade do ligante dppz que aumentaria a capacidade de intercalação com os grupos da dupla hélice do DNA. Deste então, compostos de rutênio(II) vêm sendo bastante aplicados como sensores luminescentes para imagens celulares.^{69,72-76}

As propriedades luminescentes dos compostos de Re(I) chamam a atenção desde a década de 70,^{45,77} mas seu uso como marcadores biológicos é recente.⁷⁸⁻⁸² O primeiro composto de Re(I) usado como fotossensor biológico possui o ligante bisquinolina coordenado,⁸¹ Figura 3. A emissão deste composto ocorre a partir do estado $^3\text{MLCT}_{\text{Re(I)-quinolina}}$ e se mostrou muito eficiente na obtenção de imagens celulares quando incubado em leucócitos humanos.

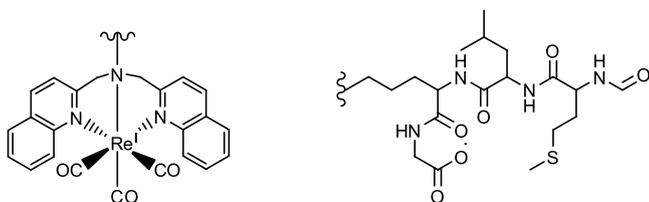


Figura 3. Estrutura do composto de Re(I) baseado no ligante bisquinolina, empregado como fotossensor biológico

As primeiras imagens celulares obtidas usando complexos tricarbonylicos de Re(I) coordenados aos ligantes polipiridínicos (NN), $\text{fac-}[\text{Re}(\text{L})(\text{NN})(\text{CO})_3]$, L = derivados piridínicos, foram apresentadas em 2007.⁸⁰ Posteriormente, o composto $\text{fac-}[\text{Re}(\text{py-MeCl})(\text{bpy})(\text{CO})_3]^+$ ⁷⁹ foi aplicado em células tumorosas da mama (MCF-7), demonstrou ter

uma boa permeabilidade à membrana celular e se agrega à mitocôndria, assim como alguns compostos similares de Re(I).⁸³ Propõe-se que a reação entre o grupo clorometil da piridina com os tióis concentrados na mitocôndria seja a responsável pela localização celular,⁶⁸ semelhante ao que ocorre com o marcador mitocondrial comercial MitoTracker[®] amplamente utilizado para esta função.^{84,85} Além disso, o mecanismo é muito diferente do que se observa com a maioria dos compostos de coordenação, cuja seletividade para diferentes organelas dá-se por meio de suas polaridades, lipossolubilidade e cargas e não através de reações como ocorre para os compostos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{py-MeCl})(\text{bpy})(\text{CO})_3]^+$. Desta maneira, a investigação para desenvolver diferentes compostos buscando aumentar as afinidades específicas pode contribuir para a minimização de efeitos colaterais, uma vez que a sua principal causa é a baixa seletividade dos compostos.⁸⁶

A estrutura do composto, seu tamanho e carga também estão diretamente relacionadas à sua localização celular. Por exemplo, o composto $\text{fac-}[\text{Re}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{CO})_3(\text{py-biotin-TU-Et})]^+$,⁷⁸ Figura 4-a, mostrou seletividade com o complexo de Golgi em células HeLa enquanto o complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{SO}_3\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{CO})_3(\text{MeOH-py})]^+$,^{80,83} Figura 4-b, acumulou-se principalmente na membrana citoplasmática de células MCF-7. Já para marcação de células tumorais, é interessante o uso de compostos como $\text{fac-}[\text{Re}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{CO})_3(\text{py-3-glu})]^+$, que possui uma subunidade de glicose na extremidade da cadeia de carbonos do ligante piridínico e que pode ser catabolizada mais rapidamente do que em células saudáveis,⁸⁷ Figura 4-c.

Desde então diferentes compostos de Re(I) vêm sendo investigados⁸⁷⁻⁹² buscando otimizar as suas propriedades para poderem ser aplicados como fotossensores biológicos.^{63,90-95}

Um dos primeiros estudos que reporta a utilização de compostos ciclometalados de Ir(III) em meio celular foi com o uso dos complexos $[\text{Ir}(\text{dfpy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ir}(\text{dfpy})_2(\text{quqo})]\text{PF}_6$, Figura 5-a e 5-b, que possuem baixa citotoxicidade. Os dois compostos, que exibem intensa emissão na região do verde e do vermelho, mostraram-se capazes de permear a membrana celular e agregar ao citoplasma, ou seja, baixa absorção pelo núcleo, mostrando grande sensibilidade em relação à modificação do ligante. Estas características são aproveitadas para

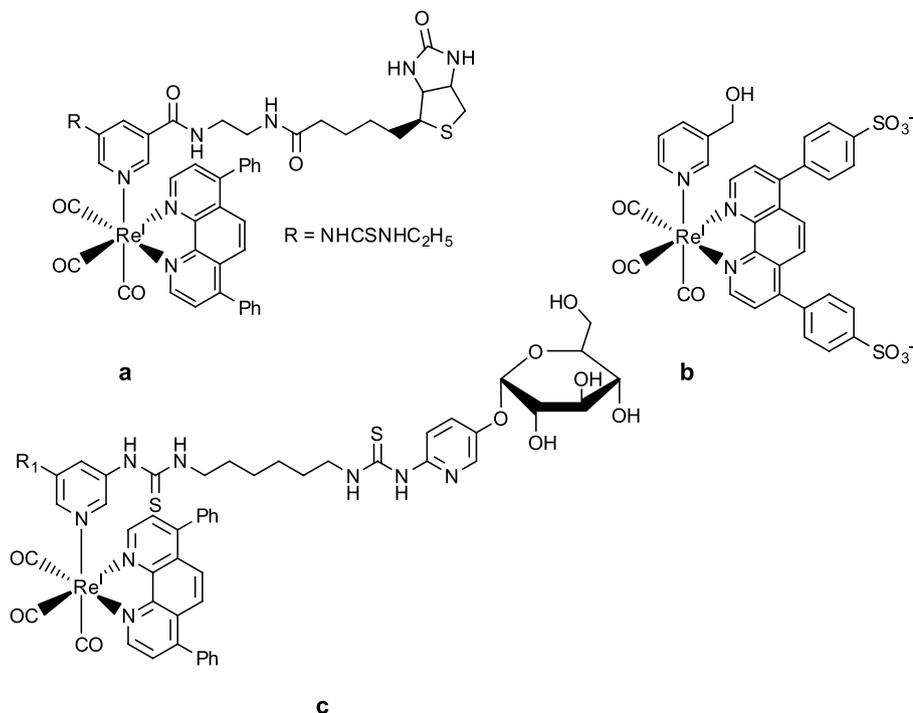


Figura 4. Estruturas dos compostos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{CO})_3(\text{py-biotin-TU-Et})]^+$ (a), $\text{fac-}[\text{Re}(\text{SO}_3\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{CO})_3(\text{MeOH-py})]^+$ (b) e $\text{fac-}[\text{Re}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{CO})_3(\text{py-3-glu})]^+$ (c)

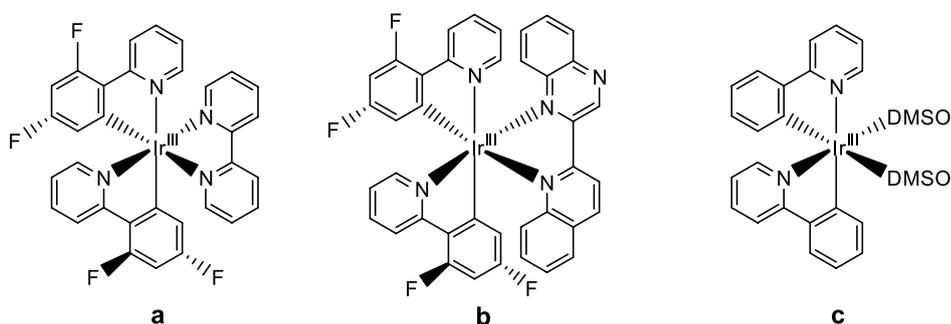


Figura 5. Estruturas dos compostos $[\text{Ir}(\text{dfpy})_2(\text{bpy})]^+$ (a), $[\text{Ir}(\text{dfpy})_2(\text{quo})]^+$ (b) e $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{DMSO})_2]^+$ (c)

observar toda a região citoplasmática do meio biológico.⁹⁶ Por outro lado, a mudança do ligante polipiridínico por moléculas de solvente, por exemplo no $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{DMSO})_2]^+$, Figura 5-c, exibiu afinidade ao núcleo em células vivas através de uma rápida reação do complexo com as histidinas das proteínas.^{64,97} Os solvente complexos em geral são fracamente emissivos em solução aquosa tamponada, mas após a reação com aminoácidos, como a histidina, exibem uma emissão verde muito mais intensa.

A extensão da conjugação no ligante polipiridínico, como no caso do ligante dppz ou ligantes do tipo biotina também pode direcionar a absorção celular pelo núcleo devido à tendência de intercalação com o DNA. Desde então diferentes compostos vêm sendo investigados,^{75,98,99} uma vez que mostram uma notável modulação das propriedades fotofísicas em função do ligante ciclometalado e/ou polipiridínico coordenados. A emissão pode ser atribuída a uma transição MLCT pura, ou centrada no ligante ou, ainda, uma mistura destes estados excitados. Como resultado, a emissão desses compostos é modulável em toda a faixa do visível. Além disso, eles apresentam boa absorção celular devido à carga catiônica e lipofilicidade associada aos núcleos bisciclometalados de Ir(III).

A investigação de compostos de coordenação de Ru(II), Ir(III) e Re(I) como fotossensores biológicos ainda encontra-se em ascensão. Os compostos de Ru(II) são muito versáteis, pois podem ser modulados facilmente para serem aplicados no tratamento de cânceres devido à sua toxicidade para sistema biológicos. Ainda, sua absorção e emissão em comprimentos de onda mais penetrantes no tecido humano auxilia na obtenção de imagens celulares.^{66,100,101} Já os compostos ciclometalados de Ir(III) possuem propriedades emissivas mais sensíveis às modificações dos ligantes do que complexos polipiridínicos de Re(I) que, por sua vez, possuem localização celular mais facilmente manipulável.^{67,96}

CONVERSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA EM LUMINOSA

Dispositivos eletroluminescentes são alternativas promissoras para competirem com as lâmpadas e *displays* já existentes no mercado por converterem energia elétrica em luz com grande eficiência e baixa emissão de CO_2 .¹⁰²⁻¹⁰⁵ Dois tipos destes dispositivos têm sido investigados: as LECs (*Light-emitting Electrochemical Cells*) que são dispositivos com uma única camada;^{104,106,107} e os OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*), que são multicamadas.¹⁰²

A arquitetura básica de um OLED geralmente consiste em uma pilha de finas camadas orgânicas entre um ânodo de óxido de metal transparente e condutor e um cátodo metálico, Figura 6. A conversão de eletricidade em luz é iniciada pela injeção de elétrons e lacunas em eletrodos opostos. Os elétrons injetados por um cátodo metálico em uma camada transportadora de elétrons, CTE, são transportados até a camada emissiva, que é constituída por uma matriz polimérica e um composto dopante. Do outro lado do dispositivo, as lacunas são injetadas pelo ânodo em uma camada transportadora de lacunas, CTL, e transportados até a camada emissiva, onde ocorre o encontro dos elétrons com as lacunas que fornecerá a energia necessária para que o composto dopante atinja o seu estado excitado e emita luz ao retornar ao estado fundamental. A busca por polímeros condutores e por arquiteturas de dispositivos que resultem em maior eficiência, bem como por compostos dopantes resistentes aos processos de fabricação e que exibam propriedades eletroluminescentes desejadas, são desafios que têm alavancado as pesquisas nessa área.¹⁰⁸⁻¹¹³

Em um processo eletroluminescente, a população do estado excitado das moléculas de dopante ocorre pela recombinação de pares combinados elétron-lacuna via atração coulômbica na camada emissiva. A relaxação desses estados excitados leva à população de 25% de estados singletes (S_1) e 75% de estados tripletes (T_1) nas

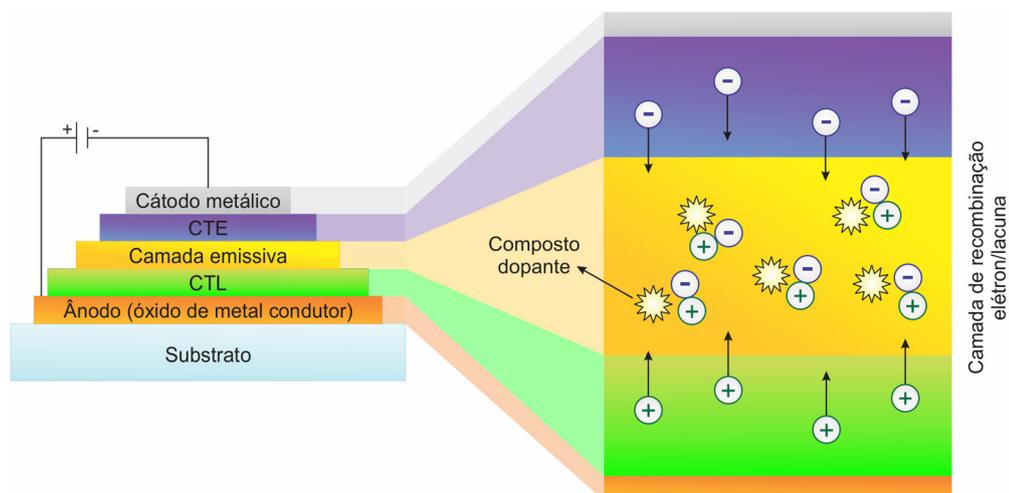


Figura 6. Arquitetura básica de um dispositivo OLED e representação esquemática do seu funcionamento

moléculas orgânicas.¹¹⁴ Uma vez que esses compostos apresentam uma rápida e eficiente desativação a partir do estado excitado singlete, quando comparada à velocidade de cruzamento intersistema, nota-se que somente o estado singlete emite luz. As condições para ocorrência da emissão triplete são mais favoráveis quando os compostos de coordenação com os metais das segunda e terceira séries de transição são usados como dopantes, uma vez que favorecem o cruzamento intersistema, aumentando a eficiência eletroluminescente.¹¹⁵

Para que os estados excitados desses compostos possam ser populados deve ocorrer a transferência de energia a partir da matriz para o dopante e o mecanismo pode ser do tipo Förster e/ou Dexter, Figura 7. O mecanismo Förster ocorre por meio da interação dipolo-dipolo, geralmente entre os estados singlete da matriz e do dopante de maneira que os elétrons nos estados excitados na matriz induzam, por ressonância, um campo de dipolo oscilante do elétron similar no dopante levando-o ao estado excitado. Para este mecanismo atuar, deve existir sobreposição entre os espectros de emissão da molécula excitada e o espectro de absorção da molécula receptora e a transferência de energia pode ocorrer a longas distâncias. Já o mecanismo Dexter envolve a interação entre a molécula excitada e a receptora, por meio da sobreposição dos seus orbitais a curtas distâncias, é eficiente entre estados tripletes e ocorre também a troca de elétrons no processo de transferência de energia.²⁸

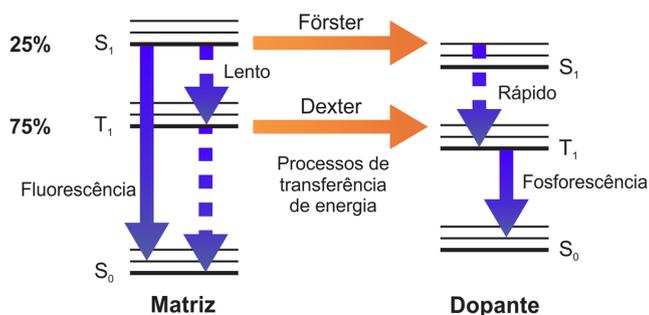


Figura 7. Representação esquemática dos processos de transferência de energia que ocorrem na camada emissiva de um dispositivo eletroluminescente

Uma vez que a investigação de OLEDs é bastante recente, os dispositivos preparados não possuem uma arquitetura padrão. Para que seja possível fazer uma comparação entre os dispositivos preparados por diferentes grupos de pesquisa utilizam-se a luminância (cd m^{-2}), e a medida de eficiência luminosa, η_L (cd A^{-1}). A luminância é geralmente obtida por um medidor que leva em consideração a resposta fotóptica do olho humano, posicionado perpendicularmente à superfície do dispositivo que coleta a luz emitida a partir de um ponto de diâmetro fixo. A eficiência luminosa é conveniente para quantificar as propriedades de um OLED para aplicação em *display* uma vez que todos os fótons emitidos são levados em consideração de acordo com a resposta fotóptica do olho, Equação 1,¹¹⁶ em que A é a área ativa do dispositivo, a qual não é necessariamente igual à área de emissão de luz, L é a luminância, e I_{OLED} é a corrente elétrica aplicada no dispositivo. Frequentemente, é também utilizada a eficiência de energia luminosa ou luminosidade, η_p (lm W^{-1}), que pode ser descrita como a razão de potência luminosa emitida medida frontalmente, L_p , e a potência elétrica total necessária para acender o OLED em uma dada tensão, Equação 2.

$$\eta_L = \frac{A \cdot L}{I_{\text{OLED}}} \quad (1)$$

$$\eta_p = \frac{L_p}{I_{\text{OLED}} \cdot V} \quad (2)$$

O desenvolvimento de dispositivos OLED mais eficientes tem ocorrido de forma significativa desde o final da década de 90.¹¹⁷⁻¹²² Os primeiros estudos foram realizados com moléculas orgânicas na camada emissiva como resultado de um processo eletroluminescente em cristais de antraceno.^{123,124} Outros dispositivos usando dupla camada orgânica entre os eletrodos, sendo uma camada sobre o substrato de uma diamina aromática e outra de tris(8-hidroxiquinolina)alúminio, Alq_3 , apresentou resposta rápida, baixa tensão de funcionamento (7-14 V) e eficiente emissão eletroluminescente (50 cd m^{-2}), demonstrando a viabilidade de aplicação desses compostos orgânicos em OLEDs.¹²⁴ Seguiram-se estudos de otimização usando dispositivos multicamadas¹²⁵ com outros compostos orgânicos como dopantes de camadas emissivas e que também mostraram o aumento da eficiência luminosa devido ao aproveitamento da energia dos estados tripletes na fosforescência.^{126,127} Buscando maior aproveitamento do processo de fosforescência, investigações com compostos de coordenação de Ru(II), Re(I) ou Ir(III), que são emissores tripletes conhecidos, têm sido relatadas visando usá-los como dopantes na camada emissiva de OLEDs.

Compostos de Ru(II) têm atraído grande atenção para serem utilizados em dispositivos eletroluminescentes devido às intensas emissões, geralmente atribuídas ao estado excitado $^3\text{MLCT}$. OLEDs que utilizam complexos catiônicos de Ru(II) são bastante reportados.¹²⁸⁻¹³² Porém, a sua evaporação inadequada para o processo de preparação dos dispositivos usados até o momento e a grande degradação térmica resultante da sua natureza iônica fazem com que esses complexos sejam mais adequados para a aplicação em LECs e não OLEDs. No entanto, um avanço foi alcançado por Tung e colaboradores,¹³³ que sintetizaram complexos neutros de Ru(II), $[\text{Ru}(\text{ifpz})(\text{PPh}_2\text{Me})]$ e utilizaram na fabricação de OLED por meio da deposição no vácuo ao invés da evaporação. Foram obtidas a partir de um dispositivo multicamadas $L \sim 10^4 \text{ cd m}^{-2}$, $\eta_p = 2,6 \text{ lm W}^{-1}$ e emissão na região do vermelho.

Um dispositivo com emissão no vermelho foi reportado utilizando o complexo catiônico $[\text{Ru}(\text{L})_3](\text{BF}_4)_2$, $\text{L} = 6\text{-ona-1,10-fenantrolina-5-ilamino-3-hidroxi-naftaleno-1-sulfonato}$.³ A construção do dispositivo em multicamadas utilizando deposição por *spin coating* e dopagem da camada de PVK com o composto de Ru(II) resultou em um dispositivo com $L = 550 \text{ cd m}^{-2}$ e $\eta_L = 0,9 \text{ cd A}^{-1}$. Apesar do baixo valor de luminância, a voltagem de *turn-on* (aquela na qual o dispositivo começa a acender) é baixa (5 V) implicando em uma rápida resposta do dispositivo, contrário ao que seria esperado para um dispositivo com um composto catiônico, uma vez que inicialmente haveria a redistribuição de íons.

O primeiro relato das aplicações de compostos polipiridínicos de Re(I) em dispositivos eletroluminescentes surgiu em 1999 no qual uma arquitetura de duas camadas (usando apenas CTL e camada emissiva) com o *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Cl}]$ como dopante na camada emissiva resultou em $L = 200 \text{ cd m}^{-2}$ e $\eta_p = 0,6 \text{ lm W}^{-1}$.¹³⁴ Um aumento de mais de dez vezes na luminância (2300 cd m^{-2}) foi obtido com a alteração do ligante Cl⁻ por 3,5-(trifluorometil)pirazolato e a adição de uma camada transportadora de elétrons na construção do dispositivo, porém a potência luminosa ($0,72 \text{ lm W}^{-1}$) não acompanhou tal aumento.¹³⁵ Desde então, diversos compostos foram sintetizados, caracterizados e suas propriedades fotoluminescentes e eletroluminescentes foram investigadas para posteriormente construir dispositivos com arquiteturas variadas.^{6,103,120,136-138} Recentemente, uma nova classe de compostos de Re(I), Figura 8, com intensa emissão $^3\text{MLCT}$ na região visível e rendimento quântico de emissão elevado foi utilizada como dopante (5 a 15%) na camada emissiva e o melhor desempenho foi de $\eta_L = 9,4 \text{ cd A}^{-1}$ e $L = 10 \text{ cd m}^{-2}$. Apesar do baixo valor de luminância, com pequenas alterações no ligante polipiridínico e otimização da arquitetura do

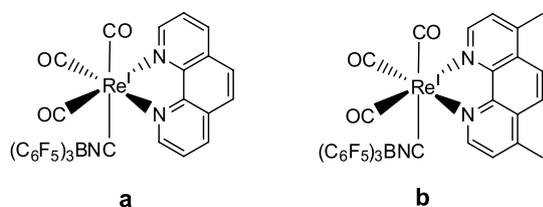


Figura 8. Estruturas dos compostos *fac*-[Re(phen)(CO)₃][CNB(C₆F₅)₃] (a) e *fac*-[Re(Me-phen)(CO)₃][CNB(C₆F₅)₃] (b)

dispositivo, esta nova classe de compostos é bastante promissora para este tipo de aplicação.

Dentre os compostos de metais de transição, os complexos de Ir(III) aplicados em dispositivos eletroluminescentes são os que tem chamado mais atenção, pois é possível obter uma ampla faixa de emissão no visível proveniente do estado excitado ³MLCT por meio de modificações nas estruturas dos ligantes ciclometalados e auxiliares coordenados. Um dos primeiros trabalhos que usou estes compostos em OLEDs mostrou que a emissão pode ser modulada do verde ao vermelho e apresentou $\eta_L > 50$ cd A⁻¹ e L ~ 3300 cd m⁻², para diferentes estruturas com dois ligantes ciclometalados, e um ligante auxiliar bidentado.^{118,139}

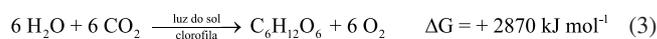
Resultados recentes com compostos de Ir(III) usados em OLEDs mostram emissão na região do verde e rendimento quântico de emissão em solução à temperatura ambiente próximo à unidade para o composto [Ir(fppy)₂(dmb)]⁺; a emissão na região do verde do espectro visível e a aplicação na camada emissiva de dispositivos eletroluminescentes resultaram em valores máximos de $\eta_L = 47,8$ cd A⁻¹ e L = 130301 cd m⁻² com o composto [Ir(bpb)₂(pic)]; os compostos altamente luminescentes [Ir(ppy)₂(op-phen)][PF₆], [Ir(ppy)₂(o-phen)][PF₆] e [Ir(ppy)₂(p-phen)][PF₆], Figura 9, com emissão na região do amarelo-verde, resultaram em dispositivos com $\eta_L = 26-30$ cd A⁻¹.¹⁴⁰⁻¹⁴²

Os compostos de Ir(III) são os emissores fosforescentes mais atraentes devido às suas elevadas eficiências e a facilidade de modular as cores de emissão do azul para o vermelho pela modificação dos seus ligantes. Porém, ainda existem muitos desafios para o uso destes compostos, como criar estratégias para reduzir a autossupressão do estado excitado que ocorre durante a operação do dispositivo, conseguir compostos emissores para a região azul que apresentem

maiores eficiências e estabilidade nos dispositivos, modular os perfis de absorção ainda mais para a região do vermelho e obter um emissor de luz branca que não seja uma combinação das cores azul, verde e vermelho.

CONVERSÃO DE LUZ EM ENERGIA QUÍMICA

O uso da energia solar é uma alternativa para solucionar os problemas ambientais e energéticos do planeta, uma vez que é limpa, abundante e inesgotável. Para aproveitá-la, duas estratégias principais podem ser utilizadas. A primeira consiste na conversão direta de energia solar em eletricidade, por exemplo, utilizando células solares sensibilizadas por corantes.¹⁴³⁻¹⁵⁵ A segunda estratégia consiste na sua conversão em energia química, através de processos redutivos e da formação de ligações químicas,¹⁵⁶⁻¹⁶³ inspirada pelo processo fotossintético natural, no qual certos organismos que usam o CO₂ da atmosfera e a água como reagentes para produzir carboidratos e outros produtos de carbono concomitantemente à geração de oxigênio molecular, Equação 3.



Esta reação só ocorre em organismos que desenvolveram sistemas capazes de captar a energia solar para suprir a demanda energética imposta pelo alto valor positivo de ΔG necessário para uma sequência de reações em que reagentes de baixo conteúdo energético são convertidos em produtos mais energéticos.

O desenvolvimento de sistemas para converter a luz em energia química baseia-se no uso de corantes adequados para absorver ao máximo a região visível do espectro solar e iniciar a transferência de energia e elétrons,¹⁶⁴⁻¹⁶⁹ mimetizando as duas características fundamentais do processo fotossintético. As principais abordagens envolvem a fotogeração de H₂ a partir da oxidação da água¹⁷⁰⁻¹⁷⁷ ou a produção de substâncias contendo carbono a partir da fotoredução de CO₂.¹⁷⁸⁻¹⁹⁵

O CO₂ é uma molécula muito estável ($\Delta G_f^0 = -394$ kJ mol⁻¹) e sua redução por um elétron levando à formação de $\bullet\text{CO}_2^-$ é muito desfavorável ($\Delta E = -1,9$ V vs NHE; $\Delta G_f = 182$ kJ mol⁻¹) e um sobrepotencial elevado é necessário para superar as restrições cinéticas

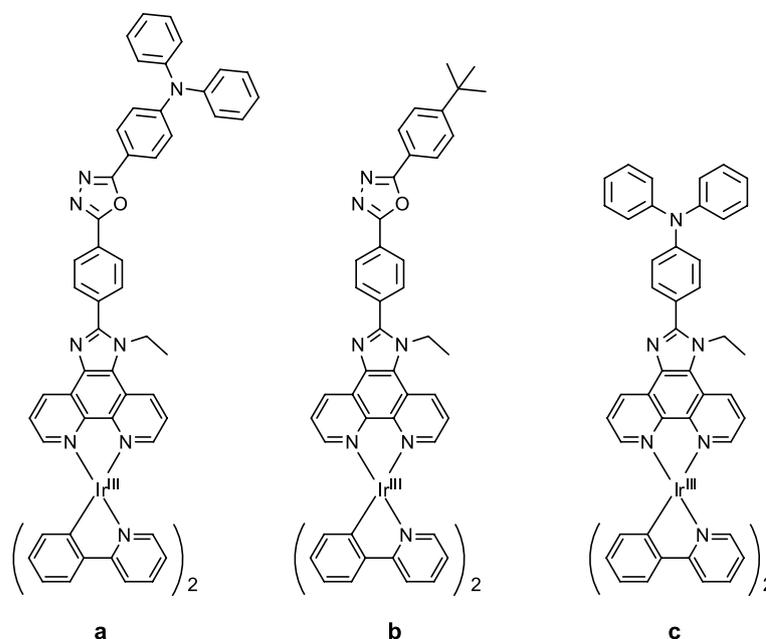
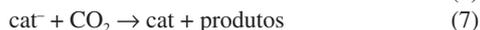


Figura 9. Estruturas do [Ir(ppy)₂(op-phen)]⁺ (a), [Ir(ppy)₂(o-phen)]⁺ (b) e [Ir(ppy)₂(p-phen)]⁺ (c)

envolvidas na conversão de uma espécie linear e para outra angular. Um caminho alternativo é dado pelo processo concertado de transferência eletrônica acoplada a próton (PCET, *Proton-Coupled Electron Transfer*)¹⁹⁶ levando à formação de monóxido de carbono, ácido fórmico, metanol ou metano, que apresentam potenciais menos negativos que o necessário para a formação do $\bullet\text{CO}_2^-$. Entretanto, além das considerações termodinâmicas tem-se o desafio cinético para que as respectivas energias de ativação da reação direta sejam ultrapassadas no mecanismo concertado.¹⁹⁷

Para auxiliar na cinética deste processo, catalisadores que diminuam o sobrepotencial por meio da estabilização do estado de transição entre o CO_2 e o produto pretendido podem ser utilizados. O CO_2 pode ser reduzido diretamente em superfícies metálicas, entretanto, o sobrepotencial ainda é extremamente alto e ocorre o envenenamento da superfície do metal.¹⁹⁸⁻²⁰⁰ Desta maneira, o uso de compostos de coordenação como fotocatalisadores ou eletrocatalisadores é a vanguarda destas reações,²⁰¹⁻²⁰⁶ pois nestes compostos pode-se ajustar seus potenciais formais de redução de maneira a corresponder aos potenciais necessários para redução de CO_2 , assim como também podem favorecer a cinética e aumentar a estabilidade do estado de transição, o que torna a catálise altamente modulável.²⁰⁷

O mecanismo genérico para a redução de CO_2 fotoassistida por complexos metálicos inicia-se em um composto de coordenação atuando como fotossensibilizador, F, que é excitado, F^* , após absorver luz, Equação 4. Este estado excitado é suprimido redutivamente por um doador de sacrifício, D, produzindo um fotossensibilizador reduzido, F^- , e um doador oxidado, D^+ , Equação 5. O fotossensibilizador reduzido deve ser capaz de transferir um elétron eficientemente para o catalisador, cat, reduzindo-o, cat^- , Equação 6, que acelerará a formação do produto desejado a partir do CO_2 e regenerar-se-á, Equação 7. Desta maneira, tanto o fotossensibilizador como o catalisador não sofrem transformações químicas permanentes.



A quantificação dos processos catalíticos de fotoredução de CO_2 é dada pelo número de ciclos catalíticos, TON (*TurnOver Number*), Equação 8, e representa o número de reduções que ocorrem por molécula de catalisador durante todo seu período de vida. Portanto, indica a estabilidade do catalisador. Já o rendimento quântico, Φ , da reação fotocatalisada da redução de CO_2 , Equação 9, demonstra a eficiência do processo.

$$\text{TON} = \frac{\text{número de mols de produtos gerados}}{\text{número de mols de catalisador}} \quad (8)$$

$$\Phi = \frac{\text{número de mols de produtos gerados}}{\text{número de mols de fótons incidentes}} \quad (9)$$

Compostos de coordenação, em especial os de Ru(II), Re(I) e Ir(III), têm chamado a atenção como fotocatalisadores para redução de CO_2 por possuírem intensa absorção de radiação visível e seus estados excitados de mais baixa energia geralmente serem o MLCT, o que favorece os processos de transferência eletrônica necessários. Aplicações recentes envolvem a adsorção de catalisadores de Ru(II) em óxidos metálicos dopados,²⁰⁸ imobilização de catalisadores e fotossensibilizadores em nanotubos proteicos,^{209,210} entre outras alternativas que vêm sendo investigadas.^{211,212} Nesta revisão, o foco será restrito a catalisadores homogêneos moleculares para fotoredução de CO_2 , para os quais os mecanismos envolvidos já estão melhor elucidados.

O $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ é um exemplo típico de sensibilizador redox com alto poder de redução em seu estado excitado $^3\text{MLCT}$ ($E_{\text{S}^*/\text{S}^*} = -0,59 \text{ V vs NHE}$),^{183,213} o que o tornou um candidato a ser usado em sistemas para fotoredução de CO_2 . Mesmo tendo um potencial favorável, ele apresenta baixa eficiência, pois transferências eletrônicas a partir de estados excitados geralmente envolvem um único elétron e é necessário o uso de um catalisador que possa converter uma transferência fotoquímica monoelétrica em uma fotoredução multieletrônica de CO_2 . Ao associá-lo a catalisadores baseados em Co(II) ou Ni(II), observa-se a formação de CO e H_2 de maneira mais eficiente.^{162,195-197} Já sua associação à catalisadores de Re(I) resultam em CO como produto majoritário¹⁸⁵ e aos de Ru(II) geralmente levam à geração de ácido fórmico como produto.²¹⁴⁻²¹⁶

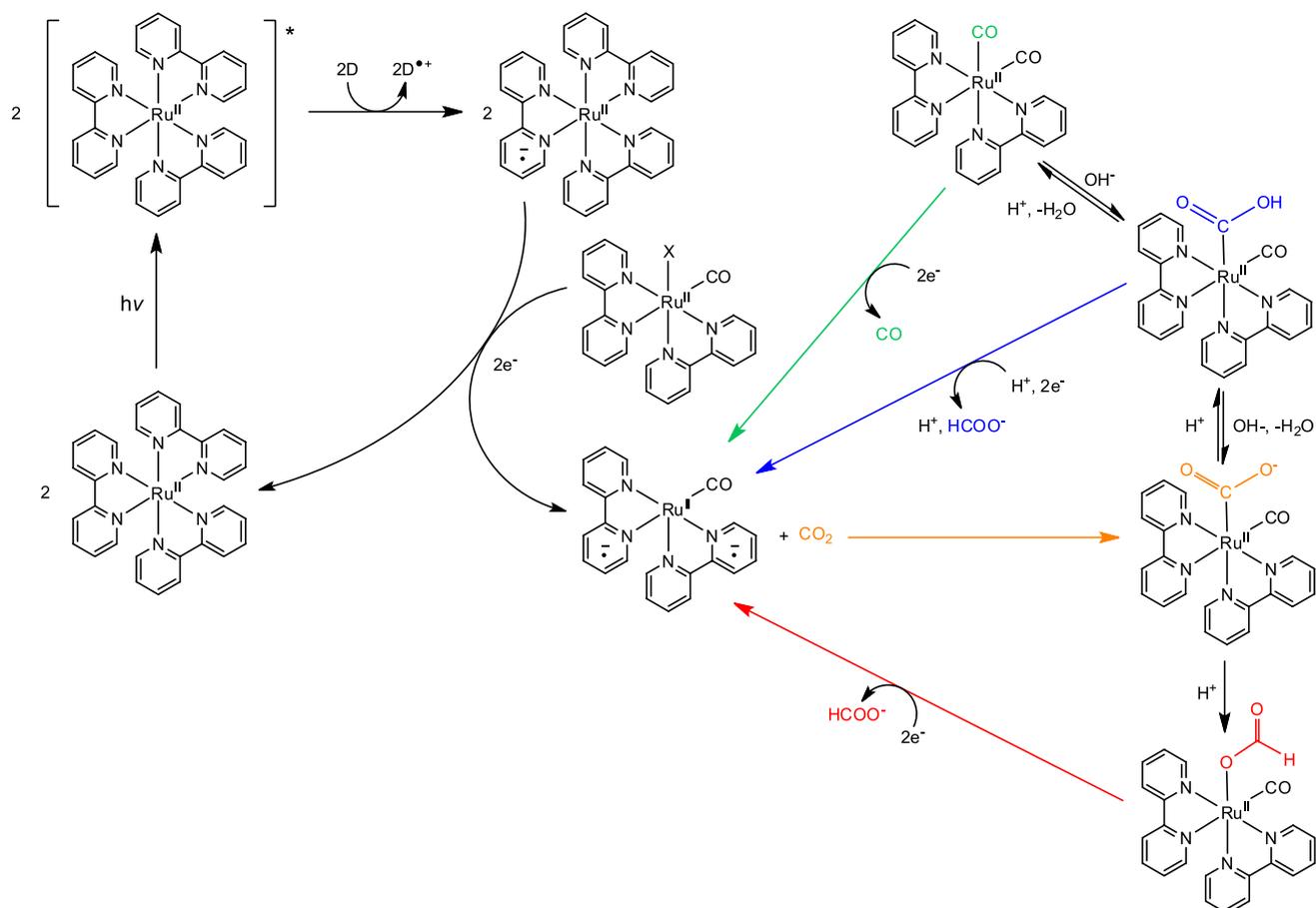
Por exemplo, complexos do tipo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{X}]^{\text{II}}$, X = CO, Cl^- ou H, atuam eficientemente como catalisadores para redução de CO_2 na presença do fotossensibilizador $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e um doador de sacrifício, geralmente uma amina terciária como TEOA ou BNAH.²¹⁷ Após excitação, o $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ atinge o $^3\text{MLCT}$, que é suprimido redutivamente pelo doador de sacrifício, dando origem ao sensibilizador reduzido $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}\bullet)(\text{bpy})_2]^+$ e ao doador de sacrifício oxidado. Dois sensibilizadores reduzidos transferem os elétrons recebidos para o catalisador, que perde seu ligante X dando origem à espécie cataliticamente ativa $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}\bullet)_2(\text{CO})]$. Uma molécula de CO_2 coordena-se a essa nova espécie reduzida, formando o complexo contendo carboxilato, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{COO}^-)]$. É proposto que a isomerização desse complexo, associada à sua protonação, leva à produção de formiato. Ainda, em meio ácido, pode ocorrer a formação de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{COOH})]^+$ ou $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]$,^{183,218} Esquema 1.

Compostos de coordenação polipiridínicos de rênio(I) também são usados na fotoredução de CO_2 . Os compostos *fac*- $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NN})(\text{CO})_3\text{X}]$, NN = bpy, phen ou derivados e X = Cl^- ou Br^- ,^{45,46} possuem, entre outras características, a capacidade de realizar catálise de reações de deslocamento de gases,²¹⁹ de maneira que é possível uma mesma espécie atuar como fotossensibilizador e catalisador para fotoredução de CO_2 . Este processo se inicia com a absorção de luz pelo complexo *fac*- $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NN})(\text{CO})_3\text{X}]$, resultando na população do estado $^3\text{MLCT}$, que por sua vez é suprimido redutivamente na presença de um doador de sacrifício, dando origem ao intermediário *fac*- $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NN}\bullet)(\text{CO})_3\text{X}]$. É proposto que a próxima etapa seja a substituição do haleto por uma molécula de solvente (S), levando ao estado cataliticamente ativo *fac*- $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NN}\bullet)(\text{CO})_3\text{S}]$ a partir do qual diversos mecanismos distintos podem ocorrer, Esquema 2.

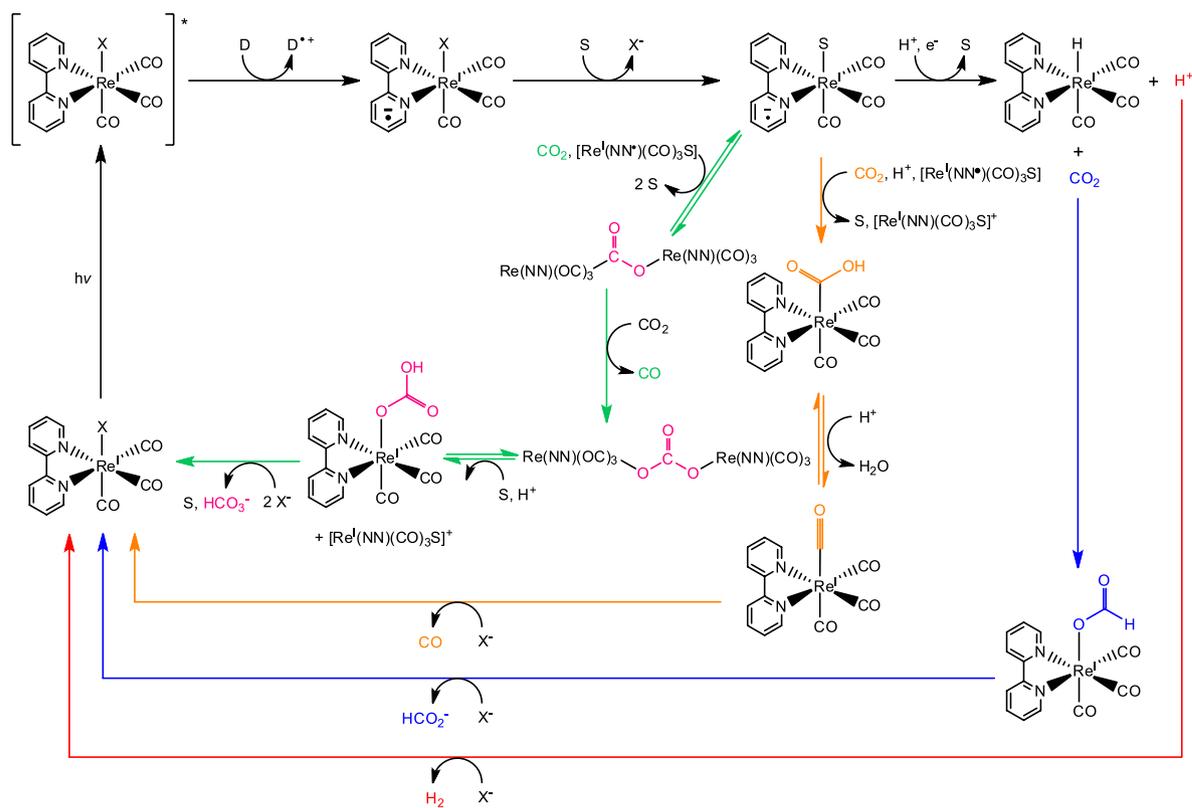
A primeira rota proposta é a reação do solvente-complexo com um próton e um elétron resultando na formação de uma ligação rênio-hidreto. Em condições de alta concentração de prótons pode ocorrer a liberação de H_2 a partir do complexo $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NN})(\text{CO})_3\text{H}]$ ²⁰⁷ e em condições mais brandas de pH e na presença de CO_2 ele é inserido na ligação Re-H, produzindo HCO_2^- coordenado ao centro de Re(I).²²⁰

Outra rota ocorre quando a concentração de H^+ no meio é alta e existe CO_2 disponível, formando CO. Neste caso, forma-se um aduto Re- CO_2 a partir do solvente-complexo, que então é protonado dando origem a um intermediário carboxilato metálico que, após uma hidrólise ácida, resulta na liberação de CO e água. É proposto que a fonte do segundo elétron necessário para formação do intermediário contendo ácido carboxílico seja outra espécie *fac*- $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NN}\bullet)(\text{CO})_3\text{S}]$, que fornece o elétron para redução do aduto de CO_2 , *fac*- $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NN}\bullet)(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]$.²⁰⁷ Por outro lado, quando a concentração de H^+ no meio é baixa, é proposto que o segundo elétron também seja fornecido por uma espécie *fac*- $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NN}\bullet)(\text{CO})_3\text{S}]$, porém com a formação de um intermediário binuclear $[(\text{NN})(\text{CO})_3\text{Re}^{\text{I}}-\text{CO}_2-\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{NN})]$ e resulta nos produtos HCO_2^- e CO.¹⁸²

Apoiando-se nos mecanismos propostos, algumas premissas foram estabelecidas para a construção de um sistema fotocatalítico



Esquema 1. Mecanismo proposto para a redução de CO_2 por complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{CO})\text{X}]^{n+}$ sensibilizada pelo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Adaptado da ref. 218



Esquema 2. Mecanismos propostos para a formação de H_2 (vermelho), formiato (azul), CO (laranja) e CO e HCO_3^- (verde). Adaptado da ref. 207

para redução eficiente de CO_2 baseado em complexos $\text{fac}[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NN})(\text{CO})_3\text{X}]$. Inicialmente o estado excitado do complexo deve ser eficientemente suprimido por um doador de sacrifício, originando a espécie reduzida em um elétron. A perda do ligante axial monodentado pela espécie reduzida, a reação da nova espécie com o CO_2 e a redução dos adutos de CO_2 por outra espécie reduzida de rênio devem ser etapas rápidas. Por fim, a regeneração do catalisador pela reincorporação do ligante axial perdido deve ser eficiente. Logo, observa-se que o ligante axial X exerce um papel fundamental nesses processos, modificando significativamente os rendimentos quânticos e números de ciclos catalíticos das espécies. Diversas investigações envolvendo compostos $\text{fac}[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{X}]$ foram realizadas variando-se o ligante X entre haletos, pseudo-haletos e fosfinas.²²¹⁻²²³ Usando $\text{X} = \text{SCN}^-$ foi obtido $\Phi_{\text{CO}} = 0,30$ e $\text{TON} = 30$ devido a um longo tempo de vida da espécie reduzida $\text{fac}[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy}^{\bullet})(\text{CO})_3(\text{SCN})]$, que é importante para o fornecimento do segundo elétron no processo redutivo.¹⁸² O uso do ligante $\text{X} = \text{P}(\text{OEt})_3$ também mostrou-se promissor devido ao longo tempo de vida do estado excitado do complexo $\text{fac}[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OEt})_3)]^+$, sua eficiente supressão pelo agente de sacrifício e favorecimento da formação da espécie reduzida $\text{fac}[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy}^{\bullet})(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OEt})_3)]$, resultando em $\Phi_{\text{CO}} = 0,38$.²²⁴

Embora os complexos $\text{fac}[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NN})(\text{CO})_3\text{X}]$ exibam rendimentos quânticos elevados para geração de CO, seus TON são geralmente baixos devido à sua rápida degradação e apresentam absorção abaixo de 400 nm. Além disso, um dos processos fundamentais na reação fotocatalítica quando se consideram separadamente o fotossensibilizador reduzido e o catalisador é o encontro efetivo entre eles. Buscando evitar o processo de difusão, usa-se a abordagem supramolecular para unir covalentemente um fotossensibilizador redox, como um composto polipiridínico de Ru(II), a um catalisador, como um composto de Re(I).^{178,225-229} Desta maneira, aproveita-se a intensa absorção de luz visível característica de um com as propriedades catalíticas do outro, Esquema 3. Esta abordagem deve levar em conta fatores como, por exemplo, o comprimento das cadeias carbônicas e insaturações das estruturas do ligante-ponte.^{178,181,230}

Além dos compostos de Ru(II) e Re(I), os de Ir(III) também são investigados na fotorredução de CO_2 . Embora estas investigações ainda sejam incipientes elas já mostraram resultados promissores, apresentando grandes vantagens em relação aos sistemas de Re(I), como por exemplo a absorção de luz visível que favorece transições eletrônicas singlete-triplete e também seus estados excitados apresentam tempos de vida longos.²³¹⁻²³³ Além disso, a atividade fotocatalítica

para redução de CO_2 é, geralmente, melhor que a dos compostos de Re(I), e se mantém mesmo na presença de água.²³⁴ Tal como nos compostos de Re(I), uma mesma molécula também pode atuar tanto como fotossensibilizador como catalisador.²³⁴⁻²³⁶

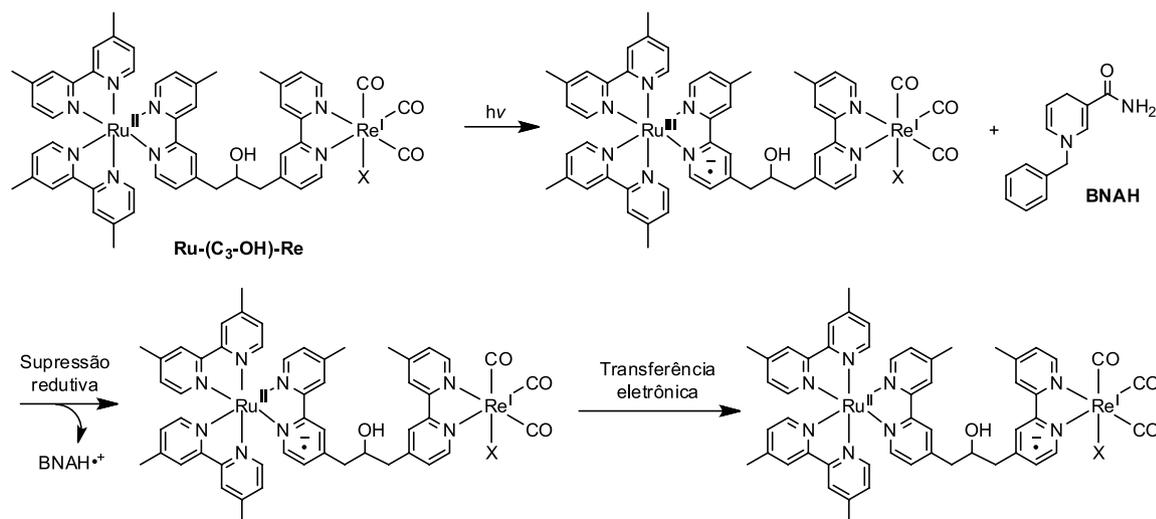
Os sistemas que utilizam compostos $[\text{Ir}(\text{tpy})(\text{ppy})\text{X}]^+$ são capazes de gerar seletivamente CO na presença de TEOA ($\text{X} = \text{Cl}^-$, $\Phi_{\text{CO}} = 0,13$ e $\text{TON}_{\text{CO}} = 38$).²³⁴ O ciclo catalítico postulado é similar ao de sistemas polipiridínicos de Re(I), envolvendo as etapas de excitação, supressão redutiva pelo doador de sacrifício, substituição do ligante X^- e formação do aduto do CO_2 , Esquema 4.^{237,238}

O sistema descrito foi aprimorado pelo uso do ligante metil-fenilpiridina no lugar do fenilpiridina, melhorando os parâmetros fotocatalíticos ($\text{X} = \text{Cl}^-$, $\Phi_{\text{CO}} = 0,19$ e $\text{TON}_{\text{CO}} = 50$; $\text{X} = \text{I}^-$, $\Phi_{\text{CO}} = 0,07$ e $\text{TON}_{\text{CO}} = 54$).^{234,236} Outras abordagens usando este metal foram feitas preparando compostos bi-²³⁶ ou trinucleares²³⁹ que aumentaram o TON_{CO} em relação aos mononucleares, mas com redução no Φ_{CO} devido à supressão intramolecular; ou a preparação de um polímero de coordenação como fotocatalisador, baseado no monômero $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dc bpy})]$, que levou a um sistema heterogêneo de alta estabilidade com formação de HCOO^- como produto.²³⁵

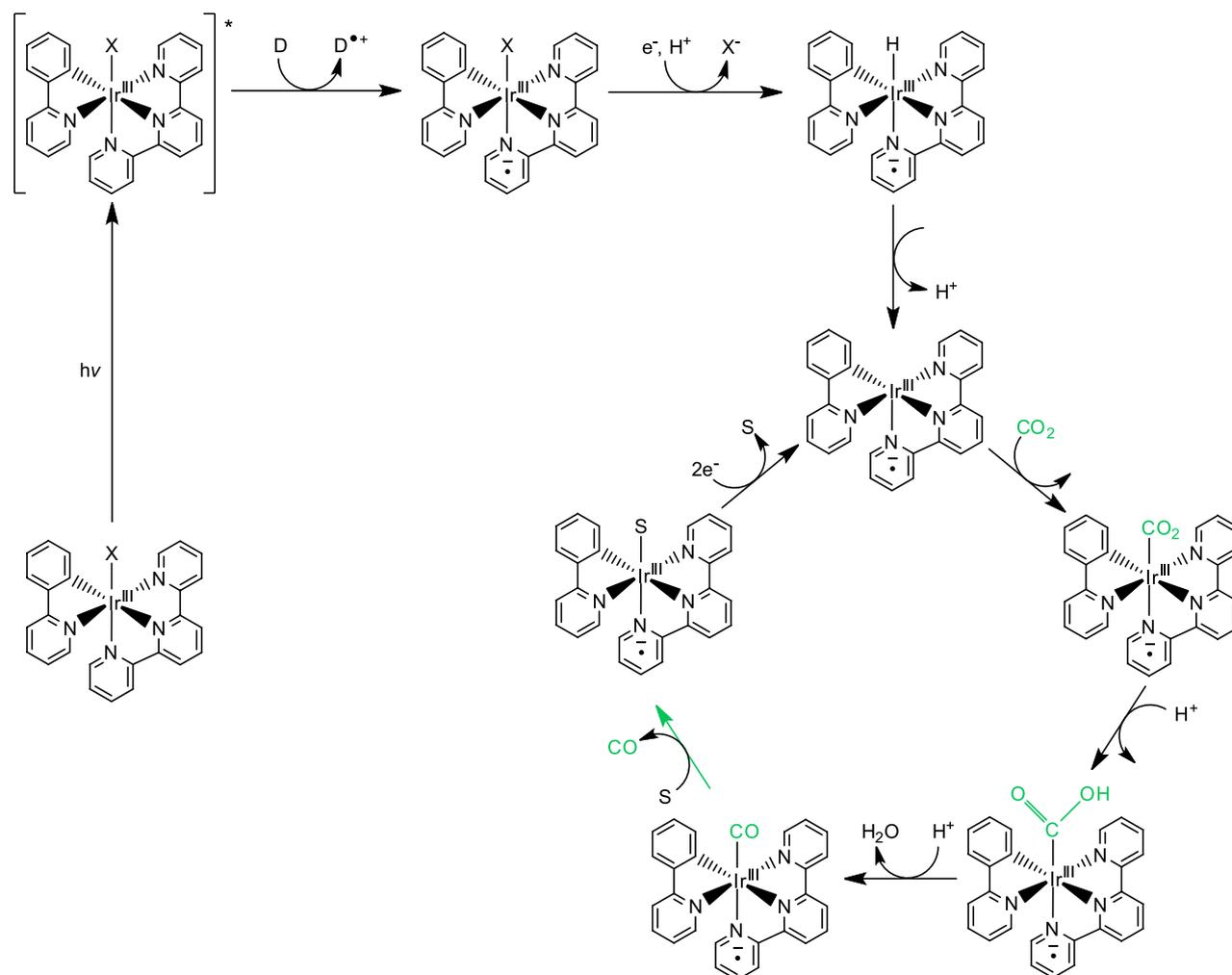
Embora a redução fotocatalítica do CO_2 seja um processo importante na produção de combustíveis que utilizam energia solar, ainda é necessário um grande progresso para torná-lo economicamente viável. Sucesso já foi alcançado na redução de CO_2 a CO e ácido fórmico, entretanto, a obtenção de produtos mais úteis como o CH_3OH e CH_4 ainda tem apresentado baixa eficiência.²⁴⁰ Além disso, muitos dos sistemas utilizam doadores de sacrifício para fornecer os elétrons para o processo de redução, quando idealmente a água deveria ser a fonte para fornecer elétrons e hidrogênio, mimetizando, assim, o sistema de fotossíntese. Esses problemas não são triviais, o que cria grandes possibilidades para investigações na área.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As pesquisas sobre o comportamento fotoquímico de compostos de coordenação começaram no início da década de 1970 com os estudos fundamentais a respeito dos estados excitados e suas fotoreatividades. Esses estudos continuam a ser de grande importância nos dias atuais, pois são eles que embasam o conhecimento para a evolução de cada um dos sistemas que estão sendo desenvolvidos. Muito foi compreendido sobre mecanismos de desativação dos estados excitados, transferência de energia, de elétrons e protônica acoplada à eletrônica, o que permitiu



Esquema 3. Mecanismo proposto para formação do estado cataliticamente ativo em fotocatalisadores supramoleculares de Ru(II)-Re(I). Adaptado das refs. 178 e 227



Esquema 4. Mecanismo proposto para a fotorredução de CO_2 a CO usando compostos de Ir(III)

estabelecer estratégias para sintetizar estruturas moleculares com maior funcionalidade. Nesta breve revisão foram discutidos os avanços e desafios recentes que buscam correlacionar conceitos fundamentais da fotoquímica e fotofísica de compostos de coordenação com aplicações práticas para que no futuro sejam produzidos dispositivos capazes de realizar funções importantes ao receber um estímulo externo como luz, elétrons, íons etc. O foco nas propriedades fotoquímicas e fotofísicas de alguns compostos de coordenação de Ru(II), Re(I) e Ir(III) mostra que compostos com estes metais são bastante promissores para serem utilizados como fotossensores biológicos, em dispositivos eletroluminescentes e fotocatalisadores para redução de CO_2 .

LISTA DE ABREVIATURAS

phen = 1,10-fenantrolina; dppz = dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina; py-MeCl = 3-metilcloro-piridina; 2,2'-bipiridina; ppy = 2-fenilpiridina; DMSO = dimetilsulfóxido; Ph₂-phen = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina; py-biotin-TU-Et = 3-etiltioureidil-5-(N-((2-biotinamido)etil aminocarbonil)piridina; SO₃Ph₂-phen = 1,10-batofenantrolinassulfonato; MeOH-py = 3-hidroximetil-piridina; py-3-glu = 3-(N-(6-(N'-(4-(α-d-glucopiranosil)fenil)tioureidil)hexil)tioureidil)piridina; ifpz = 3-trifluormetil-5-(1-isoquinolil)pirazolato; PPh₂Me = metildifenilfosfina; dfpy = 2-(2,4-difluorofenil)-piridina; quqo = 2-(2-quinolinil)quinoxalina; CNB(C₆F₅) = isocianotris(pentafluorofenil)borano; Me₂-phen = 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina; dmb = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina; bpb = 1-benzil-2-fenil-1H-benzimidazolato-NC²; pic

= picolinato; op-phen = 4-(5-(4-(1-etil-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenil)1,3,4-oxadiazol-2-il)-N,N-difenil-anilina; p-phen = 4-(1-etil-1H-imidazo[1,10]fenantrolin-2-il)-N,N-difenil-anilina; o-phen = 2,4-Tert-butil)fenil)-5-(4-(1-etil-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenil)1,3,4-oxadiazol; fppy = 2-(2,4-difluorofenil)piridina; P(OEt)₃ = trietilfosfito; CH₃CN = acetonitrila; (MeO)₂bpy = 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina; tpy = 2,2':6',2''-terpiridina; dc bpy = 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato; TEOA = trietanolamina; BNAH = 1-benzil-1,4-diidronicotinamida.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UFABC, à CAPES, ao CNPq (454971/2014-1) e à FAPESP (2013/25173-5, 2015/00605-5 e 2015/13149-8) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Grätzel, M.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841.
- Song, W. J.; Chen, Z. F.; Brennaman, M. K.; Concepcion, J. J.; Patrocinio, A. O. T.; Iha, N. Y. M.; Meyer, T. J.; *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 749.
- Shahroosvand, H.; Abbasi, P.; Mohajerani, E.; Janghour, M.; *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9202.
- Polo, A. S.; Murakami Iha, N. Y.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 1936.

5. Liao, J.-L.; Chi, Y.; Su, Y.-D.; Huang, H.-X.; Chang, C.-H.; Liu, S.-H.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T.; *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 6269.
6. Mizoguchi, S. K.; Patrocínio, A. O. T.; Murakami Iha, N. Y.; *Synth. Met.* **2009**, *159*, 2315.
7. Ge, G.; Yu, X.; Guo, H.; Wang, F.; Zou, D.; *Synth. Met.* **2009**, *159*, 1178.
8. Li, X.; Zhang, D.; Li, W.; Chu, B.; Han, L.; Zhu, J.; Su, Z.; Bi, D.; Wang, D.; Yang, D.; Chen, Y.; *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 083302.
9. Zhang, S. J.; Hosaka, M.; Yoshihara, T.; Negishi, K.; Iida, Y.; Tobita, S.; Takeuchi, T.; *Cancer Res.* **2010**, *70*, 4490.
10. Mari, C.; Pierroz, V.; Rubbiani, R.; Patra, M.; Hess, J.; Spingler, B.; Oehninger, L.; Schur, J.; Ott, I.; Salassa, L.; Ferrari, S.; Gasser, G.; *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 14421.
11. Gill, M. R.; Thomas, J. A.; *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3179.
12. Cacita, N.; Possato, B.; Da Silva, C. F. N.; Paulo, M.; Barbosa Formiga, A. L.; Bendhack, L. M.; Nikolaou, S.; *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *429*, 114.
13. Deda, D. K.; Pavani, C.; Carita, E.; Baptista, M. S.; Toma, H. E.; Araki, K.; *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2012**, *16*, 55.
14. Cardoso, C. R.; Lima, M. V. S.; Cheleski, J.; Peterson, E. J.; Venancio, T.; Farrell, N. P.; Carlos, R. M.; *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 4906.
15. Vidotti, M.; Carvalhal, R. F.; Mendes, R. K.; Ferreira, D. C. M.; Kubota, L. T.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 3.
16. Freire, R. S.; Pessoa, C. A.; Mello, L. D.; Kubota, L. T.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 230.
17. Santiago, M. O.; Donicci, C. L.; Moreira, I. D.; Carlos, R. M.; Queiroz, S. L.; Batista, A. A.; *Polyhedron* **2003**, *22*, 3205.
18. Franco, L. P.; Cicillini, S. A.; Biazotto, J. C.; Schiavon, M. A.; Mikhailovsky, A.; Burks, P.; Garcia, J.; Ford, P. C.; Da Silva, R. S.; *J. Phys. Chem.* **2014**, *118*, 12184.
19. De Aguiar, I.; Inglez, S. D.; Carlos, R. M.; *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *44*, 70.
20. Inglez, S. D.; Lima, F. C. A.; Camilo, M. R.; Daniel, J. F. S.; Santos, E. D. A.; Lima-Neto, B. S.; Carlos, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 157.
21. Inglez, S. D.; Lima, F. C. A.; Silva, A. B. F.; Simioni, A. R.; Tedesco, A. C.; Daniel, J. F. S.; Lima-Neto, B. S.; Carlos, R. M.; *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5744.
22. Carlos, R. M.; Neto, B. S. L.; Neumann, M. G.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *80*, 203.
23. Metzker, G.; Toledo, J. C., Jr.; Lima, F. C. A.; Magalhaes, A.; Cardoso, D. R.; Franco, D. W.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1266.
24. Do Carmo, D. R.; Franco, D. W.; Rodrigues Filho, U. P.; Gushikem, Y.; Stadler, E.; Drago, V.; *J. Coord. Chem.* **2001**, *54*, 455.
25. Toma, H. E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 845.
26. Almeida, A. M. D.; Almeida, M. V. D.; Amarante, G. W.; *Quim. Nova* **2015**, *38*, 1080.
27. Balzani, V.; Campagna, S.; *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, Springer: Berlin, 2007.
28. Turro, N. J.; *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc.: California, 1978.
29. Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed., Springer: USA, 2010.
30. Demas, J. N.; *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 803.
31. Adamson, A. W.; *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 797.
32. Porter, G. B.; *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 785.
33. Scandola, F.; Balzani, V.; *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 814.
34. Sutin, N.; Creutz, C.; *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 809.
35. Iha, N. Y. M.; Delima, J. F.; *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4576.
36. Foreman, T. K.; Bonilha, J. B. S.; Whitten, D. G.; *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3436.
37. De Lima, J. F.; Iha, N. Y. M.; *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 476.
38. Mazzetto, S. E.; Tfouni, E.; Franco, D. W.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3509.
39. Vasconcellos, L. C. G.; Ferreira, K. S. M.; Plicas, L. M. A.; Batista, A. A.; Moreira, I. D.; Tfouni, E.; Franco, D. W.; *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *214*, 23.
40. Fiorito, P. A.; Polo, A. S.; *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 1721.
41. Hara, K.; Sugihara, H.; Tachibana, Y.; Islam, A.; Yanagida, M.; Sayama, K.; Arakawa, H.; Fujihashi, G.; Horiguchi, T.; Kinoshita, T.; *Langmuir* **2001**, *17*, 5992.
42. Reynal, A.; Forneli, A.; Martinez-Ferrero, E.; Sanchez-Diaz, A.; Vidal-Ferran, A.; Palomares, E.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1955.
43. Worl, L. A.; Duesing, R.; Chen, P.; Ciana, L. D.; Meyer, T. J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 849.
44. Ramos, L. D.; Sampaio, R. N.; De Assis, F. F.; De Oliveira, K. T.; Homem-De-Mello, P.; Patrocínio, A. O. T.; Frin, K. P. M.; *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11688.
45. Wrighton, M.; Morse, D. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 998.
46. Luong, J. C.; Nadjo, L.; Wrighton, M. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5790.
47. Marcus, R. A.; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4963.
48. Chen, P. Y.; Meyer, T. J.; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1439.
49. Rosenberg, B.; Camp, L. V.; Grimley, E. B.; Thomson, A. J.; *J. Biol. Chem.* **1967**, *242*, 1347.
50. Bruijninx, P. C. A.; Sadler, P. J.; *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2008**, *12*, 197.
51. Suh, J.; Chei, W. S.; *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2008**, *12*, 207.
52. Bennett, I. M.; Farfano, H. M. V.; Bogani, F.; Primak, A.; Liddell, P. A.; Otero, L.; Sereno, L.; Silber, J. J.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; *Nature* **2002**, *420*, 398.
53. Candido, M. C. L.; Oliveira, A. M.; Silva, F. O. N.; Holanda, A. K. M.; Pereira, W. G.; Sousa, E. H. S.; Carneiro, Z. A.; Silva, R. S.; Lopes, L. G. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26*, 1824.
54. Carneiro, Z. A.; Biazotto, J. C.; Alexiou, A. D. P.; Nikolaou, S.; *J. Inorg. Biochem.* **2014**, *134*, 36.
55. Rose, M. J.; Mascharak, P. K.; *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2008**, *12*, 238.
56. Tfouni, E.; Truzzi, D. R.; Tavares, A.; Gomes, A. J.; Figueiredo, L. E.; Franco, D. W.; *Nitric Oxide* **2012**, *26*, 38.
57. Rodrigues, G. J.; Pereira, A. C.; De Moraes, T. F.; Wang, C. C.; Da Silva, R. S.; Bendhack, L. M.; *J. Cardiovasc. Pharmacol.* **2015**, *65*, 168.
58. Souza, M. L.; Roveda Jr, A. C.; Pereira, J. C. M.; Franco, D. W.; *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 615.
59. Marchesi, M. S. P.; Cicillini, S. A.; Prazias, A. C. L.; Bendhack, L. M.; Batista, A. A.; Da Silva, R. S.; *Transition Met. Chem. (Dordrecht, Neth.)* **2012**, *37*, 475.
60. Roveda Jr, A. C.; Papa, T. B. R.; Castellano, E. E.; Franco, D. W.; *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *409*, Part A, 147.
61. Freitas, C. S.; Roveda, A. C.; Truzzi, D. R.; Garcia, A. C.; Cunha, T. M.; Cunha, F. Q.; Franco, D. W.; *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 4439.
62. Abram, U.; Alberto, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1486.
63. Leonidova, A.; Pierroz, V.; Rubbiani, R.; Heier, J.; Ferrari, S.; Gasser, G.; *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4287.
64. Patra, M.; Gasser, G.; *ChemBioChem* **2012**, *13*, 1232.
65. Coltery, P.; Mohsen, A.; Kermagoret, A.; Corre, S.; Bastian, G.; Tomas, A.; Wei, M.; Santoni, F.; Guerra, N.; Desmaele, D.; D'angelo, J.; *Invest. New Drugs* **2015**, *33*, 848.
66. Fernandez-Moreira, V.; Thorp-Greenwood, F. L.; Coogan, M. P.; *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2010**, *46*, 186.
67. Thorp-Greenwood, F. L.; Balasingham, R. G.; Coogan, M. P.; *J. Organomet. Chem.* **2012**, *714*, 12.
68. Haas, K. L.; Franz, K. J.; *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4921.
69. Zhao, Q.; Huang, C.; Li, F.; *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2508.
70. Barton, J. K.; Danishefsky, A. T.; Goldberg, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2172.
71. Barton, J. K.; Goldberg, J. M.; Kumar, C. V.; Turro, N. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2081.
72. Balasingham, R. G.; Coogan, M. P.; Thorp-Greenwood, F. L.; *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11663.
73. Matson, M.; Svensson, F. R.; Nordén, B.; Lincoln, P.; *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 1706.

74. Keene, F. R.; Smith, J. A.; Collins, J. G.; *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2021.
75. Coogan, M. P.; Fernandez-Moreira, V.; *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2014**, *50*, 384.
76. Ramadevi, P.; Singh, R.; Jana, S. S.; Devkar, R.; Chakraborty, D.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2015**, *305*, 1.
77. Fredericks, S. M.; Luong, J. C.; Wrighton, M. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7415.
78. Lo, K. K.-W.; Louie, M.-W.; Sze, K.-S.; Lau, J. S.-Y.; *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 602.
79. Amoroso, A. J.; Arthur, R. J.; Coogan, M. P.; Court, J. B.; Fernandez-Moreira, V.; Hayes, A. J.; Lloyd, D.; Millet, C.; Pope, S. J. A.; *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1097.
80. Amoroso, A. J.; Coogan, M. P.; Dunne, J. E.; Fernandez-Moreira, V.; Hess, J. B.; Hayes, A. J.; Lloyd, D.; Millet, C.; Pope, S. J. A.; Williams, C.; *Chem. Commun.* **2007**, 3066.
81. Stephenson, K. A.; Banerjee, S. R.; Besanger, T.; Sogbein, O. O.; Levalada, M. K.; Mcfarlane, N.; Lemon, J. A.; Boreham, D. R.; Maresca, K. P.; Brennan, J. D.; Babich, J. W.; Zubieta, J.; Valliant, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8598.
82. Frin, K. P. M.; Nascimento, V. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2016**, *27*, 179.
83. Fernandez-Moreira, V.; Thorp-Greenwood, F. L.; Amoroso, A. J.; Cable, J.; Court, J. B.; Gray, V.; Hayes, A. J.; Jenkins, R. L.; Kariuki, B. M.; Lloyd, D.; Millet, C. O.; Williams, C. F.; Coogan, M. P.; *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 3888.
84. Minamikawa, T.; Sriratana, A.; Williams, D. A.; Bowser, D. N.; Hill, J. S.; Nagley, P.; *J. Cell Sci.* **1999**, *112*, 2419.
85. Macho, A.; Decaudin, D.; Castedo, M.; Hirsch, T.; Susin, S. A.; Zamzami, N.; Kroemer, G.; *Cytometry* **1996**, *25*, 333.
86. Kaplanis, M.; Stamatakis, G.; Papakonstantinou, V. D.; Paravatou-Petsotas, M.; Demopoulos, C. A.; Mitsopoulou, C. A.; *J. Inorg. Biochem.* **2014**, *135*, 1.
87. Louie, M.-W.; Liu, H.-W.; Lam, M. H.-C.; Lam, Y.-W.; Lo, K. K.-W.; *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 8304.
88. Sousa, S. F.; Sampaio, R. N.; Barbosa Neto, N. M.; Machado, A. E. H.; Patrocinio, A. O. T.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*, 1213.
89. Ruiz, G. T.; Juliarena, M. P.; Lezna, R. O.; Wolcan, E.; Feliz, M. R.; Ferraudi, G.; *Dalton Trans.* **2007**, 2020.
90. Kowalski, K.; Szczupak, L.; Bernas, T.; Czerwieńiec, R.; *J. Organomet. Chem.* **2015**, *782*, 124.
91. Choi, A. W.-T.; Yim, V. M.-W.; Liu, H.-W.; Lo, K. K.-W.; *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 9633.
92. Nunez-Montenegro, A.; Carballo, R.; Vazquez-Lopez, E. M.; *J. Inorg. Biochem.* **2014**, *140*, 53.
93. Ho, J.; Lee, W. Y.; Koh, K. J. T.; Lee, P. P. F.; Yan, Y.-K.; *J. Inorg. Biochem.* **2013**, *119*, 10.
94. Zhang, J. Y.; Vittal, J. J.; Henderson, W.; Wheaton, J. R.; Hall, I. H.; Hor, T. S. A.; Yan, Y. K.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, *650*, 123.
95. Kastl, A.; Dieckmann, S.; Waehler, K.; Voelker, T.; Kastl, L.; Merkel, A. L.; Vultur, A.; Shannan, B.; Harms, K.; Ocker, M.; Parak, W. J.; Herlyn, M.; Meggers, E.; *ChemMedChem* **2013**, *8*, 924.
96. Yu, M.; Zhao, Q.; Shi, L.; Li, F.; Zhou, Z.; Yang, H.; Yia, T.; Huang, C.; *Chem. Commun.* **2008**, 2115.
97. Li, C.; Yu, M.; Sun, Y.; Wu, Y.; Huang, C.; Li, F.; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11231.
98. Lo, K. K.-W.; Zhang, K. Y.; Li, S. P.-Y.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3551.
99. Lo, K. K.-W.; Louie, M.-W.; Zhang, K. Y.; *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2603.
100. Scolaro, C.; Chaplin, A. B.; Hartinger, C. G.; Bergamo, A.; Cocchiello, M.; Keppler, B. K.; Sava, G.; Dyson, P. J.; *Dalton Trans.* **2007**, 5065.
101. Gill, M. R.; Garcia-Lara, J.; Foster, S. J.; Smythe, C.; Battaglia, G.; Thomas, J. A.; *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 662.
102. Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J.; *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2093.
103. Li, X.; Zhang, D.; Lu, G.; Xiao, G.; Chi, H.; Dong, Y.; Zhang, Z.; Hu, Z.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2012**, *241*, 1.
104. Rudmann, H.; Rubner, M. F.; *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4338.
105. Pentlehner, D.; Grau, I.; Yersin, H.; *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *455*, 72.
106. Fan, F. R. F.; Bard, A. J.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1781.
107. Slinker, J. D.; Gorodetsky, A. A.; Lowry, M. S.; Wang, J. J.; Parker, S.; Rohl, R.; Bernhard, S.; Malliaras, G. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2763.
108. Si, Z.; Li, J.; Li, B.; Zhao, F.; Liu, S.; Li, W.; *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6155.
109. Hung, L. S.; Chen, C. H.; *Mater. Sci. Eng., R* **2002**, *39*, 143.
110. Santos, E. R.; Wang, S. H.; Correia, F. C.; Costa, I. R.; Sonnenberg, V.; Burini Junior, E. C.; Onmori, R. K.; *Quim. Nova* **2014**, *37*, 1.
111. Deichmann, V. A. F.; Novo, J. B. M.; Cirpan, A.; Karasz, F. E.; Akcelrud, L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 330.
112. Quirino, W. G.; Legnani, C.; Cremona, M.; Reyes, R.; Mota, G. V.; Weibel, D. E.; Rocco, M. L. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 872.
113. Brito, W. R.; Araujo, G.; Quirino, W. G.; Legnani, C.; Angulo, Y.; Cremona, M.; Rocco, M. L. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2367.
114. Yersin, H.; Rausch, A. F.; Czerwieńiec, R.; Hofbeck, T.; Fischer, T.; *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622.
115. Yersin, H. *Em Transition Metal and Rare Earth Compounds*; Springer: Berlin, 2004, cap. 1.
116. Forrest, S. R.; Bradley, D. D. C.; Thompson, M. E.; *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2003**, *15*, 1043.
117. Baldo, M. A.; Brien, D. F. O.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R.; *Nature* **1998**, *395*, 151.
118. Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R.; *Nature* **2000**, *403*, 750.
119. Ma, Y.; Zhang, H.; Shen, J.; Che, C.; *Synth. Met.* **1998**, *94*, 245.
120. Li, F.; Zhang, M.; Cheng, G.; Feng, J.; Zhao, Y.; Ma, Y.; Shiyong, L.; Shen, J.; *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 148.
121. Ge, G.; He, J.; Guo, H.; Wang, F.; Zou, D.; *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3050.
122. Chu, W.-K.; Ko, C.-C.; Chan, K.-C.; Yiu, S.-M.; Wong, F.-L.; Lee, C.-S.; Roy, V. A. L.; *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2544.
123. Helfrich, W.; Schneider, W. G.; *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229.
124. Tang, C. W.; Vanslyke, S. A.; *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
125. Tang, C. W.; Vanslyke, S. A.; Chen, C. H.; *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3610.
126. Sano, T.; Fujita, M.; Fujii, T.; Hamada, Y.; Shibata, K.; Kuroki, K.; *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **1995**, *34*, 1883.
127. Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R.; *Nature* **1998**, *395*, 151.
128. Tokel, N. E.; Bard, A. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2862.
129. Handy, E. S.; Pal, A. J.; Rubner, M. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3525.
130. Rudmann, H.; Shimada, S.; Rubner, M. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4918.
131. Welter, S.; Brunner, K.; Hofstraat, J. W.; De Cola, L.; *Nature* **2003**, *421*, 54.
132. Xiao, L.; Chen, Z.; Qu, B.; Luo, J.; Kong, S.; Gong, Q.; Kido, J.; *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2011**, *23*, 926.
133. Tung, Y. L.; Lee, S. W.; Chi, Y.; Chen, L. S.; Shu, C. F.; Wu, F. I.; Carty, A. J.; Chou, P. T.; Peng, S. M.; Lee, G. H.; *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2005**, *17*, 1059.
134. Li, Y.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Wu, Y.; Shen, Y.; *Synth. Met.* **1999**, *99*, 257.
135. Ranjan, S.; Lin, S.-Y.; Hwang, K.-C.; Chi, Y.; Ching, W.-L.; Liu, C.-S.; Tao, Y.-T.; Chien, C.-H.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H.; *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1248.
136. Liu, X.; Xia, H.; Gao, W.; Wu, Q.; Fan, X.; Mu, Y.; Ma, C.; *J. Mater. Chem* **2012**, *22*, 3485.

137. Lundin, N. J.; Blackman, A. G.; Gordon, K. C.; Officer, D. L.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2582.
138. Gonçalves, M. R.; Frin, K. P. M.; *Polyhedron* **2015**, *97*, 112.
139. Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H.-E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4304.
140. Zaroni, K. P. S.; Kariyazaki, B. K.; Ito, A.; Brennaman, M. K.; Meyer, T. J.; Murakami Iha, N. Y.; *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4089.
141. Jayabharathi, J.; Jayamoorthy, K.; Thanikachalam, V.; *J. Organomet. Chem.* **2014**, *761*, 74.
142. Tang, H.; Li, Y.; Chen, Q.; Chen, B.; Qiao, Q.; Yang, W.; Wu, H.; Cao, Y.; *Dyes Pigment* **2014**, *100*, 79.
143. Carvalho, F.; Liandra-Salvador, E.; Bettanin, F.; Souza, J. S.; Homem-De-Mello, P.; Polo, A. S.; *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *414*, 145.
144. Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphrybaker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
145. Sun, Y. L.; Onicha, A. C.; Myahkostupov, M.; Castellano, F. N.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 2039.
146. Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269.
147. Grätzel, M.; *J. Photochem. Photobiol., C* **2003**, *4*, 145.
148. Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Iha, N. Y. M.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1343.
149. Souza, J. S.; Andrade, L. O. M.; Polo, A. S. Em *Nanoenergy*; Souza, F. L., Leite, E. R., eds.; Springer: Berlin, 2013, cap. 2.
150. Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
151. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H.; *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
152. Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M.; *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347.
153. Grätzel, M.; *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788.
154. Müller, A. V.; Mendonça, P. S.; Parant, S.; Duchanois, T.; Gros, P. C.; Beley, M.; Polo, A. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26*, 2224.
155. Muller, A. V.; Ramos, L. D.; Frin, K. P. M.; De Oliveira, K. T.; Polo, A. S.; *RSC Adv.* **2016**, *6*, 46487.
156. Chen, Z. F.; Chen, C. C.; Weinberg, D. R.; Kang, P.; Concepcion, J. J.; Harrison, D. P.; Brookhart, M. S.; Meyer, T. J.; *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12607.
157. Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Brennaman, M. K.; Hoertz, P. G.; Patrocínio, A. O. T.; Iha, N. Y. M.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J.; *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1954.
158. Chen, Z. F.; Concepcion, J. J.; Brennaman, M. K.; Kang, P.; Norris, M. R.; Hoertz, P. G.; Meyer, T. J.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 15606.
159. Souza, S. S.; Patrocínio, A. O. T.; *Quim. Nova* **2014**, *37*, 886.
160. Armaroli, N.; Balzani, V.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 52.
161. Meyer, T. J.; *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 163.
162. Concepcion, J. J.; House, R. L.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 15560.
163. Liu, F.; Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Cardolaccia, T.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1727.
164. Huynh, M. H. V.; Dattelbaum, D. M.; Meyer, T. J.; *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 457.
165. Hammarstrom, L.; Hammes-Schiffer, S.; *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1859.
166. Pellegrin, Y.; Odobel, F.; *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2578.
167. Alstrum-Acevedo, J. H.; Brennaman, M. K.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6802.
168. Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M.; *Curr. Opin. Biotechnol.* **2010**, *21*, 298.
169. Polo, A. S.; Frin, K. P. M. Em *Química Supramolecular e Nanotecnologia*; Beatriz, A., Alves, W. A., eds.; Atheneu: São Paulo, 2014, cap. 19.
170. Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Norris, M. R.; Chen, Z. F.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1277.
171. Concepcion, J. J.; Tsai, M. K.; Muckerman, J. T.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1545.
172. Muckerman, J. T.; Kowalczyk, M.; Badiei, Y. M.; Polyansky, D. E.; Concepcion, J. J.; Zong, R. F.; Thummel, R. P.; Fujita, E.; *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6904.
173. Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16462.
174. Wang, H. Y.; Liu, J.; Zhu, J.; Styring, S.; Ott, S.; Thapper, A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 3661.
175. Polyansky, D. E.; Muckerman, J. T.; Rochford, J.; Zong, R. F.; Thummel, R. P.; Fujita, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14649.
176. Isobe, H.; Tanaka, K.; Shen, J. R.; Yamaguchi, K.; *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3973.
177. Tong, L.; Kopecky, A.; Zong, R.; Gagnon, K. J.; Ahlquist, M. S. G.; Thummel, R. P.; *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7873.
178. Koike, K.; Naito, S.; Sato, S.; Tamaki, Y.; Ishitani, O.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2009**, *207*, 109.
179. Gholamkhash, B.; Mametsuka, H.; Koike, K.; Tanabe, T.; Furue, M.; Ishitani, O.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2326.
180. Planas, N.; Ono, T.; Vaquer, L.; Miro, P.; Benet-Buchholz, J.; Gagliardi, L.; Cramer, C. J.; Llobet, A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19480.
181. Bian, Z.-Y.; Chi, S.-M.; Li, L.; Fu, W.; *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7884.
182. Takeda, H.; Koike, K.; Inoue, H.; Ishitani, O.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2023.
183. Takeda, H.; Ishitani, O.; *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 346.
184. Tamaki, Y.; Watanabe, K.; Koike, K.; Inoue, H.; Morimoto, T.; Ishitani, O.; *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 115.
185. Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983** 536.
186. Bolinger, C. M.; Sullivan, B. P.; Conrad, D.; Gilbert, J. A.; Story, N.; Meyer, T. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985** 796.
187. Appel, A. M.; Bercaw, J. E.; Bocarsly, A. B.; Dobbek, H.; Dubois, D. L.; Dupuis, M.; Ferry, J. G.; Fujita, E.; Hille, R.; Kenis, P. J. A.; Kerfeld, C. A.; Morris, R. H.; Peden, C. H. F.; Portis, A. R.; Ragsdale, S. W.; Rauchfuss, T. B.; Reek, J. N. H.; Seefeldt, L. C.; Thauer, R. K.; Waldrop, G. L.; *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6621.
188. Fujita, E.; Muckerman, J. T.; Himeda, Y.; *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **2013**, *1827*, 1031.
189. Agarwal, J.; Fujita, E.; Schaefer, H. F.; Muckerman, J. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5180.
190. Bian, Z. Y.; Sumi, K.; Furue, M.; Sato, S.; Koike, K.; Ishitani, O.; *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10801.
191. Shakeri, J.; Hadadzadeh, H.; Tavakol, H.; *Polyhedron* **2014**, *78*, 112.
192. Matsubara, Y.; Hightower, S. E.; Chen, J. Z.; Grills, D. C.; Polyansky, D. E.; Muckerman, J. T.; Tanaka, K.; Fujita, E.; *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 728.
193. Boston, D. J.; Huang, K. L.; Tacconi, N.; Lezna, R. O.; Macdonnell, F. M.; *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2012**, *243*, 1.
194. Bian, Z. Y.; Sumi, K.; Furue, M.; Sato, S.; Koike, K.; Ishitani, O.; *Dalton Trans.* **2009**, 983.
195. Windle, C. D.; Perutz, R. N.; *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2562.
196. Gagliardi, C. J.; Westlake, B. C.; Kent, C. A.; Paul, J. J.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J.; *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2459.
197. Schneider, J.; Jia, H.; Muckerman, J. T.; Fujita, E.; *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2036.
198. Akhade, S. A.; Luo, W.; Nie, X.; Bernstein, N. J.; Asthagiri, A.; Janik, M. J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20429.
199. Dewulf, D. W.; Jin, T.; Bard, A. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 1686.
200. Kumar, B.; Llorente, M.; Froehlich, J.; Dang, T.; Sathrum, A.; Kubiak, C. P.; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 541.

201. Machan, C. W.; Stanton, C. J.; Vandezande, J. E.; Majetich, G. F.; Schaefer III, H. F.; Kubiak, C. P.; Agarwal, J.; *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8849.
202. Machan, C. W.; Sampson, M. D.; Kubiak, C. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8564.
203. Kato, E.; Takeda, H.; Koike, K.; Ohkubo, K.; Ishitani, O.; *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3003.
204. Therrien, J. A.; Wolf, M. O.; Patrick, B. O.; *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12962.
205. Kuramochi, Y.; Kamiya, M.; Ishida, H.; *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3326.
206. Rezaei, B.; Mokhtarianpour, M.; Ensafi, A. A.; Hadadzadeh, H.; Shakeri, J.; *Polyhedron* **2015**, *101*, 160.
207. Morris, A. J.; Meyer, G. J.; Fujita, E.; *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1983.
208. Sato, S.; Morikawa, T.; Saeki, S.; Kajino, T.; Motohiro, T.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5101.
209. Wang, C.; Ma, X. X.; Li, J.; Xu, L.; Zhang, F. X.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *363*, 108.
210. Yokoi, N.; Miura, Y.; Huang, C.-Y.; Takatani, N.; Inaba, H.; Koshiyama, T.; Kanamaru, S.; Arisaka, F.; Watanabe, Y.; Kitagawa, S.; Ueno, T.; *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2074.
211. Windle, C. D.; George, M. W.; Perutz, R. N.; Summers, P. A.; Sun, X. Z.; Whitwood, A. C.; *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6847.
212. Matlachowski, C.; Braun, B.; Tschierlei, S.; Schwalbe, M.; *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10351.
213. Balzani, V.; Bergamini, G.; Ceroni, P. Em *Nanoparticles and Nanodevices in Biological Applications*; Bellucci, S., ed; Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg, 2009, cap. 4.
214. Ishida, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T.; *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 405.
215. Ishida, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T.; *Organometallics* **1987**, *6*, 181.
216. Ishida, H.; Terada, T.; Tanaka, K.; Tanaka, T.; *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 905.
217. Reithmeier, R.; Bruckmeier, C.; Rieger, B.; *Catalysts* **2012**, *2*, 544.
218. Fujita, E.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 373.
219. Ford, P. C.; *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 31.
220. Sullivan, B. P.; Meyer, T. J.; *Organometallics* **1986**, *5*, 1500.
221. Lehn, J.-M.; Ziessel, R.; *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 157.
222. Kutal, C.; Weber, M. A.; Ferraudi, G.; Geiger, D.; *Organometallics* **1985**, *4*, 2161.
223. Hori, H.; Johnson, F. P. A.; Koike, K.; Takeuchi, K.; Ibusuki, T.; Ishitani, O.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1019.
224. Koike, K.; Hori, H.; Ishizuka, M.; Westwell, J. R.; Takeuchi, K.; Ibusuki, T.; Enjouji, K.; Konno, H.; Sakamoto, K.; Ishitani, O.; *Organometallics* **1997**, *16*, 5724.
225. Dietrich, J.; Thorenz, U.; Forster, C.; Heinze, K.; *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1248.
226. Bian, Z.-Y.; Wang, H.; Fu, W.-F.; Li, L.; Ding, A.-Z.; *Polyhedron* **2012**, *32*, 78.
227. Sato, S.; Koike, K.; Inoue, H.; Ishitani, O.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 454.
228. Nakada, A.; Koike, K.; Nakashima, T.; Morimoto, T.; Ishitani, O.; *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1800.
229. Sahara, G.; Ishitani, O.; *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5096.
230. Gholamkhash, B.; Mametsuka, H.; Koike, K.; Tanabe, T.; Furue, M.; Ishitani, O.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2326.
231. Goldstein, D.; Peterson, J.; Cheng, Y.; Clady, R.; Schmidt, T.; Thordarson, P.; *Molecules* **2013**, *18*, 8959.
232. Colombo, M. G.; Hauser, A.; Guedel, H. U.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3088.
233. Yoshikawa, N.; Matsumura-Inoue, T.; *Anal. Sci.* **2003**, *19*, 761.
234. Sato, S.; Morikawa, T.; Kajino, T.; Ishitani, O.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 988.
235. Li, L.; Zhang, S.; Xu, L.; Wang, J.; Shi, L.-X.; Chen, Z.-N.; Hong, M.; Luo, J.; *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3808.
236. Reithmeier, R. O.; Meister, S.; Rieger, B.; Siebel, A.; Tschurl, M.; Heiz, U.; Herdtweck, E.; *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13259.
237. Garg, K.; Matsubara, Y.; Ertem, M. Z.; Lewandowska-Andralojc, A.; Sato, S.; Szalda, D. J.; Muckerman, J. T.; Fujita, E.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 14128.
238. Yamazaki, Y.; Takeda, H.; Ishitani, O.; *J. Photochem. Photobiol., C* **2015**, *25*, 106.
239. Reithmeier, R. O.; Meister, S.; Siebel, A.; Rieger, B.; *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6466.
240. Boston, D. J.; Pachón, Y. M. F.; Lezna, R. O.; De Tacconi, N. R.; Macdonnell, F. M.; *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6544.