

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“FOTOQUÍMICA “VERDE”: DESENVOLVIMENTO DE COMPLEXOS DE
METAIS DE TRANSIÇÃO LUMINESCENTES PARA ATIVAÇÃO DE
OXIGÊNIO SINGLETO E A SUA APLICAÇÃO NA DESINFECÇÃO DE
ÁGUA CONTAMINADA COM MICROORGANISMOS PATOGÊNICOS
(*ESCHERICHIA COLI* E *ENTEROCOCCUS FAECALIS*)”

Paulo José de Sousa Maia *

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração:
QUÍMICA INORGÂNICA

Orientadora: Profa. Dra. Rose Maria Carlos

*** bolsista FAPESP (Processo nº 2012/09449-8)**

São Carlos - SP

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M217f Maia, Paulo José de Sousa
Fotoquímica "verde" : desenvolvimento de complexos de metais de transição luminescentes para ativação de oxigênio singlete e a sua aplicação na desinfecção de água contaminada com microorganismos patogênicos (Escherichia coli e Enterococcus faecalis) / Paulo José de Sousa Maia. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
120 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Rutênio. 2. Perileno. 3. Transferência de energia. 4. Oxigênio singlete. I. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Paulo José de Sousa Maia, realizada em 06/11/2015:

Rose Maria Carlos

Profa. Dra. Rose Maria Carlos
UFSCar

Carla Cristina Schmitt Cavalheiro

Profa. Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro
IQSC/USP

André Sarto Polo

Prof. Dr. André Sarto Polo
UFABC

Valdemiro P. de Carvalho Jr.

Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior
UNESP

Tiago Venâncio

Prof. Dr. Tiago Venâncio
UFSCar

**Ao meu grande companheiro
e amigo *Luis Roberto* e a
minha mãe pela oportunidade e apoio
nas horas mais difíceis;**

“Ando devagar, porque já tive pressa

E levo esse sorriso porque já chorei demais

Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe, só levo a certeza de que muito pouco

sei

Ou nada sei

É preciso amor pra poder pulsar

É preciso paz pra poder sorrir,

É preciso a chuva para florir,

Penso que cumprir a vida seja simplesmente

Compreender a marcha, e ir tocando em frente...

Um dia a gente chega e no outro vai embora,

Cada um de nós compõe a sua história, e cada ser em si carrega o dom de ser capaz e

ser feliz”

Almir Sater e Renato Teixeira

Agradecimentos

Aos meus pais, em especial a minha mãe Maria Goret simplesmente, por tudo.

Aos meus irmãos: Ana Karla, José Luis, Cecília e Paula, aos sobrinhos e cunhados e cunhada pela amizade.

Aos meus grandes amigos Luís Roberto e Edjane Rocha por toda a ajuda.

Aos Professores da Universidade Federal do Ceará e Universidade Federal do Rio de Janeiro por todo o conhecimento ensinado na graduação e mestrado.

A Professora Dra. Rose Maria Carlos pela orientação.

Aos professores que compõem a banca por aceitarem o convite.

À Professora Dra. Juliana Junqueira (UNESP – São José dos Campos) e a mestranda Marisol pelos experimentos biológicos.

A Dra. Inara de Aguiar pelos cálculos teóricos.

Ao Professor Otaciro da IFSC-USP pelos resultados e discussões dos RPEs.

Ao Professor Amando Ito e o doutorando Wallace Pazin por toda ajuda nas medidas de tempo de vida.

Ao Professor Matthias Selke da California State University pelos experimentos de oxigênio singlete e por todos os ensinamentos. Como também aos companheiros de laboratório Abbegail, Mary, Sharmi, Dong, Tomoyaki, Lilian e Korina.

A todos do grupo de LaFIB pela amizade.

Aos meus amigos do DQ, Zé Wilmo, Sâmya, Cristovan, Içamira, Kátia, Legna, Roberta, Maya, Sílvia, Letícia, pelos ótimos momentos.

Aos meus grandes amigos Ariane, Eduardo, Beth, Sinara, Charlene, Velma, Fábria Monique, Jocely e Talita.

Aos Professores Alzir Batista, Regina Célia, Rose M. Carlos, pelos ensinamentos nas disciplinas cursadas.

Aos técnicos Luciana, Paulo, Doraí e Tiago (IQSC-USP) por toda a ajuda.

À UFSCar, CAPES, CNPq e FAPESP, pelo apoio financeiro.

E, finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente me ajudaram, àqueles que acreditaram em minha capacidade e àqueles que não me deram crédito. Fica aqui a prova concreta do meu trabalho.

Lista de abreviaturas e símbolos

APS- aminopropil funcionalizada em sílica

LLCT- Transferência de Carga do Ligante para o Ligante (do inglês, Ligand to Ligand Charge Transfer)

LMCT- Transferência de Carga do Ligante para o Metal (do inglês, Ligand to Metal Charge Transfer)

MLCT- Transferência de Carga do Metal para o Ligante (do inglês, Metal to Ligand Charge Transfer)

μM - Micromolar

$^1\text{O}_2$ - oxigênio singleto

$\Phi^1\text{O}_2$ - Rendimento quântico de geração de oxigênio singleto

$\tau^1\text{O}_2$ - Tempo de vida de oxigênio singleto

PTBA- Perclorato de tetrabutilamônio

RuII- Rutênio com estado de oxidação II

ReI- Rênio com estado de oxidação I

TMS- Tetrametilsilano

UV-Vis- Ultravioleta-visível

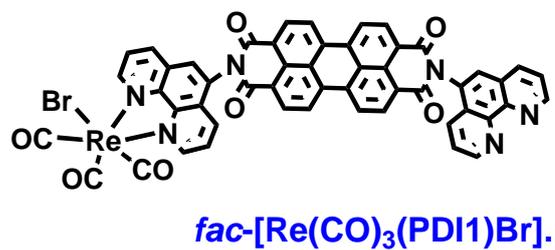
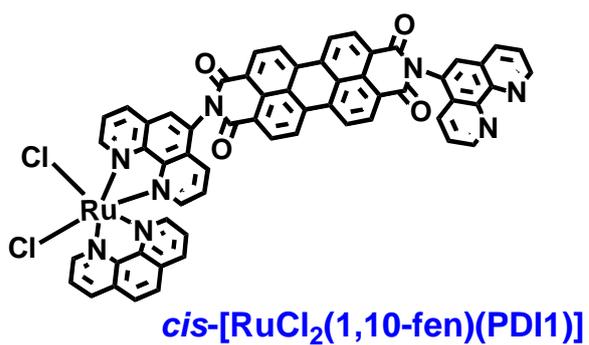
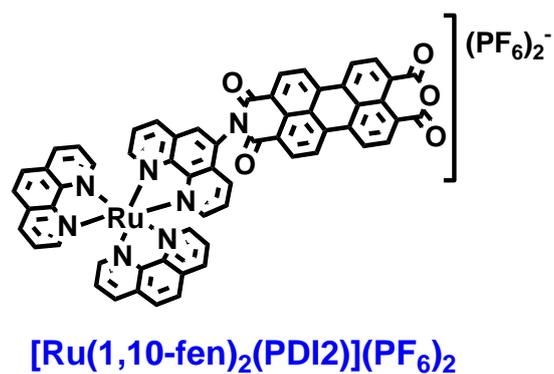
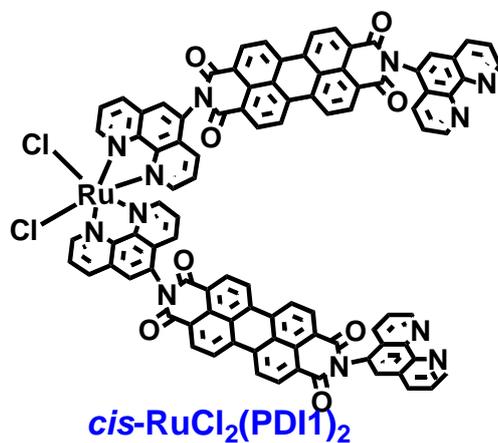
ϵ - Coeficiente de extinção molar ou absorvidade molar

λ - Comprimento de onda

τ_{em} - Tempo de vida de emissão

δ - Deslocamento químico nos espectros de RMN

Lista de abreviatura dos compostos



Lista de tabelas

Tabela 1.1: Ocupação dos orbitais moleculares antiligantes para os estados eletrônicos do O ₂	4
Tabela 4.1: Atribuições dos picos observados para os compostos na região do infravermelho comparando valores com os encontrados na literatura, frequências em cm ⁻¹	39
Tabela 4.2: Dados de condutividade molar e análise elementar de C, H, N dos compostos propostos nesse trabalho	43
Tabela 4.3: Propriedades de absorção dos precursores e do complexo em meio fluido	46
Tabela 4.4: Propriedades de fotofísicas dos precursores e dos complexos em meio fluido	53
Tabela 4.5: Valores dos principais ângulos e comprimentos de ligação para os complexos <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PDI1) ₂], <i>cis</i> -[RuCl ₂ (1,10-fen)(PDI1)] e <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (PDI1)Br]	64
Tabela 4.6: Composição e energia dos orbitais de fronteira para o PDI1 e complexo <i>fac</i> -Re(CO) ₃ PDI1Br	65
Tabela 4.7: Valores teóricos de energias para os orbitais de fronteira dos complexos Ru(1,10-fen)(PDI1)Cl ₂ e Ru(PDI1) ₂ Cl ₂	65
Tabela 4.8: Valores de λ(nm), força de oscilador (f), transições dominantes (percentual de contribuições) e atribuições para o ligante PDI1	66
Tabela 4.9: Valores de λ (nm), força de oscilador (f), transições dominantes (percentual de contribuições) e atribuições para o complexo <i>cis</i> -RuCl ₂ (PDI1) ₂	67
Tabela 4.10: Valores de λ(nm), força de oscilador (f), transições dominantes (percentual de contribuições) e atribuições para o complexo <i>cis</i> -RuCl ₂ (1,10-fen)(PDI1)	68
Tabela 4.11: Valores de λ(nm), força de oscilador (f), transições dominantes (percentual de contribuições) e atribuições para o complexo <i>fac</i> -Re(CO) ₃ (PDI1)Br	69
Tabela 4.12: Dados dos potenciais redox para os compostos ^{a,b}	74
Tabela 5.1: Dados de condutividade molar e análise elementar de C, H, N dos compostos propostos nesse trabalho.	82
Tabela 5.2: Propriedades de absorção dos PDI2 e do complexo [Ru(1,10-fen) ₂ (PDI2)](PF ₆) ₂ em CH ₃ CN	86

Tabela 5.3: Tempo de vida dos ligantes PDI1 e PDI2 e dos complexos <i>cis</i> -RuCl ₂ (PDI1) ₂ , <i>cis</i> -RuCl ₂ (PDI2) e [Ru(1,10-fen) ₂ (PDI2)](PF ₆) ₂ , em acetonitrila (Absorção 0,1) à 25 °C	91
Tabela 5.4: Valores de energias teóricas para os orbitais de fronteira do ligante PDI2 e complexo [Ru(1,10-fen) ₂ (PDI2)] ²⁺	94
Tabela 5.5: Valores de λ (nm), força de oscilador (f), transições dominantes (percentual de contribuições) e atribuições para o ligante PDI2	96
Tabela 5.6: Valores de λ (nm), força de oscilador (f), transições dominantes (percentual de contribuições) e atribuições para o complexo [Ru(1,10-fen) ₂ (PDI)] ²⁺	97
Tabela 5.7: Rendimento quântico de ¹ O ₂ dos complexos [Ru(1,10-fen) ₂ (PDI2)] ²⁺ e (B) [Ru(1,10-fen) ₂ (PDI2APS)] ²⁺ em vários solventes	106
Tabela 5.8: Resultados de k _T para os complexos (A) [Ru(1,10-fen) ₂ (PDI2)] ²⁺ e (B) [Ru(1,10-fen) ₂ (PDI2APS)] ²⁺ usando MB como gerador de ¹ O ₂	108

Lista de figuras

Figura 1.1: Distribuição eletrônica nos orbitais moleculares do oxigênio no estado singlete e no estado fundamental tripleto	4
Figura 1.2: Diagrama de orbital molecular de um metal d^6 com geometria octaédrica, mostrando as possíveis transições eletrônicas: centrada no metal (MC), centrada no ligante (LC), transferência de carga do ligante para o metal (LMCT) e do metal para o ligante (ML)	10
Figura 1.3: As Estruturas químicas para o corante 3,4,9,10 – perileno-tetracarboxílico dianidrido (PTCDA) (a) e o respectivo perileno diimidazóis sem substituintes na posição bay (b)	13
Figura 3.1: Esquema reacional para síntese do PDI1	19
Figura 3.2: Esquema reacional da síntese do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PDI1) ₂]	19
Figura 3.3: Esquema reacional da síntese do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (1,10-fen)(PDI1)]	20
Figura 3.4: Esquema reacional para a síntese do complexo <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (PDI1)Br]	21
Figura 3.5: Estrutura do PTCDA durante a titulação com HCl 0,1 mol L ⁻¹	22
Figura 3.6: Curva de titulação potenciométrica do sal monopotássio de PTCDA em KOH 0,1 mol L ⁻¹	22
Figura 3.7: Esquema reacional para síntese do PDI2	23
Figura 3.8: Possíveis impurezas encontradas ao final da síntese	23
Figura 3.9: Etapas de purificação do ligante PDI2	24
Figura 3.10: Precursores para síntese do complexo [Ru(1,10-fen) ₂ (PDI2)](PF ₆) ₂ .	25
Figura 3.11: Rota sintética do complexo [Ru(1,10-fen) ₂ (PDI2)](PF ₆) ₂	27
Figura 3.12: Rota sintética do complexo [Ru(1,10-fen) ₂ (PDI2)APS](PF ₆) ₂	28
Figura 3.13: Disposição dos grupos experimentais na placa de microtitulação de 96 poços, em que o fotossensibilizador, (1) – complexo [Ru(1,10-fen) ₂ (PDI2)] ²⁺ e (2) [Ru(1,10-fen) ₂ (PDI2)APS] ²⁺	33
Figura 4.1: Espectro de IV em pastilha de KBr do PTCDA	36

- Figura 4.2: (a) Espectro de IV e do complexo *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br] em 37
padrão Csl sólido e (b) representação do ambiente de coordenação para o
siômero facial do complexo genérico tricarbonil de Re.
- Figura 4.3: Espectro de IV para os compostos PDI1 em pastilha de Csl sólido 38
na faixa de 2000-400 cm⁻¹
- Figura 4.4: Espectro de IV para os compostos *cis*-RuCl₂(PDI1)₂, *cis*- 39
RuCl₂(1,10-fen)(PDI1), sintetizados nesse trabalho em padrão Csl sólido
- Figura 4.5: Espectro de RMN de ¹H do precursor PTCDA em D₂O/Meio 40
básico à 25 °C.
- Figura 4.6: Espectro de RMN de ¹H do precursor 5-amino fenantrolina em 41
acetona nitrila à 25 °C
- Figura 4.7: Espectro de RMN de ¹H do complexo *cis*-RuCl₂(PDI1)₂ em DMSO 42
à 25 °C.
- Figura 4.8: Espectro de RMN de ¹H do complexo *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI1) 42
em DMSO à 25 °C.
- Figura 4.9: Espectros de absorção, do precursor PTCDA (----) em DMSO, 44
PDI1 (----), *cis*-RuCl₂(PDI1)₂ (----), *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI1) (----) e *fac*-
Re(CO)₃(PDI1)Br (----) em DMF à temperatura ambiente 30 °C na faixa de
250-1200 nm, na concentração de 1.0x10⁻⁴.
- Figura 4.10: Retrodoação σ-π na ligação do ligante CO com o centro metálico 46
rênio(I). Figura retirada do livro JONES, CHRIS J.A
- Figura 4.11: Espectro eletrônico em vários solventes (----) metanol, (----) 47
ciclohexano, (----) diclorometano e acetona (----) do complexo *cis*-
RuCl₂(PDI1)₂
- Figura 4.12: Espectro de luminescência dos compostos PDI1 e *cis*- 49
[RuCl₂(PDI1)₂] em DMF à 25 para 0°C, na concentração de ~1.0x10⁻⁶ M
- Figura 4.13: Espectro de luminescência dos compostos *cis*-[RuCl₂(1,10- 50
fen)(PDI1)] e *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br] em DMF à 25 para 0°C, na concentração
de ~1.0x10⁻⁶ M
- Figura 4.14: Espectro de emissão (----) e excitação (----) do complexo *fac*- 51
[Re(CO)₃(PDI1)Br] (a) e *fac*-[Re(CO)₃(fen)Br] (b) em DMSO, c = 2,9x10⁻⁵ mol
L⁻¹.

- Figura 4.15: Deslocamento de Stokes dos compostos PDI1, *cis*-RuCl₂(PDI1)₂ e *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)], em solução de DMSO 52
- Figura 4.16: Dímeros de agregados tipo H e J 54
- Figura 4.17: Espectro de absorção (a) e emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (b) do complexo *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂] em solução de DMSO com a concentração variando de 8.17×10^{-5} até $2.0 \times 10^{-8} \text{ M}$. 55
- Figura 4.18: (a) Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) do complexo *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br] em solução de DMF na concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ até $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) Relação entre as bandas de emissão $A^{0\leftarrow 0} / A^{0\leftarrow 1}$ e entre $A^{0\leftarrow 1} / A^{0\leftarrow 2}$ e a variação do perfil espectral do complexo. 56
- Figura 4.19: Espectro de (a) absorção e (b) emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) do complexo *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)] em DMSO com variação da concentração de 3.0×10^{-5} a 8.0×10^{-7} 57
- Figura 4.20: RPE no estado sólido para os seguintes compostos: (a) PDI1 e (b) *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂]; 59
- Figura 4.21: RPE no estado sólido para os seguintes compostos; (c) *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)], e (d) *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br]. 59
- Figura 4.22: NBO do PDI1 em que quanto mais verde mais positivo o átomo e quanto mais vermelho, mais negativo. O oxigênio das carbonilas são os mais negativos com carga -0.704. 60
- Figura 4.23: Apresentação da estrutura do radical formado no estado fundamental do PDI1, os complexos com esse ligante seguem a mesma estrutura 60
- Figura 4.24: Otimização estrutural do complexo *cis*-RuCl₂(PDI1)₂, onde podemos observar a possibilidade de interação entre as carbonilas das moléculas do perileno. 61
- Figura 4.25: Estrutura otimizada para o ligante PDI1. 62
- Figura 4.26: Estruturas otimizadas dos complexos (A) *cis*-RuCl₂(PDI1)₂, (B) *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI1) (B) e (C) *fac*-Re(CO)₃PDI1Br 63
- Figura 4.27: Proposta para o mecanismo de oxidação em para moléculas diimidás 70
- Figura 4.28: Voltametria cíclica para os complexos: (a) PDI1, (b) *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂], (c) *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)], (d) *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)₂], em 71

DMSO com velocidade de varredura de 100mV/s.

Figura 4.29: Voltametria cíclica para os complexos: (e) *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br] e (f) *fac*-[Re(CO)₃(1,10-fen)Br] em DMSO com velocidade de varredura de 100mV/s. 72

Figura 4.30: Proposta para o mecanismo de redução em duas etapas para moléculas diimidadas 72

Figura 4.31: Inclinação da curva obtida a partir da equação de Tafel para os complexos: (a) *cis*-[RuCl₂(PDI1)], (b) *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)] 73

Figura 4.32: Inclinação da curva obtida a partir da equação de Tafel para os complexos: (c) *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)₂], (d) *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br] e (e) *fac*-[Re(CO)₃(1,10-fen)Br] 74

Figura 4.33: Supressão da luminescência dos complexos (a) *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI1) e (b) *cis*-RuCl₂(PDI1)₂ frente ao supressor O₂ em solução de DMSO/ CCl₄ (1:1). 75

Figura 4.34: Sequestrador de radicais de oxigênio DMPO (N-óxido-5,5-dimetil-1-pirrolina). 76

Figura 4.35: Simulação do espectro de RPE obtido a 9,5 GHz em solução aquosa de DMPO e HO• (A); e DMPO e O₂⁻ (B) 76

Figura 4.36: Espectro de RPE obtido a 9,75 GHz para o complexo *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂] (a), *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br] (b) em solução de DMSO a 10⁻⁴ mol L⁻¹ 77

Figura 5.1: Espectro de IV do APS em pastilha de Csl (a) 4000-2000 cm⁻¹ e (b) 2000-400 cm⁻¹ 79

Figura 5.2: Espectro de IV do PDI2 em pastilha de Csl na faixa de 2000-400cm⁻¹ 79

Figura 5.3: Espectro de IV do complexo [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)](PF₆)₂ em pastilha de Csl na região de 2000-400 cm⁻¹ 80

Figura 5.4: Espectro de IV do complexo [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)APS](PF₆)₂ em Csl (a) 4000-2000 cm⁻¹ e (b) 2000-400 cm⁻¹ 81

Figura 5.5: Espectro de IV do complexo [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)APS](PF₆)₂ em pastilha de Csl na região de 1800-1560 cm⁻¹ 81

Figura 5.6: Espectro de RMN de ¹H de PDI2 em DMSO, 25 (± 0.1) °C 83

Figura 5.7: Espectro de RMN de ¹H do complexo [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)]²⁺ em 83

DMSO à 25°C

Figura 5.8: Reação de hidrólise do complexo $\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2\text{PDI2}]^{2+}$ 84

Figura 5.9: Espectro de RMN de ^1H NMR em DMSO do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})\text{APS}]^{2+}$ à 25°C. 84

Figura 5.10: Espectro UV-vis dos compostos (-----) PDI2, (-----) $\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2\text{PDI2}]^{2+}$ e $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})\text{APS}]^{2+}$ (-----) em CH_3CN 85

Figura 5.11: Espectro de luminescência dos compostos (a) PDI2, (b) $\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2\text{PDI2}]^{2+}$ e (c) $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})\text{APS}]^{2+}$ em DMSO a 25°C 87

Figura 5.12: Deslocamento de Stokes dos compostos (a) PDI2 em DMSO, (B) $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$ em CH_3CN 88

Figura 5.13: Deslocamento de Stokes dos compostos (C) $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})\text{APS}]^{2+}$ em CH_3CN 89

Figura 5.14: Espectro de absorção (a) e emissão (b) do complexo $[\text{Ru}(\text{fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$ em solução de DMSO da concentração máxima de $9,37 \times 10^{-5}$ M até $7,90 \times 10^{-6}$ M. 90

Figura 5.15: Curva de decaimento de emissão para o ligante: A) PDI1 e B) PDI2 em DMSO 92

Figura 5.16: Curva de decaimento de emissão para o complexo: A) $\text{RuCl}_2(\text{PDI1})_2$, B) $\text{RuCl}_2(1,10\text{-fen})(\text{PDI1})$, C) $\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2\text{PDI2}]^{2+}$ e D) $\text{Re}(\text{CO})_3\text{PDI1Br}$ em acetonitrila. A qualidade do ajuste está indicada pelos gráficos de resíduos mostrados abaixo das curvas de decaimento 93

Figura 5.17: Geometria otimizada dos compostos PDI2 (A) e $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$ 94

Figura 5.18: Voltametria cíclica para PDI2 e $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$ em DMF a 30 °C 98

Figura 5.19: Representação esquemática dos processos redox do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$ (RuC1) no estado fundamental e estado excitado. E_{oxi} e E_{red} representam os potenciais redox no estado fundamental; E_{ox}^* e E_{red}^* representam os potenciais redox que ocorrem no estado excitado; E_{00} representa a energia de excitação; os valores de potencial foram determinados versus Ag/AgCl em acetonitrila em temperatura ambiente (~25°C) 99

Figura 5.20: Voltametria cíclica do ligante PDI1 em pasta de carbono (a) e em solução (b) e do ligante PDI2 em pasta de carbono e solução, c e d, 100

respectivamente e (e) relação entre a corrente do pico de oxidação e velocidade de varredura para o PDI2, Figura c

Figura 5.21: Supressão da luminescência do (a) PDI2 $\lambda_{exc.} = 530$ nm e (b) $[Ru(1,10-fen)_2(PDI2)]^{2+}$ $\lambda_{exc.} = 490$ nm frente ao supressor O_2 em solução de DMSO/benzeno (1:2) 10^{-4} M l^{-1} 102

Figura 5.22: Degradação do DPBF (A) via reação com oxigênio singlete, com formação do endoperóxido (B) e conseqüente formação do produto incolor 1,2 – dibenzoilbenzeno (C) 102

Figura 5.23: Espectros de absorção em função do tempo de irradiação contínua (intervalo de irradiação de 10s) (a) solução de acetona de DPBF, e solução em acetona $3,48 \times 10^{-5}$ M do complexo (b) $[Ru(1,10-fen)_2(PDI2)]^{2+}$, e (c) curva cinética de primeira-ordem para a foto-oxidação desse complexo para o cálculo de k_r 103

Figura 5.24: Reações de consumo de DPBF pelo radical 1O_2 104

Figura 5.25: Sinal da cinética de decaimento da emissão em 1.270 nm resolvido no tempo de oxigênio singlete realizado em CD_3Cl para o complexo $[Ru(1,10-fen)_2(PDI2)]^{2+}$ 105

Figura 5.26: Intensidade de emissão de 1O_2 ($^1\Delta_g$) vs. intensidade de absorção usando excitação em 532 nm dos complexos (a) $[Ru(1,10-fen)_2(PDI2)]^{2+}$ e (b) $[Ru(1,10-fen)_2(PDI2)APS]^{2+}$ em vários solventes 106

Figura 5.27: Constante de velocidade observada (k_{obs}) para o decaimento da luminescência de 1O_2 para o complexo $[Ru(1,10-fen)_2(PDI2)]^{2+}$ em acetonitrila 108

Figura 5.28: Constante de velocidade observada (k_{obs}) para o decaimento da luminescência de 1O_2 para o complexo $[Ru(1,10-fen)_2(PDI2)]^{2+}$ em CH_3CN 108

Figura 5.29: Constante de velocidade observada (k_{obs}) para o decaimento da luminescência de 1O_2 para o Complexo $[Ru(1,10-fen)_2(PDI2)APS]^{2+}$ em acetonitrila 109

Figura 5.30: Constante de velocidade observada (k_{obs}) para o decaimento da luminescência de 1O_2 para o Complexo $[Ru(1,10-fen)_2(PDI2)APS]^{2+}$ em acetonitrila 109

Figura 6.1: Colônias de *C. albicans* em Agar Sabourad dextrose 111

Figura 6.2: Média e desvio padrão do log de UFC/mL de *C. albicans*

submetida a diferentes tratamentos: Solução salina como controle (L-F-);
fotossensibilizador (L-F+); luz (L+F-); e PDT (L+F+). Diferença 112
estatisticamente significante representada por $p < 0.05$ e diferentes letras
(ANOVA, Tukey test). Não houve crescimento de nenhuma colônia de *C.*
albicans para os grupos que tiveram aplicação de fotossensibilizador, (1) –
complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$ e (2) $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)\text{APS}]^{2+}$.

Lista de esquema

Equação 1.1: Esquema reacional para as possibilidades de geração de oxigênio singleto

5

RESUMO

“Fotoquímica “verde”: Desenvolvimento de complexos de metais de transição luminescentes para ativação de oxigênio singlete e a sua aplicação na desinfecção de água contaminada com microorganismos patogênicos (*Escherichia coli* e *Enterococcus faecalis*)”

O desenvolvimento de complexos polipiridínicos de Ru(II) e Re(I) coordenados a derivados de perileno com atuação na transferência de energia tem recebido cada vez mais destaque. Neste trabalho foi feita a síntese, caracterização, estudos de transferência de energia e testes biológicos de três complexos de Ru(II) e um de Re(I) *cis*-RuCl₂(PDI1)₂, *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI1), *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br] e [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)]²⁺. Os complexos são de preparação simples e estáveis tanto no estado sólido como em solução de DMSO (na ausência e presença de luz) além de serem resistentes a hidrólise na faixa de pH de 4 a 8. Todos os compostos foram caracterizados por RMN de ¹H, infravermelho, análise elementar e cálculos teóricos cujos resultados foram condizentes com a formulação proposta. Os complexos exibem uma intensa absorção na região do visível (500 nm, ε = 20000 mol⁻¹Lcm⁻¹) e uma intensa banda de emissão por volta de 600nm, longo tempo de vida de ~300 ns e um pequeno deslocamento de Stokes (600 cm⁻¹), condizente com a estrutura rígida dos anéis aromáticos do cromóforo perileno. Observamos que alguns complexos apresentaram paramagnetismo no estado fundamental tanto em solução como em meio sólido o qual foi confirmado por RPE e cálculo teórico. Esses complexos não foram capazes de produzir ¹O₂ via fotoquímica. No entanto, o complexo [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)]²⁺ apresentou geração de ¹O₂ via fotoquímica dissolvido em metanol, etanol, acetona e acetonitrila com rendimento quântico de formação desta espécie (Φ¹O₂) na ordem de 0.30. Dessa forma, esse complexo foi imobilizado em sílica gel funcionalizada com grupo aminopropil e que também produziu ¹O₂ com Φ¹O₂ na ordem de 0.20. A capacidade microbicida desses complexos foi testada frente à levedura *Cândida* e os valores obtidos mostram que estes são tóxicos a esses microorganismos. Esses resultados nos fazem acreditar que os complexos podem atuar na desinfecção de águas contaminadas com os microorganismos coliformes fecais.

ABSTRACT

Green Photochemistry: Development of transition metal complexes for activation of luminescent singlet oxygen and its application in the disinfection of wastewaters contaminated with pathogenic microorganisms (*Escherichia coli* and *Enterococcus faecalis*).

The development of the perylenes derivatives complexes Ru (II) and Re (I) has received increasing attention in energy transfer. Here in we investigated, the synthesis, characterization, energy transfer studies and biological testing of three complexes of Ru (II) and Re (I) *cis*-RuCl₂(PDI1)₂, *cis*-RuCl₂(1,10-phen)(PDI1), *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br] and [Ru(1,10-phen)₂(PDI2)]²⁺. The complexes are simple and stable preparation of both solid as well as DMSO solution (in the absence and presence of light) and are resistant to hydrolysis at pH 4 to 8. All compounds were characterized by ¹H NMR, IR, elemental analysis and theoretical calculations whose results were consistent with the proposed structural. The complexes exhibit intense absorption in the visible region (500 nm, ε = 20,000 mol⁻¹Lcm⁻¹) and an intense band emission around 600nm, long emission lifetime ~500 nsec and a small Stokes shift (600 cm⁻¹), consistent with the rigid structure of the perylene chromophore. We observed that some complexes have paramagnetism ability in the ground state and both solution and on solid medium which was confirmed by RPE and theoretical calculation. These complexes were not able to produce photochemical ¹O₂. However, [Ru(1,10-phen)₂(PDI2)]²⁺ presented photochemical generation of ¹O₂ dissolved in methanol, ethanol, acetone and acetonitrile and quantum yield of the formation of this species (Φ¹O₂) in order 0.30. Thus, we immobilize this complex on silica gel functionalized with aminopropyl group and it produced ¹O₂ with Φ¹O₂ around 0.20. The ability microbicide of these complexes were tested against the yeast *Candida* and values obtained show they are toxic for these microorganisms. These results lead us to believe that the complex can act on wastewater treatment.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
1.1 Problema da falta de água potável para a população que mora longe dos centros urbanos	1
1.2 Oxigênio Singleto	3
1.3 Tipos de fotossensibilizadores	7
1.3.1 Fotossensibilizadores orgânicos	7
1.3.2 Fotossensibilizadores inorgânicos	10
1.4 Proposta	11
1.4.1 fotossensibilizadores imobilizados	11
1.5 Inativação fotodinâmica de microrganismos na Desinfecção de água	12
2. Objetivos.....	15
2.1 Objetivo geral	15
2.1.1 Objetivos específicos:	15
3. Parte experimental.....	17
3.1 – Reagentes	17
3.2- Preparação dos ligantes e complexos	18
3.2.1- Síntese de N,N'-Bis(5-amino-1,10-fenantrolina)perileno-3,4,9,10-tetracarboxidiimida (PDI1)	18
3.2.2 - Síntese do complexo <i>cis</i> -RuCl ₂ (PDI1) ₂	19
3.2.3- Síntese do complexo <i>cis</i> -RuCl ₂ (1,10-fen)(PDI1)	19
3.2.4- Síntese do complexo <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (PDI1)Br]	20
3.2.5. Síntese de N,(5-amino-1,10-fenantrolina)perileno-3,4,9,10-tetracarboximonoimida (PDI2)	21
3.2.6. Síntese do complexo [Ru(1,10-fen) ₂ (PDI2)] ²⁺	24
3.2.7 Síntese do complexo [Ru(1,10-fen) ₂ (PDI2)APS] ²⁺ imobilizado em aminopropilsílica	27
3.3 - Equipamentos e Metodologias	28

3.3.1 Análise Elementar	28
3.3.2 Comportamento Eletroquímico	28
3.3.3 Espectroscopia de absorção eletrônica UV-vis	29
3.3.4 Espectroscopia vibracional de na região do infravermelho (IV).....	29
3.3.5 Espectroscopia de Luminescência	29
3.3.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	29
3.3.7 Ressonância paramagnética de elétrons	29
3.3.8 Medidas de Condutâncias	30
3.3.9 Cálculos computacionais	30
3.3.10 Medida dos tempos de vida de emissão dos estados excitados dos complexos preparados	30
3.3.11 Estudos fotofísicos de $^1\text{O}_2$	30
3.4- Ensaio biológicos	32
4. Resultados e discussão sobre o ligante PDI1 e os complexos de Ru (II).....	33
4.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)	35
4.2- Espectroscopia de RMN de ^1H	39
4.3- Análise Elementar de C, H, N e Dados de Condutividade Molar	43
4.4- Espectroscopia de absorção eletrônica UV-vis	44
4.5- Estudos fotofísicos no estado estacionário	48
4.6 Estudos de agregação	53
4.7 Ressonância paramagnética eletrônica	58
4.8 Cálculo teórico	61
4.9- Eletroquímica	69
4.10- Efeito de supressão da luminescência (atmosfera)	75
5. Série do ligante e seu complexo monomida.....	79
5.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)	79
5.2- Análise Elementar de C, H, N e Dados de Condutividade Molar	83

5.3 Espectroscopia de RMN de ^1H	83
5.4- Espectroscopia de absorção eletrônica UV-vis	86
5.5- Estudos fotofísicos no estado estacionário	87
5.6.- Estudo de agregação	90
5.7- Luminescência resolvida no tempo	91
5.8 Cálculo teórico	94
5.9- Eletroquímica	99
5.10 Efeito de supressão da luminescência (atmosfera)	102
5.11- Métodos de detecção do oxigênio singleto	103
6- Atividade microbica dos complexos $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2\text{PDI2}]^{2+}$ e suportado em sílica.....	112
7. Conclusão.....	114
Referências.....	115

1. INTRODUÇÃO

1.1 Problema da falta de água potável para a população que mora longe dos centros urbanos

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), cerca de um bilhão de pessoas no mundo não tem acesso a água potável.^[1] Além disso, aproximadamente doze milhões de pessoas morrem anualmente por problemas relacionados à qualidade da água.^[1] No Brasil, esse problema não é diferente, uma vez que 80% das internações hospitalares do país são devidas às doenças de veiculação hídrica, ou seja, doenças que ocorrem devido à qualidade imprópria da água para consumo humano.^[1]

Segundo a OMS, “O maior risco está associado ao consumo de água contaminada com fezes humanas ou animal, uma vez que estas são uma fonte de bactérias patogênicas, vírus, fungos, protozoários e helmintos. Portanto, o desenvolvimento de tecnologias que melhorem a qualidade da água para consumo humano trará benefícios significativos à saúde humana”.^[2]

Diante desse fato, muitas tecnologias têm sido propostas ao longo dos anos e empregadas para desinfecção de águas urbanas, residenciais e de mananciais. Entre elas, a cloração, o ozônio e a radiação na região do ultravioleta são os métodos mais conhecidos para a desinfecção de águas contaminadas com microrganismos patogênicos.^[2-6] De fato, a cloração (nas formas de cloro gasoso e hipoclorito de sódio) tem sido, por mais de um século, o método mais eficiente para o controle de doenças transmitidas por água contaminada.^[3] Entretanto, a cloração de águas contendo matéria orgânica favorece a formação de subprodutos cancerígenos (THMs). A incidência comprovada de risco à saúde, especialmente de doenças cancerígenas de órgãos vitais de seres humanos, gera preocupações quanto ao seu uso para purificação de águas.

Por outro lado, apesar de ser uma alternativa viável ao processo de cloração, o ozônio é um método caro, uma vez que requer altas quantidades de energia para sua produção e, devido a sua toxicidade, mão de obra especializada para sua manipulação.^[3,4] De qualquer forma, é preciso destacar que a maioria dos métodos de desinfecção de águas em vigor necessitam de

investimento em infraestrutura e/ou em pessoal qualificado. Ou seja, só é viável e é implantada em áreas urbanas onde é possível construir grandes plantas de tratamento de água com pessoal treinado e qualificado para esta função.^[4]

Além disso, outro problema importante está associado à desinfecção de águas nas zonas rurais, áreas sem recursos, sem água tratada, sem infraestrutura e capacitação dos usuários. Nesses contextos, apesar do método de desinfecção da água por cloração ser muito eficiente e simples, a falta de capacitação da população rural quanto à dosagem correta desses compostos químicos na água pode comprometer a saúde dos habitantes da comunidade.^[3]

Assim, as tecnologias 'prontas para uso', baseadas na luz solar, são particularmente interessantes e destacam-se devido à eficiência, viabilidade econômica e sustentabilidade, sendo particularmente indicadas para países que recebem altos níveis de radiação solar na maior parte do ano. Ademais, essas tecnologias não dão origem a subprodutos tóxicos, a água não apresenta odor e/ou sabor desagradável e os processos são simples e fáceis de serem implantados.^[5,6]

É importante notar que a eficiência bactericida da luz solar está localizada na região 265 nm, enquanto a radiação ultravioleta na superfície da Terra está restrita à região de 287 a 390 nm. Portanto, a luz solar, em certas condições, tem capacidade microbicida, embora em grau bastante limitado,^[7] o que gerou a proposta do uso da pequena radiação solar UVA associado ao aquecimento da água devido ao calor produzido pela luz solar. Essa proposta é a base dos métodos de desinfecção solar SODIS.^[6] O método SODIS é recomendado pela OMS/UNICEF por melhorar a qualidade microbiana de pequenas quantidades de água para uso doméstico.^[2,5] Esse método utiliza garrafas de PET (politereftalato de etileno) e exposição à radiação por pelo menos seis horas com a perspectiva de exposição à temperaturas ao redor de 50-60 °C.^[6]

Para contornar o problema da radiação UV, vem sendo propostas várias tecnologias que utilizam energia solar visível para desinfecção de águas,^[6,7a] tais como as terapias bactericidas (e.g., fotocátalise).^[7b] Assim, a inativação fotodinâmica de microrganismos é uma abordagem promissora para o tratamento de infecção por bactérias .

1.2 Oxigênio Singleto

Outro exemplo de terapias bactericidas se baseia nos processos que promovem a ativação do oxigênio molecular singleto ($^1\text{O}_2$).^[8-10] A química do oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$) é de fundamental importância em vários processos biológicos e terapêuticos, e pode ser utilizado como reagente em sínteses orgânicas. O oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$) é usado na inativação de microrganismos devido a sua capacidade de reagir com moléculas orgânicas presentes no ambiente celular, como ácidos nucleicos e DNA, destruindo as membranas lipídicas e proteínas.^[8-12] Por isso, muitas aplicações baseadas nas características bactericidas do $^1\text{O}_2$ vêm sendo desenvolvidas principalmente devido a sua alta reatividade (oxidante forte). Vale ressaltar que o $^1\text{O}_2$ apresenta um tempo de vida curto, microssegundos em água, os quais não representam risco de toxicidade exceto para os microrganismos na vizinhança imediata da geração do $^1\text{O}_2$.

O oxigênio singleto é o estado excitado eletrônico de menor energia do oxigênio molecular no seu estado fundamental tripleto, $^3\text{O}_2 [^3\Sigma_g^-]$ (Figura 1.1). A teoria do orbital molecular (TOM) prevê a existência de dois estados excitados possíveis para o $^1\text{O}_2$, diferindo apenas na ocupação dos dois orbitais degenerados π^* . O estado de menor energia apresenta tempo de meia vida em solvente aquoso de 10^{-6} s, enquanto que o segundo estado excitado apresenta um tempo de vida muito curto, 10^{-11} s, sendo facilmente desativado para o estado singleto de menor energia.^[11] As transições eletrônicas, apesar de serem proibidas por spin, são observadas nos espectros de absorção e emissão, 1269 nm e 762 nm, respectivamente. Em meio fluido, o tempo de vida do oxigênio singleto é tão curto que praticamente nada é conhecido sobre suas propriedades. Assim, o termo oxigênio singleto em geral refere-se ao estado $^1\Delta_g$, sendo descrito apenas como $^1\text{O}_2$.

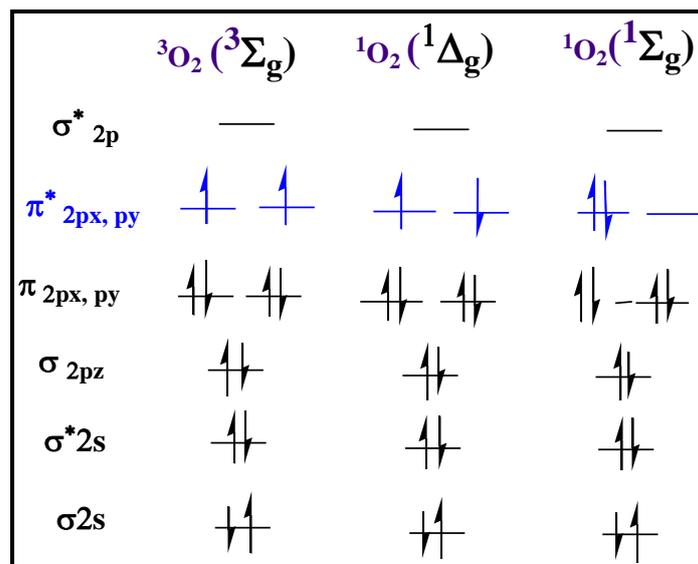


Figura 1.1: Distribuição eletrônica nos orbitais moleculares do oxigênio no estado singlete e no estado fundamental tripleto.

O oxigênio no estado fundamental possui, no orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO), dois elétrons desemparelhados localizados no orbital π^*_x e π^*_y . Esses orbitais são degenerados e seus elétrons têm o mesmo spin, de forma a produzir multiplicidade de spin tripleto. Quando o oxigênio molecular tem excesso de energia, os dois elétrons desemparelhados no orbital podem emparelhar-se, gerando o oxigênio singlete.^[15] Esse oxidante foi descoberto em 1924, mas o estudo sobre suas propriedades físico-químicas e especialmente suas propriedades biológicas somente iniciou-se em 1963 quando Khan e Kasha observaram a luminescência da reação entre peróxido de hidrogênio e o íon hipoclorito.^[16a,b] A partir daí, Christopher Foote estendeu o trabalho à produção desse composto a partir de reações fotossensibilizadas.^[13]

Tabela 1.1 mostra como a disposição dos elétrons desemparelhados fornece a diferença entre os estados eletronicamente excitados do oxigênio.^[15]

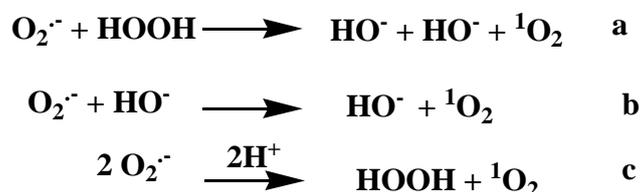
Estado	Orbital molecular	Energia ^a , KJ mol ⁻¹
${}^3\Sigma_g$	$[\uparrow]\pi_x [\uparrow]\pi_y$	0
${}^1\Delta_g$	$[\downarrow\uparrow]\pi^*_x []\pi^*_y$ ou $[]\pi^*_x [\downarrow\uparrow]\pi^*_y$	92,4
${}^1\Sigma_g$	$[\uparrow]\pi^*_x [\uparrow]\pi^*_y$	152,6

^a Relativa ao estado fundamental

A diferença entre as espécies excitadas do oxigênio deve-se à simetria dos orbitais moleculares envolvidos. A forma $^1\Sigma_g$, por possuir a mesma simetria da molécula no estado fundamental, possui tempo de vida muito menor que o apresentado pelas formas $^1\Delta_g$. Como ilustração, os tempos de vida em fase gasosa das formas $^1\Delta_g$ e $^1\Sigma_g$ são, respectivamente, 64 min e 10 s. ^[15] Tendo isso em vista, o estado $^1\Delta_g$ é o que apresenta maior importância em reações químicas e para esse estado se aplica o termo “oxigênio singlete” e a designação “ 1O_2 ”. ^[15]

1.2.1 Geração de Oxigênio Singlete

O oxigênio singlete pode ser ativado por muitos processos fotoquímicos e químicos. ^[17-19] Temos como exemplo a reação de Haber-Weiss, em que ocorre a oxidação e desproporcionamento do ânion superóxido e do peróxido de hidrogênio, a dismutação espontânea de dois moles de superóxido, ^[17-19] também na presença de radicais hidróxi por meio de um processo de transferência de elétrons ou por descarga de micro-ondas sobre o oxigênio molecular ^[15] (esquemas 1a-1c).



Equação 1.1: Esquema reacional para as possibilidades de geração de oxigênio singlete. ^[17-19]

O processo de fotossensibilização, que ocorre por um mecanismo de transferência de energia consiste na irradiação com luz do sensibilizador (sens) que ao popular o estado excitado tripleto ($^3^*\text{sens}$) transfere energia da excitação para o oxigênio no estado fundamental ($^3\Sigma_g$), equação 1 a 8. ^[15] Nesse processo, a energia absorvida pelo fotossensibilizador no seu estado fundamental singlete ($P(S_0)$) é usada para elevar $P(S_0)$ para seu estado excitado de menor energia singlete $P(S_1)$. A relaxação por um processo não radiativo de cruzamento entre sistemas (*CIS*) leva à população dos estados excitados tripleto $P(T_3)$. O tempo de vida do estado tripleto $P(T_3)$ é maior que o

dos estados excitados singleto $P(S_1)$, permitindo a reação bi-molecular do $P(T_3)$ com o 3O_2 por dois mecanismos distintos (tipo I e tipo II), os quais podem levar a formação do oxigênio molecular singleto ou ao radical superóxido, respectivamente.^[15]

Existem alguns requisitos de extrema importância para que a fotossensibilização por transferência de energia ocorra:^[15] (a) o coeficiente de absorvidade molar do fotossensibilizador deve ser elevado; (b) a radiação empregada deve ser capaz de excitar o fotossensibilizador; (c) o rendimento quântico de CIS do fotossensibilizador deve ser elevado; e (d) o tempo de vida do estado tripleto do fotossensibilizador deve ser suficientemente longo para ocorrer a transferência de energia para o oxigênio molecular.

1.2.2 Métodos de detecção do oxigênio singleto

Foram propostos diversos métodos para a detecção de 1O_2 , os quais podem ser reunidos em duas classes: diretos e indiretos.^[15,19] Os métodos diretos envolvem as medidas resolvidas no tempo, enquanto que os indiretos se baseiam em medidas de consumo de um substrato oxidável, realizadas em estado estacionário.^[19] Métodos utilizando medidas em estado estacionário podem ser usados com grande segurança para a determinação do rendimento quântico de produção de oxigênio singleto ($\Phi\Delta$). Essas medidas envolvem substratos oxidáveis que permitem avaliar, por meio de monitoramento de seu consumo em solução, a produção de 1O_2 . Um dos substratos oxidáveis mais utilizados é o 1,3-difenilisobenzofurano (DPBF).^[19] Quando o DPBF está presente em uma solução contendo 1O_2 , observa-se a sua degradação, com a formação de produtos oxidados:

O DPBF é um composto fotossensível, que absorve radiação de comprimento de onda igual a 417 nm, e oxida-se facilmente na presença de radiação nessa faixa. O desenrolar dessa reação pode ser monitorado pela medida do decréscimo da absorbância a 417 nm, resultado do consumo dessa espécie pelo 1O_2 gerado em solução, desde que a excitação do fotossensibilizador ocorra em região espectral que não induza à degradação direta do DPBF.^[19] A detecção da fosforescência do 1O_2 a 1.270 nm ilustra um tipo de metodologia resolvida no tempo.^[20-21] Embora a fosforescência do 1O_2

seja muito baixa na maioria dos solventes, o emprego de detectores de alta sensibilidade, algumas vezes resfriados a 77 K, tem tornado sua detecção possível.

1.3 Tipos de fotossensibilizadores

Vários grupos de moléculas que absorvem na região do UV/vis que têm mostrado capacidade de gerar oxigênio singleto. Contudo, os fotossensibilizadores precisam exibir propriedades, *i.e.*, apresentar os requisitos necessários para atuarem como fotossensibilizadores para a formação de $^1\text{O}_2$: alta absorção na região do visível ($\epsilon \sim 10^4$ a $10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), luminescência proveniente dos estados excitados de transferência de carga tripleto, tempos longos de vida de luminescência tripleto, 10^{-7} a 10^{-5} s. [22, 23, 24a, 24b]

1.3.1 Fotossensibilizadores orgânicos

Fotossensibilizadores típicos, tais como, os corantes orgânicos rosa de bengala e azul de metileno, apresentam rendimentos quânticos altos de produção de oxigênio singleto, de 0,5 a 0,8. Contudo, em geral, os corantes apresentam algumas desvantagens uma vez que são fotoreativos.^[25-26a] Sistemas macro-cíclicos (*e.g.*, porfirinas e ftalocianinas) também são eficientes, mas apresentam problemas de decomposição na presença de $^1\text{O}_2$ (fotodegradação).^[26b]

Os compostos derivados do perileno, em geral, apresentam alta absorvidade molar na região do visível ($10^4 - 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), rendimento quântico de fluorescência próximo de um, foto-estabilidade e estabilidade térmica.^[27-28] Essas propriedades são interessantes para a aplicação desses compostos no desenvolvimento de laser de corantes e em diodos eletroluminescentes.^[28-29] suas características hidrofóbicas e sua emissão intensa na região do vermelho também têm motivado pesquisas com estes compostos em sistemas biológicos.^[8]

Apesar da grande versatilidade de aplicações, esses corantes apresentam desvantagens no que diz respeito à baixa solubilidade tanto em

solventes orgânicos quanto em água, o que dificulta a caracterização e purificação e limita a aplicação prática. Por esse motivo, muitos pesquisadores têm direcionado suas pesquisas para a obtenção de derivados de perilenos com melhor solubilidade tanto em solvente orgânico quanto em solução aquosa.^[25] Uma das estratégias propostas é a complexação desses corantes em centros metálicos, tais como Ru e Re.

1.3.2 Fotossensibilizadores inorgânicos

Quando comparados aos fotossensibilizadores orgânicos, os complexos de metais de transição apresentam maior estabilidade química e fotoquímica. Em geral, a maioria dos fotossensibilizadores de Ru(II) testados para produção de $^1\text{O}_2$ apresenta resultados comparáveis aos do corante rosa de bengala e do azul de metileno.^[22,23] Ademais, os complexos podem interagir com substratos e/ou polímeros por meio de adsorção e interações eletrostáticas ou covalentes, dependendo da aplicação desejada.^[30,31] Além disso, os estados excitados fotoativos podem ser alterados para uma aplicação específica mediante a alteração dos ligantes coordenados ou pela presença de um substituinte em um dos ligantes coordenados.^[23,24,30]

Em geral, a coordenação do ligante ao centro metálico pode levar à formação de uma banda de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) com menor energia nos estados eletrônicos, exibindo forte absorção na região do visível, boa estabilidade fotoquímica e luminescência considerável de seus estados excitados de longa duração ($^3\text{MLCT}$).^[24] Essa propriedade torna esses complexos atraentes ao uso em fotossensibilizadores para dispositivos fotovoltaicos e desinfecção solar por sua eficiência na geração de $^1\text{O}_2$, bem como em luminóforos para fins analíticos.^[31]

Demas e colaboradores^[32] estudaram a formação de oxigênio singleto de complexos de Ru(II), Os (II) e Ir (III) coordenados a 1,10-fenantrolina e 2-2-bipiridina e encontram rendimentos quânticos de formação de oxigênio singleto de 0.68 em metanol.^[16] Mulazzani e colaboradores, estudando complexos polipiridínicos de Ru (II) do tipo RuL_3 , em que L foi bipirazina, 2,2-bipirimidina, mostraram resultados eficientes de rendimento quântico de formação de $^1\text{O}_2$

em meio aquoso. No entanto, esses compostos degradavam no processo de fotossensibilização.^[32]

Compostos polipiridínicos são ligantes polidentados, cuja estrutura de anéis aromáticos condensados proporciona estabilidade em relação a reações tanto térmicas quanto fotoquímicas, podendo proporcionar também propriedades fotossensibilizadoras.^[28,33] A estabilização é devido à ligação quelante da fenantrolina a esse ligante, por ser bom receptor de elétrons π , haja vista que possui orbitais π^* antiligantes de menor energia, estabilizando a ligação metal-fenantrolina.^[34]

Para um complexo polipiridínico de Ru(II), com simetria octaédrica, a absorção de luz pode levar à população de vários estados excitados. A promoção de um elétron do orbital π do metal para o π^* do ligante resulta na transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) no estado excitado, enquanto que a promoção de um elétron do orbital π_M para o σ^*_M dá origem à transferência de carga centrada no metal no estado excitado (MC). A transição centrada no ligante (LC) pode ser obtida pela excitação de um elétron do orbital π_L para o π^*_L . A população dos estados excitados tripletos é muito favorecida devido à proximidade energética dos estados singletos e tripletos.^[24]

A estrutura eletrônica de complexos de metais de transição pode ser descrita em função da teoria do orbital molecular (TOM), em que os orbitais moleculares de um complexo compõem uma cadeia linear/combinção de orbitais metal e dos ligantes. Um diagrama típico da TOM de um complexo de metal de transição de baixo spin de metal com geometria octaédrica é mostrado na Figura 1.2, em conjunto com as transições eletrônicas possíveis e a sua nomenclatura.^[35]

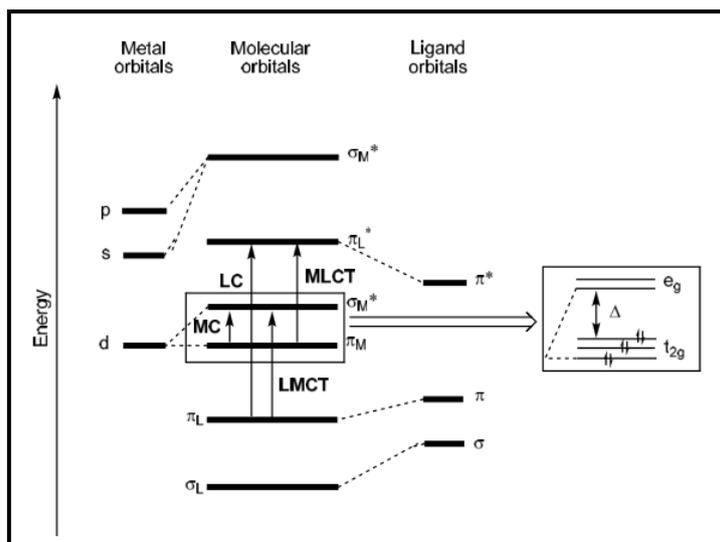


Figura 1.2: Diagrama de orbital molecular de um metal d6 com geometria octaédrica, mostrando as possíveis transições eletrônicas: centrada no metal (MC), centrada no ligante (LC), transferência de carga do ligante para o metal (LMCT) e do metal para o ligante (MLCT).

Figura retirada do artigo de Campagna. e colaboradores.^[24]

Complexos de Re(I) envolvendo ligante 1,10-fenantrolina e seus derivados têm sido objeto de estudo em diversos ramos da ciência. Por vezes, a banda de emissão é originada por uma combinação de níveis $^3\text{LC}/^3\text{MLCT}$ em equilíbrio térmico e um comportamento dependente da temperatura é observado.^[29] Nessa direção, as propriedades fotofísicas, fotoquímicas e redox dos complexos de triscarbonílicos de Re(I) são particularmente interessantes.^[33] Esses complexos apresentam estabilidade térmica e fotoquímica, luminescência intensa na região do visível e são excelentes oxidantes e redutores nos estados excitados.^[34] Estas características viabilizam tanto os processos de transferência de energia como os processos de transferência de elétrons fotoinduzidos.

Para a maioria dos complexos triscarbonil de Re(I) estudados, a luminescência é proveniente dos estados excitados com origem nas transições de transferência de carga do metal para o ligante com spin tripleto, $^3\text{MLCT}$.^[24,35,36a] Entretanto, outros estados excitados — *e.g.*, aqueles centrados no ligante com spin singleto ($^1\text{ILCT}$) — podem também estar presentes.^[27] A emissão proveniente do estados excitados de $^1\text{ILCT}$ pode ser independente da emissão de $^3\text{MLCT}$, neste caso duas emissões serão observadas. Contudo, o ligante pode suprimir a emissão de $^3\text{MLCT}$ e apresentar apenas a emissão de

1 ILCT e, ainda, ambos os processos emissivos podem competir pela luz absorvida dando origem a dois processos emissivos independentes.

Particularmente nos estudos de foto ativação do oxigênio singleto, os complexos polipiridínicos de Ru(II) e Re(I) são importantes uma vez que a excitação com luz visível leva à população dos estados excitados tripleto de MLCT ($d_6 \rightarrow \alpha$ -diimina, π^*), os quais são emissivos e podem transferir sua energia de excitação para os estados tripleto do oxigênio no estado fundamental por meio de um processo de transferência de energia, levando à formação do oxigênio singleto.

1.3.3 Fotossensibilizadores imobilizados

Sendo um material muito versátil, a sílica pode ser preparada com forma, em geral esférico, e tamanho de partículas e porosidade desejadas. É também muito estável. As nanopartículas à base de sílica podem constituir uma matriz porosa permeável ao oxigênio molecular, assim como ao oxigênio singleto.^[37] Além disso, a sílica é conhecida pela sua biocompatibilidade e fácil modificação da superfície com uma variedade de grupos funcionais utilizando produtos químicos e reagentes de organo-silício comercialmente disponíveis para alvos biológicos.^[38] Por exemplo, Freeman e colaboradores^[39] reportaram a encapsulação de 2-divinil-2-(1-hexiloxietil) pirofeorbida (HPPH), um fotossensibilizador solúvel em água com partículas de 30nm, com bons resultados na geração de 1O_2 e Yan e colaboradores^[40] reportaram a encapsulação de meta-tetra (3-hidroxifenil)-clorin(m-THPC), em esfera de sílica.

1.4 Inativação fotodinâmica de microrganismos na Desinfecção de água

A resistência das bactérias patogênicas aos antibióticos levou à investigação de terapias bactericidas alternativas.^[41] Portanto, a inativação fotodinâmica de microrganismos é uma abordagem promissora para o tratamento de infecção por bactérias. Além da aplicação clínica frequente no tratamento de diversas doenças neoplásicas, outro uso da terapia de inativação fotodinâmica de microrganismos está na possibilidade de desinfecção de águas

contaminadas com coliformes fecais.^[42,43] Ela ocorre via foto catálise e consiste no uso de radiação solar na presença de fotossensibilizador e oxigênio dissolvido na água.^[42] Nessa direção, Acher e colaboradores usaram azul de metileno dissolvido em água para experimentos de desintoxicação em condições de laboratório e em uma escala de planta piloto.^[44] Porém, uma desvantagem de tais sistemas com sensibilizadores dissolvidos homogeneamente é a necessidade de removê-los da água após o tratamento.

Coliformes fecais ou termo-tolerantes são bactérias encontradas normalmente no intestino de humanos e outros animais.^[45] Entre as bactérias desse grupo, podemos citar a *Escherichia coli*, *C. albicans* e algumas bactérias do gênero *Klebsiella*, *Citrobacter* e *Enterobacter*. *Candida albicans* é um fungo que vive normalmente na região intestinal e pode causar várias doenças no organismo humano, tais como falta de atenção, memória fraca, dificuldade para se concentrar, dores musculares, diarreia entre outros.^[46] Ademais, esse microrganismo está relacionado a infecções urinárias, pneumonias e meningites.^[46]

Quando os coliformes fecais se encontram em amostras de água, isto é um grande indicativo da contaminação por esgoto doméstico não tratado, *i.e.*, fezes. Portanto, os coliformes termo-tolerantes são usados frequentemente para avaliar a qualidade da água e indicar a contaminação por fezes. Essa avaliação é importante, pois permite a prevenção de doenças que são transmitidas por fezes, *e.g.*, algumas verminoses.^[47]

1.5 Proposta

Neste projeto pretendemos ativar a formação do $^1\text{O}_2$ por meio de um processo de transferência de energia eletrônica, usando complexos de metais de transição luminescentes como fotossensibilizadores. Visando obter um composto que tenha as características de um fotossensibilizador (*i.e.*, que apresente alta absorvidade molar e luminescência intensa no visível), propusemos a funcionalização da 5-amino-1,10-fenantrolina com o corante orgânico Perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico dianidrido (PTCDA), mostrado na Figura 1.3.

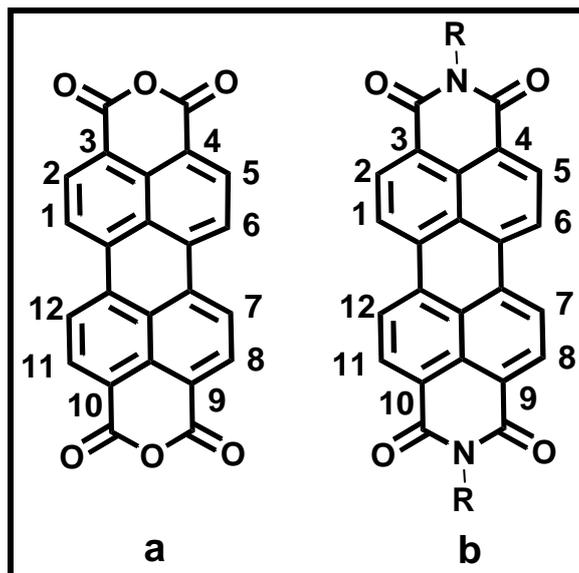


Figura 1.3: As estruturas químicas para o corante 3,4,9,10 – perilenotetracarboxílico dianidrido (PTCTDA) (a) e o respectivo perileno diimida funcionalizado com aminas (b).

Esperamos que a combinação do longo tempo de vida de emissão de complexos de Ru(II) com a alta absorção do ligante melhore as características fotossensibilizadoras dos novos complexos de Ru(II) em relação à ativação do oxigênio singleto, *i.e.*, deslocamento da absorção para mais próximo do IV, aproximação, em termos de energia, entre as bandas de emissão ^3IL e $^3\text{MLCT}$, oriundas do perileno e do metal, respectivamente e modificação do potencial redox no estado excitado de forma a facilitar a transferência de energia e elétrons para o oxigênio molecular.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar, caracterizar e aplicar complexos de metais de transição luminescentes na desinfecção de águas contaminadas com microrganismos patogênicos pela ativação fotoquímica do oxigênio singlete.

2.1.1 Objetivos específicos

- a. Preparação e caracterização dos ligantes PDI1 e PDI2 usando técnicas de FTIR, UV-Vis, ESI-MS, análise elementar, RMN ^1H , voltametria cíclica e luminescência;
- b. Preparação e caracterização dos complexos polipiridínicos de Ru(II) e Re(I) com ligantes derivados de perileno: $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PDI}1)_2]$, *cis*- $[\text{RuCl}_2(1,10\text{-fen})(\text{PDI}1)]$, e *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PDI}1)\text{Br}]$, usando técnicas tais como IV, UV-Vis, análise elementar, RMN de ^1H , voltametria cíclica, luminescência e cálculo teórico;
- c. Avaliação da estabilidade química e fotoquímica dos complexos;
- d. Investigação das propriedades de transferência de energia dos complexos;
- e. Funcionalização do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$ em 3-amino sílica gel;
- f. Investigação da ação microbicida dos compostos realizando ensaios *in vitro* com levedura *C. albicans* ATCC 18804.
- g. Realização dos cálculos computacionais de otimização das estruturas dos ligantes e dos complexos propostos nesse trabalho.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

De procedência Aldrich, 1,10-fenantrolina (1,10-fen), 5-amino-1,10-fenantrolina (5-NH₂-fen), perileno-3,4,9,10-tetracarboxidianidrido (PTCDA), quinolina e acetato de zinco foram usados para sintetizar os ligantes PDIs 1 e 2. A quinolina foi previamente destilada para ser utilizada como solvente na síntese dos ligantes.

Também de procedência Aldrich, os compostos RuCl₃.3H₂O, cloreto de lítio (LiCl), 1,10-fenantrolina, Na₂CO₃ e HPF₆ foram utilizados como reagentes de partida para a síntese do complexo precursor [Ru(H₂O)₂(1,10-fen)₂]. Tal precursor junto com o ligante PDI2 foram usados para sintetizar o complexo [Ru(1,10-fen)(PDI₂)]²⁺, o qual precipita na forma iônica, usando-se hexafluorofosfato de amônio (NH₄PF₆), de procedência Aldrich. A imobilização desse complexo foi realizada em 3-aminopropil sílica gel (APS) de procedência Aldrich. O complexo precursor *fac*-[Re(CO)₅Br] (Aldrich) foi utilizado na preparação do complexo *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br].

Os sais hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆), perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) e cloreto de potássio (KCl), ambos de procedência Fluka, foram usados como eletrólito suporte nos experimentos eletroquímicos. Ferroceno (C₁₀H₁₀Fe, sigla Fc) (Aldrich) foi usado como padrão de referência interna nas medidas eletroquímicas. Ácido fosfórico (H₃PO₄), fosfato de potássio monobásico (KH₂PO₄), fosfato de potássio dibásico (K₂HPO₄) e fosfato de potássio tribásico (K₃PO₄), todos da Aldrich, foram usados no preparo de soluções tampão.

5,5-Dimetil-1-pirrolina N-óxido (DMPO) foi utilizado como *spin-trapping* para radicais oxigenados superóxidos nos testes de geração de espécies reativas de oxigênio (EROs), bem como o 1,3-difenilbenzofurano (DPBF) no teste de geração de oxigênio singlete, todos de procedência Aldrich.

3.2- Preparação dos ligantes e complexos

As sínteses e os experimentos eletroquímicos e fotoquímicos foram realizados sob atmosfera inerte, *i.e.*, atmosfera de nitrogênio puro (UP, concentração 99,99%, grau 5.0).

Os solventes orgânicos utilizados neste trabalho DMSO, DMF, diclorometano, acetona, acetonitrila, metanol, etanol, tolueno e éter são de pureza HPLC de procedência da empresa Tedia. Os solventes deuterados acetonitrila, CD_2Cl_2 e D_2O procederam da empresa Cambridge Isotope Laboratories.

3.2.1- Síntese do complexo *cis*-[RuCl₂(S-dmsO)₃(O-dmsO)]

O complexo precursor *cis*-[RuCl₂(S-dmsO)₃(O-dmsO)] foi preparado seguindo o método proposto por Evans e colaboradores^[48]: 800 mg (3,0 mmols) de RuCl₃.3H₂O foram totalmente dissolvidos em 5 mL de dimetilsufóxido (70 mmol) e em seguida a solução foi colocada em refluxo por exatamente 5 minutos. O volume foi reduzido à metade e 20 mL de acetona foi adicionado, formando um precipitado amarelo. O complexo foi separado por filtração, lavado com acetona e éter e, em seguida, secado a vácuo. O rendimento foi de 92 %.

3.2.2- Síntese de N,N'-Bis(5-amino-1,10-fenantrolina)perileno-3,4,9,10-tetracarboxidiimida (PDI1)

Este ligante foi preparado seguindo o método proposto por Schnurpfeil e colaboradores^[49], com pequenas modificações, de acordo com o esquema reacional (Figura 3.1) 136 mg (0,170 mmol) de perileno-3,4,9,10-tetracarboxidianidrido (PTCDA), 102,60 mg (0,57 mmol) de 5 -amino-1,10-fenantrolina e 17 mg (0,09 mmol) de Zn(CH₃COO)₂, em 6 mL de quinolina foram colocados em refluxo sob atmosfera de N₂ por 24 h. O precipitado foi filtrado, lavado com Na₂CO₃, depois com água, metanol e seco; rendimento de 75%.

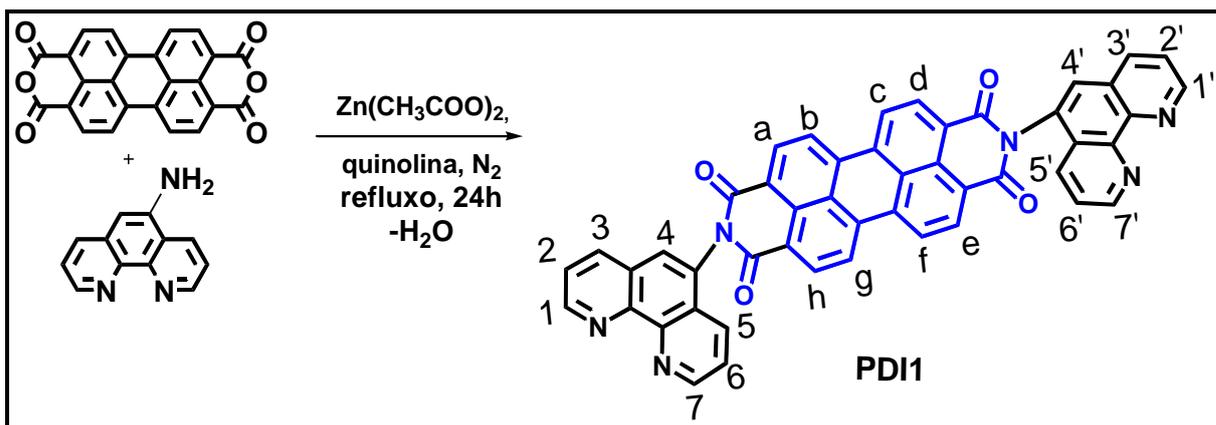


Figura 3.1: Esquema reacional para síntese do PDI1

3.2.3 - Síntese do complexo *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂]

O complexo foi sintetizado adicionando-se 50 mg (0,335 mmol) do precursor *cis*-[RuCl₂(dmsO)₄] em aproximadamente 25 mL de DMF. Em seguida, foram adicionados 50 mg (67 μmol) do ligante PDI1 e permitiu-se que reagissem por 60 horas, obtendo o complexo *cis*-RuCl₂(PDI1)₂. Ao final da reação, o sistema foi filtrado a quente a fim de retirar os produtos que não reagiram. O precipitado obtido foi filtrado, lavado com água e seco. A Figura 3.2 mostra o esquema reacional para a síntese do complexo com rendimento de 45%.

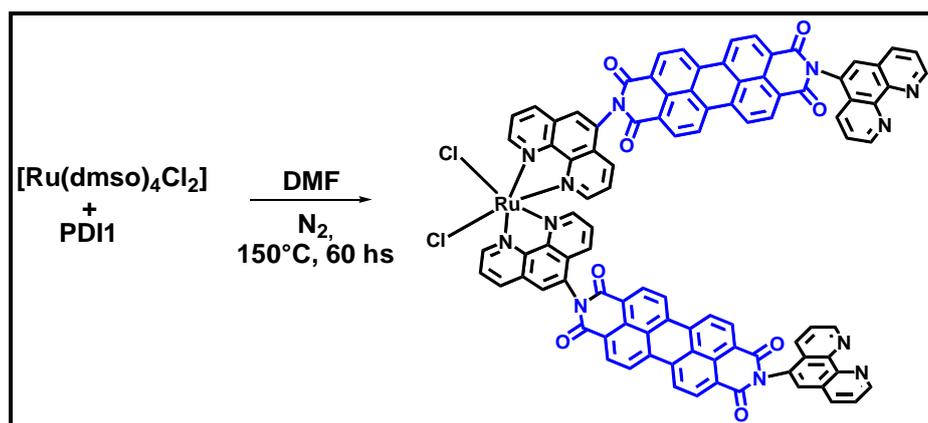


Figura 3.2: Esquema reacional da síntese do complexo *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂].

3.2.3 Síntese do complexo *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)]

O complexo foi sintetizado adicionando-se 23,6 mg (0,05 mmol) do precursor *cis*-[RuCl₂(dms_o)₄] em, aproximadamente, 15 mL de DMF. Em seguida, foram adicionados 47,2 mg (0,067 mmol) do PDI1 e 10,0 mg (0,067 mmol) de 1,10-fenantrolina e permitiu-se que reagissem por 24 horas, obtendo o complexo RuCl₂(1,10-fen)(PDI1). Ao final da reação, o sistema foi filtrado a quente a fim de retirar os produtos que não reagiram. O precipitado obtido foi filtrado, lavado com água e seco. A Figura 3.3 mostra o esquema reacional para a síntese do complexo, com rendimento igual a 65%.

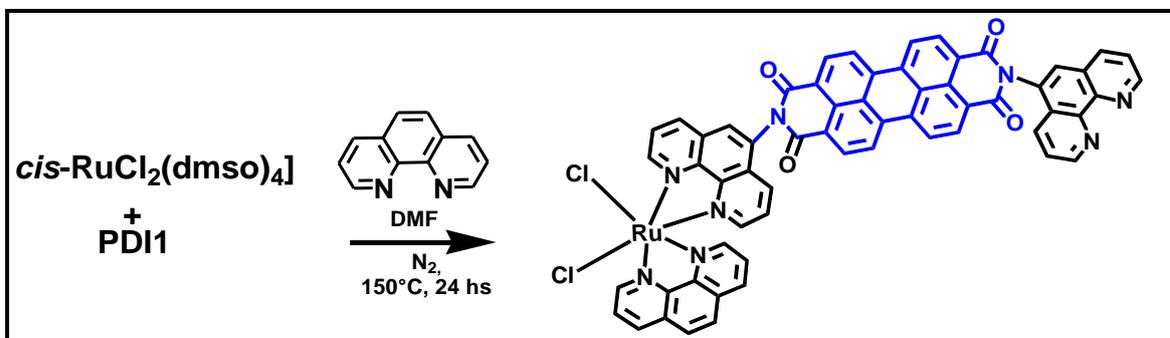


Figura 3.3: Esquema reacional da síntese do complexo RuCl₂(1,10-fen)(PDI1).

3.2.4- Síntese do complexo *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br]

O complexo *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br] foi obtido de acordo com o esquema reacional mostrado na Figura 3.4. Em um balão de fundo contendo 20 mL de DMF foram adicionados 55,21 mg (73,92 mmol) do PDI1. O sistema foi aquecido até a temperatura 150°C sob agitação intensa. Na sequência, 24,37 mg (60 mmol) do complexo precursor *fac*-[Re(CO)₅Br] foram adicionados e o sistema foi mantido sob refluxo por um período de 24 horas. Ao final da síntese, foram adicionados cerca de 200 mL de água gelada e depois de 3 horas obteve-se um sólido de cor marrom escuro. O sólido obtido foi filtrado e seco sob vácuo. O rendimento desta síntese foi de 70%.

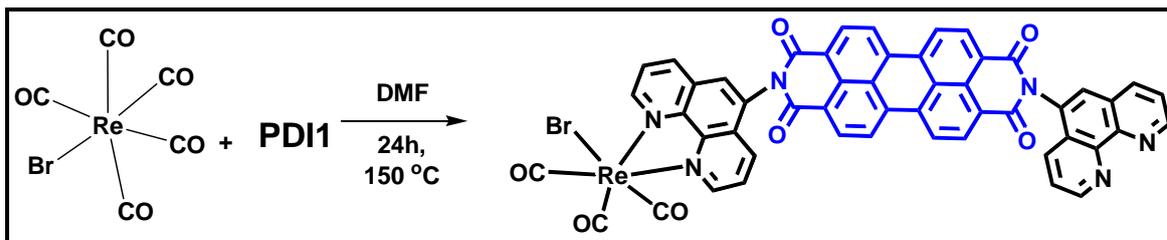


Figura 3.4: Esquema reacional para a síntese do complexo fac-[Re(CO)₃(PDI1)Br.

3.2.5. Síntese de N,(5-amino-1,10-fenantrolina)perileno-3,4,9,10-tetracarboximida (PDI2)

Para a síntese do ligante assimétrico (PDI2), algumas rotas sintéticas foram realizadas. A primeira seguiu o modelo proposto por Tröster^[50] por meio da titulação potenciométrica. Tröster realizou esse estudo ácido-base a fim de sintetizar um ligante assimétrico (cadeia do perileno contendo apenas um grupo imida ou dois grupos imidas distintos) partindo do PTCDA e uma amina solúvel em meio aquoso. Como a 5-amino-fenantrolina usada neste trabalho não é solúvel em meio aquoso, não foi possível seguir essa rota sintética. Em seguida, a descrição do experimento realizado.

Titulação potenciométrica

Visando à obtenção do ligante assimétrico, realizamos um estudo do comportamento do PTCDA com a variação do pH. O estudo foi realizado utilizando-se a titulação potenciométrica. Essa técnica envolve a medida do potencial gerado entre um eletrodo de referência e um eletrodo indicador, em função do volume de titulante adicionado. Para isso solubilizou-se o PTCDA em hidróxido de potássio 5%, posteriormente diluído para a concentração de KOH 0,1 mol L⁻¹. Realizou-se a titulação da solução básica diluída de PTCDA com HCl 0,1 mol L⁻¹ lentamente durante 4 horas sob agitação utilizando-se um eletrodo padrão de referência de AgCl/KCl 4 mol L⁻¹ para medir o pH da solução.

Em meio básico ocorre a abertura dos anéis dos dianidridos do PTCDA formando carboxilatos, um sal tetrapotássio de PTCDA (Figura 3.5). De acordo

com a literatura^[50], com a acidificação ocorrem três protonações na primeira inflexão na faixa de pH 10-6 e um sal monopotássio de PTCDA é formado.

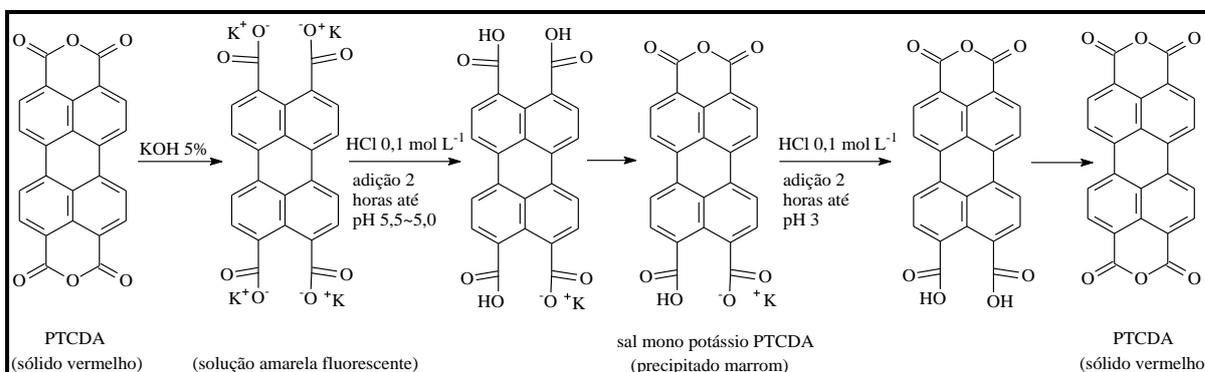


Figura 3.5: Estrutura do PTCDA durante a titulação com HCl 0,1 mol L⁻¹.

Observou-se um patamar de equilíbrio na curva de titulação (Figura 3.6), de pKa 5,8. Próximo ao pH 5,5, iniciou-se a formação de um precipitado marrom. Ao continuar a adição de ácido, observou-se uma segunda inflexão na faixa de pH 5-3, atribuída à protonação do quarto grupo carboxilato da molécula. Verificou-se a mudança da coloração do precipitado para vermelho no final da titulação.

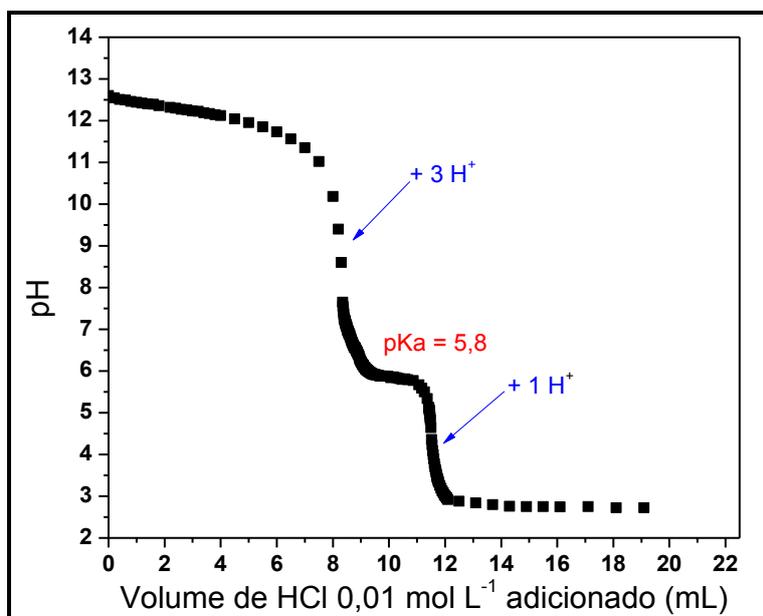


Figura 3.6: Curva de titulação potenciométrica do sal monopotássio de PTCDA em KOH 0,1 mol L⁻¹.

Não foi possível realizar a síntese do modelo de Troster devido a 5-amino 1,10-fenantrolina não ser uma base forte como as aminas primárias e, dessa forma, não reagir com o PTCDA em meio aquoso.^[50] Outro motivo que impossibilitou a 5-amino 1,10-fenantrolina de reagir foi sua pouca solubilidade em meio aquoso. Assim, buscou-se uma nova rota sintética, chegando a esta, descrita a seguir (Figura 3.7): O ligante PDI2 foi sintetizado seguindo a mesma metodologia da síntese do ligante PDI1,^[49] numa relação equimolar de 1:1 entre os precursores fenantrolina e perileno com tempo de reação de 7 horas. O rendimento desta síntese foi de 65%.

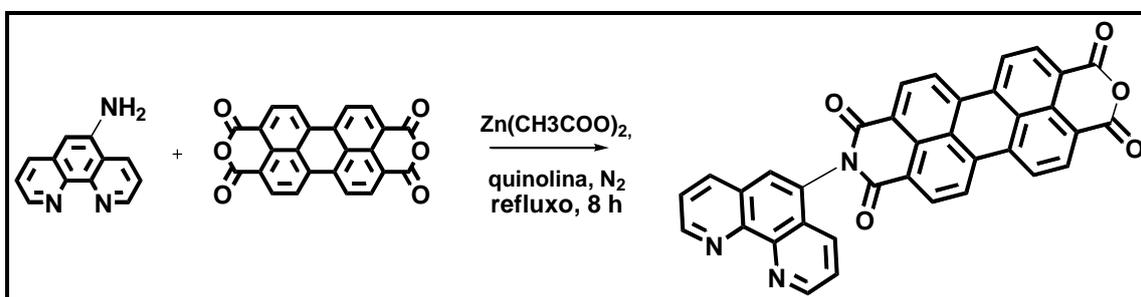


Figura 3.7: esquema reacional para síntese do PDI2.

No entanto pode haver a formação de subprodutos nas sínteses dos ligantes (Figura 3.8).

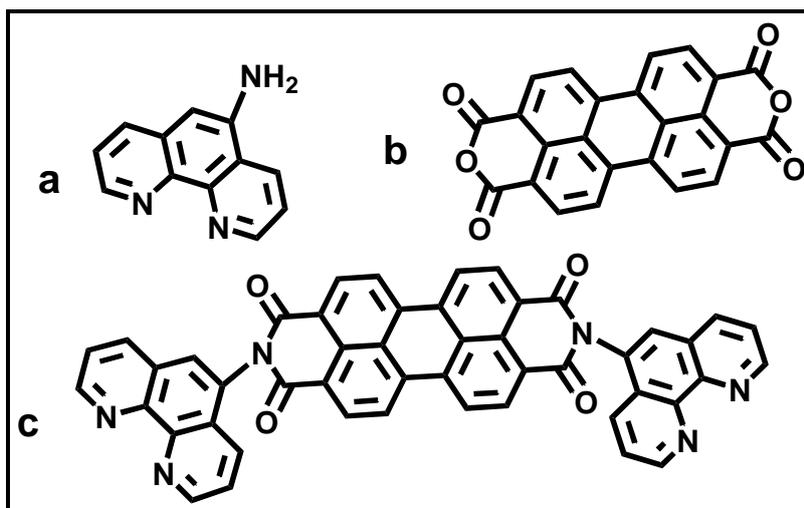


Figura 3.8: Possíveis impurezas encontradas ao final da síntese.

Por esse motivo, foram realizadas algumas etapas para purificar esses ligantes como mostrado na Figura 3.9.

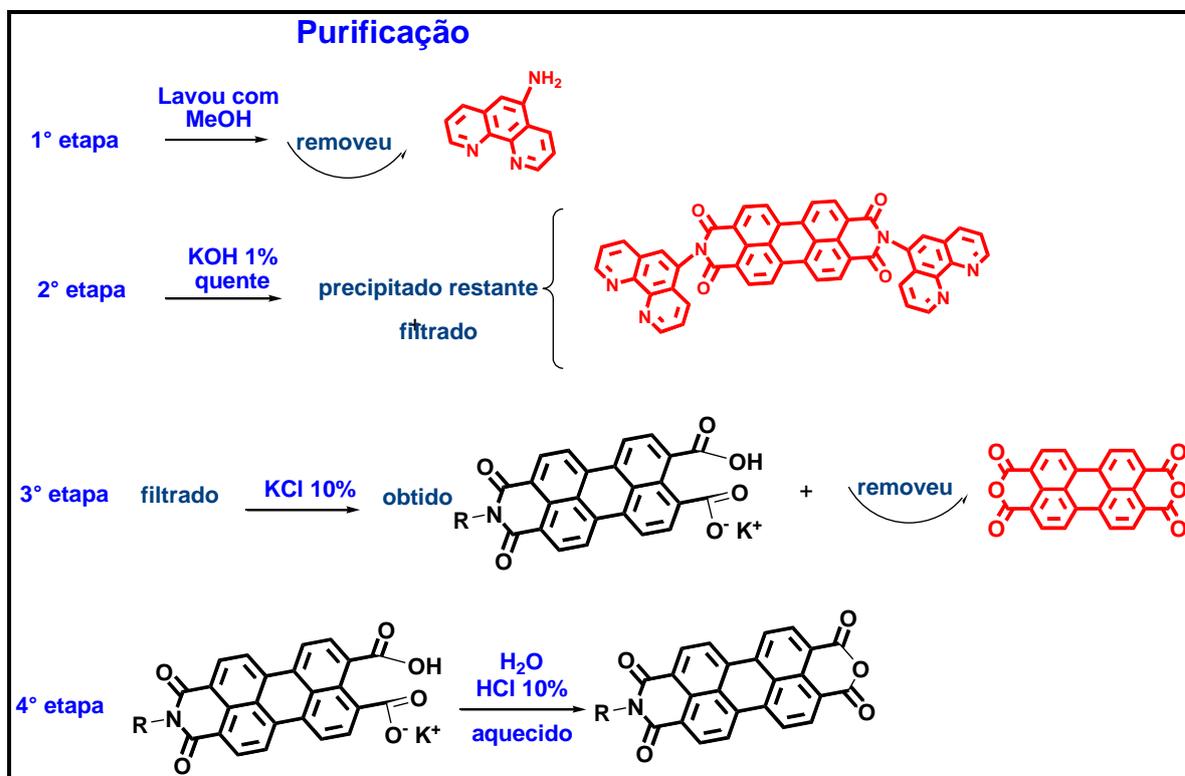


Figura 3.9: Etapas de purificação do ligante PDI2.

Após o término da síntese, filtrou-se o pó obtido e o lavou várias vezes com metanol para retirar a quinolina e o precursor fenantrolina (a) que não reagiu. Em seguida, dissolveu-se o precipitado em solução de KOH 1% a quente. Após filtragem, o produto que não solubilizou foi descartado (ligante PDI1 c). A solução final foi aquecida novamente e filtrada para retirar o produto C da solução. À solução obtida, foi adicionado KCl 10% e o precipitado de sal de potássio foi filtrado. O precipitado foi dissolvido em água e acidificado com HCl 10%. O precipitado formado (ligante PDI2) foi filtrado, lavado com água e seco no dessecador.

3.2.6. Síntese do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})](\text{PF}_6)_2$

Para a síntese do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$ foi necessário preparar o complexo precursor o $\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PF}_6)_2$, cujas etapas de

preparação estão descritas na sequência e estruturas dos precursores são mostrados na Figura 3.10.

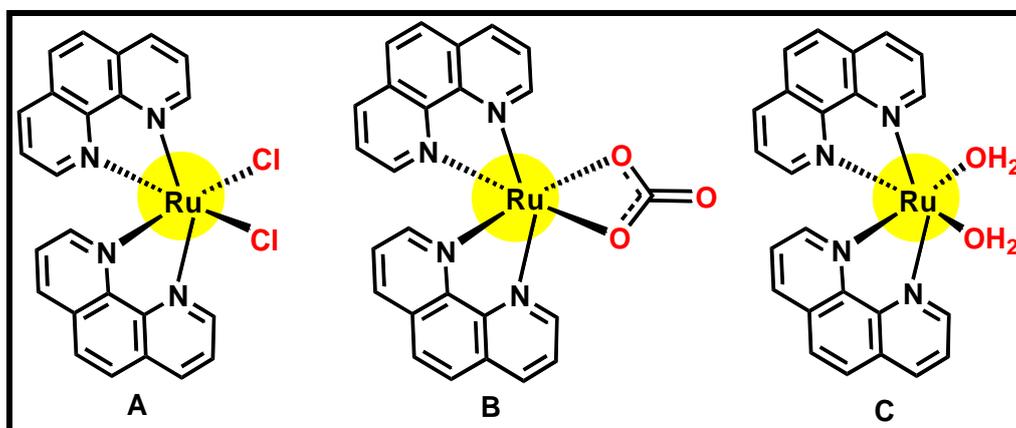


Figura 3.10: Precursores para síntese do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)](\text{PF}_6)_2$

3.2.6.1 Síntese do *cis*- $[\text{RuCl}_2(1,10\text{-fen})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A)

Em um balão de 25 mL, foram adicionados 15 mL de DMF (dimetilformamida), mantidos sobre aquecimento brando em atmosfera de N_2 e refluxo por 15 minutos. Em seguida, adicionou-se 200 mg (0,96 mmol) de $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, seguidos pela adição de 220 mg (2,03 mmol) de 1,10-fenantrolina, e 240 mg (5,66 mmol) de LiCl (cloreto de lítio anidro). O sistema foi mantido sobre refluxo por 8 horas em atmosfera inerte. Ao término da reação, foram adicionados 250 mL de acetona previamente destilada e o sistema foi mantido por 12 horas a 0°C até a precipitação do complexo. Essa síntese foi adaptada de Sullivan e colaboradores.^[51] O precipitado foi filtrado sob pressão reduzida em um funil de vidro sinterizado e lavado várias vezes com água, etanol e éter. A massa de complexo final obtida foi de 150 mg e o rendimento da síntese, 35%. Nomenclatura Oficial: *cis*-diclorobis(1,10-fenantrolina)rutênio(II). Em seguida foi preparado o composto $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2\text{CO}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.2.6.2 Síntese do $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2\text{CO}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (B)

O seguinte método foi baseado na síntese adaptada de Johnson.^[52] Adicionou-se 140 mg (0,26 mmol) do complexo *cis*- $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de água previamente aquecida e degaseada sob atmosfera de N_2 . O

sistema foi aquecido e mantido em refluxo por 15 minutos. Em seguida, adicionou-se 428 mg (4,04 mmol) de Na₂CO₃ (carbonato de sódio anidro) e a reação foi mantida nas mesmas condições por mais duas horas. Obteve-se uma solução avermelhada e um precipitado de cor vinho, o qual foi filtrado sob pressão reduzida em um funil de vidro sinterizado. O sólido foi lavado três vezes com água gelada. A massa final do complexo obtida foi de 128 mg e o rendimento da síntese, 94%.

3.2.6.3 Síntese do complexo [Ru(1,10-fen)₂(H₂O)₂](PF₆)₂ (C)

A síntese do complexo [Ru(1,10-fen)₂(H₂O)₂](PF₆)₂ foi baseada no método proposto por Bonneson^[53] com algumas modificações. Foram adicionados 120 mg (0,23 mmol) do complexo *cis*-[Ru(1,10-fen)₂(CO₃)]·2H₂O em 3 mL de água e 5 mL de uma solução de HPF₆ a 30%. O sistema foi aquecido durante 5 minutos em um balão de reação de 25 mL. A solução foi filtrada e o sólido foi lavado várias vezes com água. O filtrado e a água de lavagem foram misturados e tiveram seus volumes reduzidos em um evaporador rotativo. A mistura foi novamente precipitada e o sólido obtido foi dissolvido em 3 mL de água fervente. Em seguida, adicionou-se 0,5 mL de HPF₆ 60% e o precipitado foi filtrado. Obteve-se ao final 87 mg de complexo e o rendimento da síntese foi de 51%

3.2.6.4 Síntese do complexo [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)](PF₆)₂

O complexo [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)](PF₆)₂ foi preparado sob refluxo de 20mL de DMF de N,-(5amino-1,10-fenantrolina)perileno-3,4,9,10-tetracarboximonoimida 55 mg (0,10 mmol) e o precursor *cis*-[Ru(1,10-fen)₂(H₂O)₂](PF₆)₂ (0,426 mg; 0,08 mmol), mostrado na Figura 3.11. A solução foi protegida da luz e deixada sob agitação por 24 horas em atmosfera inerte. Após a reação ser completada (*i.e.*, quando nenhuma mudança no espectro de absorção foi observada), a solução foi resfriada à temperatura ambiente e NH₄PF₆ foi adicionado, formando um precipitado castanho avermelhado. O precipitado formado foi filtrado, lavado com água destilada, éter etílico e secado a vácuo (Rendimento = 83%).

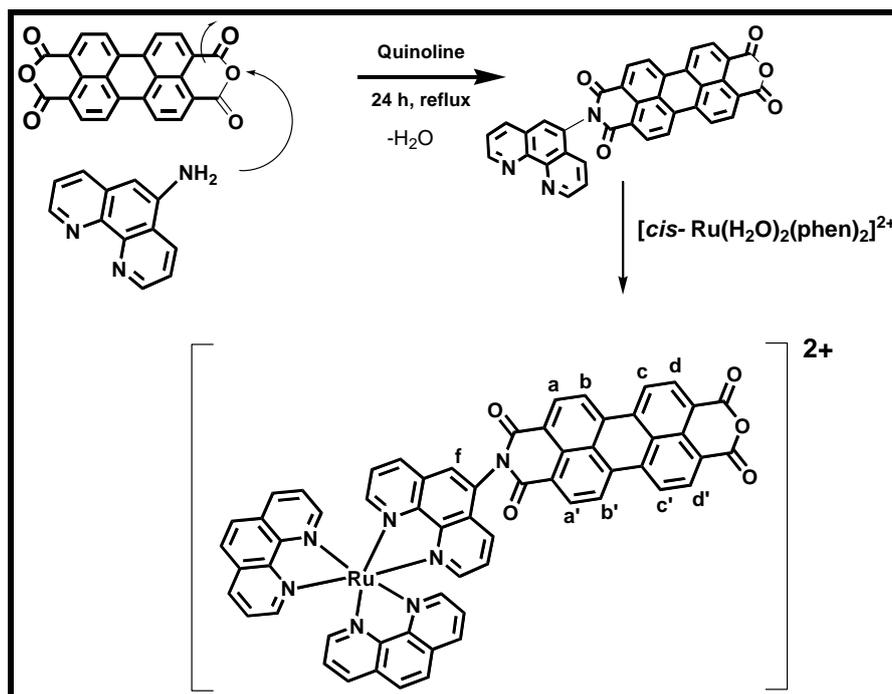


Figura 3.11: Rota sintética do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)](\text{PF}_6)_2$.

3.2.7 Síntese do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)\text{APS}]^{2+}$

A imobilização do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$ em sílica obtendo o complexo $([\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)\text{APS}]^{2+})$ foi preparado a partir do refluxo em DMF de uma solução equimolar (1,0 mmol) do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)_2](\text{PF}_6)_2$ e de 3-aminopropil-sílica gel (APS) (1 mmol) durante 24 horas (Figura 3.12). Após esse tempo, a solução foi resfriada até a temperatura ambiente e adicionou-se uma solução aquosa saturada de KPF_6 (410 mg, 2,50 mmol). O precipitado foi recolhido por filtração obtendo um pó vermelho, o qual foi lavado com água e seco à vácuo. A fim de remover o complexo que não reagiu, o pó foi lavado várias vezes com acetonitrila. Rendimento de síntese foi 52%.

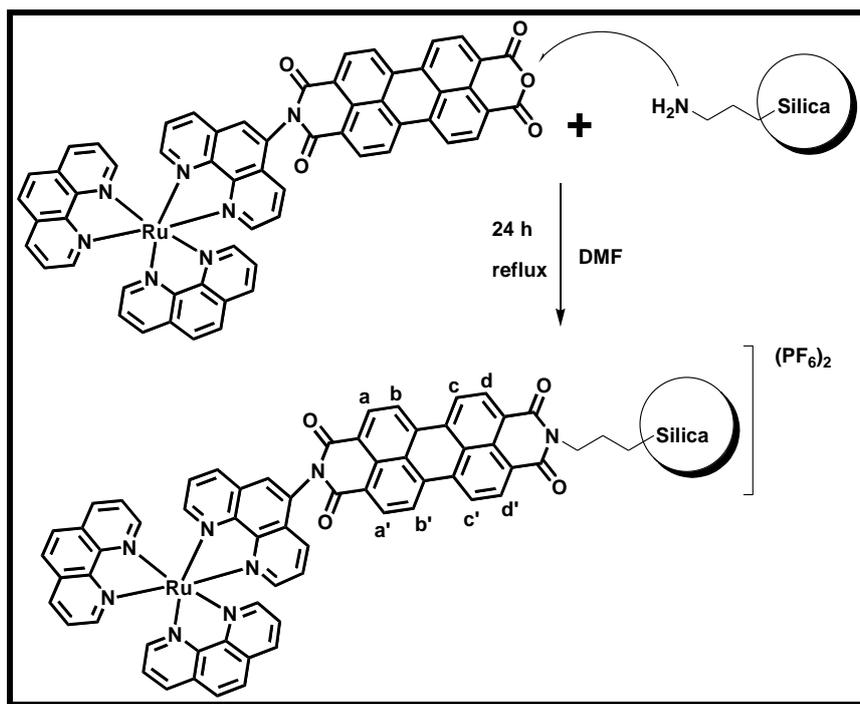


Figura 3.12: Rota sintética do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)\text{APS}](\text{PF}_6)_2$.

3.3 EQUIPAMENTOS E METODOLOGIAS

3.3.1 Análise Elementar

A determinação das porcentagens (%) de carbono, nitrogênio e hidrogênio foi efetuada em um analisador de C, H e N modelo EA 1108 da FISIONS, na central analítica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.3.2 Comportamento Eletroquímico

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se o potenciostato/galvanostato Electrochemical Analyzer, modelo Auto Lab, sendo a cela eletroquímica de vidro, com capacidade para 10 mL e três eletrodos: um fio de Ag recoberto por AgCl como eletrodo de pseudo-referência de Ag/AgCl, e os eletrodos de trabalho e auxiliar constituídos de discos de platina (Pt) de 1,0 e 5 mm. Como eletrólito de suporte, usou-se TBAPF₆ dissolvido em DMF, na concentração de 10⁻³ M.

3.3.3 Espectroscopia de absorção eletrônica UV-vis

Os espectros de absorção eletrônica foram obtidos na região do UV-vis utilizando-se um espectrofotômetro Agilent 8453A. Utilizaram-se celas de quartzo de 10 mm de caminho óptico e 3,5 mL de capacidade.

3.3.4 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos no estado sólido utilizando-se um espectrofotômetro Bomem-Michelson FT, modelo MB – 102 na região compreendida entre 4000 e 250 cm^{-1} em pastilhas de KBr para os ligantes e pastilhas de CsI nas análises para os complexos.

3.3.5 Luminescência

Os espectros de emissão e de excitação foram obtidos utilizando-se um espectrofluorímetro Shimadzu modelo RF-5301PC.

3.3.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H foram obtidos em um espectrômetro BRUKER DRX 400 MHz, 9,4T pertencente ao laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (<http://www.ufscar.br/~rmn/>), utilizando TMS como referência interna.

3.3.7 Ressonância paramagnética de elétrons

As medidas de RPE foram realizadas utilizando um espectrômetro Bruker EMX Plus (Rheinstetten, Germany) operando na banda-X, frequência de 9,76 GHz, potência de micro-ondas de 1 mW, amplitude de modulação de 1 G usando cavidade retangular TE 102 e capilar de quartzo (d.i. = 0,75 mm) e a temperatura de 303 K. Esses experimentos foram realizados em cooperação

com o grupo do Prof. Dr. Otaciro Rangel do Nascimento do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

3.3.8 Medidas de Condutâncias

As medidas de condutâncias foram obtidas pelo condutivímetro MARCONI MA-521, utilizando soluções dos complexos em DMSO e metanol de concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ M.

3.3.9 Cálculos computacionais

A estrutura da geometria otimizada foi obtida utilizando o software Gaussian 09,^[39] empregando o método teórico de densidade funcional (DFT) e a base funcional B3LYP^[40] com um conjunto de base LanL2DZ.^[41,42,43] O solvente acetonitrila foi incluído utilizando o modelo de polarização contínua (PCM).^[44,45] Esses experimentos foram realizados em cooperação com a Dra. Inara de Aguiar. As estruturas otimizadas foram utilizadas para obter os espectros de absorção.

3.3.10 Medida dos tempos de vida de emissão dos estados excitados dos complexos preparados

Os tempos de vida dos estados excitados dos ligantes PDIs 1 e 2 foram obtidos em um laser Nd- YAG com excitação fornecida pelo segundo harmônico a 530 nm. A cinética de crescimento-decaimento de absorção foi medida a cada comprimento de onda por meio de um monocromador (M300, Bentham) e uma fotomultiplicadora (Hamamatsu, model R928P). Os decaimentos dos transientes foram acompanhados utilizando um osciloscópio Tetrionix TDS 340A. A análise dos dados foi realizada com software fornecido pela Edinburgh Instruments. Esses experimentos foram realizados em cooperação com os grupos do Prof. Dr. Amando Suito Ito do Departamento de Física da FFCLRP-USP. Já os experimentos de tempo de vida de emissão para os complexos *cis*-RuCl₂(PDI1)₂, *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI1), *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br] e [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)]²⁺ foram realizados por meio de

espectrofotômetro modelo Fluorolog-3 FL3-22 (Horiba Jobin Yvon), do programa de aquisição dos dados do espectro DataStation V 2.6, com contagem de 65.000 pontos e detector S.1 HV de 950 volts. Esses experimentos foram realizados em cooperação com o grupo do Prof. Dr. José Manuel Gaspar Martins e a Dra Edjane Rocha dos Santos no Centro de Química-Física Molecular no Instituto de Nanociência e Nanotecnologia no Instituto Superior Técnico (IST) da Universidade Técnica de Lisboa (UTL).

3.3.11 Estudos fotofísicos de $^1\text{O}_2$

Esses estudos foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. Matthias Selke da California State University – Los Angeles (CSULA). A geração de $^1\text{O}_2$ e o tempo de vida de emissão (τ) foram determinados a partir da curva de decaimento da fosforescência na região do infravermelho próximo. A emissão a partir da molécula de $^1\text{O}_2$ é vista em 1.270 nm, a qual corresponde à transição de energia singleto-triplete. A relaxação dessa molécula para o estado fundamental é proibida por spin e, portanto, a luminescência é muito fraca. Contudo, utilizou-se um fotodiodo de germânio criogênico altamente sensível para essa fraca emissão. A fonte de excitação é um laser pulsado de Nd-YAG (New Wave Research Mini-Lase II) com filtro de 532 nm. O sinal da emissão é transferido para um computador para estudos dos dados, análises estatísticas e montagem do gráfico.

A determinação do rendimento quântico de oxigênio singleto foi realizado utilizando o padrão azul de metileno em solventes acetonitrila comum e deuterada, metanol-d, diclorometano-d. Inicialmente, foi medida a intensidade de emissão de $^1\text{O}_2$ no tempo $t = 0$ juntamente com a absorção e comparada com os valores obtidos para o composto de referência. Em seguida, foi retirada uma alíquota de 200 μL da amostra e adicionada à mesma quantidade de solvente, obtendo o novo sinal referente à absorção da amostra e à intensidade de emissão de $^1\text{O}_2$. Esse procedimento foi realizado durante 15 vezes para ambos o composto em análise e o padrão. De posse dos valores de absorção e intensidade foram construídas a curva e a relação do coeficiente angular da amostra e do padrão, obtêm-se o valor do $\Phi^1\text{O}_2$ do fotossensibilizador deste trabalho.

O oxigênio singleto pode ser suprimido pelo substrato por reação química (k_r) como também por supressão física (k_q). Esta última pode ocorrer por transferência de energia para o supressor ou por formação de uma espécie transiente chamada de aduto, entre oxigênio singleto e o substrato, seguida por regeneração do substrato e de oxigênio tripleto. A soma das constantes de velocidade da k_q e k_r é muitas vezes referida como a constante total de supressão de oxigênio singleto (k_T), que pode ser medida a partir da supressão de oxigênio singleto resolvido no tempo.

3.4 Ensaios biológicos

Os ensaios biológicos de avaliação de morte celular da levedura *Candida* utilizando os complexos $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$ e $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2\text{-APS})]^{2+}$ foram realizados em colaboração com a Professora Juliana Campos Junqueira e a mestrandia Marisol Velloso no departamento de odontologia da UNESP – São José dos Campos e o protocolo experimental está descrito a seguir.

1º dia: Plaquear *C. albicans* ATCC 18804 em ágar Sabouraud dextrose, incubar à 37°C por 48h.

2º dia: Preparar solução salina (NaCl 0,85%); Preparar placas com o meio de cultura ágar Sabouraud dextrose.

3º dia: Preparar suspensão padronizada de *C. albicans* ATCC 18804 com solução salina (1300 xg 10 min). Fazer a contagem das células em câmara de Neubauer (10^6 ccl/mL); Preparar o fotossensibilizador com metanol (0,1mg/mL), sonicar o fotossensibilizador para solubilizar melhor, filtrar com filtro de membrana 0,22 μm ; Montar o experimento utilizando placa de 96 poços, conforme os grupos experimentais (n=8);

- Grupo PDT = luz + fotossensibilizador (L+ F+);
- Grupo Luz = somente aplicação de luz (L+ F-);
- Grupo Foto = somente aplicação do fotossensibilizador (L- F+);
- Grupo Controle Negativo = sem luz, sem fotossensibilizador (L- F-);
- Grupo Controle Metanol = somente aplicação do metanol.

4º dia: Pipetar 100µL de *C. albicans* nos poços das placas de 96 poços, conforme o grupo experimental. Pipetar 100ul de fotossensibilizador (concentração 100 µM) em metanol (Figura 3.13);

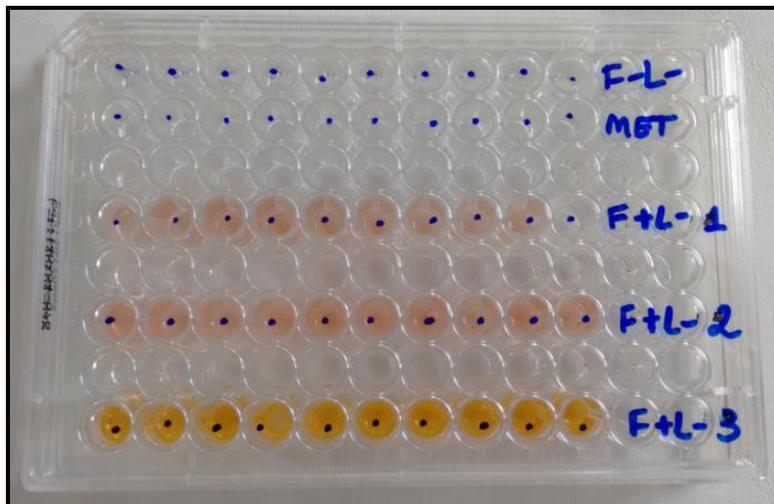


Figura 3.13: Disposição dos grupos experimentais na placa de microtitulação de 96 poços, em que o fotossensibilizador, (1) complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$ e (2) $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)\text{APS}]^2$.

- Agitar a placa por 5 minutos em agitador orbital, posteriormente irradiar cada poço com a luz (comprimento de onda 420 nm, cada lâmpada 8W), conforme o grupo experimental;
- Após irradiação, fazer diluições seriadas de 10^{-2} e 10^{-3} M de cada poço e plaquear 100 µl das suspensões em ágar Sabouraud dextrose, em duplicata.

5º dia: Fazer a contagem de UFC/mL.

4. Resultados e discussão sobre o ligante pdi1 e os seus complexos de Ru(II) e Re(I)

Aqui serão discutidos os resultados obtidos mediante a síntese e caracterização do ligante perileno diimida (PDI1) e os complexos de Ru(II) com esse ligante. Esses complexos foram caracterizados por análise elementar de C, H e N, condutividade molar, espectroscopia de absorção na região do UV/vis e infravermelho, luminescência, espectroscopia de RMN de ^1H e RPE e de espectrometria de massas, além de voltametria cíclica e de pulso diferencial.

Em geral, os compostos derivados de perileno são caracterizados pela estabilidade fotoquímica e térmica.^[46,47] De acordo com o previsto, os ligantes preparados foram avaliados quanto à estabilidade térmica e verificou-se que os mesmos permaneceram estáveis até 350°C.

Todos os ligantes e os complexos foram irradiados com luz contínua durante 1 h no comprimento de onda de 480 nm e acompanhados por absorção no UV-vis e luminescência e não mostraram alterações em seus espectros, indicando estabilidade térmica e fotoquímica tanto no estado sólido quanto em DMSO com intensidade da lâmpada incidente $I_0 = 2,25 \times 10^{-7}$ Einstein s^{-1} .

4.1- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho dos precursores e do PDI1 e dos complexos foram obtidos em pastilha de CsI e de KBr, respectivamente na região entre 4.000-250 cm^{-1} . Os espectros de IV mostrados nas Figuras 4.1 a 4.4 são coerentes com as estruturas propostas para os compostos. O espectro de IV para o precursor PTCDA, em pastilha de KBr, apresenta quatro estiramentos fortes e finos atribuídos as carbonilas de anidridos¹⁷: $\nu_{\text{C=O}} = 1.730, 1.742, 1.753, 1.780 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.1).

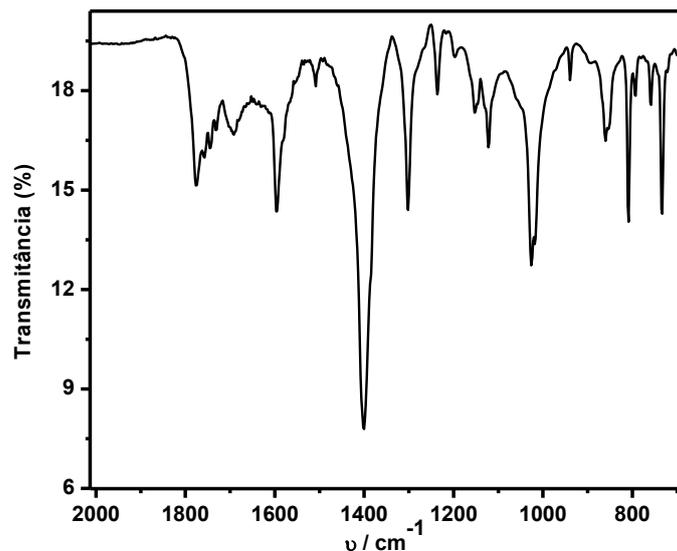


Figura 4.1: Espectro de IV em pastilha de KBr do PTCDA.

Para o precursor 5-amino-1,10-fenantrolina em padrão KBr, foram observadas bandas de deformação angular de ligação N-H de aminas aromáticas^[52] em $\delta_{\text{N-H}} = 1.613$ e 1.638 cm^{-1} , e estiramentos de NH_2 em $\nu_{\text{NH}_2} = 3.211$; 3.338 e 3.413 cm^{-1} . A literatura^[51] mostra o espectro de IV obtido em pastilhas de KBr para o complexo precursor $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$, em que estão presentes cinco estiramentos fortes e finos de carbonila: $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}} = 1.928$; 1.959 ; 1.987 ; 2.023 e 2.069 cm^{-1} , típicos de um complexo pentacarbonil.

Para o complexo mononuclear de Re, os três estiramentos de carbonila^[52] em $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}} = 1.896$, 1.918 (em sobreposição) e 2.022 cm^{-1} para o complexo $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PDI1})\text{Br}$ são concordantes com a geometria facial do complexo,^[53,54] (Figura 4.2). Essas bandas são similares a outros complexos tricarbonil de Re(I), e.g., o complexo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{py}]$, que apresenta bandas em 2.026 ; 1.901 e 1.907 cm^{-1} .^[53]

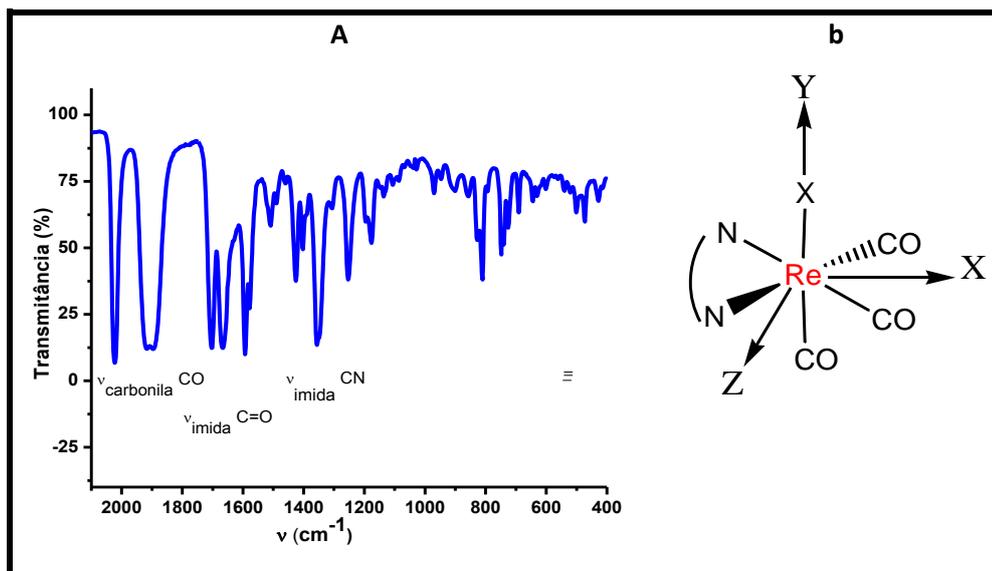


Figura 4.2: (a) Espectro de IV e do complexo *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br] em padrão CsI sólido e (b) representação do ambiente de coordenação para o isômero facial do complexo genérico tricarbonyl de Re.

Dependendo do ligante coordenado, podem aparecer apenas duas bandas. Nesse complexo, duas bandas estão relativamente sobrepostas. Tanto as posições quanto a sobreposição das bandas das carbonilas no espectro de IV estão relacionadas à densidade de elétrons do orbital d no centro metálico de rênio, que pode ser atribuída à retrodoação entre o centro metálico e o ligante.^[35]

No espectro de IV do PDI1 (Figura 4.3), observamos a formação de dois estiramentos em $\nu_{\text{C=O}}$ em 1.710 e 1.662 cm^{-1} correspondentes às carbonilas de imidas ($\nu_{\text{C=O}}$ imidas)¹ e o desaparecimento dos 4 estiramentos $\nu_{\text{C=O}}$ anidrido entre 1.730-1.780 cm^{-1} , indicando a ligação entre o dianidrido do PTCDA e o grupo amina da 5-amino-1,10-fenantrolina, com a formação da função imida. Similarmente, a banda característica do estiramento C–O–C em 1.102 cm^{-1} foi substituída pela banda do estiramento C–N ($\nu_{\text{C–N}} = 1.355 \text{ cm}^{-1}$). Além dessas, foram observadas bandas em 1.592 e 1.577 cm^{-1} ($\delta_{\text{C=C}}$ anel aromático) e 861 e 740 cm^{-1} ($\delta_{\text{C–H}}$).^[54]

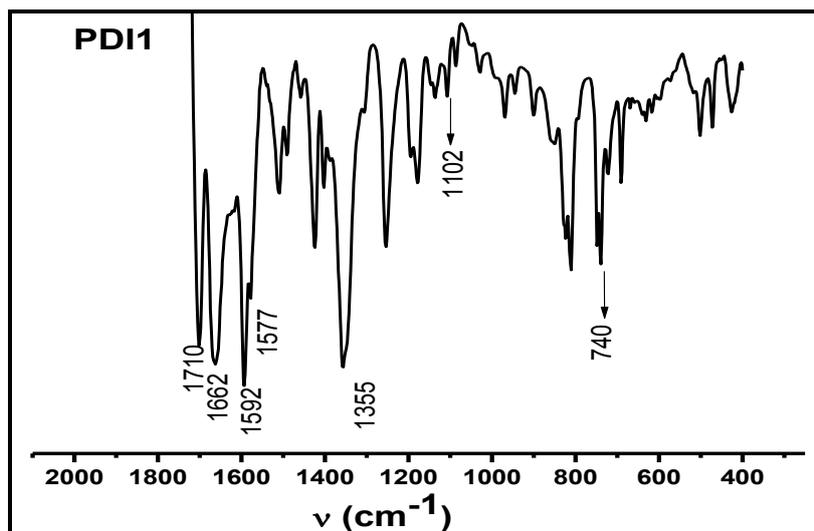


Figura 4.3: Espectro de IV para os compostos PDI1 em pastilha de CsI sólido na faixa de 2000-400 cm^{-1} .

As Figuras 4.3 e 4.4 mostram também dois estiramentos C-N correspondentes à função imida sobrepostos em $\nu_{\text{CN}} = 1.356 \text{ cm}^{-1}$, presentes no espectro do PDI1, que permanecem após a coordenação do ligante ao centro metálico de Ru(II) ou Re(I). Da mesma forma, as outras bandas presentes no PDI1 mantiveram-se inalteradas no espectro dos complexos, sugerindo que a coordenação ao centro metálico não afetou as bandas dos ligantes. Os dois complexos e PDI1 exibem modos N-imida, indicando que os substituintes naquela posição — nesse caso, o grupo fenantrolina — não influenciam os níveis de energia dos compostos e assim não há diferença nos espectros de IV.^[55]

A confirmação da coordenação dos cloretos ao íon metálico pode ser verificada pelas bandas na região de menor número de onda dos espectros, entre 350 e 250 cm^{-1} que são características dos estiramentos simétrico e assimétrico dos ligantes *cis*-cloro coordenado ao rutênio. Porém, essas bandas geralmente são fracas e podem ser sobrepostas por outras bandas.^[54]

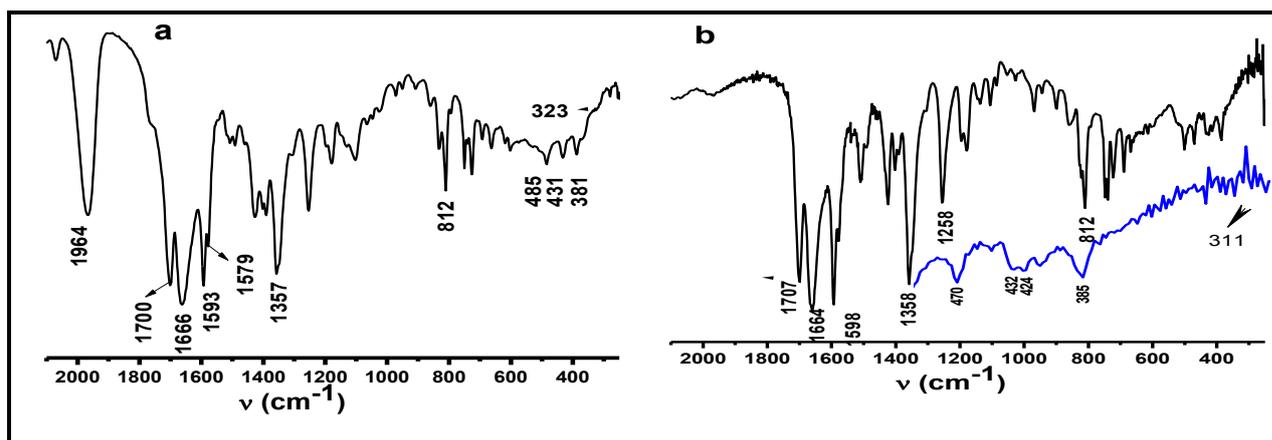


Figura 4.4. Espectro de IV para os compostos (a) *cis*-RuCl₂(PDI1)₂, (b) *cis*-RuCl₂(1,10-*fen*)(PDI1), sintetizados nesse trabalho em padrão CsI sólido.

A Tabela 4.1 mostra os principais estiramentos e seus valores dos compostos.

Tabela 4.1: Atribuições dos picos observados para os compostos na região do infravermelho comparando valores com os encontrados na literatura, frequências em cm⁻¹.^[57,58,59]

Complexos	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{imida}}$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{Ru}-\text{Cl})$
PDI1	1.710, 1.662	-	1.592, 1.577	1.355	
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PDI1) ₂]	1.700, 1.666	-	1.595, 1.579	1.357	381, 321
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (1,10- <i>fen</i>)(PDI1)]	1.699, 1.662	-	1.593, 1.577	1.357	385, 311
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (PDI1)Br]	1.707, 1.670	* 2.021, 1.919, 1.901	1.593, 1.579	1.357	

* ν_{CO} , indicando geometria facial do Re.

4.2 Espectroscopia de RMN de ¹H

Os sinais dos prótons para estes compostos apresentaram baixa resolução, o que dificultou e, em alguns casos, impediu a atribuição dos sinais aos ¹H correspondentes. Em geral, os compostos derivados de perileno formam agregados mesmo em concentrações baixas (~10⁻⁶ M),^[56] podendo levar ao alargamento dos sinais.^[57] Nesses experimentos, usamos a concentração de 3 mg/600 μl para obter o espectro de ¹H-RMN e nessa

concentração a molécula encontra-se na forma de agregados. Outro fator que pode ter causado o alargamento dos sinais, como será discutido adiante, é devido ao fato de alguns complexos serem espécies radicalares no estado fundamental e a propriedade paramagnética dos compostos em acelerar o tempo de relaxação^[56] e com isso levar ao alargamento dos sinais.

4.2.1 PDI1

Não foi possível obter o espectro de ^1H -RMN para o ligante PDI1. O espectro de ^1H -RMN do PTCDA em meio básico é mostrado na Figura 4.5. Nesse espectro, pode-se observar a presença de dois dubletos referentes aos oitos hidrogênios (8H) dos anéis aromáticos do perileno. Sabe-se que PTCDA encontra-se hidrolisado na forma básica^[58] e, portanto, seriam esperados os hidrogênios relativos ao ácido carboxílico em 11 ppm, uma vez que a água do solvente poderia acarretar na hidrólise do PTCDA. No entanto, não observamos esses sinais provavelmente devido à troca desses H por D do solvente.

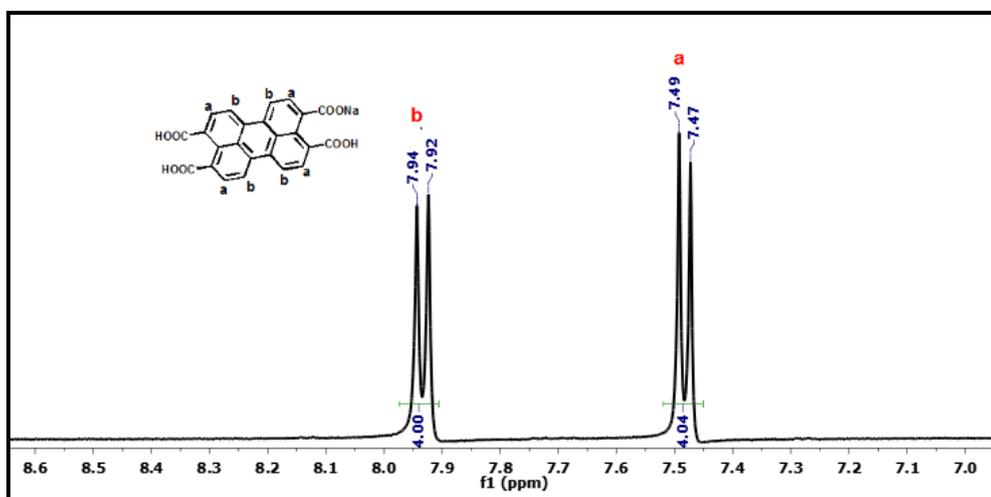


Figura 4.5: Espectro de ^1H -RMN do precursor PTCDA em D_2O /Meio básico à 25°C .

Na Figura 4.6 apresentamos o espectro de ^1H do precursor, 5-amino fenantrolina bem como a integração dos sinais. Os sinais na faixa de $8,95$ a $6,9$ ppm são referentes aos hidrogênios aromáticos e, quando ancorado ao perileno, os sinais são alargados e sobrepostos aos hidrogênios do perileno, dificultando as atribuições.

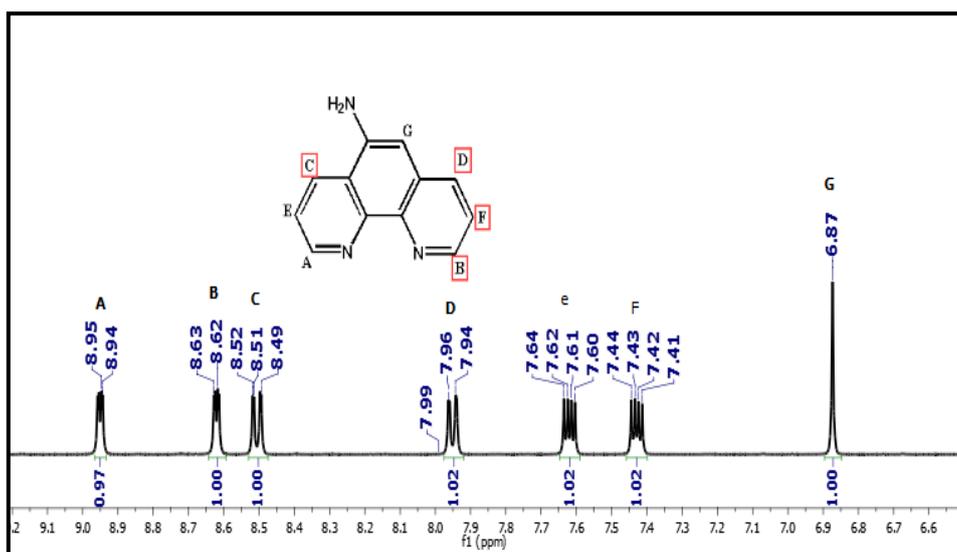


Figura 4.6: Espectro de ^1H -RMN do precursor 5-amino fenantrolina em acetonitrila à 25°C

4.2.2 *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{PDI1})_2$

O espectro de ^1H do RMN para o complexo *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{PDI1})_2$ apresentou alargamento de todos os sinais, provavelmente, causado pelo efeito de agregação. O somatório da integração dos sinais de 44 ^1H é o correspondente para o complexo proposto, informando que a formulação estrutural do composto proposto está correta.

Observamos os sinais referentes ao perileno na região de mais alta frequência, que compreende 9,30-9,35 e 9,12-9,07 ppm. Por outro lado, alguns prótons da fenantrolina aparecem na mesma região dos ^1H do perileno 9,12-9,07 ppm e os outros são mostrados de 8,71 a 7,95 ppm, como mostrado na Figura 4.7.

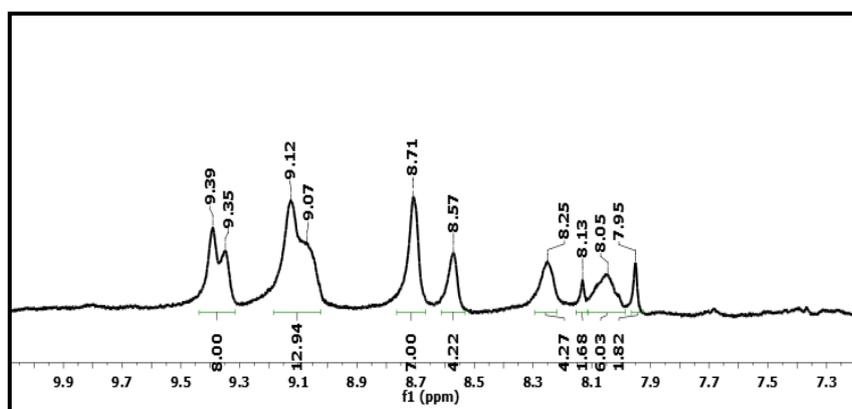


Figura 4.7: Espectro de ^1H -RMN do complexo *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{PDI1})_2$ em DMSO à 25°C.

4.2.3 RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)

Para o complexo *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI1) (Figura 4.8), foi possível atribuir os ¹H referentes à fenantrolina e ao perileno, cuja integral foi condizente com os 21 átomos de ¹H. Observa-se que alguns sinais estão alargados, decorrente do efeito de agregação. Os sinais referentes ao perileno aparecem como dois dubletos na região de 8,82–8,28 ppm e os prótons do anel aromático da fenantrolina aparecem em 7,94 ppm (multiplete), 7,70-7,67 (triplete), 7,54-7,52 (triplete) e 7,46-7,44 (multiplete).

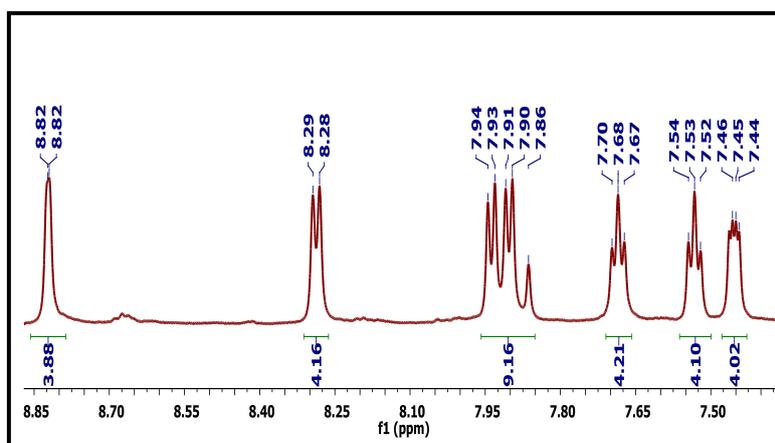


Figura 4.8: Espectro de ¹H-RMN do complexo Ru(1,10-fen)(PDI1)Cl₂ em DMSO à 25°C.

Para o complexo *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br] não foi possível obter o espectro de ¹H. Mesmo após muitas tentativas, o espectro mostrou os sinais alargados, impossibilitando a integração dos sinais.

4.3- Análise Elementar de C, H, N e Dados de Condutividade Molar

Os resultados obtidos de análise elementar para os teores de C, H e N (Tabela 4.2) confirmaram a composição dos compostos, uma vez que o teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio obtidos experimentalmente apresentam os valores esperados. As medidas de condutividade foram obtidas para soluções dos compostos de concentração 1×10⁻³ M em DMSO ou metanol à temperatura de 25°C. Os valores obtidos de condutividade molar apresentados na Tabela 4.2 mostram que as condutividades de alguns complexos estão dentro da faixa do solvente puro, sendo, portanto, neutros em solução, *i.e.*, não-eletrólitos,

corroborando com a estrutura proposta de dois cloretos coordenados à 1ª esfera de coordenação ao centro metálico de Ru(II) e brometo, no caso do complexo de Re(I).

Tabela 4.2: Dados de condutividade molar e análise elementar de C, H e N dos compostos propostos nesse trabalho.

Compostos	M.M (g/mol)	Análise elementar calculado (experimental)			Condutividade molar complexo /solvente (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
		%			
		C	H	N	
PDI1	746,73	77,21	2,97	11,25	-
C ₄₈ H ₂₆ N ₆ O ₄		(77,36)	(3,02)	(11,02)	
<i>cis</i> -RuCl ₂ (PDI1) ₂	1.665,43	69,23	2,66	10,09	1,55 ^a
C ₉₆ H ₄₄ Cl ₂ N ₁₂ O ₈ Ru		(69,09)	(2,61)	(10,20)	
<i>cis</i> -RuCl ₂ (1,10- fen)(PDI)	1.098,91	65,58	2,75	10,20	1,75 ^a
C ₃₀ H ₃₀ Cl ₂ N ₈ O ₄ Ru		(67,08)	(2,90)	(11,00)	
[<i>fac</i> -Re (CO) ₃ (PDI1)Br	1.099,09	55,69	2,29	7,64	3,79 ^b
C ₅₁ H ₂₂ BrN ₆ O ₇ Re		(55,06)	(2,45)	(7,65)	

a: condutividade do solvente a: acetonitrila: (1,22) e b: metanol (3,01) (ohm⁻¹ cm² mol⁻¹)

4.4- Espectroscopia de absorção eletrônica UV-vis

Os espectros eletrônicos do PTCDA, PDI1, *cis*-RuCl₂(PDI1)₂, *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI1) e *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br] foram obtidos em solução de DMF e registrados na região de 1.100-250 nm (Figura 4.9). As transições eletrônicas típicas do perileno não são, em geral, muito alteradas por substituintes na posição imida; portanto, espera-se que o espectro eletrônico do PDI1 apresente características similares ao espectro de absorção para o precursor PTCDA,^[59,60] *i.e.*, com estruturas vibracionais resolvidas.

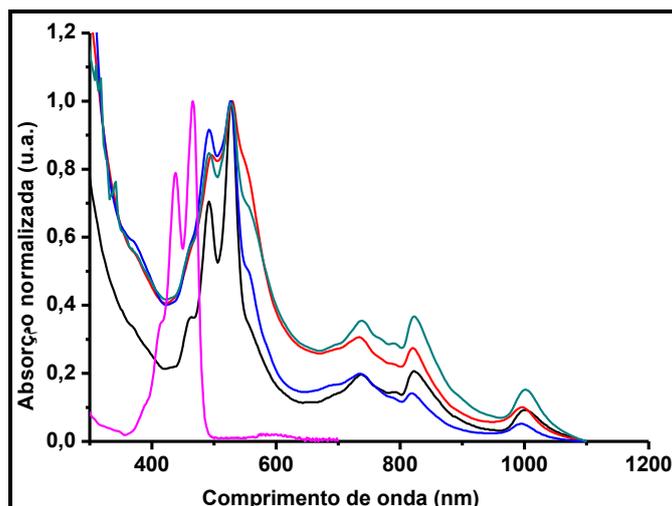


Figura 4.9: Espectros de absorção, do precursor PTCDA (---) em meio aquoso, PDI1 (----), *cis*-RuCl₂(PDI)₂ (---), *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI1) (---) e *fac*-Re(CO)₃(PDI1)Br (---) em DMF à temperatura ambiente 30°C na faixa de 250-1.200 nm, na concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ M.

Em comparação com outros compostos descritos na literatura,^[59] essas absorções são atribuídas da seguinte maneira. A absorção em 550 nm é atribuída à transição de menor energia do estado fundamental singleto (nível vibracional zero) para o primeiro nível vibracional do estado excitado singleto 0→0, enquanto os outros três ombros subsequentes, com menor intensidade correspondem às transições para os níveis vibracionais excitados singletos de maior energia (0→1 em 495 nm; 0→2 em 465 nm; e 0→3 em 437 nm).

Apesar da ligação da fenantrolina ao PTCDA manter a absorção estruturada da mesma forma que para o precursor PTCDA, o espectro eletrônico do PDI1 é deslocado para maiores comprimentos de onda devido ao aumento na conjugação do perileno, o que leva a uma diminuição do intervalo de energia entre o HOMO e o LUMO do ligante.

As bandas de absorção larga e estruturada obtidas são similares à somatória das bandas de absorção de MLCT (Ru→ α -diimina) dos complexos polipiridínicos de Ru(II) e do ligante perileno, sugerindo uma sobreposição de transições eletrônicas de menor energia de LLCT(perileno) e de MLCT (Ru→1,10-fen-perileno). Para complexos de triscarbonil de Re(I), em geral, a absorção proveniente da transição eletrônica de MLCT (Re- α -diimina) aparece como um ombro largo na região do UV, *i.e.*, início do visível (350-370 nm), apresentando absorvidade molar (ϵ) ao redor de $5.000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$.^[36a,b] Nota-se um aumento na absorção nesta região em relação ao ligante livre, indicando

a presença da absorção de MLCT em 370 nm, com absorptividade molar ao redor de $10.000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$. Além disso, foram observados valores baixos de ϵ no espectro de absorção do *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br] (Tabela 4.3), em que a absorptividade molar ao redor de $2.565 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ na banda da MLCT em 375 nm e de $14.300 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ na banda do perileno em 535 nm.

Comparando-se o espectro de absorção de complexos polipiridínicos de Ru(II) como por exemplo o complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ com os complexos tricarbonil de Re(I) podemos observar diferenças significativas.^[36a] Por exemplo, enquanto os complexos de Ru(II) absorvem na região do visível (450 nm, $\epsilon = 10.000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, para $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) os complexos de Re(I) absorvem luz de comprimentos de onda baixos na região de 350 a 380 nm com absorptividades ($\sim 5.000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$).

Esta diferença pode ser explicada pela alta covalência da ligação Re-CO, pois a carbonila possui orbitais π vazios e o rênio(I), cujo orbitais π (t_{2g}) são preenchidos, doa densidade eletrônica π para o ligante CO. Ao mesmo tempo, a carbonila doa densidade sigma para o rênio(I), ocorrendo assim a retrodoação, a qual estabiliza o centro metálico^[61] (Figura 4.10).

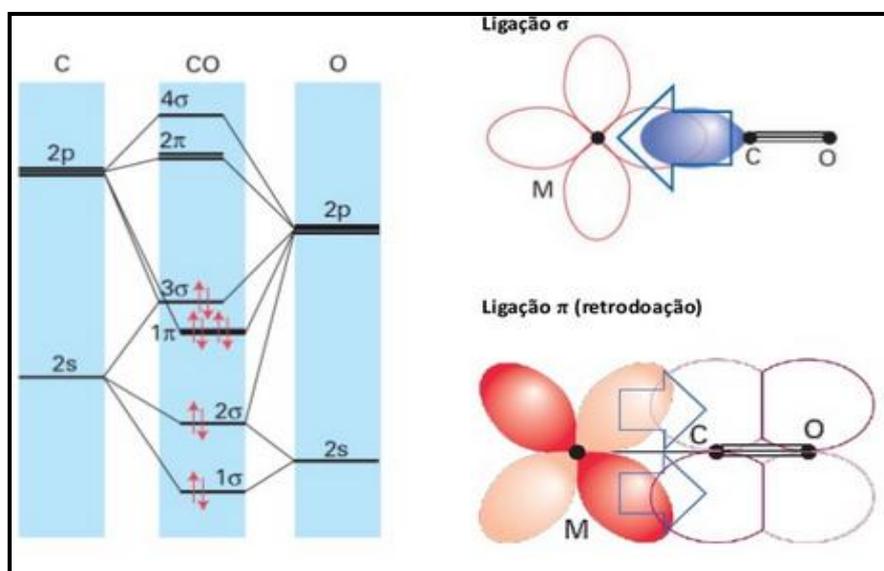


Figura 4.10: Retrodoação π - π^* na ligação do ligante CO com o centro metálico rênio(I). Figura retirada de Jones.^[61]

Observa-se que os compostos apresentam absorção entre 400-1000 nm. Nestes comprimentos de onda, o cálculo das absorptividades molares (ϵ) foi realizado usando a Lei de Lambert-Beer, mostrados na Tabela 4.3.^[62,63]

Tabela 4.3: Propriedades de absorção dos precursores e do complexo em meio fluido

Composto	λ_{max} (nm) / ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
PTCDA ^a	390 (4.930), 412 (15.720), 438 (37.260) e 466 (47.200)
PDI1 ^b	433 (2.600), 463 (9.170), 495 (22.230) e 532 (37.100)
<i>cis</i> -RuCl ₂ (PDI1) ₂ ^b	475 (4.500), 511 (~6.000), 555 (1.185), 738 (910)
<i>cis</i> -RuCl ₂ (1,10-fen)(PDI1) ^b	464 (~5.200), 490 (~5.900), 528 (6.350), 555 (9.900), 738 (~1.200)
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (PDI1)Br] ^b	375 (~9.890), 465 (7.300), 500(11.571), 532 (13.850), 557 (11.430), 737 (1.371)

^a meio aquoso alcalino, ^b DMSO

As bandas na região de 490-530nm com $\epsilon \sim 40.000$ L mol⁻¹ cm⁻¹ para o PDI1 são atribuídas às transições IL de caráter π - π^* .^[59] Com a coordenação ao centro metálico, essas transições eletrônicas tornaram-se menos intensas; os valores de absorvidade molar diminuíram cerca de duas a três vezes. Essa alteração pode estar relacionada à alteração do efeito de conjugação.

Observamos o aparecimento de três novas bandas na região de menor energia (700-1.000 nm) o que segundo a literatura pode ser devido à agregação das moléculas do perileno, uma vez que o solvente usado na obtenção do espectro eletrônico DMF contribui com a formação dos agregados. Assim, obtivemos espectros UV-vis em solventes apolares, polar prótico e aprótico, tais como acetona e ciclohexano, metanol e diclorometano (Figura 4.11)

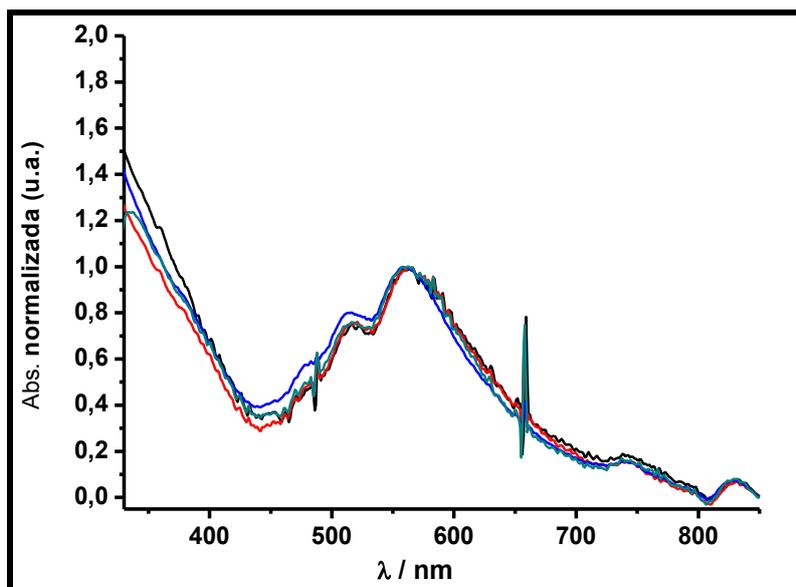


Figura 4.11: Espectro eletrônico em vários solventes (----) metanol, (-----) ciclohexano, (-----) diclorometano e acetona (---) do complexo *cis*-RuCl₂(PDI1)₂.

Para o complexo *cis*-RuCl₂(PDI1) observamos que as duas bandas em 736 e 822 nm apareceram em todos os solventes testados, sugerindo que são independentes do solvente. A banda em 1.000 nm não foi possível ser obtida devido à limitação do espectrofotômetro. A independência dos solventes na formação dessas bandas foi observada para o PDI1 e os complexos *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)], e *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br]. Dessa forma, acreditamos que a agregação se mantém em diversos solventes.

Esses resultados indicam um processo de agregação. Para corroborá-los, foram realizados estudos de emissão dos complexos e ligantes em diferentes concentrações e são descritos a seguir.

4.5 Estudos fotofísicos no estado estacionário

Os espectros de emissão dos complexos *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂], *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)] e *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br] em solvente DMF estão apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13. Para estudar o efeito do cromóforo perileno bem como as transições ¹IL e ³MLCT dos complexos polipiridínicos, os compostos foram excitados em dois comprimentos de onda (370 nm e 490 nm). O ligante PDI1 e os complexos polipiridínicos de Ru(II) e Re(I) *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂], *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)], e *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br]

apresentaram uma emissão larga e bem estruturada com três máximos em 544, 586, 645 nm independentes do comprimento de onda de excitação, que podem ser provenientes dos estados excitados singleto com características de $^1\text{ILCT } (\pi \rightarrow \pi^*)$.^[64]

Com exceção do complexo *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)], o qual apresentou emissão máxima em 590 nm, o ligante PDI1 e os outros complexos apresentaram banda de emissão máximo em 550 nm, atribuída à banda de transição 0←0. Além dessa mudança, o complexo *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)] apresentou mudança na intensidade de emissão nas bandas, uma vez que a banda A^{1←0} foi a mais intensa e para todos os outros complexos a banda A^{0←0} foi a de maior energia.^[64] Uma vez que o complexo *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)] apresenta uma fenantrolina não derivatizada coordenada ao centro metálico, a vibração desta pode causar uma mudança na geometria da molécula no estado excitado e, assim, causar a mudança observada.

As propriedades luminescentes de um complexo, bem como os processos fotofísicos no estado excitado, estão relacionadas à energia de ordenação das moléculas no estado excitado e, em particular, com o efeito eletrônico dos ligantes (Teoria do Campo Ligante). Dessa forma, a substituição de ligantes pode levar a mudanças nas propriedades luminescentes^[65]

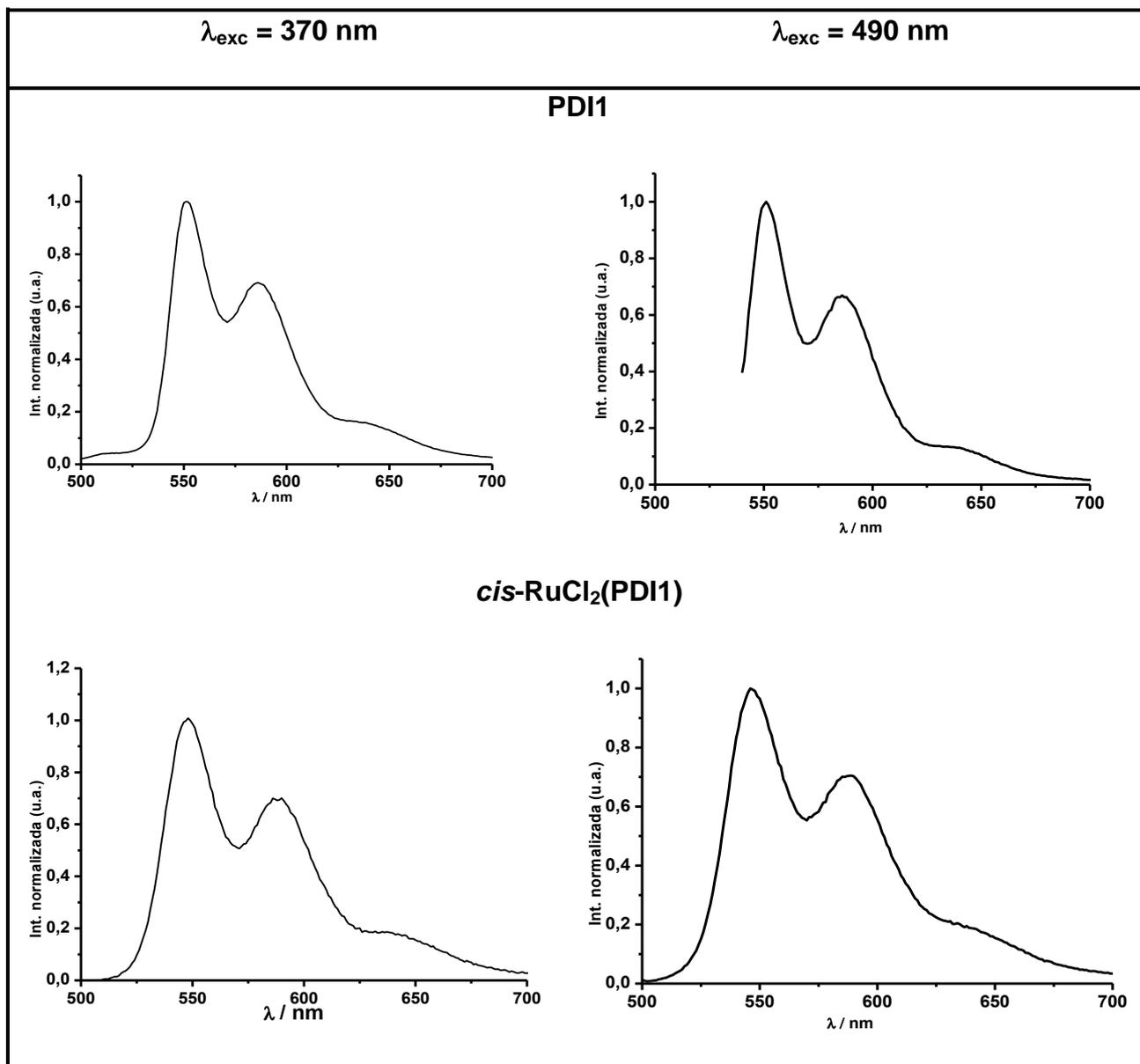


Figura 4.12: Espectro de luminescência dos compostos PDI1 e *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂] em DMF à 25 para 0°C, na concentração de $\sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$.

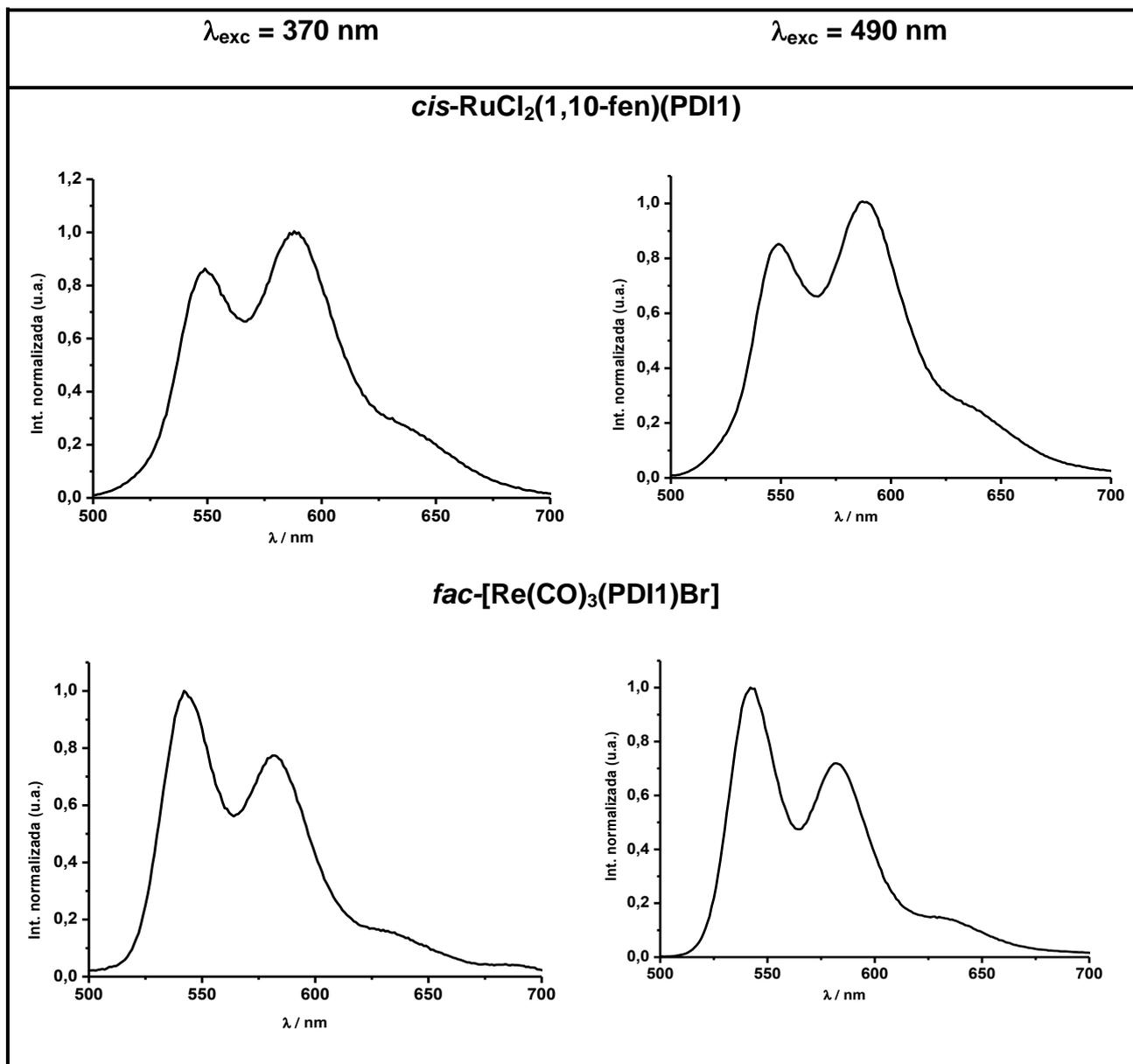


Figura 4.13: Espectro de luminescência dos compostos *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)] e *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br] em DMF à 25 para 0°C, na concentração de $\sim 1.0 \times 10^{-6}$ M

4.5.1 Deslocamento de Stokes (ΔS)

No espectro de emissão do complexo precursor *fac*-[Re(CO)₃(1,10-fen)Br], observou-se uma banda larga em 593 nm, com um ombro em 637 nm, atribuída à emissão ³MLCT, com ΔS de 10.245 cm^{-1} (Figura 4.14). Comparando-se o espectro de emissão e excitação dos complexos *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br] e *fac*-[Re(CO)₃(1,10-fen)Br], excitados em 370 nm, verificou-se que a derivatização da fenantrolina com o perileno levou o complexo *fac*-

$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PDI1})\text{Br}]$ a exibir maior característica $^1\text{ILCT}$, com ΔS significativamente menor que o observado para o outro complexo.

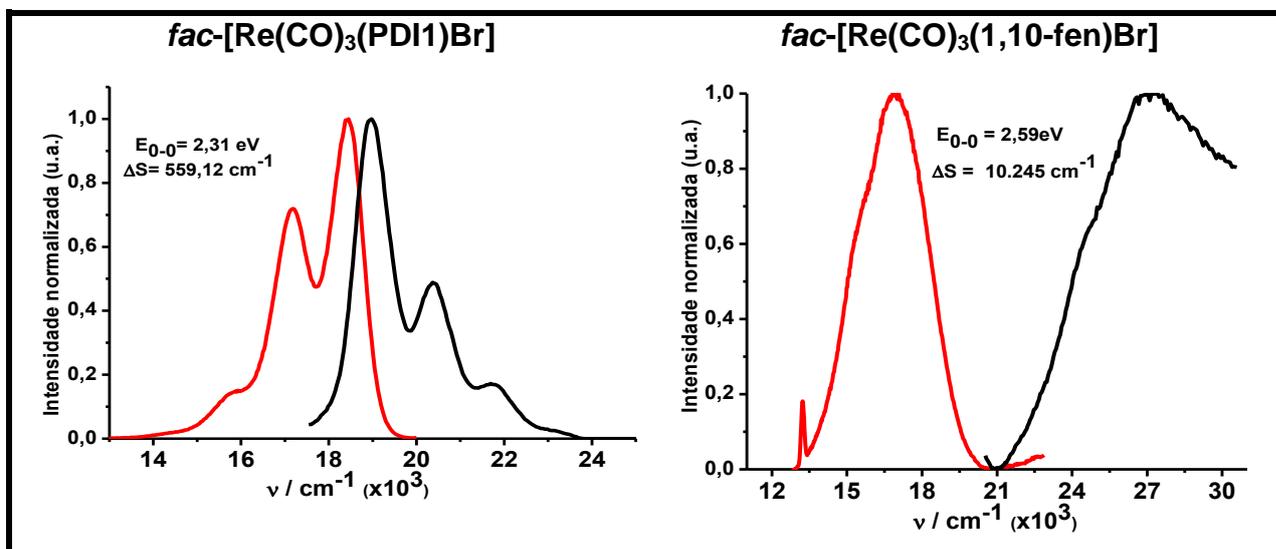


Figura 4.14: Espectro de emissão (----) e excitação (----) do complexo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PDI1})\text{Br}]$ (a) e $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{fen})\text{Br}]$ (b) em DMF, $c = 2,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Com exceção do complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(1,10\text{-fen})(\text{PDI1})]$, os espectros de excitação para os outros complexos de $\text{Re}(\text{I})$ e $\text{Ru}(\text{II})$ estudados são imagens especulares dos seus respectivos espectros de emissão (Figura 4.15), apresentando um pequeno deslocamento de Stokes, indicando que a maior parte da emissão é provavelmente oriunda dos estados excitados internos do ligante perileno. Já no caso do complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(1,10\text{-fen})(\text{PDI1})]$, os espectros de emissão e excitação não mostram ser semelhantes entre si, o que indica que a espécie no estado excitado é diferente daquela no estado fundamental.

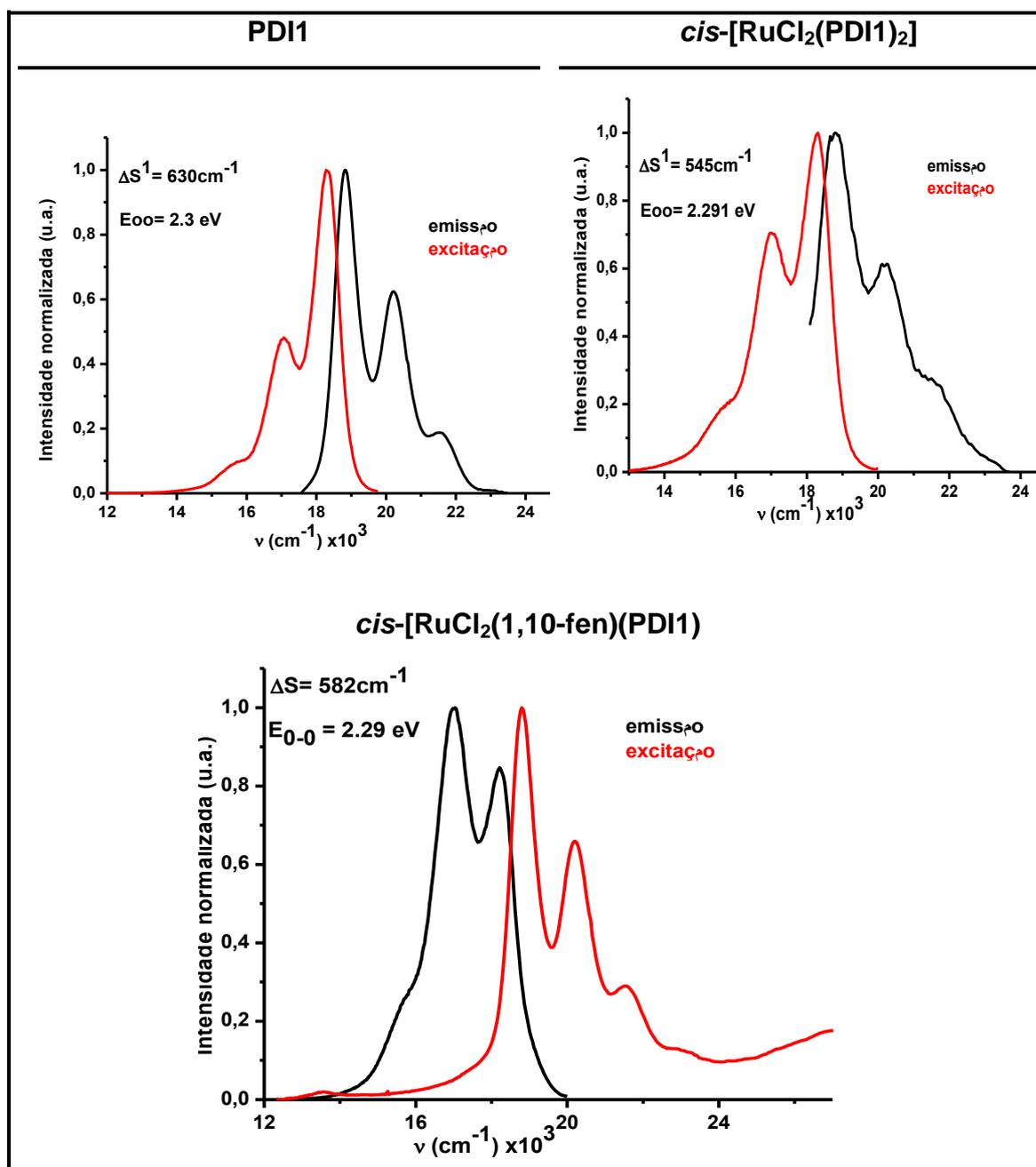


Figura 4.15: Deslocamento de Stokes dos compostos PDI1, *cis*-RuCl₂(PDI1)₂ e *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)], em solução de DMF

Os máximos de emissão e excitação e os deslocamentos de Stokes dos compostos estudados no presente trabalho estão relacionados na Tabela 4.4 a seguir.

Tabela 4.4: Propriedades de fotofísicas dos precursores e dos complexos em meio fluido.

Composto	Emissão	Excitação	ΔS (cm ⁻¹)
	λ_{max} (cm ⁻¹)	λ_{max} (cm ⁻¹)	
PTCDA ^a	18.181; 19.608; 20.705	21.413; 22.279; 24.271; 25.907	669
PDI1 ^b	15.723; 17.065; 18.382	18.868; 20243; 21.598; 23.256	488
<i>fac</i> - [Re(CO) ₃ (PDI1)Br] ^b	15.773; 17.182; 18.415	18.750; 20.336, 21.739	559
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (1,10- fen)Br] ^b	15.699; 16.863	26.954	10.245
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PDI1) ₂]	15.601; 17.007; 18.315	18.832; 20.161, 21.739	545
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (1,10- fen)(PDI1),	15.625; 17.035; 18.215	18.832; 20.202, 21.551; 22.988	582

^a meio aquoso alcalino, ^b DMF

4.6 Estudos de agregação

Os compostos simétricos e planares, *e.g.*, perileno, apresentam alta tendência para formação de agregados moleculares o que pode ser facilitado pelas condições do meio, como solvente e temperatura.^[66,67] Em solução, os agregados exibem mudanças significativas nas bandas de absorção quando comparados às das espécies monoméricas, tais como o alargamento dos sinais no RMN e o deslocamento e alargamento das bandas no UV-vis. De acordo com a análise do espectro, vários padrões de agregação dos derivados de perileno em diferentes meios são propostos.^[68] O deslocamento batocrômico é chamado de agregado do tipo J (J é devido ao nome de Jelly, um dos primeiros pesquisadores que investigou esse tipo de comportamento) e hipsocrômico classificado como agregado do tipo-H (H deriva do nome hipsocrômico, (Figura 4.16).

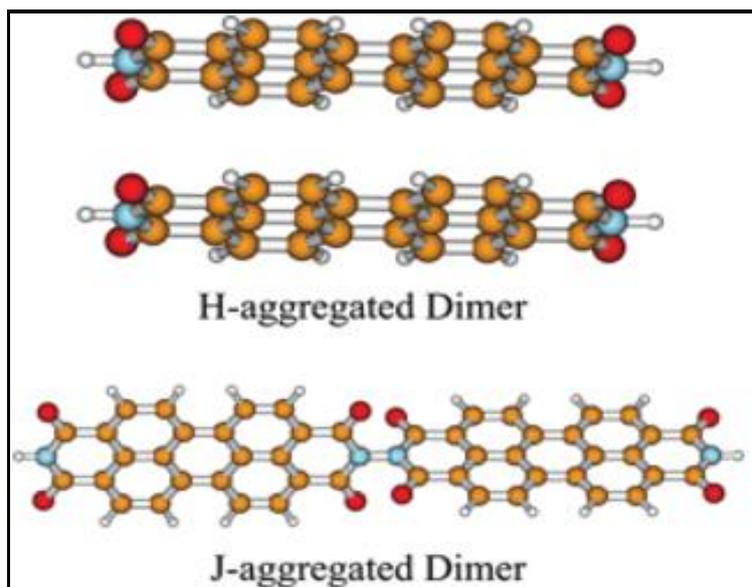


Figura 4.16: Dímeros de agregados tipo H e J.^[69]

Para verificar a possibilidade de agregação investigamos a dependência do espectro de emissão e absorção em função da concentração do complexo e em diferentes temperaturas.

4.6.1 Efeito da concentração

Em geral, quando a solução do fluoróforo está diluída, pode-se considerar que a emissão observada é característica da molécula isolada. Porém, com o aumento da concentração, vários tipos de processos podem ocorrer, os quais podem alterar seu perfil espectral, e.g., a formação de dímeros no estado eletrônico fundamental, que pode ser observada em espectros de absorção com o aparecimento de bandas na região do vermelho^[66] e a formação de dímeros no estado eletrônico excitado, ao qual se dá o nome de *excímero*.^[69]

Na estrutura de perileno tetracarboxílico diimida livre ocorrem interações fracas, direcionando a auto-organização das moléculas por meio de efeito hidrofóbico — que é minimizado em solventes orgânicos — e, principalmente, pela sobreposição de orbitais π entre os anéis aromáticos, gerando a agregação das moléculas. Em concentrações diluídas, os derivados de perileno encontram-se predominantemente como monômeros livres. Quando se

aumenta a concentração, aumentam também as interações intermoleculares e ocorre a auto-organização das moléculas.^[68]

Os espectros de absorção na região do UV-vis de compostos derivados de perilenos são sensíveis à distância e orientação das moléculas^[68,69] e têm sido amplamente usados para estudar as interações π - π^* *stacking*. As Figuras 4.17-4.19 mostram os espectros de absorção e de emissão dos complexos em diferentes concentrações em DMSO.

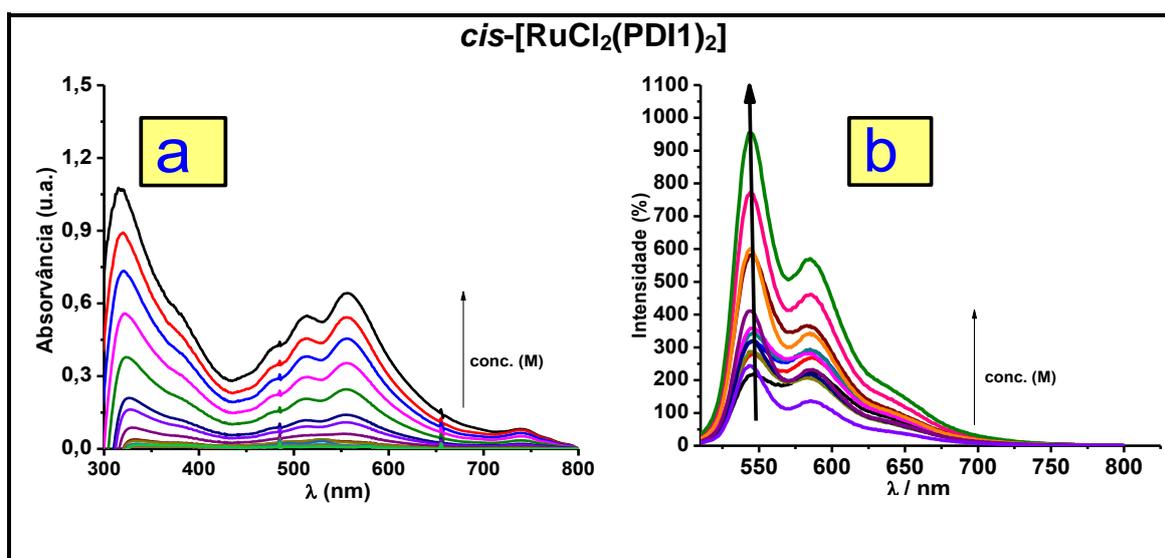


Figura 4.17: Espectro de absorção (a) e emissão ($\lambda_{exc} = 490$ nm) (b) do complexo *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂] em solução de DMF variando a concentração de $8,17 \times 10^{-5}$ para $2,0 \times 10^{-8}$ (M) .

Para o complexo *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂], observa-se o fenômeno físico que pode ser atribuído à agregação. Para soluções diluídas ($0,067 \mu\text{M}$), os espectros de absorção obtidos são similares à forma monomérica, como descrito na literatura,^[69,70] enquanto que as intensidades das transições vibrônicas $A^{0 \rightarrow 0}$ (530 nm) e $A^{0 \rightarrow 1}$ (493 nm) são invertidas em concentrações maiores, indicando que houve interações do tipo π - π^* *stacking*.^[66,67] A esse respeito, observou-se no espectro de emissão do complexo *fac*-Re(CO)₃PDI1Br uma alteração da intensidade em função da variação da concentração na primeira transição eletrônica do perileno (banda $A^{0 \leftarrow 0}$). A relação entre as bandas $A^{0 \leftarrow 0}$ e $A^{0 \leftarrow 1}$ se altera de modo que a banda $A^{0 \leftarrow 0}$ diminui sua intensidade, enquanto que a banda $A^{0 \leftarrow 1}$ aumenta. (Figura 4.18).

Esse fenômeno é explicado pelo princípio de Franck-Condon, no qual as transições eletrônicas de absorção ocorrem verticalmente e a suas

permissividades dependem da função de onda dos estados vibracionais, o que influencia na probabilidade da transição eletrônica.^[70] Como o perileno praticamente não sofre alteração da geometria, ele pode ser caracterizado por curvas de potencial alinhadas verticalmente de tal modo que a transição $A^{0 \rightarrow 0}$ seja mais permitida. Entretanto, quando os monômeros se agregam para formar dímeros ou agregados maiores, a conformação pode ser alterada e a curva de potencial no estado excitado se modifica de forma que as transições $A^{0 \rightarrow 1}$ e $A^{0 \rightarrow 2}$ tornam-se as mais permitidas sucessivamente.

Em geral considera-se que quando o valor da relação entre as bandas $A^{0 \rightarrow 0}/A^{0 \rightarrow 1}$ e $A^{0 \rightarrow 1}/A^{0 \rightarrow 2}$ é inferior a um, a espécie predominante é o monômero e quando a relação é superior a um, predomina-se o dímero.^[66]

No gráfico de absorção versus comprimento de onda (Figura 4.18), obtém-se o cruzamento das duas relações entre bandas de emissão em função da concentração do complexo, ponto na qual se obtém a concentração aproximada de $7,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $4,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, em que ocorre o equilíbrio entre as espécies monoméricas e diméricas para os complexos *fac*-[[Re(CO)₃(PDI1)Br] e *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1), respectivamente.

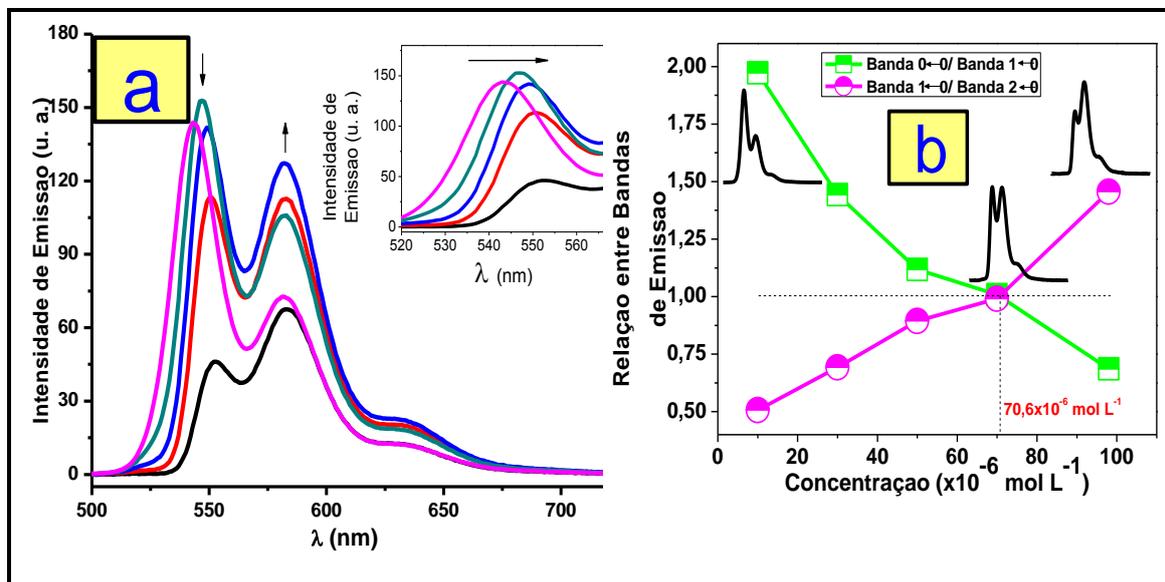


Figura 4.18: (a) Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 490 \text{ nm}$) do complexo *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br] em solução de DMF na concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ até $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) Relação entre as bandas de emissão $A^{0 \leftarrow 0} / A^{0 \leftarrow 1}$ e entre $A^{0 \leftarrow 1} / A^{0 \leftarrow 2}$ e a variação do perfil espectral do complexo.

Como monômero livre, no espectro de absorção e emissão a progressão normal dos fatores de Franck-Condon apresentam as relações entre as bandas como seguem $A^{0 \leftarrow 0} > A^{0 \leftarrow 1} > A^{0 \leftarrow 2} > A^{0 \leftarrow 3}$. Contudo, quando o monômero começa a

auto agregação, as transições $A^{0\leftarrow 1}$ aumenta em comparação a $A^{0\leftarrow 2}$ aumentam, como mostrado na Figura 4.19

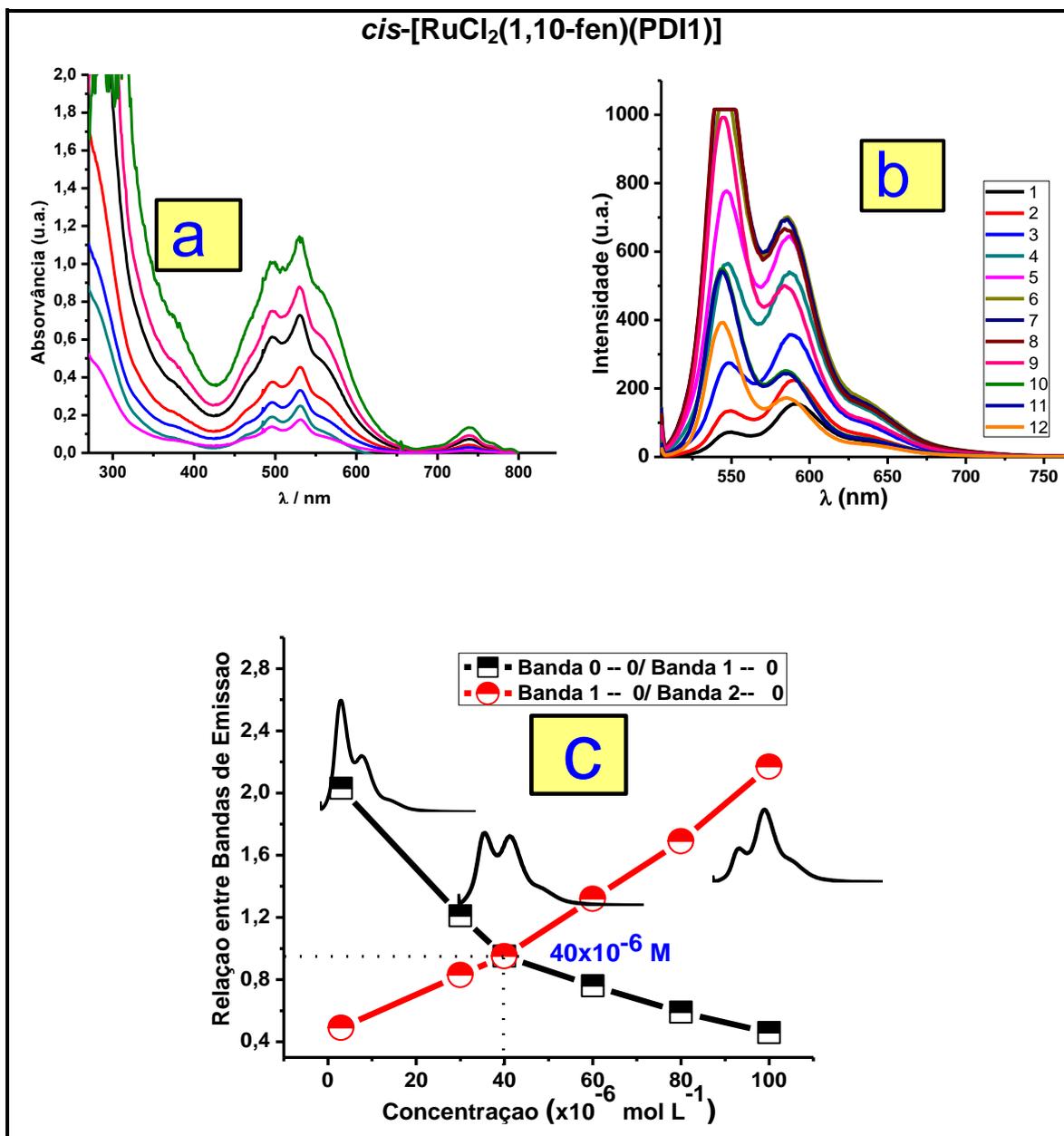


Figura 4.19: Espectro de (a) absorção e (b) emissão ($\lambda_{exc} = 490$ nm) do complexo *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)] em solução de DMF com variação da concentração de $3,0 \times 10^{-5}$ a $8,0 \times 10^{-7}$ M

Diante desses resultados, acreditamos que a agregação se mantém mesmo em concentrações baixas e, em algumas vezes, menores do que a concentração determinada pelo cruzamento entre as bandas $0\leftarrow 0$ e $0\leftarrow 1$. O empilhamento das moléculas derivadas do perileno do tipo π - π pode causar

uma mudança na delocalização de carga devido à transferência intermolecular.

De acordo Viehbeck e colaboradores,^[71] a formação de uma espécie radicalar pode ser observada pelo aparecimento de três bandas entre 700-1.000nm no espectro eletrônico.^[66,67] Dessa forma, verificamos a possibilidade da formação dessa espécie por ressonância paramagnética eletrônica, como mostramos a seguir.

4.7 Ressonância paramagnética eletrônica

Uma vez que o espectro de RMN de ^1H apresentou picos alargados, o que pode ser um indício de compostos paramagnéticos resolveu analisar esses compostos por meio do RPE. Os espectros de ressonância paramagnética de elétrons (RPE) do PDI1 e dos complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PDI1})_2]$, *cis*- $[\text{RuCl}_2(1,10\text{-fen})(\text{PDI1})]$ e *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{PDI1Br}]$ foram investigados em DMSO em baixa concentração ($\sim 10^{-6}$ M), alta concentração ($\sim 10^{-3}$ M) e no estado sólido para avaliar a distribuição da densidade eletrônica no complexo.

Observamos o mesmo perfil de sinal nas duas concentrações, como também no estado sólido (Figuras 4.20 e 4.21). O sinal do RPE para todos os complexos não se mostrou muito definido, provavelmente devido ao efeito de agregação entre as moléculas. Esperávamos que as linhas hiperfinas mostrassem melhor resolução com a diminuição da concentração; contudo, isso não ocorreu, o que sugere que a molécula ainda se encontra em agregados mesmo em concentração diluída.

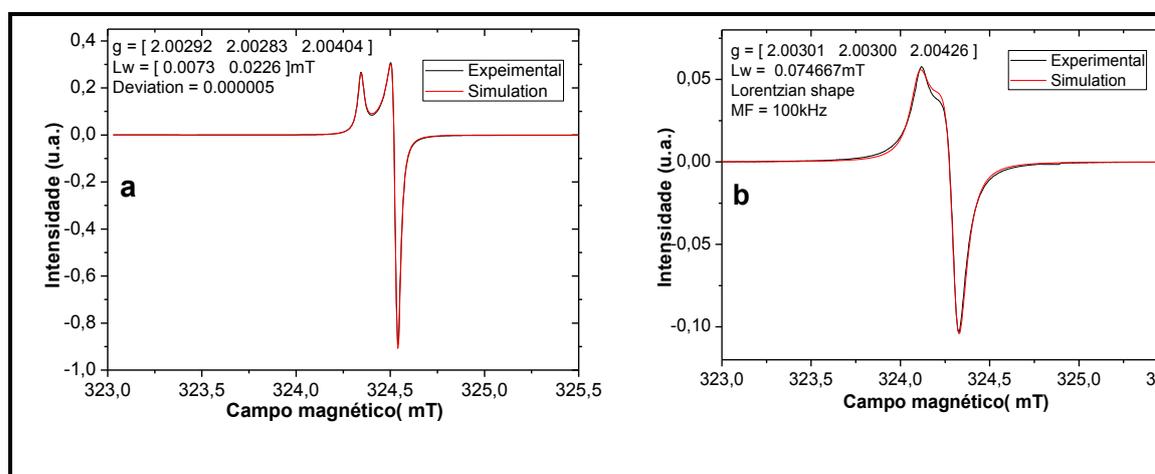


Figura 4.20: RPE no estado sólido para os seguintes compostos: (a) PDI1 e (b) *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PDI1})_2]$;

Os valores do $g_{x,y,z}$ obtidos são ao redor de 2,00, o que é característico de espécie orgânica ânion radicalar. Contudo, não observamos o sinal característico dessas espécies paramagnéticas Ru(III) e Re(II).^[10], indicando que o paramagnetismo era proveniente do ligante perileno.

Esses resultados inesperados podem ser explicados pela formação de agregados moleculares, onde a densidade de *spin* fica delocalizada sobre a rede cristalina formada. Dessa forma, a interação π - π entre as moléculas pode acarretar um deslocamento de carga e, conseqüentemente, gerar a espécie aniônica radicalar, estável em solução e no estado sólido.

O ligante PDI1 e os complexos *cis*-RuPDI₂Cl₂, *cis*-Ru(1,10-fen)(PDI1)Cl₂ e *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br] encontram-se no estado fundamental como uma espécie radicalar, podendo atuar na transferência de elétrons. Os compostos PDI1, *cis*-RuCl₂PDI₂, *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI1) e *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br] já apresentam a formação desses radicais de forma natural no decorrer da síntese, o que é de grande interesse, uma vez que a literatura apresenta um único caso desse acontecimento até o momento.

Foram obtidos os espectros teóricos para cada composto e podemos observar que o espectro simulado e o experimental são similares, corroborando com a veracidade dos resultados.

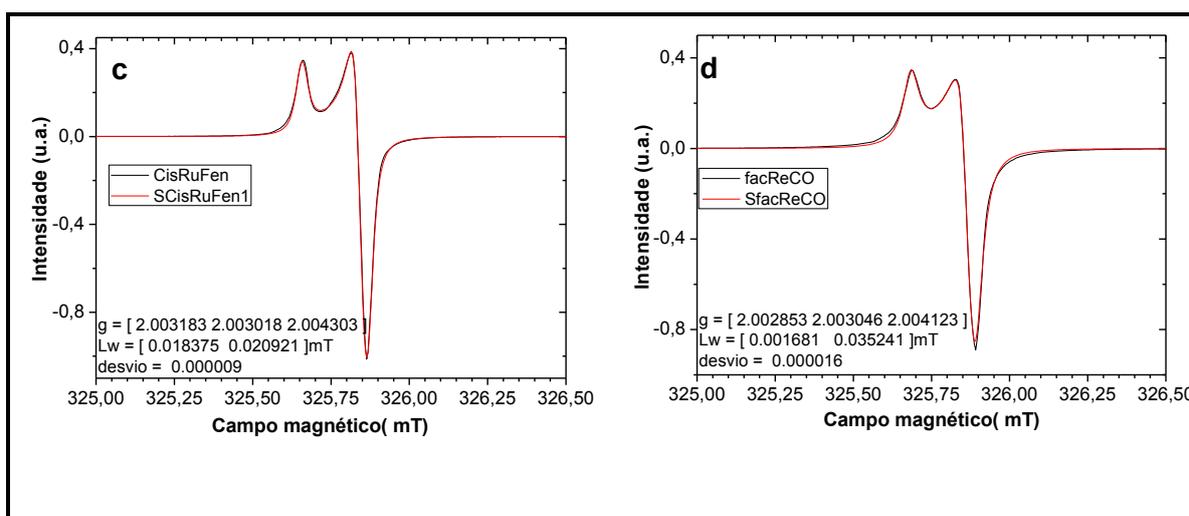


Figura 4.21 RPE no estado sólido para os seguintes compostos; (c) *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)], e (d) *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br].

Em relação à estrutura da espécie paramagnética, embora o sinal obtido não apresente as linhas hiperfinas do acoplamento entre o carbono e nitrogênio do núcleo aromático, nós acreditamos que a delocalização de carga eletrônica esteja no átomo de oxigênio da carbonila. Essa observação é consistente com a estrutura da espécie aniônica radicalar obtida para o ligante PDI1 e respectivos complexos através do cálculo do orbital de ligação natural (NBO), *i.e.*, o orbital de ligação calculado com o máximo de densidade eletrônica, mostrado na Figura 4.22.

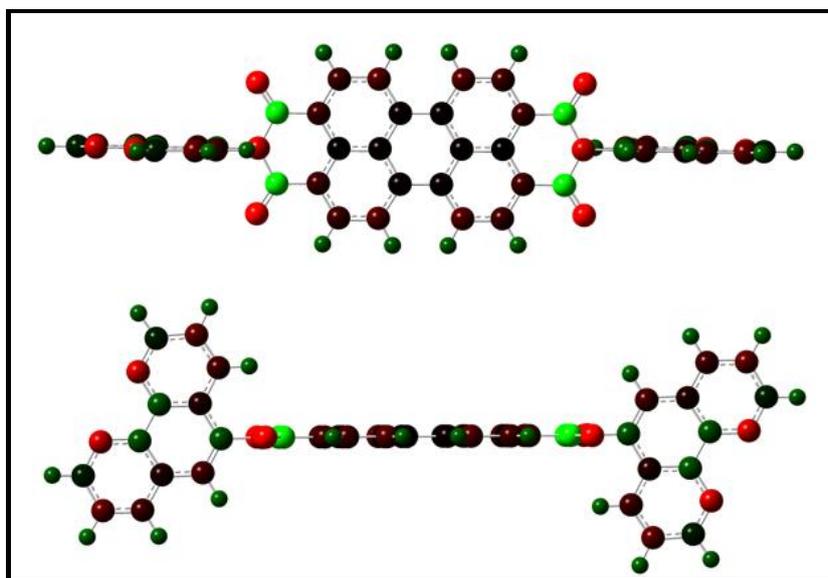


Figura 4.22 NBO do PDI1 em que quanto mais verde mais positivo o átomo e quanto mais vermelho, mais negativo. O oxigênio das carbonilas são os mais negativos com carga -0,704.

A Figura 4.23 mostra a estrutura proposta da espécie radicalar, cuja densidade de carga (-0.704) se encontra localizada no átomo de oxigênio da carbonila.

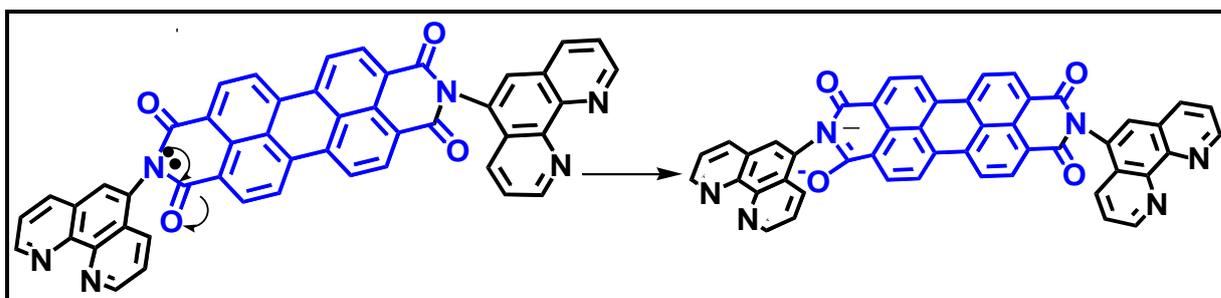


Figura 4.23: Apresentação da estrutura do radical formado no estado fundamental do PDI1, os complexos com esse ligante seguem a mesma estrutura.

Esses resultados inesperados podem ser explicados pela formação de agregados moleculares, onde a densidade de *spin* fica delocalizada sobre a rede cristalina formada. Dessa forma, a interação π - π entre as moléculas pode acarretar um deslocamento de carga e, conseqüentemente, gerar a espécie aniônica radicalar, estável em solução e no estado sólido.

Segundo Ahrens e colaboradores,^[64] as aminas com grupos aromáticos, *e.g.*, 5-amino-1,10-fenantrolina, conseguem estabilizar o radical formado, sendo, provavelmente, este o motivo de os compostos apresentarem-se estáveis. Ao observar os sinais de RPE, vemos que o sinal do complexo *cis*-RuCl₂(PDI1)₂ aparece mais largo em comparação com os outros, provavelmente devido ao acoplamento entre as duas moléculas do perileno. Por meio da otimização da estrutura (Figura 4.24), é possível observar a planaridade das moléculas orgânicas e a curta distância entre os dois oxigênios da carbonila (12Å), o que pode facilitar a interação intramolecular e, assim, levar ao alargamento do sinal.

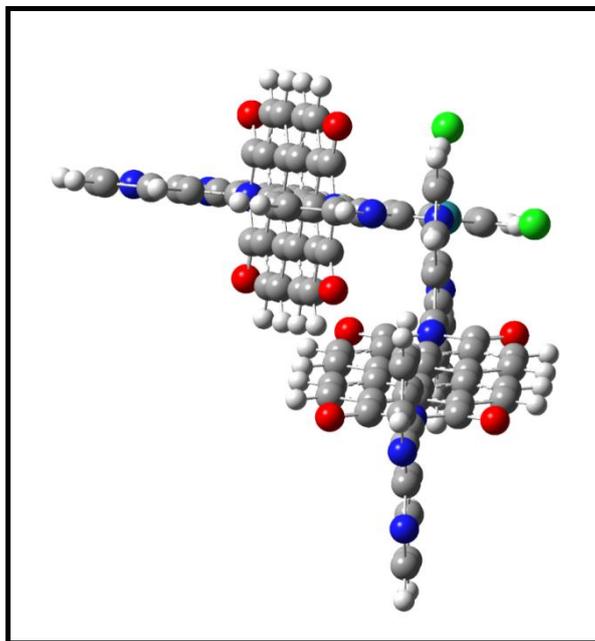


Figura 4.24: Otimização estrutural do complexo *cis*-RuCl₂(PDI1)₂, onde podemos observar a possibilidade de interação entre as carbonilas das moléculas do perileno.

4.8 Cálculo teórico

A geometria, ângulos e a distância de ligação dos complexos foram obtidas por cálculos computacionais a partir de suas geometrias otimizadas, aplicando a metodologia do funcional de densidade (DFT). As figuras 4.25 e 4.26 apresentam as estruturas otimizadas e a Tabela 4.5, os valores dos principais ângulos e comprimentos de ligação.

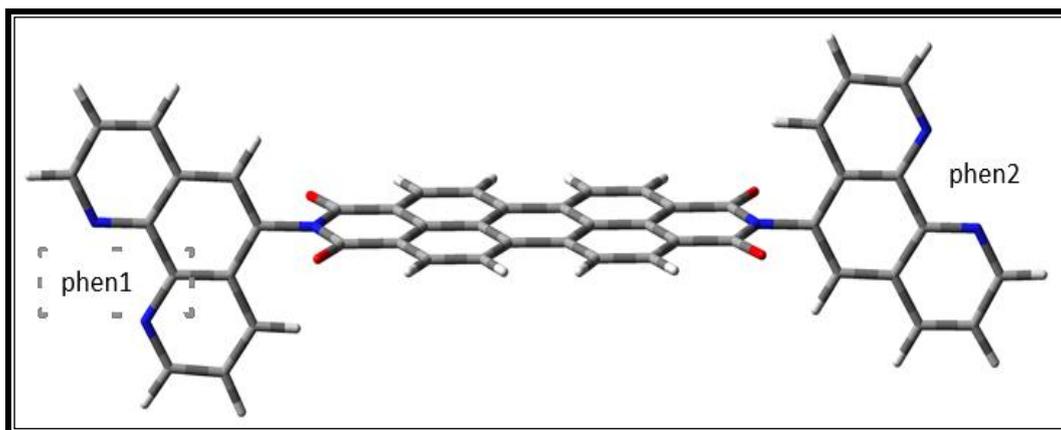


Figura 4.25: Estrutura otimizada para o ligante PDI1.

Para a geometria otimizada do ligante PDI1 (Figura 4.25), observamos que as moléculas fenantrolinas estão no mesmo plano entre si e em planos diferentes daquele da molécula de perileno. Como os nitrogênios imidas estão localizados em linha com relação ao plano nodal HOMO/LUMO,^[70] sua funcionalização não acarreta grandes mudanças nas propriedades fotofísicas da molécula de perileno.

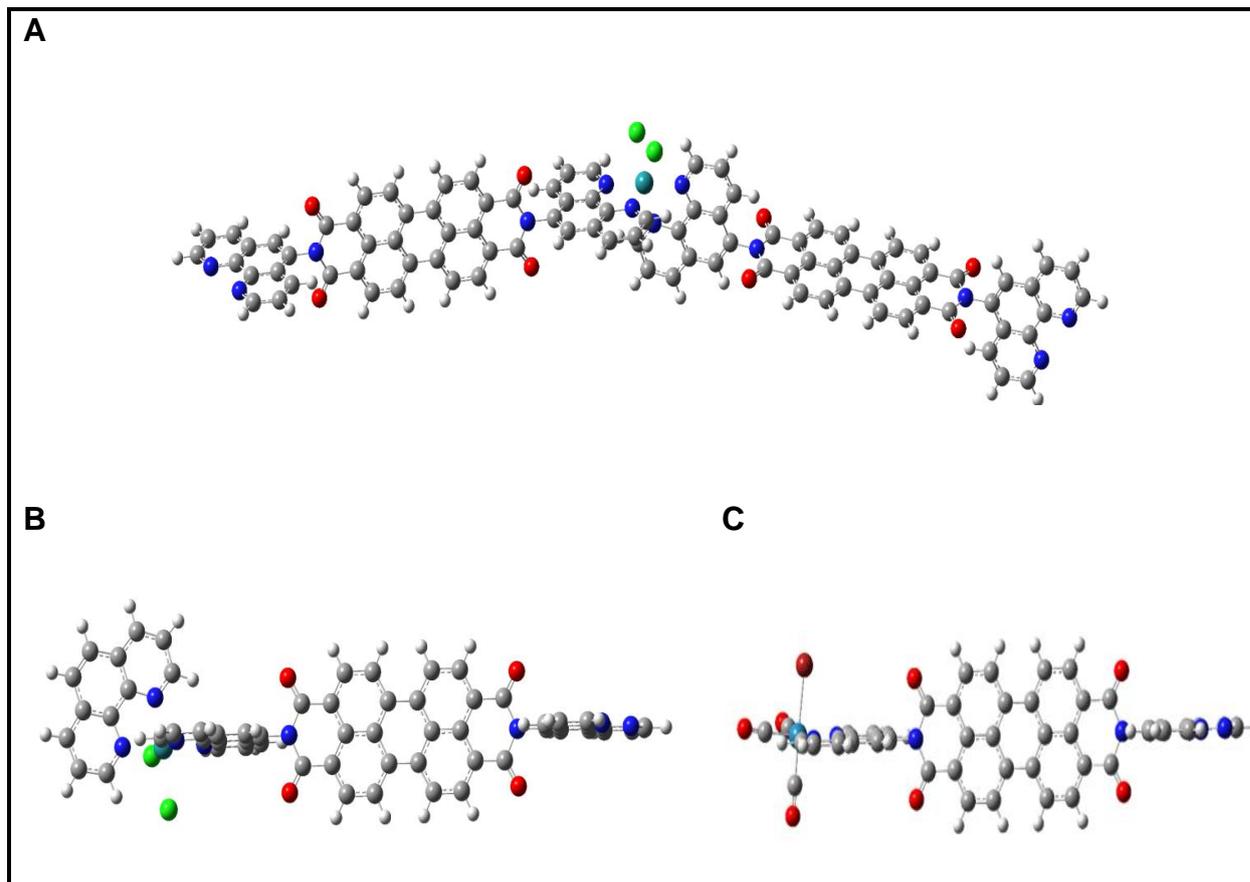


Figura 4.26: Estruturas otimizadas dos complexos *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{PDI1})_2$ (A), *cis*- $\text{RuCl}_2(1,10\text{-fen})(\text{PDI1})$ (B) e *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3\text{PDI1Br}$ (C).

As estruturas otimizadas dos complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(1,10\text{-fen})(\text{PDI1})]$, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PDI1})_2]$ e *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{PDI1Br}]$ apresentaram geometria octaédrica distorcida ao redor do centro metálico de Rutênio devido à presença do ligante bidentado fenantrolina (Figura 4.26). A Tabela 4.5 mostra os valores dos principais ângulos e comprimentos de ligação.

Tabela 4.5: valores dos principais ângulos e comprimentos de ligação para os complexos *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂], *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)] e *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br]

<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PDI1) ₂]		<i>cis</i> -[RuCl ₂ (1,10-fen)(PDI1)]		<i>fac</i> -Re(CO) ₃ (PDI1)Br	
Comp. de ligação (Å)	Âng de ligação	Comp. de ligação (Å)	Âng de ligação	Comp. de ligação (Å)	Âng de ligação
Ru-N1a	N1a -Ru-N2a	Ru-N1a (PDI1)	N1a -Ru-N2a	Re-CO _{ax}	CO _{ax} -Re-CO _{eq1}
2,06	80	2,06	80	1,90	91
Ru-N2a	N1b -Ru-N2b	Ru-N2a (PDI1)	N1b -Ru-N2b	Re-CO _{eq1}	CO _{ax} -Re-CO _{eq2}
2,07	80	2,08	80	1,92	91
Ru-N1b	N1a (PDI1)-Ru-Cl1	Ru-N1b (fen)	N1a (PDI1)-Ru-Cl1	Re-CO _{eq2}	CO _{eq1} -Re-CO _{eq2}
2,06	173	2,06	174	1,92	90
Ru-N1b	Cl1-Ru-N1a (PDI1)	Ru-N1b (fen)	Cl1-Ru-N1b (fen)	Re-N1	N1-Re- CO _{eq2}
2,07	87	2,09	89	2,18	93
Ru-Cl1	Cl1-Ru-N2a (PDI1)	Ru-Cl1	Cl2-Ru-Cl1	Re-N2	N1-Re-N2
2,49	88	2,55	92	2,18	76
Ru-Cl2	N1a -Ru-N2a	Ru-Cl2	Cl1-Ru-N1a (PDI1)	Re-Br	CO _{ax} -Re-Br
2,49	80	2,55	94	2,74	177

Os valores de distância de ligação indicam que os complexos RuCl₂(1,10-fen)(PDI1) e RuCl₂(PDI1)₂ possuem uma configuração *cis* e o complexo Re(CO)₃PDI1Br, uma configuração facial. Os cálculos de população orbital indicam a redistribuição de densidade eletrônica quando as duas

unidades, fenantrolina e ligante PDI, são coordenadas ao centro metálico de Re(I) e Ru(II). Os orbitais moleculares HOMO e LUMO para PDI1 e *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br] e para os complexos *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)] e *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂] são mostrados nas Tabelas 4.6 e 4.7, respectivamente.

Tabela 4.6: Composição e energia dos orbitais de fronteira para o PDI1 e complexo *fac*-Re(CO)₃PDI1Br

Orbital	PDI1				<i>fac</i> -Re(CO) ₃ PDI1Br				
	%fen1	%fen2	%peril	E (ev)	%Re	%CO	%Br	%PDI1	E (ev)
L+2	49	49	1	-2,12	0	1	0	99	-2,71
L+1	0	0	99	-2,35	2	5	2	91	-2,88
LUMO	0	0	100	-3,85	0	0	0	100	-3,88
HOMO	0	0	100	-6,24	0	0	0	100	-6,27
H-1	49	49	3	-6,89	35	16	47	2	-6,42
H-2	49	48	3	-6,9	32	14	49	5	-6,46
H-3	50	50	1	-7,01	0	0	0	100	-6,9

No complexo *fac*-Re(PDI1)(CO)₃Br, os orbitais de fronteira apresentam contribuição apenas do PDI1. Isso é coerente com resultados de voltametria cíclica, que mostram o menor potencial oxidativo para o ligante PDI1. Também mostram que o potencial de oxidação referente a Re(I)/Re(II) é bem mais alto, ocorrendo em 1,5V vs Ag/AgCl. Uma vez que o HOMO e LUMO têm contribuição somente do PDI1, espera-se que a diferença entre eles (ΔE) para este complexo seja igual ao do PDI1, o que foi verificado neste trabalho. Verificamos que os valores de ΔE , calculados para o ligante PDI1 e o respectivo complexo de Re, foram iguais (2,39 eV).

Tabela 4.7: Valores teóricos de energias para os orbitais de fronteira para os complexos *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)] e *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂]

Orbital	<i>cis</i> -[RuCl ₂ (1,10-fen)(PDI1)]				<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PDI1) ₂]					
	%PDI1	%fen	%Cl	%Ru	E (ev)	%(PDI1) a	%(PDI1) b	Cl	Ru	E (ev)
L+2	77	19	0	3	-2,42	49	47	1	4	-2,47
L+1	95	2	0	3	-2,44	100	0	0	0	-3,86
LUMO	100	0	0	0	-3,86	0	100	0	0	-3,86
HOMO	7	7	16	70	-5,3	7	7	16	69	-5,34
H-1	6	7	13	74	-5,54	7	7	13	74	-5,59
H-2	8	7	17	69	-5,59	7	7	17	68	-5,63

Diferentemente do complexo de rênio, o qual apresenta somente contribuição do PDI1 no HOMO e LUMO, os percentuais de contribuição dos orbitais HOMO, H-1, H-2, LUMO, L+1 e L+2 são compostos em grande parte pelo Ru e PDI1 para os complexos $\text{RuCl}_2(1,10\text{-fen})(\text{PDI1})$ e $\text{RuCl}_2(\text{PDI1})_2$. A coordenação do ligante ao centro metálico de Ru(II) altera a população do HOMO, que passa a ter grande contribuição do centro metálico. Esse resultado indica que o processo de oxidação seria referente ao Ru(II)/ Ru(III). Por outro lado, não houve alteração da composição do LUMO dos complexos em relação ao PDI1.

Nas Tabelas 4.8 a 4.11 estão atribuídas as transições eletrônicas de maior força de oscilador para os compostos PDI1, *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{PDI1})_2$, *cis*- $[\text{RuCl}_2(1,10\text{-fen})(\text{PDI1})]$ e *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PDI1})\text{Br}$. As transições de maior energia (288-314 nm) para o PDI1, predominantes nos espectros de absorção eletrônica, são do tipo intra-ligante fenantrolina \rightarrow fenantrolina ($\pi\rightarrow\pi^*$) e perileno \rightarrow perileno ($\pi\rightarrow\pi^*$). A banda de maior força de oscilador em 559 nm é atribuída à transição HOMO \rightarrow LUMO perileno \rightarrow perileno ($\pi\rightarrow\pi^*$).

Tabela 4.8: Valores de λ (nm), força de oscilador (f), transições dominantes (percentual de contribuições) e atribuições para o ligante PDI1.

λ (nm)	f	Percentual de contribuições	Atribuição
559	1,1497	HOMO \rightarrow LUMO (100%)	perileno \rightarrow perileno (100%)
469	0,0036	H-2 \rightarrow LUMO (98%)	[fen1 (49%)/fen2(48%)] \rightarrow perileno (98%)
372	0,0003	H-8 \rightarrow LUMO (98%)	fen1 \rightarrow perileno (98%)
331	0,0012	HOMO \rightarrow L+2 (99%)	perileno \rightarrow [fen1 (49%)/fen2(49%)] \rightarrow (99%)
314	0,0013	HOMO \rightarrow L+5 (98%)	perileno \rightarrow [fen1 (50%)/fen2(50%)] \rightarrow (98%)
288	0,2553	H-2 \rightarrow L+2 (36%), H-1 \rightarrow L+3 (37%)	[fen1 (49%)/fen2(48%)] \rightarrow [fen1 (49%)/fen2(49%)] \rightarrow (36%), [fen1 (49%)/fen2(49%)] \rightarrow [fen1(49%)/fen2(49%)](37%)

Para o complexo *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{PDI1})_2$, as transições eletrônicas em 475 nm e 485 nm são atribuídas às bandas de absorção intraligante do tipo PDI1 \rightarrow PDI1 ($\pi\rightarrow\pi^*$) e do tipo MLCT ($d_{\text{Ru}}\rightarrow\text{PDI1}$) mais uma pequena contribuição Cl \rightarrow PDI1, respectivamente. Já a banda com maior força de oscilador observada em 564 nm é atribuída a duas transições intraligantes do

tipo ($\pi \rightarrow \pi^*$) das moléculas ligantes PDI1a \rightarrow PDI1a e PDI1b \rightarrow PDI1b. Observamos um pequeno descolamento de 5 nm da banda de maior força de oscilador em relação ao PDI1.

Tabela 4.9: Valores de λ (nm), força de oscilador (f), transições dominantes (percentual de contribuições) e atribuições para o complexo *cis*-RuCl₂(PDI1)₂.

λ (nm)	f	Percentual de contribuições	Atribuição
1008	0,0001	HOMO \rightarrow LUMO (100%)	Ru 4d (69%) \rightarrow PDI1a (100%)
1007	0,0001	HOMO \rightarrow L+1 (100%)	Ru 4d (69%) \rightarrow PDI1b (100%)
842	0,0002	H-1 \rightarrow LUMO (95%)	Ru 4d (74%) \rightarrow PDI1b (95%)
841	0,0001	H-1 \rightarrow L+1 (95%)	Ru 4d (74%) \rightarrow PDI1b (95%)
815	0,0002	H-2 \rightarrow LUMO (95%)	Ru 4d (68%) \rightarrow PDI1a (95%)
814	0,0001	H-2 \rightarrow L+1 (95%)	Ru 4d (68%) \rightarrow PDI1b (95%)
614	0,0388	HOMO \rightarrow L+2 (90%)	Ru 4d (69%) \rightarrow PDI1b (49%)/PDI1a (47%) (90%)
564	2,5957	H-4 \rightarrow LUMO (48%), H-3 \rightarrow L+1 (48%)	PDI1a \rightarrow PDI1a (48%), PDI1b \rightarrow PDI1b (48%)
557	0,0645	H-4 \rightarrow LUMO (49%), H-3 \rightarrow L+1 (49%)	PDI1a \rightarrow PDI1a (49%), PDI1b \rightarrow PDI1b (49%)
549	0,0035	H-2 \rightarrow L+2 (38%), H-1 \rightarrow L+5 (35%)	Ru 4d (68%) \rightarrow [PDI1b (49%)/PDI1a (47%)] (38%)
538	0,0006	H-2 \rightarrow L+5 (24%), H-1 \rightarrow L+2 (55%)	Ru 4d (68%) \rightarrow L+5 (24%), H-1 \rightarrow [PDI1b (49%)/PDI1a (47%)] (55%)
514	0,0175	H-2 \rightarrow L+2 (12%), H-1 \rightarrow L+3 (47%), H-1 \rightarrow L+5 (27%)	Ru 4d (68%) \rightarrow [PDI1b (49%)/PDI1a (47%)] (12%), Ru 4d (74%) \rightarrow [PDI1b (50%)/PDI1a (48%)] (47%), Ru 4d (74%) \rightarrow [PDI1b (43%)/PDI1a (50%)] (27%)
500	0,116	H-2 \rightarrow L+2 (44%), H-1 \rightarrow L+3 (35%)	Ru 4d (68%) \rightarrow [PDI1b (49%)/PDI1a (47%)] (44%), Ru 4d (74%) \rightarrow L+3 (35%)
485	0,0004	H-5 \rightarrow L+1 (98%)	Cl (96%) \rightarrow PDI1b (98%)
485	0,0355	H-2 \rightarrow L+4 (89%)	Ru 4d (68%) \rightarrow [PDI1a (52%) / PDI1b (48%)] (89%)
470	0,0016	H-7 \rightarrow L+1 (99%)	PDI1b \rightarrow PDI1b (99%)

Para o complexo *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI1), as transições eletrônicas de menor energia 421 nm e 437 nm são atribuídas à banda de absorção MLCT do tipo $d_{Ru} \rightarrow PDI1$ e do tipo MLCT ($d_{Ru} \rightarrow 1,10$ -fenantrolina e $d_{Ru} \rightarrow PDI1$), respectivamente. A banda com maior força de oscilador observada pelo cálculo teórico em 561 nm também é atribuída à transição intraligante do tipo PDI1 \rightarrow PDI1

Tabela 4.10: Valores de λ (nm), força de oscilador (f), transições dominantes (percentual de contribuições) e atribuições para o complexo *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)

λ (nm)	f	Percentual de contribuições	Atribuição
1.042	0,0001	HOMO→LUMO (100%)	Ru 4d→PDI1 (100%)
870	0,0002	H-1→LUMO (95%)	Ru 4d (74%)→PDI1 (95%)
840	0,0002	H-2→LUMO (95%)	Ru 4d (69%)→ PDI1 (95%)
615	0,0169	HOMO→L+1 (51%), HOMO→L+2 (39%) H-1→L+2 (13%),	Ru 4d → PDI1 (51%), [Ru 4d →PDI1 (77%)] (39%)
563	0,0061	HOMO→L+1 (36%), HOMO→L+2 (27%)	Ru 4d (74%)→ PDI1 (77%)] (56%),
561	1,3053	H-3→LUMO (98%) H-2→L+1 (12%), H-	PDI1→ PDI1 (98%)
553	0,0027	2→L+2 (21%), H-1→L+1 (16%), H-1→L+2 (19%), H-1→L+4 (20%)	[Ru 4d (69%)→PDI1 (95%)] (33%), [Ru 4d (74%)→fen (74%)] (39%),
522	0,0023	H-2→L+4 (26%), HOMO→L+5 (59%) H-2→L+1 (10%), H-	[Ru 4d (69%)→ fen (74%)] (85%)
516	0,0101	1→L+1 (42%), H- 1→L+2 (30%)	[Ru 4d (69%)→PDI1] (40%),
499	0,1075	H-2→L+2 (61%)	[Ru 4d (69%)→ PDI1 (77%)] (61%)
470	0,0017	H-5→LUMO (99%)	PDI1→ PDI1 (99%)
462	0,0363	H-2→L+5 (87%)	[Ru 4d (69%)→1,10-fen (87%)
421	0,0002	HOMO→L+7 (95%)	Ru 4d →PDI1 (95%)

Para o complexo *fac*-Re(CO)₃(PDI1)Br, as transições eletrônicas de maior energia 314 nm e 337nm têm contribuições de PDI/Br→PDI1. Semelhantemente aos outros compostos, a banda com maior força de oscilador (560nm) é atribuída à transição intraligante do tipo PDI1→ PDI1 ($\pi \rightarrow \pi^*$).

Tabela 4.11: Valores de λ (nm), força de oscilador (f), transições dominantes (percentual de contribuições) e atribuições para o complexo *fac*-Re(CO)₃(PDI1)Br

λ (nm)	f	Percentual de contribuições	Atribuição
560	1,1996	HOMO→LUMO (100%)	PDI1 (100%)→PDI1 - (100%)
532	0,0024	H-2→LUMO (100%)	Re 5d (32%) / Br (49%) →PDI1 - (100%)
473	0,0022	H-3→LUMO (99%)	PDI1 (100%)→ PDI1 (99%)
428	0,0484	H-2→L+1 (96%)	Re 5d (32%) / Br (49%) → PDI1 (91%) -(96%)
410	0,0001	H-7→LUMO (93%)	Br (41%) / fen (41) → PDI1- (93%)
404	0,0002	HOMO→L+1 (96%)	PDI1-→PDI1 (91%) - (96%)
402	0,0141	H-1→L+2 (96%)	Re 5d (35%) / Br (47%) →PDI1 (99%) - (96%)
395	0,0132	H-2→L+2 (97%)	Re 5d (32%) / Br (49%) → PDI1 (99%)- (97%)
337	0,0849	H-7→L+1 (87%)	PDI1, Br (41%/41%)→ PDI1 (91%) - (87%)
314	0,0316	H-7→L+2 (80%)	PDI1, Br (41%/41%)→ PDI1 (99%)- (80%)

Os resultados teóricos obtidos permitiram uma maior compreensão dos espectros eletrônicos obtidos experimentalmente.

4.9 Eletroquímica

Eletroquímica é outra técnica importante que pode ser empregada no estudo das propriedades eletrônicas desses complexos. Grupos fenantrolina apresentam efeito doador σ e receptor π , enquanto que perilenos possuem efeito receptor π mais forte do que fenantrolina, de modo que ambos diminuem a densidade de elétrons no centro metálico. Portanto, os complexos contendo ligantes perilenodiimidados devem ter potenciais de oxidação mais altos do que aqueles complexos baseados em fenantrolina.

A caracterização eletroquímica de todos os compostos foi estudada usando voltametria cíclica nos solventes DMF e DMSO, para os ligantes e complexos, respectivamente. Compostos inorgânicos derivados de perileno são conhecidos por apresentarem um processo de oxidação referente ao perileno e outro para o centro metálico. Dubey e colaboradores^[72] apresentaram complexos de Ru derivados de perileno com potenciais de oxidação de perileno na faixa de 0,90 - 1,42 V vs Ag/AgCl e de Ru(II)-Ru(III) por volta de 1,6 V Ag/AgCl. Também apresentaram casos em que complexos daquele tipo

mostraram apenas um potencial de oxidação referente ao centro metálico, ou seja, os processos oxidativos do perileno e centro metálico estavam sobrepostos. O composto orgânico livre apresentou processo oxidativo em 1,0 V, cujo mecanismo é mostrado na Figura 4.27 e, os complexos *cis*-RuCl₂(PDI1)₂, *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI) e *fac*-Re(CO)₃PDI1Br mostraram apenas um processo oxidativo em 1,5V; 1,27 V e 1,52 V, respectivamente. Provavelmente, o processo oxidativo do perileno está sobreposto a esse processo oxidativo.

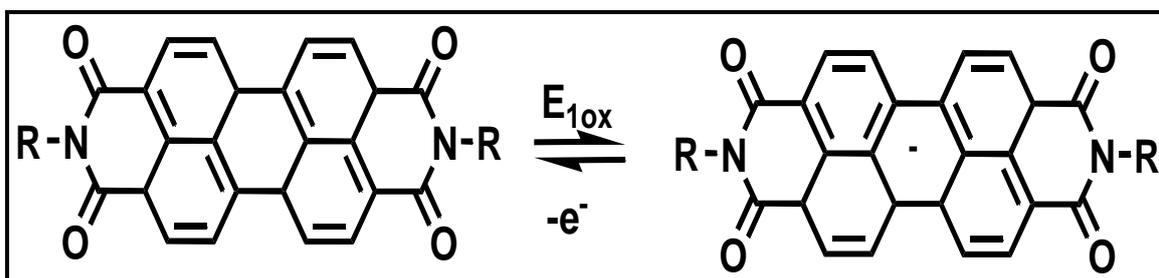


Figura 4.27: Proposta para o mecanismo de oxidação em para moléculas diimidadas.^[76]

Os voltamogramas cíclicos para os novos complexos preparados nesta etapa do nosso trabalho foram discutidos frente ao processo voltamétrico reversível (Ru(II)/Ru(III)) do complexo precursor *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)₂], que é caracterizado por um par redox reversível a 0,43 V (RuII/RuIII) e 0,35 V (RuIII/RuII) e apresenta ΔE (diferença entre o potencial de oxidação e de redução) por volta de 60 mV. Os voltamogramas cíclicos dos complexos na região anódica são mostrados nas Figuras 4.28 e 4.29. Os complexos de Ru derivados de perileno apresentaram maior potencial de oxidação frente ao precursor *cis*-RuCl₂(1,10-fen)₂. Provavelmente, isso ocorre devido ao caráter retirador π do grupo perileno, deixando o centro metálico mais deficiente de densidade eletrônica e, por isso, a oxidação mais difícil.

Comparando o potencial de oxidação dos complexos vimos que o complexo *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)] apresenta potencial de oxidação relativamente mais baixo dentre aqueles complexos enquanto, o complexo *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br] mostra o alto potencial para a oxidação Re(I)/Re(II). Essas observações demonstram que o complexo de rutênio é um razoável doador de elétrons.

Como falamos anteriormente, o perileno apresenta grande efeito retirador π , tornando o centro metálico deficiente de densidade eletrônica. Dessa forma, é de esperar que o complexo com dois ligantes perilenos diimidás *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂] apresente maior potencial de oxidação em relação aos outros complexos de Ru. Como aconteceu aos complexos de Ru, o complexo *fac*-[Re(CO)₃(PDI1)Br] apresenta potencial de oxidação Re(I)/Re(II) maior do que o valor observado para o complexo precursor *fac*-[Re(CO)₃(1,10-fen)Br], indicando que a coordenação ao PDI1 torna mais difícil a oxidação do centro metálico.

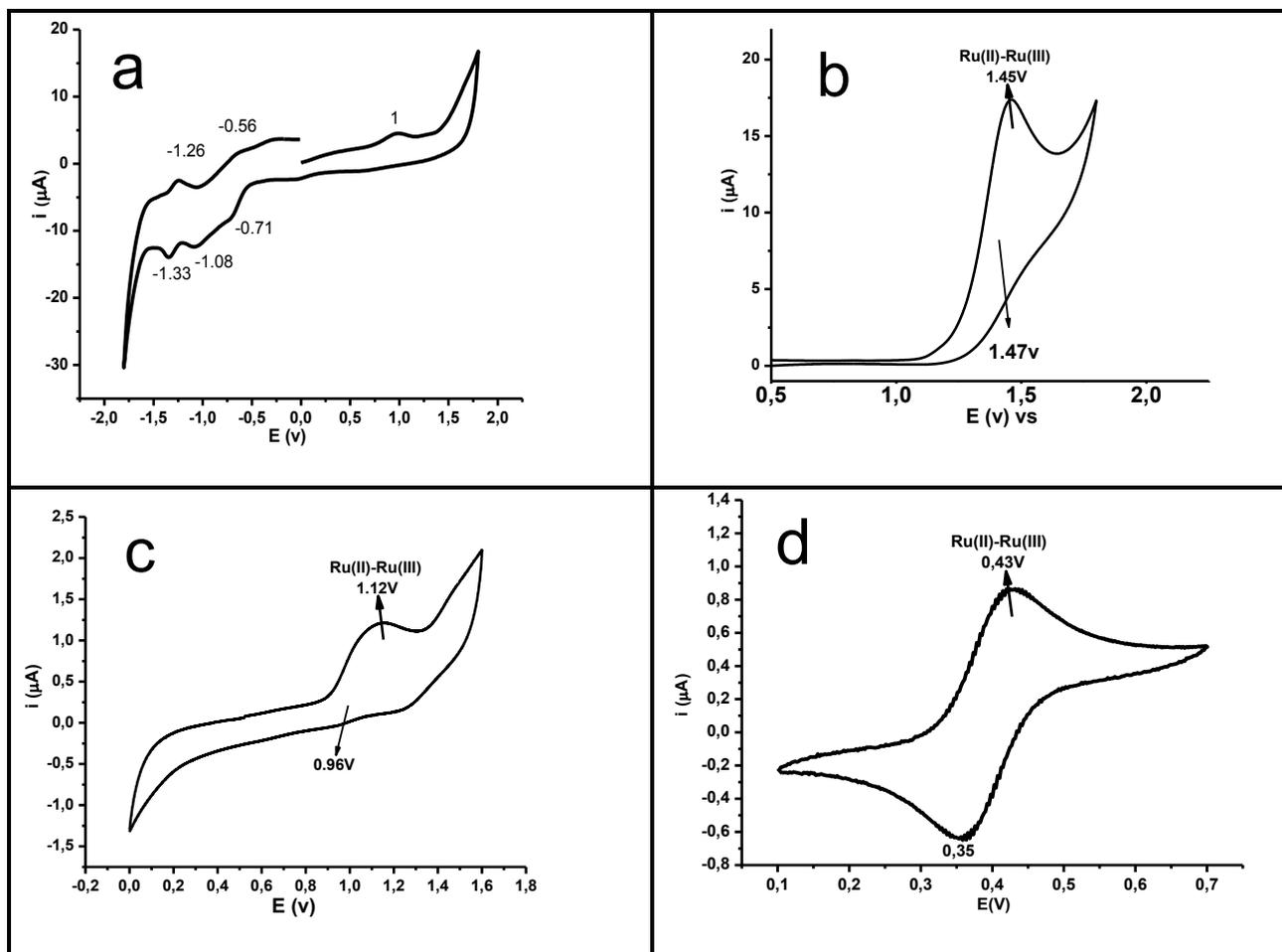


Figura 4.28: Voltametria cíclica para os complexos: (a) PDI1, (b) *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂], (c) *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)], (d) *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)₂], em DMSO com velocidade de varredura de 100mV/s.

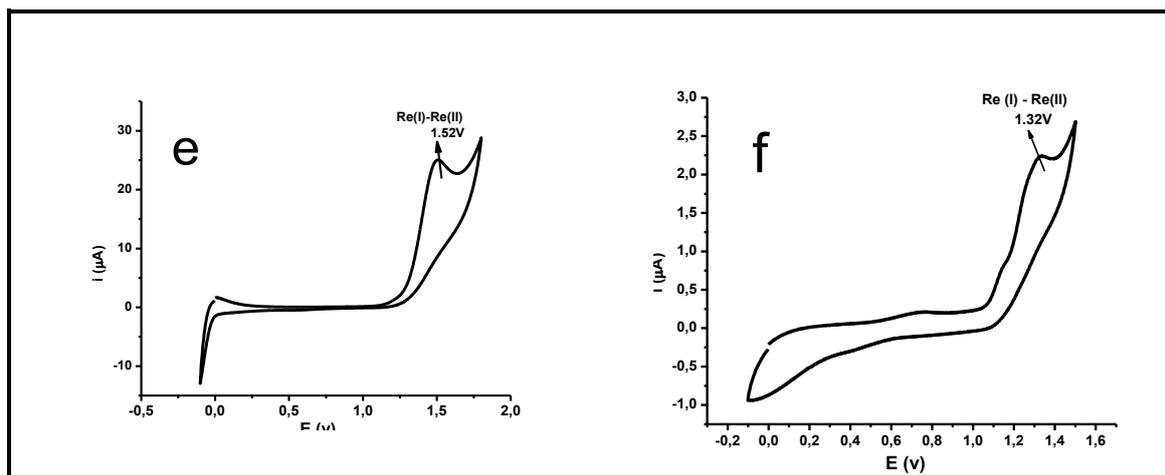


Figura 4.29: Voltametria cíclica para os complexos: (e) *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br] e (f) *fac*-[Re(CO)₃(1,10-fen)Br] em DMSO com velocidade de varredura de 100mV/s.

O composto orgânico PDI1 mostrou duas reduções reversíveis a -0,71/-0,56 V e -1,06/ -1,26 V, que são atribuídas à redução de dois elétrons na molécula do perileno, gerando uma espécie diradicalar conforme o mecanismo sugerido na literatura,^[72,73] mostrado na Figura 4.30.

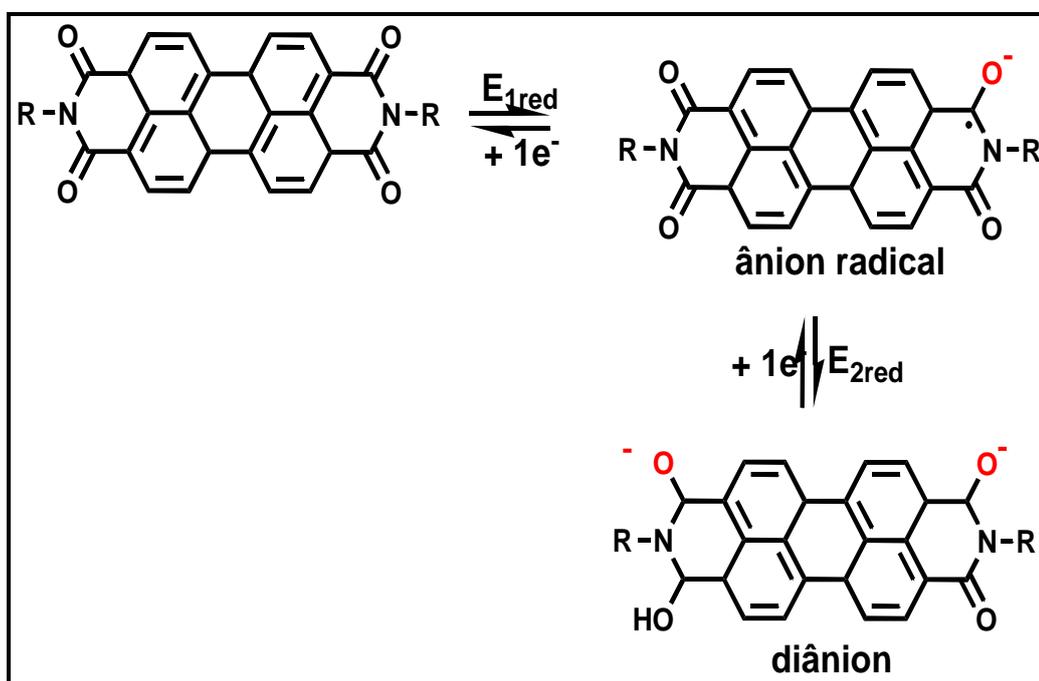


Figura 4.30: Proposta para o mecanismo de redução em duas etapas para moléculas diimidas ⁷⁶

Observa-se que para os complexos *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂], *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)], *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)₂], *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br] e *fac*-[Re(CO)₃(1,10-fen)Br] o processo de oxidação de Ru(II)/Ru(III), e Re(I)/Re(II) envolve apenas um elétron. Isto foi confirmado pela análise dos voltamogramas cíclicos e pela equação de Tafel, equação 1.

$$\log j = \log j_0 + \frac{Bnf}{2,303} \cdot E \text{ (equação 1)}$$

Onde:

n = número de elétrons	$\log j$ = densidade de corrente líquida
$B = 0,5$	$\log j_0$ = densidade de corrente líquida inicial
$f = 38,52 \text{ V}^{-1}$	E = potencial

A partir de informações como concentração, área do eletrodo, corrente foi possível calcular o número de elétrons, onde para os complexos foi encontrados valores de n próximos a um, indicando realmente a participação de apenas um elétron no processo de oxidação. Nas Figuras 4.31 e 4.32 estão ilustradas as inclinações provenientes da equação de Tafel.^[74]

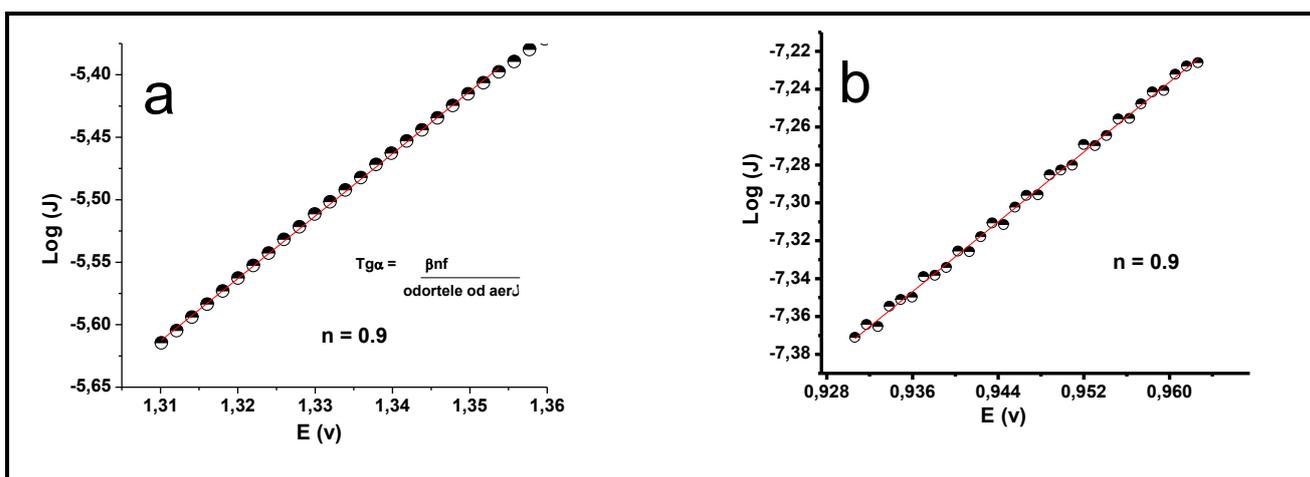


Figura 4.31 Inclinação da curva obtida a partir da equação de Tafel para os complexos: (a) *cis*-[RuCl₂(PDI1)], (b) *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)(PDI1)].

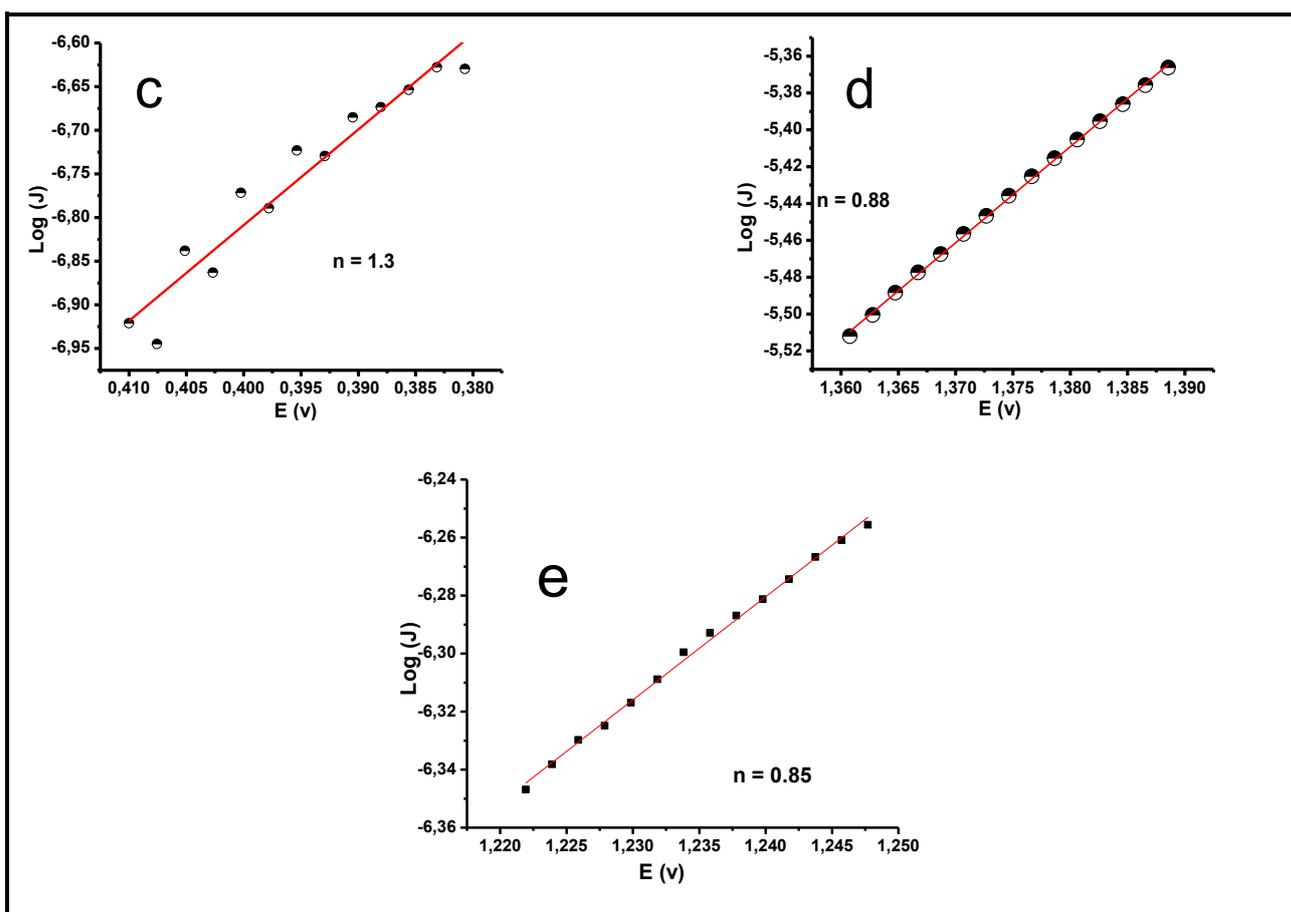


Figura 4.32: Inclinação da curva obtida a partir da equação de Tafel para os complexos: (c) *cis*-[RuCl₂(1,10-fen)₂], (d) *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br] e (e) *fac*-[Re(CO)₃(1,10-fen)Br].

Os valores dos processos de oxidação e redução do ligante e complexos estão apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Dados dos potenciais redox para os compostos ^{a,b}

Composto	Oxidação $E_{1/2}$ (V vs. Ag/AgCl)	Redução $E_{1/2}$ (V vs. Ag/AgCl)
5-amino-fen	-----	-1,92
[Ru(1,10-fen) ₃](PF ₆) ₂	+ 1,37	- 1,19, - 1,34, - 1,69
PDI1	1, -0,56 e -1,26	-0,71; -1,08; -1,33
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PDI1) ₂]	1,45	1,47
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (1,10-fen)(PDI1)]	1,12	0,96
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (1,10-fen) ₂]	0,43	0,45
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ PDI1Br]	1,52	-----
<i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (1,10-fen)Br]	1,32	-----

a) Limite de erro: $E_{1/2}$, ± 0.03 V.

4.10 Efeito de supressão da luminescência

A luminescência de uma molécula pode ser suprimida por outra molécula por uma série de processos fotofísicos ou fotoquímicos ou mesmo pela presença de determinados solventes que levam a desativação da emissão por um processo radiativo ou não radiativo.^[25] Sabendo-se que os estados excitados tripletos são suprimidos pela presença do oxigênio tripleto enquanto os estados excitados singletos não são, foram realizados experimentos para verificar esta proposição (Figura 4.33). Os compostos foram submetidos à atmosfera saturada com N₂, em seguida em diversas concentrações superpuras de O₂. Observamos uma supressão significativa na emissão dos complexos *cis*-RuCl₂(PDI1)₂ (a) e *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI1) (b) frente ao supressor O₂ em solução de DMSO/CCl₄(1:1), com o aumento da concentração de O₂ do meio sugerindo a presença de transições tripletos.

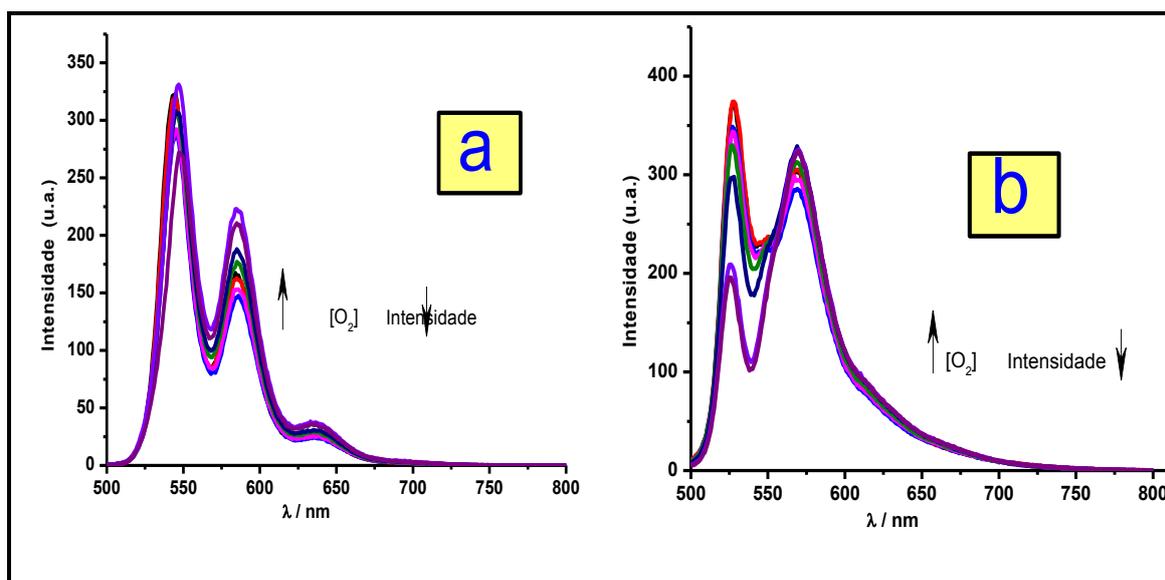


Figura 4.33: Supressão da luminescência dos complexos (a) *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI1) e (b) *cis*-RuCl₂(PDI1)₂ frente ao supressor O₂ em solução de DMSO/ CCl₄ (1:1).

Uma vez que houve supressão da luminescência quando o oxigênio estava presente na solução, é necessário verificar se o mecanismo da supressão é por transferência de elétrons, e.g., gerando radical superóxido ou energia gerando a espécie oxigênio singleto.

4.10.1- O mecanismo para supressão da emissão pelo oxigênio molecular

Para investigar se o processo de supressão da emissão do complexo pelo oxigênio molecular ocorre por um mecanismo de transferência de elétrons fotoinduzido, usamos o método de detecção que se baseia no sequestrador de radicais de oxigênio N-óxido-5,5-dimetil-1-pirrolina (DMPO), mostrado na Figura 4.34.

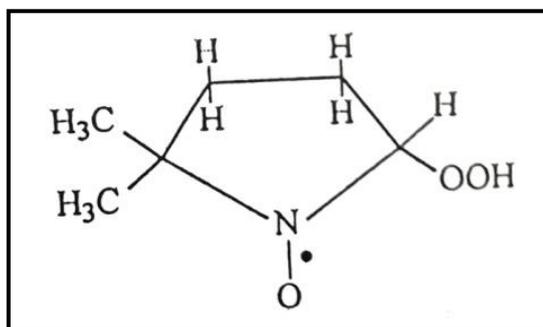


Figura 4.34: Sequestrador de radicais de oxigênio DMPO (N-óxido-5,5-dimetil-1-pirrolina).^[75]

Na presença de radicais de oxigênio HO^\bullet e $\text{O}_2^{\bullet-}$ a molécula DMPO forma os adutos DMPO-OH e DMPO-OOH , respectivamente, os quais são identificados pela formação de 5 linhas hiperfinas no espectro de ressonância paramagnética de elétrons, RPE, de acordo com a mostrada na Figura 4.35, em meio aquoso.

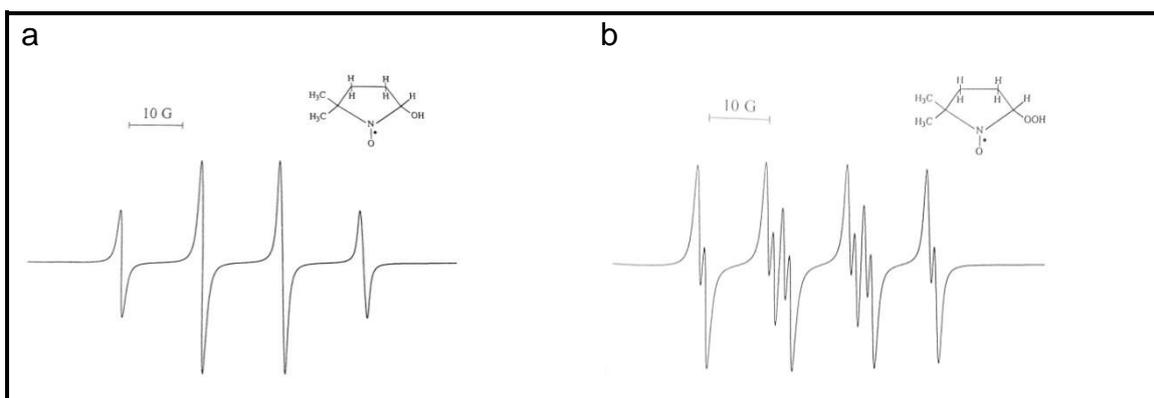


Figura 4.35: Simulação do espectro de RPE obtido a 9,5 GHz em solução aquosa de DMPO e HO^\bullet (A); e DMPO e $\text{O}_2^{\bullet-}$ (B) (obtido na literatura). Figura retirada do livro Oxygen Radicals in Biology and Medicine.^[75]

Para estes experimentos foram preparadas três soluções: uma das soluções (Solução 1) continha o solvente DMSO e o sequestrador de radicais de oxigênio DMPO a 10^{-1} M. A solução 2 continha apenas o complexo analisado a 10^{-4} M em DMSO, e a solução 3 continha o esse complexo a 10^{-3} M em DMSO e DMPO a uma concentração cem vezes maior que a do complexo. Nesses experimentos não foi observada a formação de radicais de DMPO nos espectros de RPE.

No entanto, quando essas mesmas soluções foram irradiadas durante 5 minutos com luz no comprimento de onda de 420 nm ($I_0 = 1 \times 10^{-9}$ Einstein s^{-1}), observou-se que apenas a solução 3 apresentou os sinais de RPE característicos da formação dos adutos de DMPO. As quatro linhas hiperfinas obtidas no espectro de RPE (Figura 4.36) apresentam desdobramento de 32 Gauss. Esses desdobramentos são atribuídos à formação de radicais de oxigênio conforme a literatura.^[75]

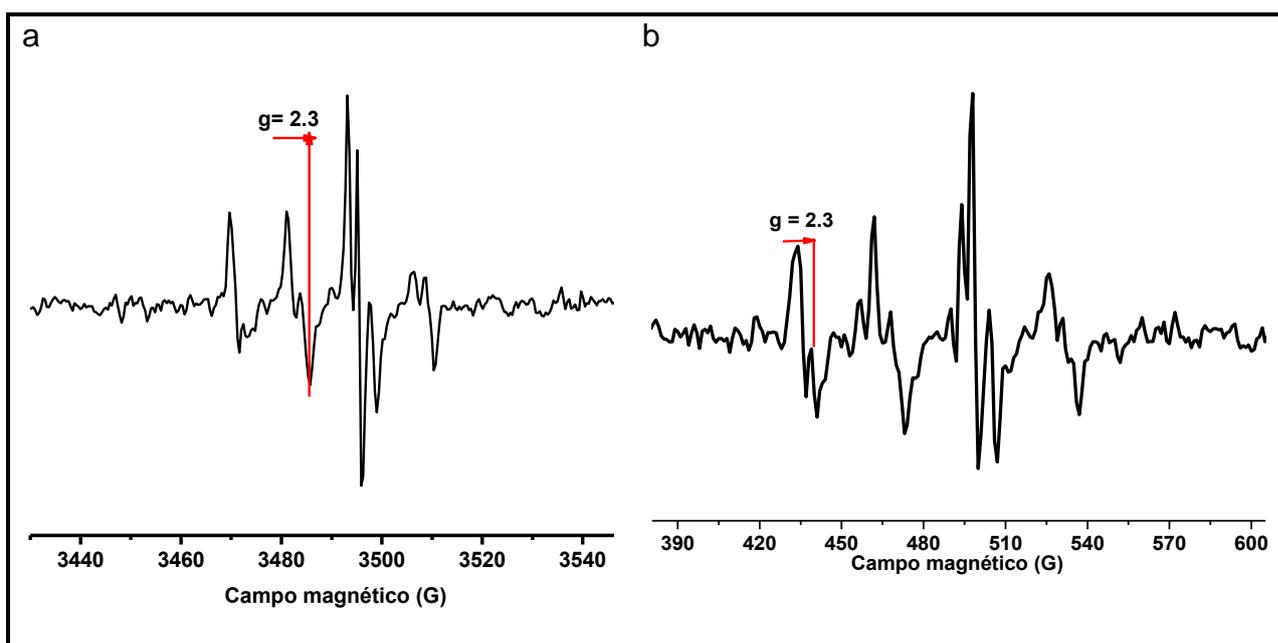


Figura 4.36: Espectro de RPE obtido a 9,75 GHz para o complexo *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂] (a), *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br] (b) em solução de DMSO a 10^{-4} mol L⁻¹.

A similaridade dos espectros de RPE obtidos com os observados nas Figuras 4.21 e 4.22 sugere a presença do radical superóxido ou do radical hidroxila no processo de supressão do complexo *cis*-[RuCl₂(PDI1)₂] e *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br] pelo oxigênio molecular, via fotólise contínua. Esses resultados são importantes e mostram a viabilidade dos complexos em

participar de reações de transferência de elétrons fotoinduzidas nos estados excitados. Estes resultados sugerem também a participação de estados excitados tripleto do complexo nestas reações.

Foram realizados experimentos para detecção de oxigênio singleto via emissão em 1.270 nm para esses complexos e, não se observou a formação dessa espécie radicalar, mostrando que esses complexos participam somente de reações de transferência de elétrons.

5. Resultados e discussão sobre o ligante PDI2 e os seus complexos de Ru(II)

5.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho foram feitos em pastilha de CsI na região entre 4000-250 cm^{-1} . A formação do PDI2 e a do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})](\text{PF}_6)_2$ bem como a imobilização deste em sílica funcionalizada com grupo 3-aminopropil (APS) foi confirmado por espectros de infravermelho (Figuras 5.1-5.5). As principais características do espectro de IV do APS são as bandas associadas à sua “espinha dorsal”. Há uma banda larga (Figura 5.1) em torno de 3.626 cm^{-1} , que é atribuída a $\nu_{\text{O-H}}$ de grupos silanol e água adsorvida.^[76,77]

A banda forte em $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ está relacionada ao estiramento do grupo siloxano $\nu_{\text{Si-O-Si}}$. O ombro em 955 cm^{-1} é referente ao estiramento Si-OH, enquanto que a banda por volta de 1.650 cm^{-1} é atribuída à deformação angular da molécula de água adsorvida à sílica como também ao acoplamento do modo vibracional do Si-O-Si.^[76] Por último, a banda fraca próximo de 2.990 cm^{-1} é também observada e atribuída ao estiramento C-H.

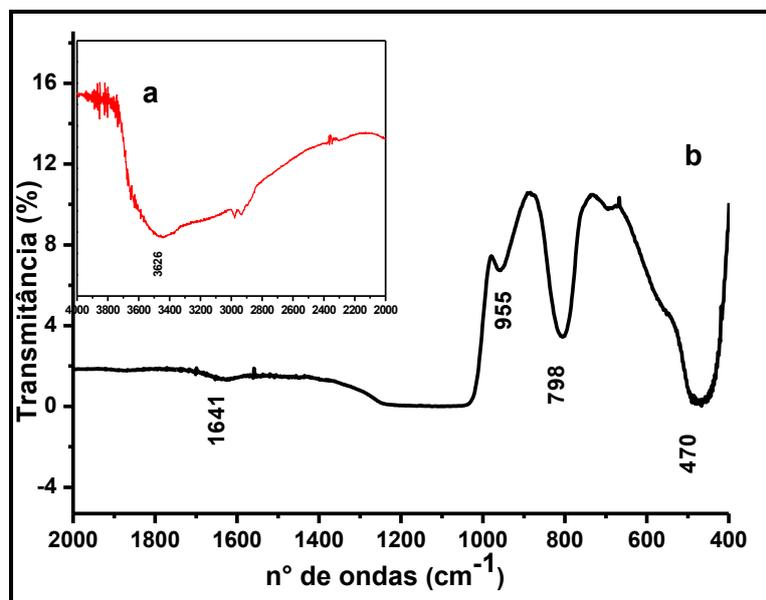


Figura 5.1: Espectro de IV do APS em pastilha de CsI (a) 4000-2000 cm^{-1} e (b) 2000-400 cm^{-1} .

No espectro de IV do ligante monoimida PDI2 (Figura 5.2), observa-se a absorção em 1.766 cm^{-1} referente ao estiramento de CO de anidrido e as bandas em 1.703 e 1.666 cm^{-1} correspondem aos estiramentos do grupo $\nu_{\text{C-O}}$ imida. Já a banda em 1.029 cm^{-1} é referente ao $\nu_{\text{C-O-C}}$ do anidrido e em 1.358 cm^{-1} corresponde ao $\nu_{\text{C-N}}$ aminíco formado pela substituição do átomo de oxigênio do anidrido pelo nitrogênio da fenantrolina, mostrando que houve a funcionalização da fenantrolina em apenas um lado do perileno.

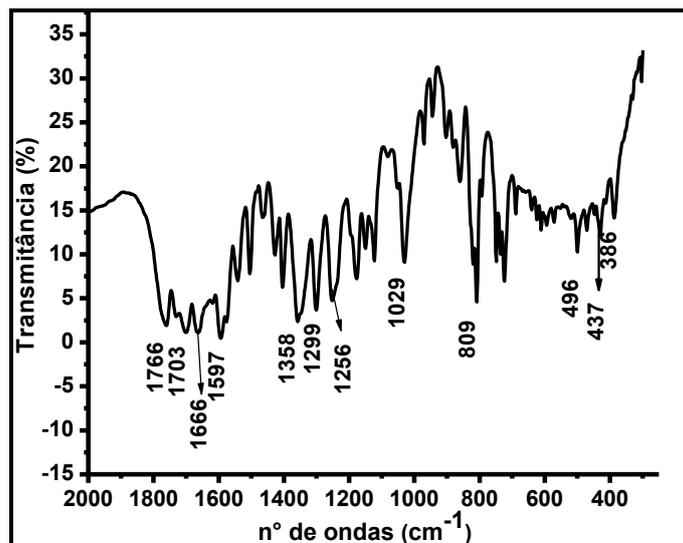


Figura 5.2: Espectro de IV do PDI2 em pastilha de Csl na faixa de $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

O espectro de IV do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})](\text{PF}_6)_2$, mostrado na Figura 5.3, apresenta as mesmas bandas observadas no PDI2, com um pequeno deslocamento entre as bandas decorrente do efeito de retroação entre M-L (Ru-PDI2), sendo necessário maior energia para vibrar as bandas ν_{CO} no complexo. Também são mostradas bandas em 1.705 , 1.665 e 1.359 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos dos grupos imida e grupo imina (ν_{CO} e ν_{CN}), respectivamente. Por último, observou-se a banda em 860 e 557 cm^{-1} , referente ao estiramento P-F oriundo do contra-íon PF_6^- .

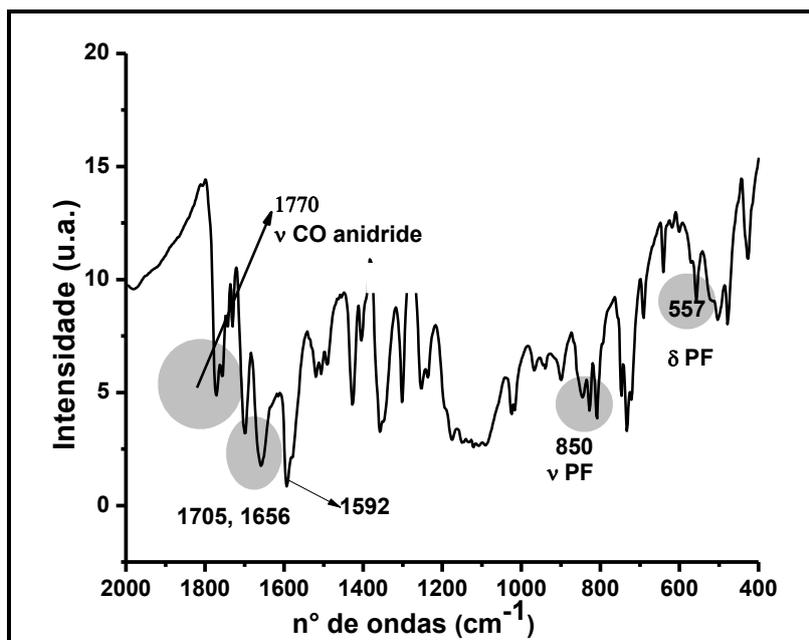


Figura 5.3: Espectro de IV do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)](\text{PF}_6)_2$ em pastilha de Csl na região de $2.000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

O espectro de IV do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$ após imobilização em sílica é mostrado na Figura 5.4. O espectro mostra as mesmas bandas vistas no IV do APS livre. As bandas do complexo imobilizado não apresentaram mudanças quando comparado ao IV do APS. Também observamos as bandas de estiramento do grupo P-F em aproximadamente 560 cm^{-1} e 850 cm^{-1} .

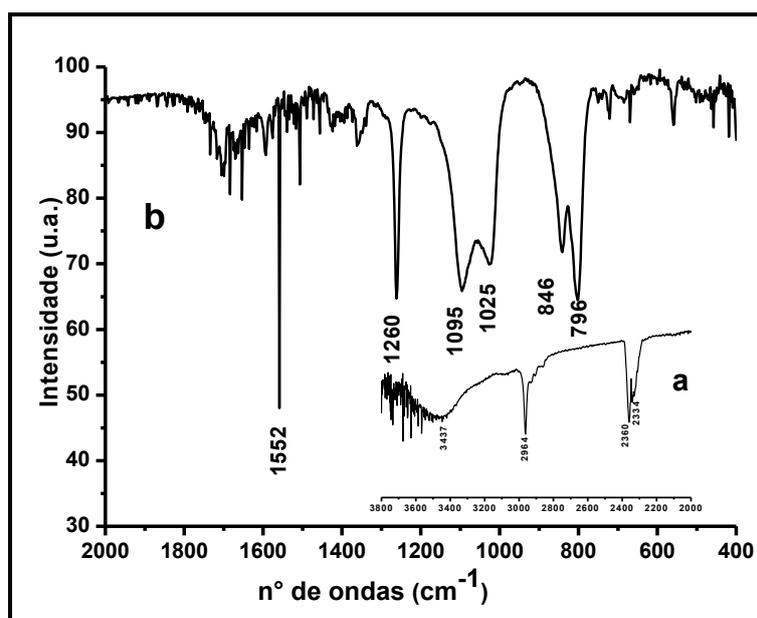


Figura 5.4: IV do comp $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)\text{APS}](\text{PF}_6)_2$ em Csl (a) $4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ e (b) $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

Observamos o desaparecimento das bandas em 1.770 cm^{-1} (ν_{CO}) do anidrido observado no complexo sem sílica, o que mostra que os dois lados anidridos do perileno foram funcionalizados, conforme mostrado na Figura 5.5.

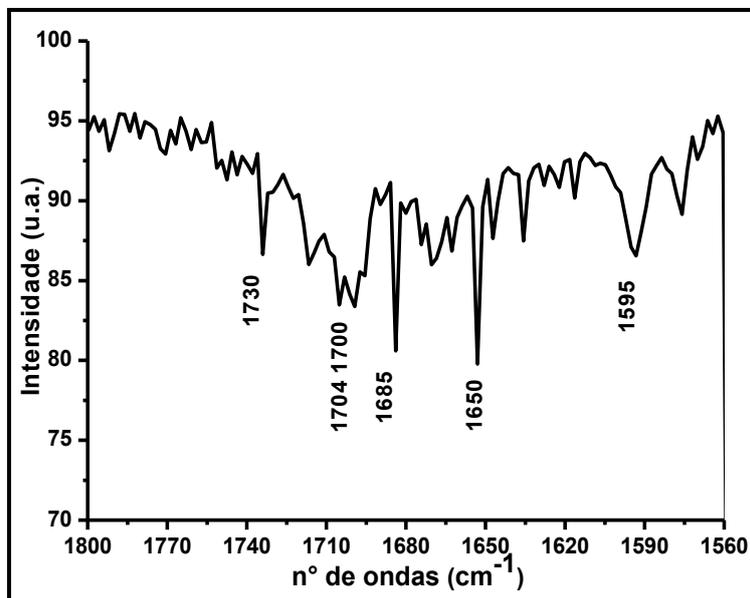


Figura 5.5: IV do comp $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})\text{APS}](\text{PF}_6)_2$ em pastilha de Csl na região de $1.800\text{-}1.560\text{ cm}^{-1}$.

5.2- Análise Elementar de C, H, N e Dados de Condutividade Molar

Os resultados (Tabela 5.1) confirmaram a composição e a pureza do ligante PDI2 e complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})](\text{PF}_6)_2$, uma vez que os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio obtidos experimentalmente apresentam os valores esperados. As medidas de condutividade foram obtidas para soluções dos compostos de concentração aproximadamente $1 \times 10^{-3}\text{ M}$ à temperatura de 25°C em acetona (Tabela 5.1).

Tabela 5.1: Dados de condutividade molar e análise elementar de C, H, N dos compostos propostos nesse trabalho.

Compostos	M.M (g/mol)	Análise elementar calculado (experimental)			Condutividade molar complexo /solvente (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
		%			
		C	H	N	
PDI2	569,52	73,85	2,58	7,18	-
C ₃₆ H ₁₅ N ₃ O ₅		(77,35)	(2,48)	(7,11)	
[Ru (1,10- fen) ₂ (PDI2)](PF ₆) ₂	1320,93	54,56	2,37	7,42	271
C ₆₀ H ₃₁ N ₇ O ₅ F ₁₂ P ₂ Ru		(55,06)	(2,45)	(7,65)	

O complexo [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)]²⁺ mostra condutividade molar de 271 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹ em acetona, apresentando assim caráter de eletrólito 2:1.^[78, 79a,b]

5.3 Espectroscopia de RMN de ¹H

5.3.1 Espectro de ¹H do composto PDI2

O espectro de RMN de PDI2 em DMSO-d é mostrado na Figura 5.6. Observa-se o alargamento de vários sinais, dificultando a integração dos mesmos. O sinal em 10,2 ppm é referente ao ácido carboxílico formado do lado do perileno que não reage com a 1,10-fenantrolina. Na região que compreende 9,40-9,12 ppm, aparecem os oito ¹H dos anéis aromáticos do perileno, enquanto que os sinais na região de 9,0-7,1 são referentes aos hidrogênios da fenantrolina.

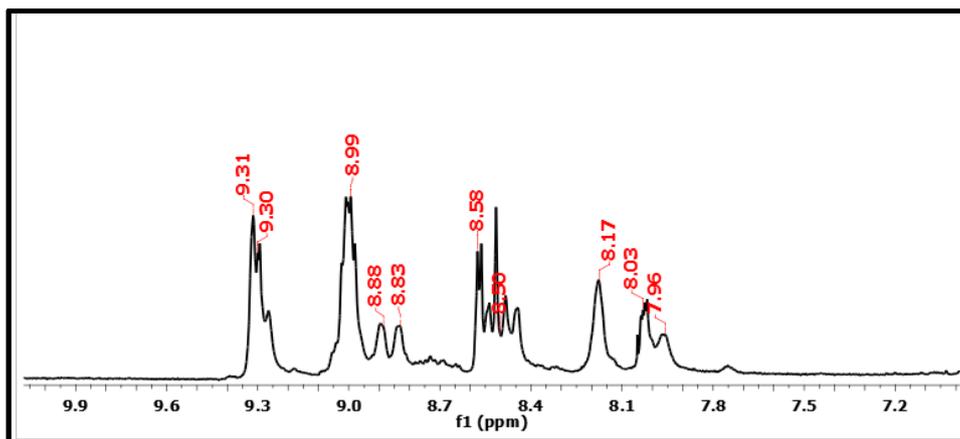


Figura 5.6: Espectro de RMN de ^1H de PDI2 em DMSO-d, 25 °C

5.3.2 Espectro de ^1H do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$

O espectro de RMN de $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$ em DMSO-d é mostrado na Figura 5.7. Os dubletos em 8,6 e 8,0-8,1 ppm são atribuídos aos oito hidrogênios aromáticos do perileno (a,a-d,d') (Figura 5.8).^[58] O sinal em 10,2 ppm refere-se ao próton do ácido carboxílico do anidrido que, pode hidrolisar devido à água residual do solvente para formar a espécie carboxilato, como também mostrado na Figura 5.8.^[58]

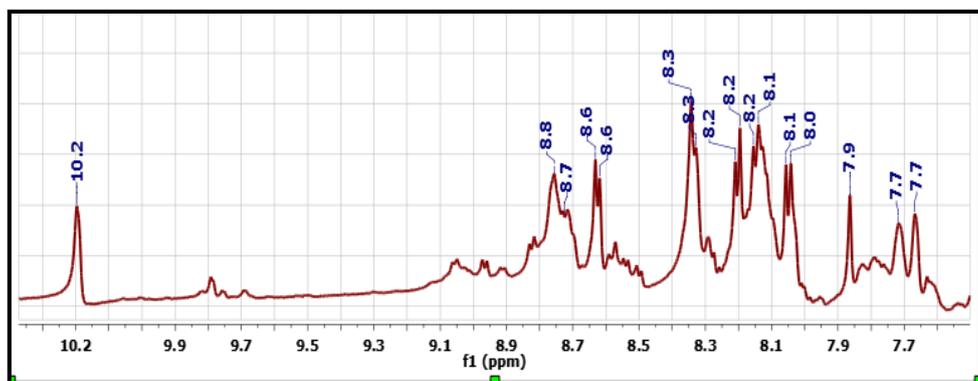


Figura 5.7: RMN de ^1H do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})_2](\text{PF}_6)_2$ em DMSO-d à 25°C.

O sinal em 7,9 ppm é atribuído ao próton H (f), que apresenta um sinal singlete por não acoplar com outro hidrogênio.

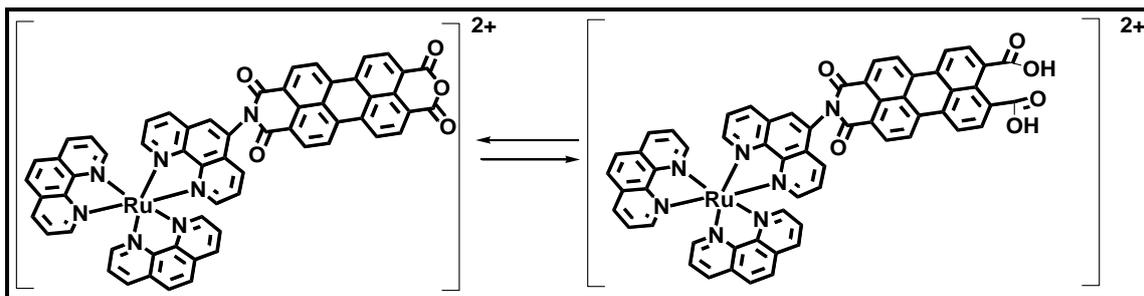


Figura 5.8: Reação de hidrólise do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$

5.3.4 Espectro de ^1H do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)\text{APS}](\text{PF}_6)_2$

O espectro de RMN de ^1H NMR em DMSO-d, apresentado na Figura 5.9, mostra um dubleto em 7,58-7,59 e 7,59-7,48, atribuído aos hidrogênios do centro do perileno (a,a'-d,d'). Não foi observado o sinal em 10,2 ppm referente ao H do ácido carboxílico, indicando que ocorreu a ligação do grupo amino da sílica, formando o perileno diimida.

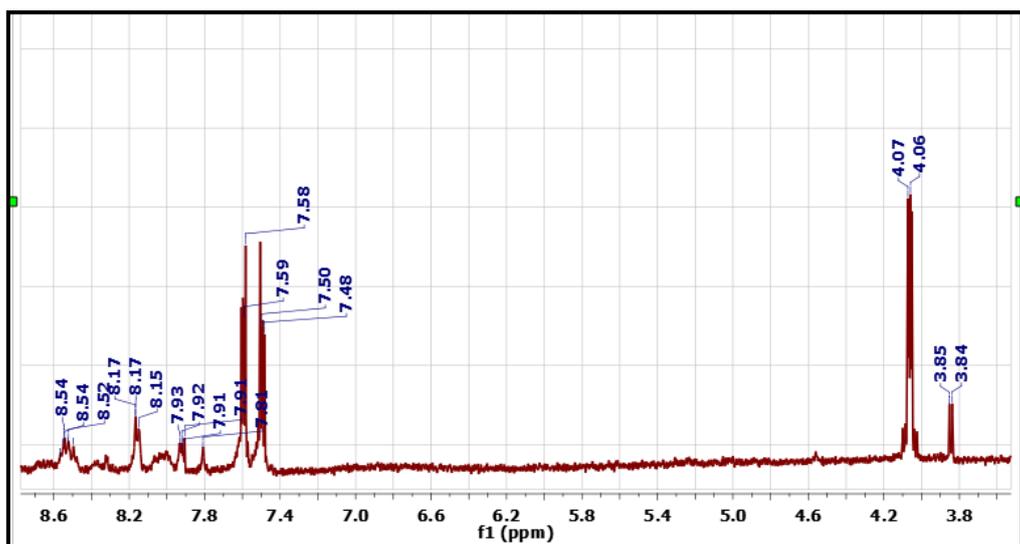


Figura 5.9: RMN de ^1H NMR em DMSO-d do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)\text{APS}]^{2+}$ à 25°C.

5.4 Espectroscopia de absorção eletrônica UV-vis

Os espectros eletrônicos do PDI2 e dos complexos $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})](\text{PF}_6)$ e $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})\text{APS}](\text{PF}_6)$ foram obtidos em solução de acetonitrila, e registrados na região de 1100-250 nm (Figura 5.10).

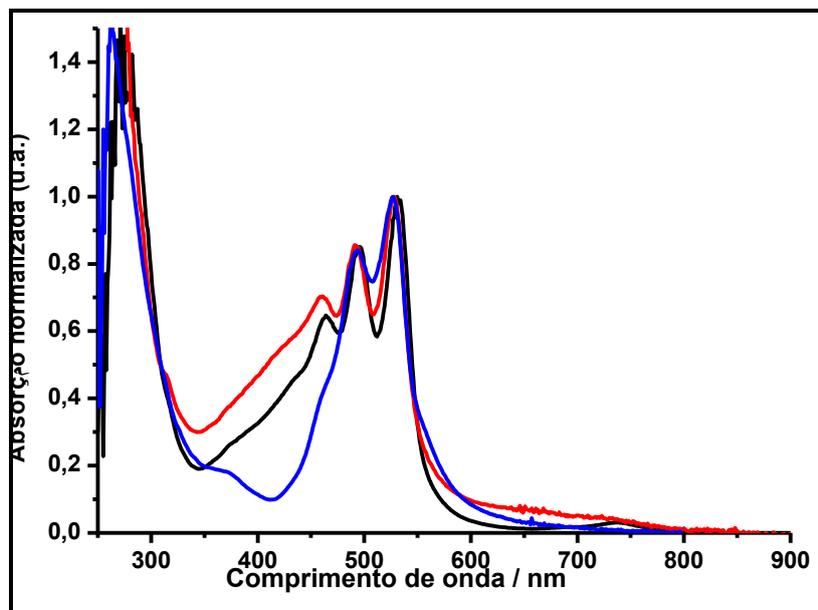


Figura 5.10: Espectro UV-Vis dos compostos (---) PDI2, (---) $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})\text{APS}](\text{PF}_6)_2$ (---) em CH_3CN .

A banda centrada em 380 nm, mostrada no espectro do PDI2, é uma contribuição à transição ILCT do grupo fenantrolina. Da mesma forma que os complexos diimidaz mostrados na Seção 4 (Figura 4.5), observamos para estes três compostos três bandas em 533, 495 e 464 nm, atribuídas às transições eletrônicas $S_0\text{-}S_n$ do cromóforo perileno, respectivamente. Alguns máximos de absorção juntamente com os valores de ϵ dos compostos estudados estão relacionados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Propriedades de absorção dos PDI2 e do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})](\text{PF}_6)_2$ em CH_3CN .

Composto	λ_{max} (nm) / ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
----------	---

PDI2 ^c [Ru(1,10-fen) ₂ (PDI2)] ²⁺	370 (3.439), 463 (8.190), 493 (15.880) e 527 (18.735) 433 (12.010), 490 (17.570), 496 (22.560), 533 (26.522),
---	---

As bandas na região de 490-530nm com ϵ de $\sim 15.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o PDI2 são atribuídas às transições IL de caráter $\pi-\pi^*$. Com a coordenação ao centro metálico essas transições eletrônicas tornaram-se mais intensas.

Podemos observar por meio do espectro eletrônico que este complexo exhibe bandas características de ambas moléculas, orgânica (PDI) e inorgânica. Em comprimento de onda mais curtos, a absorção é denominada pela banda de transição MLCT originada a partir do complexo Ru(II). Por outro lado, as bandas com comprimento de onda acima de 500 nm são relativas ao cromóforo PDI. Contudo, a excitação seletiva destes complexos é difícil devido a sobreposição da transição MLCT e a S_0-S_2 do PDI2.⁸⁰

As bandas de absorção dos compostos não alteram significativamente em relação ao de PDI2, indicando uma ligação fraca entre a parte orgânica PDI e o centro metálico de Ru, característica que também foi observada em outros complexos polipiridnicos de Ru com cromóforo aromático.^[80] Ao contrário dos complexos diimidaz mostrados na Seção 4, não foi observado sinal no RPE.

5.5 Estudos fotofísicos no estado estacionário

Os espectros de emissão do PDI2 e dos complexos [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)](PF₆)₂ e [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)APS](PF₆)₂ em acetonitrila mostram bandas de emissão entre 500 nm e 700 nm, com máximo ao redor de 550 nm (Figura 5.11).

Para estudar o efeito do cromóforo perileno nos complexos polipiridnicos, os compostos foram excitados em três diferentes comprimentos de onda (370 nm e 490nm). Observou-se que os complexos quando excitados em 490 nm exibem uma banda larga com máximo em 550nm. São também observados três distintos picos, atribuídos a ILCT do grupo perileno com $\lambda_{\text{máx}}$ em 550, 584, e 635 nm, relativos a $(0 \leftarrow 0)$, $(0 \leftarrow 1)$ e $(0 \leftarrow 2)$, respectivamente. A relação aproximada entre as bandas de absorção e fluorescência é típico de moléculas aromáticas policíclicas rígidas.^[81,82,83]

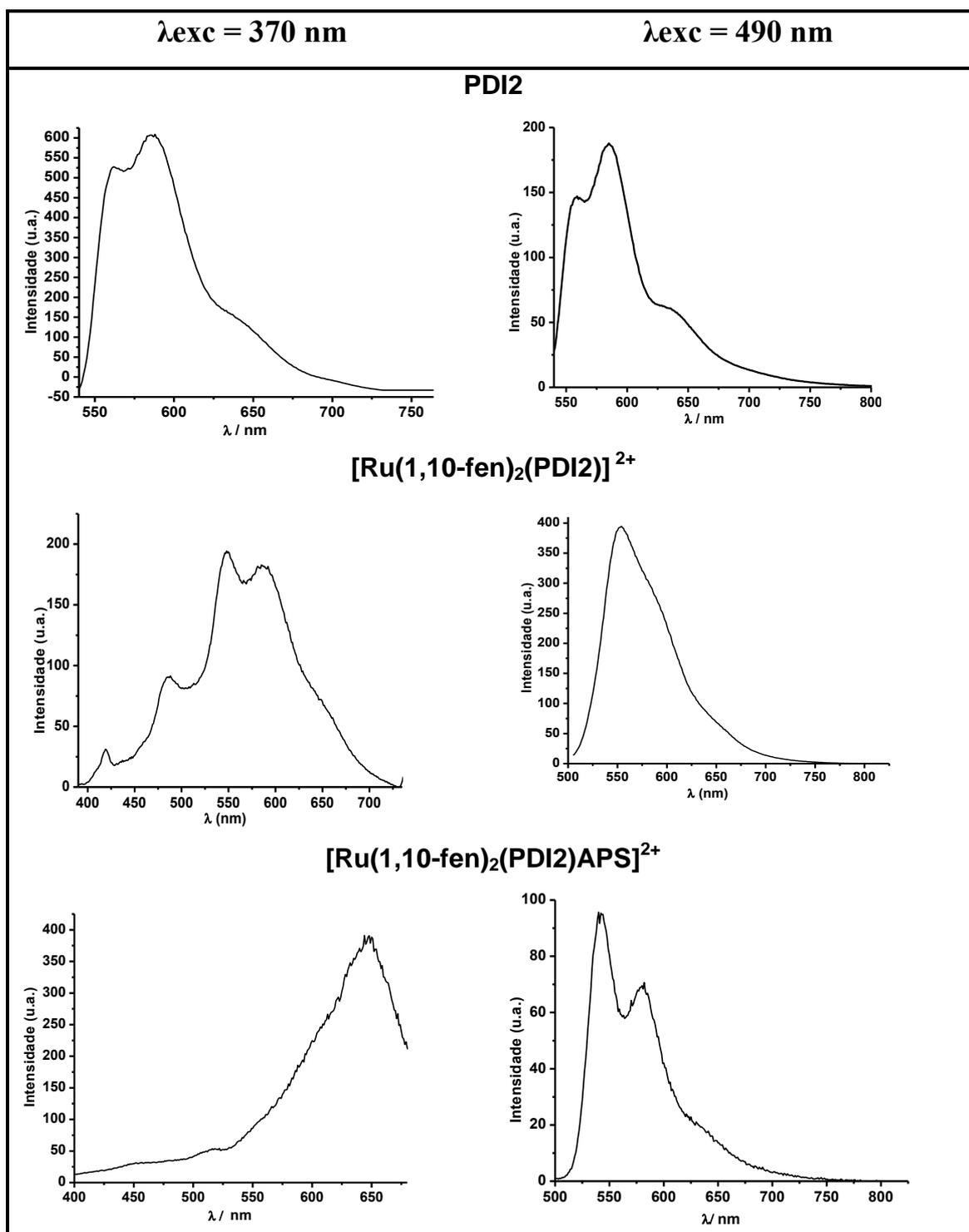


Figura 5.11: Espectro de luminescência dos compostos (a) PDI2, (b) $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)](\text{PF}_6)_2$ e (c) $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)\text{APS}](\text{PF}_6)$ em DMSO à 25°C

O complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$ apresentou o espectro de emissão com característica diferente quando excitado em 370 nm daqueles quando excitado em 440 e 490 nm. Nesses comprimentos de onda de menor energia, o espectro apresentou uma banda larga (MLCT) em 550 nm, enquanto que o

espectro proveniente da excitação de 370 nm mostrou-se mais definido. Isso indica que a banda de 370 nm apresenta maior contribuição da molécula PDI.

Para o complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)\text{APS}]^{2+}$, o comportamento da emissão foi o oposto ao daquele complexo. A excitação em 370 nm forma uma banda larga com máximo em 650 nm, enquanto que mostra uma banda característica de perileno ao excitar em 490 nm. Isso indica que houve um deslocamento da MLCT para menor comprimento de onda após a imobilização em sílica gel.

5.5.1 Deslocamento de Stokes

Para os complexos estudados os espectros de excitação são imagens especulares dos espectros de emissão (Figuras 5.12 e 5.13), apresentando um pequeno deslocamento de Stokes o em todos os casos. Isso indica que a maior parte da emissão é provavelmente proveniente dos estados excitados internos do ligante perileno.

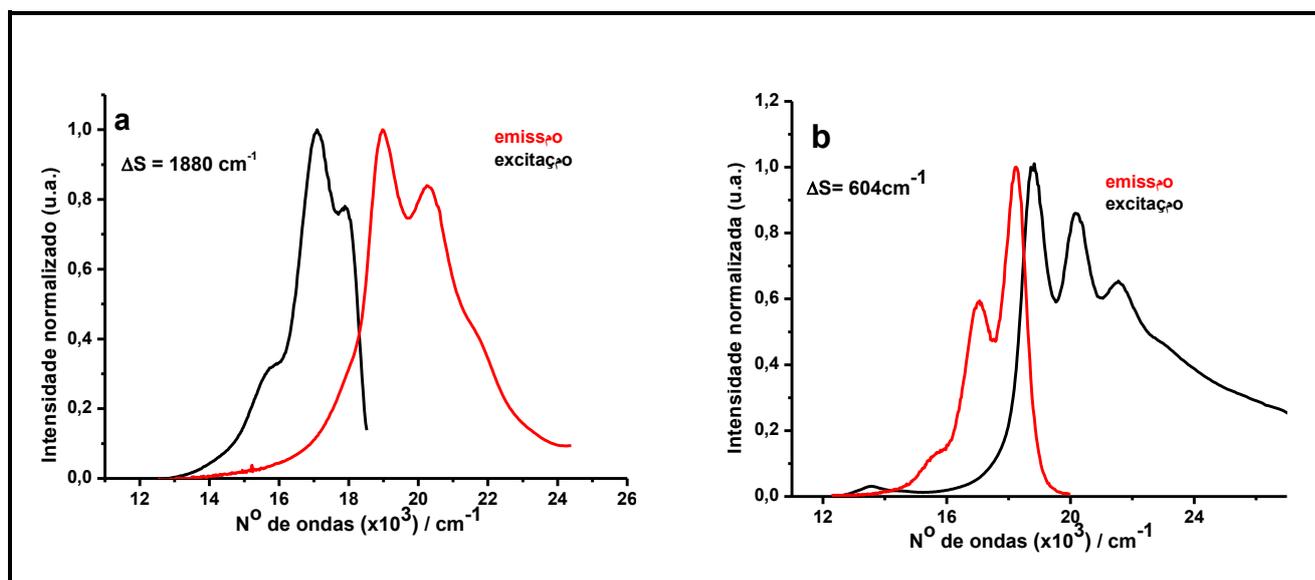


Figura 5.12: Deslocamento de Stokes (ΔS) dos compostos (a) PDI2 em DMSO, (B) $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$ em CH_3CN .

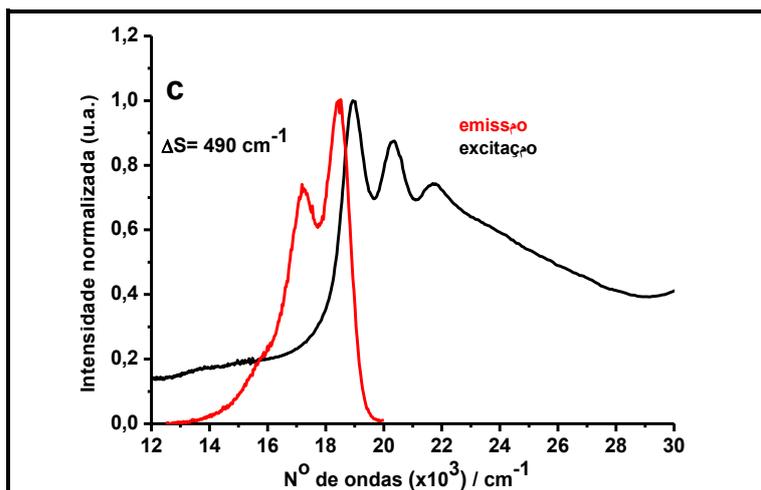


Figura 5.13: Deslocamento de Stokes (ΔS) do composto (C) $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})\text{APS}]^{2+}$ em CH_3CN .

Os valores do deslocamento de Stokes para PDI2 e os complexos $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$ e quando suportado em sílica são 1.880, 604 e 490 cm^{-1} . Podemos observar que o ΔS diminui após a coordenação ao centro metálico, o que é coerente com o fato de a molécula tornar-se mais rígida ao aumentar a conjugação. Os baixos valores de ΔS estão de acordo com os valores encontrados para os compostos derivados de perilenos, sugerindo que eles não sofrem uma grande mudança na geometria do estado excitado relativo ao estado fundamental.^[84,85,86]

O complexo mostra menor valor de ΔS após a imobilização em sílica e veremos que essa diminuição pode induzir à auto supressão, causando menor rendimento quântico de formação de $^1\text{O}_2$, $\Phi^1\text{O}_2$ ^[87,88], o que está de acordo com os valores mostrado na Tabela 5.8.

5.6 Estudos de agregação.

Para verificar a possibilidade de agregação investigamos a dependência do espectro de emissão e absorção com a concentração do complexo em diferentes temperaturas.

5.6.1 Efeito da concentração

A Figura 5.14 mostra o espectro de absorção e de emissão do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$ em diferentes concentrações em DMSO. O complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$ mostra a relação direta entre o aumento da absorção da banda em 734 nm e a concentração (30 μM), evidenciando a formação de agregados $\pi\text{-}\pi$ *stacking*. Em relação à emissão, o máximo de emissão em geral diminui até certo limite de concentração. Esse efeito esperado é atribuído a efeitos como auto supressão e dispersão da luz.

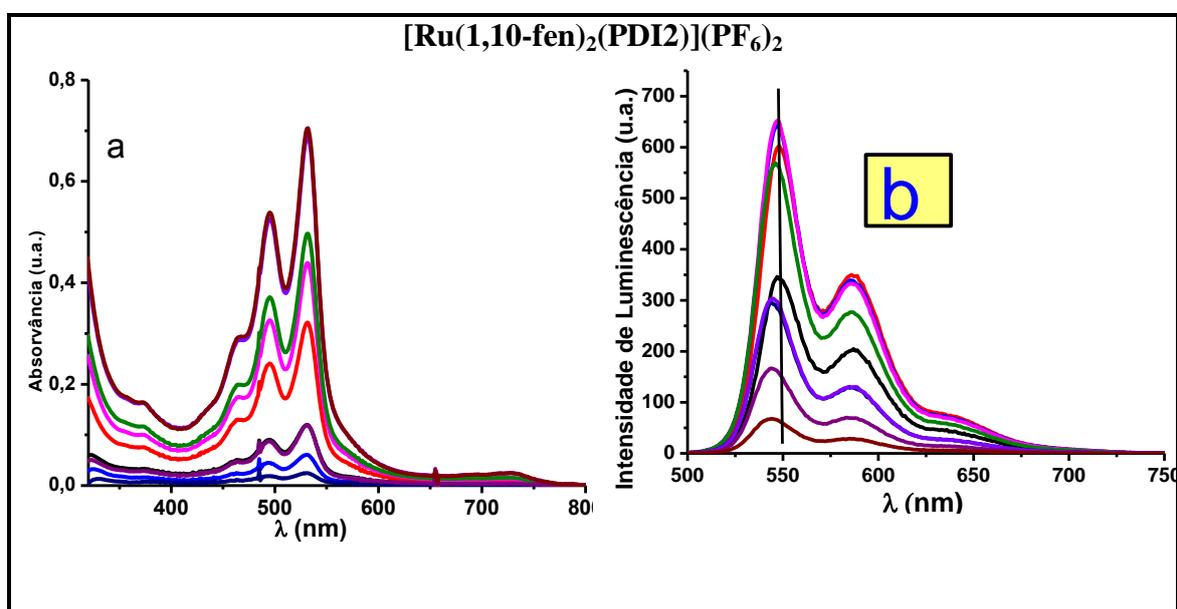


Figura 5.14: Espectro de absorção (a) e emissão (b) do complexo $[\text{Ru}(\text{fen})_2(\text{PDI2})](\text{PF}_6)_2$ em solução de DMSO da concentração máxima de $9,37 \times 10^{-5}$ M até $7,90 \times 10^{-6}$ M.

5.7 Luminescência resolvida no tempo

Outro parâmetro importante a ser avaliado é o tempo de vida de emissão (τ_{em}). O tempo de vida de emissão para os compostos PDI1 e PDI2, *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{PDI1})_2$, *cis*- $\text{RuCl}_2(1,10\text{-fen})(\text{PDI1})$, *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3\text{PDI1Br}$ e $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$ indica decaimento bi-exponencial. O decaimento de fluorescência $I(t)$ foi analisado usando uma função exponencial dada por $I(t) = B \exp(-t/\tau_f)$, em que B and τ_f são fatores pré-exponenciais do respectivo fluoróforo. A concordância dos valores de τ_f dependem dos valores de χ^2 .^[84]

As propriedades de emissão dos ligantes não mostraram ser sensíveis ao oxigênio. Foram realizados experimentos em meio desaerado e meio saturado de oxigênio e ambos os valores não apresentaram diferenças significativas. Para os complexos *cis*-RuCl₂(PDI1)₂, *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI1), *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br] e [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)]²⁺, as propriedades de emissão mostraram ser sensíveis ao oxigênio em solução. Os resultados dos experimentos de tempo de vida de emissão em CH₃CN à 25°C sob atmosfera desaerada variam de 155,97 a 566,22 ns (Tabela 5.3). As curvas são mostradas nas Figuras 5.15 e 5.16.

Tabela 5.3: Tempo de vida dos ligantes PDI1 e PDI2 em DMF e dos complexos *cis*-RuCl₂(PDI1)₂, *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI2) e [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)]²⁺, em acetonitrila (absorção = 0,1) à 25 °C

Composto	τ_1 (ns) (%)	τ_2 (ns) (%)	χ^2
PDI1 ^{a,d}	0,97 (1,19)	4,65 (98,81)	1,14
PDI2 ^{a,d}	0,60 (1,27)	4,25 (98,73)	1,24
[Ru(1,10-fen) ₂ (PDI2)] ^{2+,b,c}	5,06 (48,09)	155,97 (51,9)	1,23
<i>cis</i> -RuCl ₂ (1,10-fen) (PDI1) ^{b,c}	4,39 (17,63)	340,43 (82,36)	1,19
<i>cis</i> -RuCl ₂ (PDI1) ₂ ^{b,c}	4,83 (36,07)	566,22 (63,92)	1,38
<i>fac</i> -Re(CO) ₃ (PDI1)Br ^{b,c}	3,43 (18,03)	537,68 (87,97)	1,29

a: $\lambda_{exc} = 460$ nm e $\lambda_{emi} = 550$ nm ; b: $\lambda_{exc} = 445$ nm e $\lambda_{emi} = 540$ nm

c: acetonitrila / d: DMF

Os PDI1 e 2 (Figura 5.15) exibiram um comportamento bi-exponencial quando $\lambda_{exc} = 515$ nm e $\lambda_{emi} = 550$ nm. Kirmaie e colaboradores^[89] atribuíram esse comportamento bi-exponencial aos eixos, em que um tempo de vida na ordem de 1 ns está relacionado à emissão fluorescente do corante perileno por meio da vibração molecular. O tempo de vida mais longo (na ordem de 5 ns) é atribuído à transição S₀→S₁.^[84, 86]

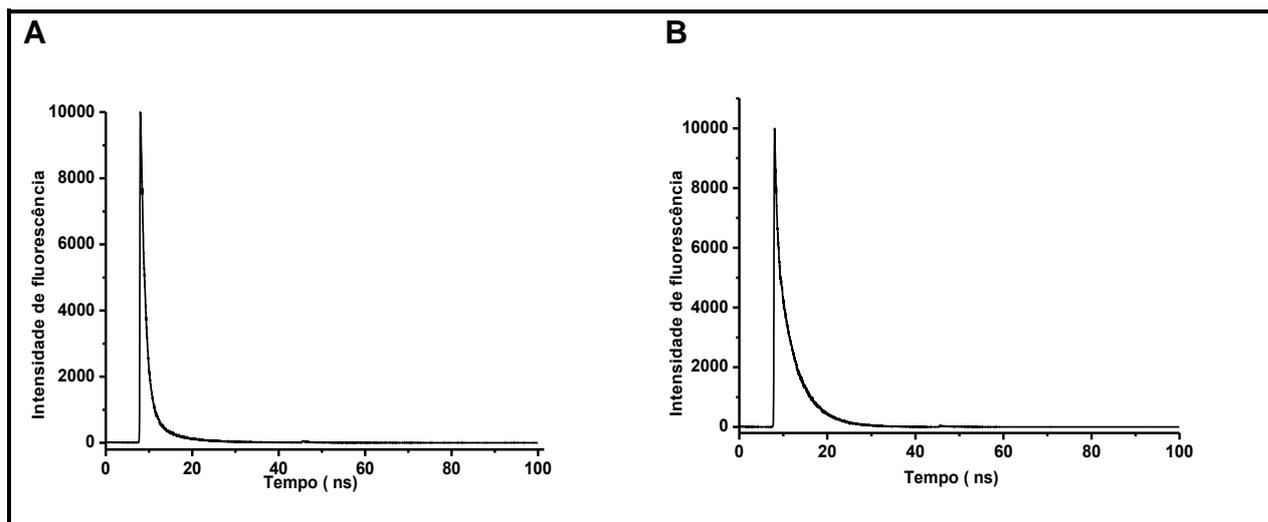


Figura 5.15: Curva de decaimento de emissão para o ligante: A) PDI1 e B) PDI2 em DMF.

Quando os complexos foram excitados na região de absorção da transição de MLCT (445 nm), obteve-se um comportamento bi-exponencial com dois tempos de vida: 5 ns e outro mais longo variando de 150-570 ns, decorrentes do ligante e das emissões do $^3\text{MLCT}$, respectivamente. Comparando com os complexos propostos neste trabalho, o complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$ apresentou o menor tempo de vida de emissão. Os grupos ácidos carboxílicos formados após a hidrólise desse complexo podem estar relacionados com o menor tempo de vida de emissão, pois as vibrações destes grupos podem acarretar a desativação não-radiativa da emissão. Quando excitados na região de comprimento de onda de absorção do ligante ($\lambda_{\text{exc}} = 515 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{emi}} = 550 \text{ nm}$), os complexos apresentaram somente um tempo de vida de 3,5 ns, proveniente da emissão fluorescente do corante perileno. A qualidade do ajuste está indicada pelos gráficos de resíduos mostrados abaixo das curvas de decaimento (Figura 5.16).

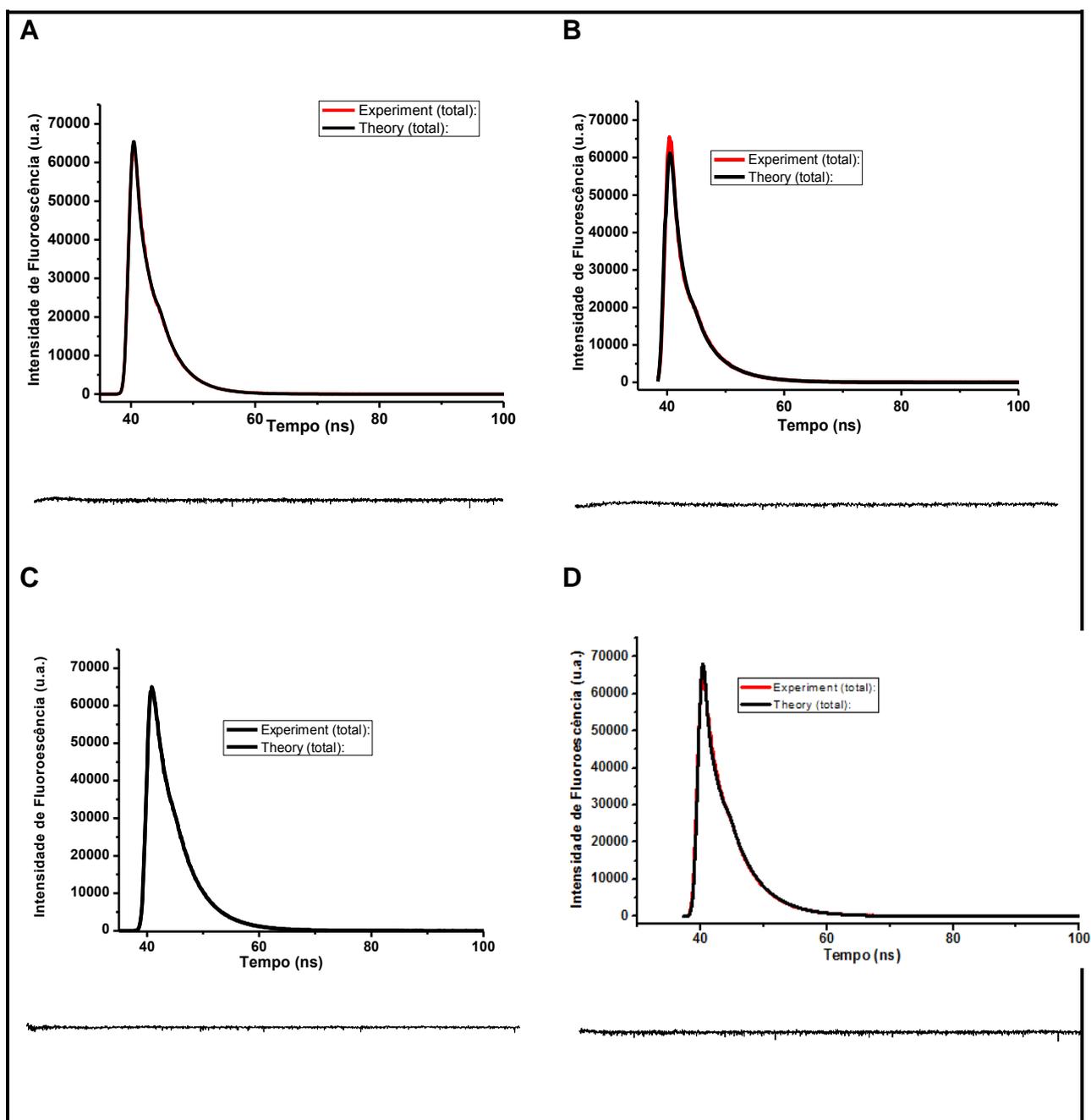


Figura 5.16: Curva de decaimento de emissão para o complexo: A) $cis\text{-RuCl}_2(\text{PDI1})_2$, B) $cis\text{-RuCl}_2(1,10\text{-fen})(\text{PDI1})$, C) $\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2\text{PDI2}]^{2+}$ e D) $fac\text{-Re}(\text{CO})_3\text{PDI1Br}$ em acetoneitrila. A qualidade do ajuste está indicada pelos gráficos de resíduos mostrados abaixo das curvas de decaimento.

5.8 Cálculo teórico

A Figura 5.17 mostra as geometrias otimizadas do ligante PDI2 e do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$. Os valores de energia dos orbitais HOMO e LUMO são mostrados na Tabela 5.4

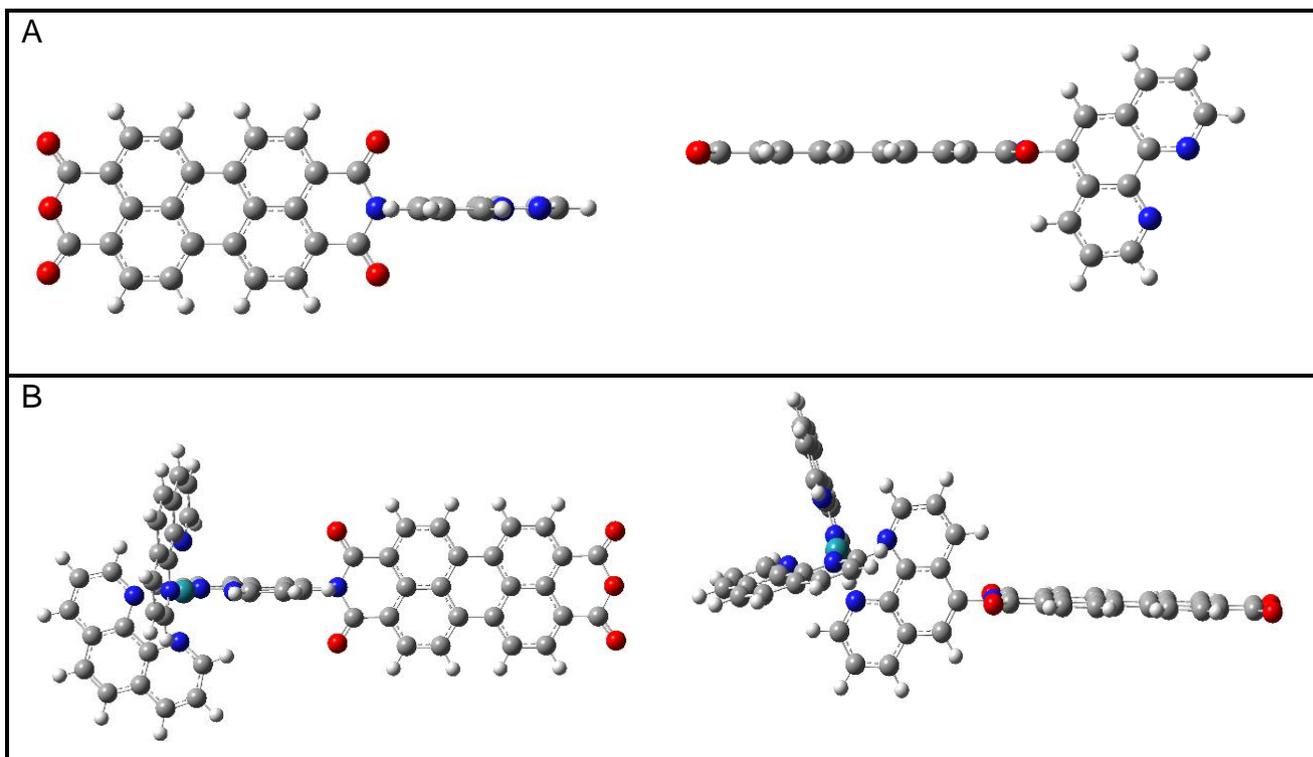


Figura 5.17: Geometrias otimizadas dos compostos PDI2 (A) e $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$.

Como foi observado para o ligante PDI1, o ligante assimétrico PDI2 apresenta a fenantrolina e o perileno em planos diferentes. Já para o complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$, observamos a geometria octaédrica distorcida, em que não há mudança na conformação do PDI2 após a coordenação ao centro metálico Ru.

Tabela 5.4: Valores de energias teóricas para os orbitais de fronteira.

Orbital	PDI2			$[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}_2)]^{2+}$				
	%fen	%peril.	E (ev)	%fen-peri	%fena	%fenb	%Ru	E (ev)
L+2	5	95	-2,33	87	5	8	1	-2,71
L+1	0	100	-2,44	74	13	12	1	-2,79
LUMO	0	100	-3,97	100	0	0	0	-4,03
HOMO	0	100	-6,37	6	6	6	83	-6,17
H-1	40	60	-6,9	4	13	11	71	-6,28
H-2	48	52	-7,01	15	6	8	72	-6,29

Analisando os percentuais de contribuição de cada molécula dos orbitais HOMO, H-1 e H-2 e LUMO, L-1 e L-2, observamos que, igualmente ao PDI1, os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) para o PDI2 são 100% compostos pela molécula perileno. Esse comportamento já era esperado, pois, fazendo um paralelo com os valores da eletroquímica do ligante PDI2, seus processos de oxidação e redução de menor energia referem-se somente ao perileno. Embora a fenantrolina apresente um potencial de redução, este é em alto valor (cerca de -1,7 V vs SCE); portanto, sua contribuição ocorre apenas no LUMO de maior energia.

Os orbitais de fronteira para o complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}_2)]^{2+}$ mostraram o mesmo comportamento daqueles dos complexos *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{PDI1})_2$ e *cis*- $\text{RuCl}_2(1,10\text{-fen})\text{PDI1}$, em que o HOMO tem grande contribuição do centro metálico, enquanto que o LUMO tem contribuição apenas do ligante. Os valores da diferença entre o LUMO e HOMO (ΔE) teóricos são 2,40 eV para o PDI2 e 2,14 eV para o complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}_2)]^{2+}$. Os valores são próximos daqueles valores experimentais, *i.e.*, 2,27 eV e 2,22 eV para PDI2 e $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}_2)]^{2+}$, respectivamente. Essa proximidade nos dá indícios da confiabilidade dos cálculos teóricos.

Nas Tabelas 5.5 e 5.6 estão atribuídas as transições eletrônicas de maior força de oscilador para os compostos PDI2 e $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI})]^{2+}$. As transições de menor energia (256 nm e 258 nm) para o PDI2, predominantes nos espectros de absorção eletrônica, são do tipo intraligante perileno \rightarrow perileno ($\pi\rightarrow\pi^*$). Em 261 nm e 281 nm, as transições também são intraligantes com uma mistura de fenantrolina/perileno na contribuição da

banda. Em relação à banda de maior força de oscilador (555 nm), esta é atribuída à transição HOMO→LUMO perileno→perileno ($\pi\rightarrow\pi^*$).

Tabela 5.5: Valores de λ (nm), força de oscilador (f), transições dominantes (percentual de contribuições) e atribuições para o ligante PDI2

λ (nm)	f	Percentual de contribuições	Atribuição
555,456	0,9929	HOMO→LUMO (100%)	perileno→perileno (100%)
488,465	0,0038	H-1→LUMO (99%)	[perileno / fenantrolina (60%, 40%)→perileno (99%)
385,1969	0,0026	H-5→LUMO (69%), H-4→LUMO (17%)	perileno→perileno (69%)
359,58	0,0802	H-7→LUMO (76%), HOMO→L+2 (15%)	perileno→perileno (76%)
320,75	0,001	HOMO→L+3 (99%)	perileno→perileno (99%)
288,49	0,2553	H-2→L+2 (36%), H-1→L+3 (37%)	[perileno / fenantrolina (52%/ 48%)→L+2 (36%), [perileno / fenantrolina (60%, 40%)→L+3 (37%) [perileno / fenantrolina (60%, 40%)→perileno (100%)] (69%),
306,45	0,0018	H-1→L+1 (69%), HOMO→L+4 (16%)	perileno→ [perileno ; fenantrolina (56%, 44%)] (16%)
302,42	0,0021	H-3→L+3 (25%), H-1→L+4 (41%), HOMO→L+4 (25%)	[perileno / fenantrolina (60%/ 40%)] →perileno→perileno / fenantrolina (56%,44%)] (66%)
292,71	0,0011	HOMO→L+5 (80%)	perileno→perileno (80%)
281,26	0,0035	H-2→L+2 (99%)	[perileno / fenantrolina (52%/ 48%)→L+2 (99%) [perileno / fenantrolina (68%/32%)→[perileno / fenantrolina (65%/35%)] (48%),
261,24	0,242	H-3→L+3 (48%), H-1→L+4 (35%)	[perileno / fenantrolina (60%/ 40%)] →[perileno / fenantrolina (56%/ 44%)] (35%)
258,83	0,012	H-5→L+2 (61%), HOMO→L+8 (23%)	perileno→perileno (61%)
256,45	0,066	H-16→LUMO (70%), HOMO→L+6 (12%)	perileno→perileno (12%)

Para o complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$, as transições eletrônicas de menor energia (350 nm e 369 nm) são atribuídas à banda de absorção intraligante do tipo PDI1→fenantrolina($\pi\rightarrow\pi^*$)e do tipo MLCT

($d_{\text{Ru}} \rightarrow \text{fenantrolina}$), respectivamente. Por outro lado, a banda com maior força de oscilador observada pelo cálculo teórico (556 nm) é similar às dos outros complexos de Ru, do tipo intraligantes ($\pi \rightarrow \pi^*$) das moléculas ligantes PDI2 \rightarrow PDI2. Os resultados teóricos obtidos permitiram uma maior compreensão dos espectros eletrônicos obtidos experimentalmente.

Tabela 5.6: Valores de λ (nm), força de oscilador (f), transições dominantes (percentual de contribuições) e atribuições para o complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI})]^{2+}$

λ (nm)	f	Percentual de contribuições	Atribuição
658	0	HOMO \rightarrow LUMO (100%)	Ru 4d (83%) \rightarrow PDI2(100%)
620	0,0029	H-2 \rightarrow LUMO (100%)	Ru 4d (72%) \rightarrow PDI2(100%)
556	1,1059	H-3 \rightarrow LUMO (100%)	PDI2 \rightarrow PDI2(100%)
465	0,0029	H-1 \rightarrow L+1 (73%), H-1 \rightarrow L+3 (21%)	[Ru 4d (71%) \rightarrow PDI2 (74%)
456	0,0063	H-2 \rightarrow L+1 (26%), HOMO \rightarrow L+2 (59%)	Ru 4d (83%) \rightarrow PDI2 (74%)
449	0,0085	H-2 \rightarrow L+4 (45%), H-1 \rightarrow L+1 (17%), H-1 \rightarrow L+3 (27%)	Ru 4d (71%) \rightarrow PDI2 (74%)
432	0,0845	H-2 \rightarrow L+4 (38%), H-1 \rightarrow L+3 (30%), HOMO \rightarrow L+7 (14%)	Ru 4d (72%) \rightarrow fen (99%)
424	0,1026	H-2 \rightarrow L+1 (16%), H-2 \rightarrow L+2 (29%), H-1 \rightarrow L+2 (18%), HOMO \rightarrow L+5 (22%)	Ru 4d (72%) \rightarrow PDI2 (74%)
416	0,1105	HOMO \rightarrow L+7 (75%)	Ru 4d (83%) \rightarrow fen (100%)
405	0,014	H-2 \rightarrow L+7 (22%), H-1 \rightarrow L+5 (70%)	Ru 4d (72%) \rightarrow fen (100%)
402	0,0595	H-2 \rightarrow L+5 (80%)	Ru 4d (72%) \rightarrow fen (96%)
396	0,004	H-2 \rightarrow L+7 (67%), H-1 \rightarrow L+5 (26%)	Ru 4d (72%) \rightarrow fen (100%)
393	0,0474	H-1 \rightarrow L+7 (85%)	[Ru 4d (71%) \rightarrow fen (100%)
369	0,0043	H-2 \rightarrow L+3 (27%), H-1 \rightarrow L+4 (37%), HOMO \rightarrow L+5 (10%)	Ru 4d (72%) \rightarrow fen (64%)
350	0,0049	H-3 \rightarrow L+3 (68%), H-3 \rightarrow L+8 (11%)	PDI2 \rightarrow fen (64%)

5.9 Eletroquímica

A caracterização eletroquímica do PDI2 e do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]\text{PF}_6)_2$ foi estudada usando voltametria cíclica em solvente DMF para o PDI2 e em acetonitrila complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$ com eletrodo de trabalho de Pt, eletrodo de referência Ag/AgCl com o eletrólito suporte tetrabutil hexaflúorofosfato (TBAPF₆) 0,1 M. Seus voltamogramas cíclicos são mostrados na Figura 5.18.

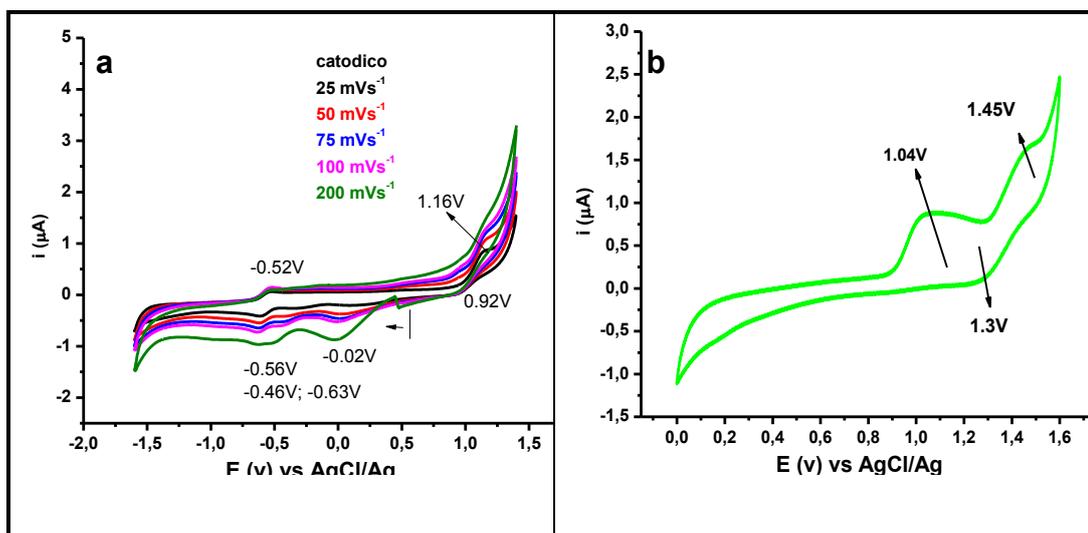


Figura 5.18: voltametria cíclica para (a) PDI2 e (b) $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$ em DMF a $\sim 25^\circ\text{C}$.

O composto PDI2 apresentou processo oxidativo atribuído ao perileno em 1,16 V. Analisando agora os processos redutivos, vemos que o PDI2 mostra um processo reversível em (-0,56 e -0,52) e um irreversível em -0,02 V vs Ag/AgCl em DMF que são atribuídos à redução de dois elétrons na molécula do perilenos, gerando espécie diradical.^[85] Já o complexo apresentou dois processos oxidativos em 1,04 V para oxidação do perileno e em 1,45 V vs Ag/AgCl referente à espécie $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(III)}$.

A Figura 5.19 reúne essas informações para o complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$, aqui chamado de (RuC1).

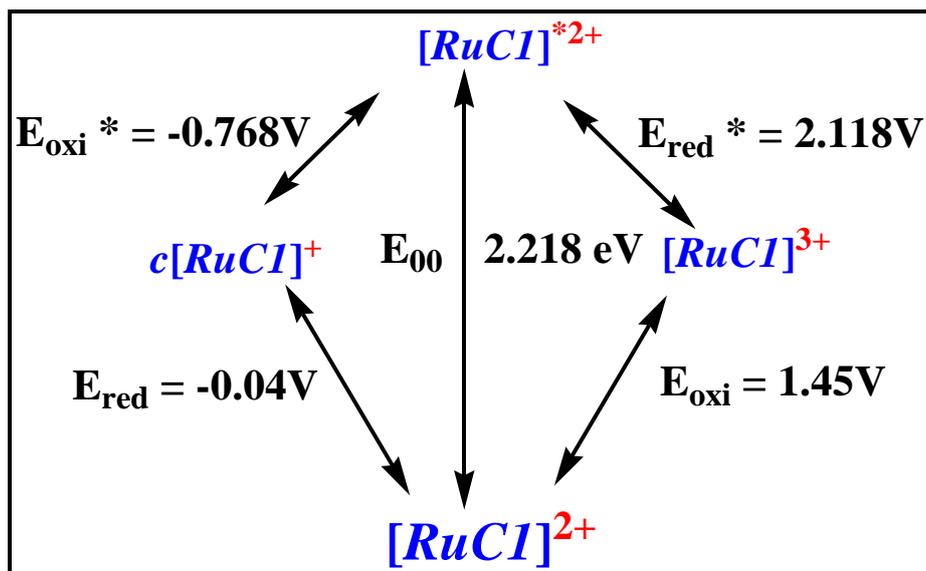


Figura 5.19: Representação esquemática dos processos redox do complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$ (RuC1) no estado fundamental e estado excitado. Eoxi e Ered representam os potenciais redox no estado fundamental; Eox* e Ered* representam os potenciais redox que ocorrem no estado excitado; E_{00} representa a energia de excitação; Os valores de potencial foram determinados versus Ag/AgCl em acetonitrila em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$).

5.9.1 Comportamento eletroquímico no estado sólido

A fim de estudar o comportamento eletroquímico dos ligantes PDI1 e PDI2 no estado sólido, foram realizadas voltametrias cíclicas em pastas de carbono (Figura 5.20).

A pasta de carbono foi preparada misturando manualmente 70% de pó de grafite e 30% óleo de silicone em um almofariz de ágata por cerca de 30 minutos para chegar a uma pasta homogênea. Quando realizados em pasta de carbono, os resultados da voltametria cíclica dos ligantes apresentam um sinal de corrente mais intenso quando comparados aos valores obtidos em meio orgânico. O processo de oxidação é mais favorecido em pasta de carbono do que em solução.

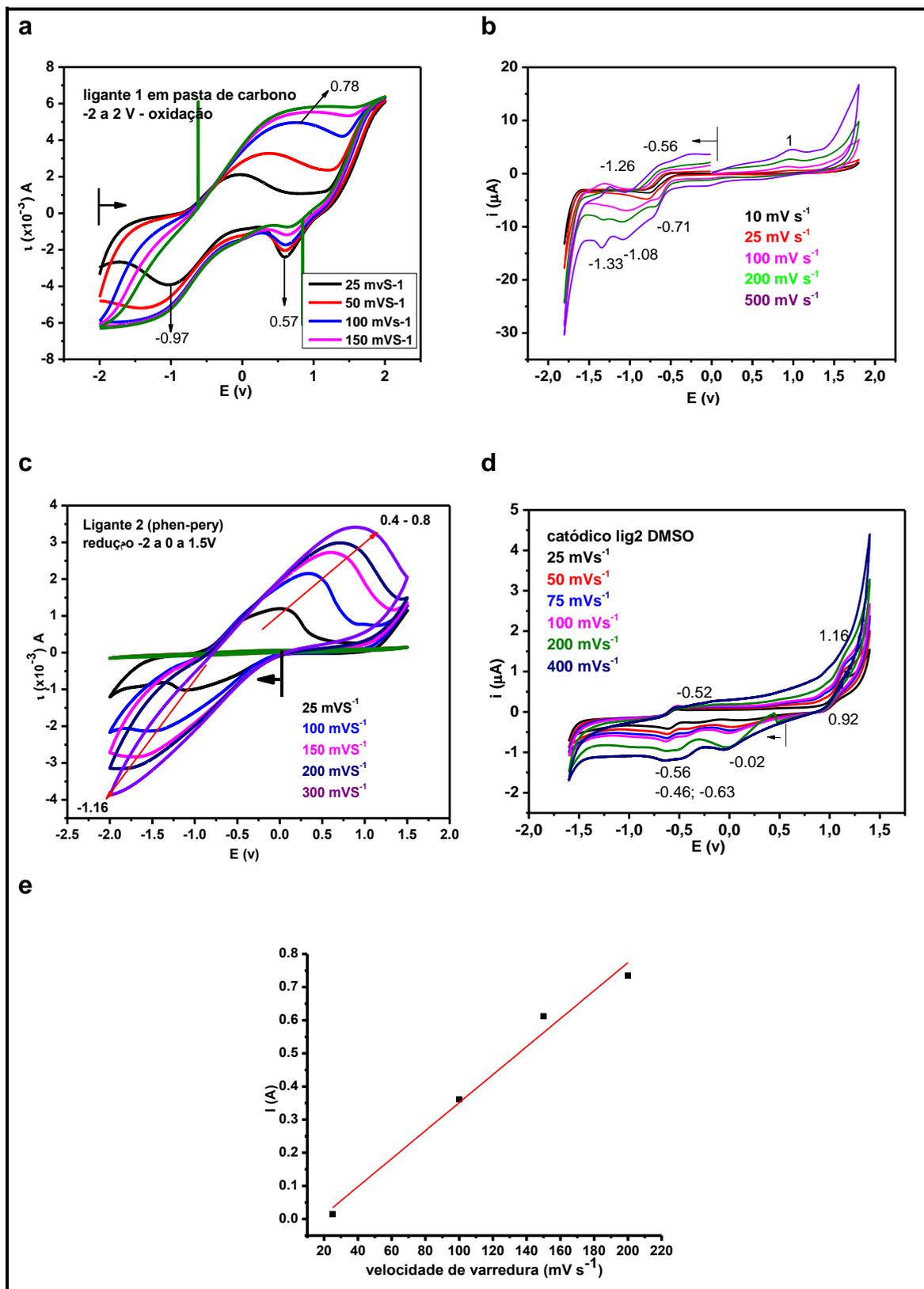


Figura 5.20: Voltametria cíclica do ligante PDI1 em pasta de carbono (a) e em solução (b) e do ligante PDI2 em pasta de carbono e solução (c e d), respectivamente e (e) relação entre a corrente do pico de oxidação e velocidade de varredura para o PDI2.

A corrente de pico para o par reversível (em 25 °C) é dado pela equação de Randles-Sevcik:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} v^{1/2} D^{1/2} A C$$

Onde:

i_p = corrente de pico (A)

n = número de elétrons transferidos

v = velocidade de varredura ($V s^{-1}$)

D = coeficiente de difusão ($cm^2 s^{-1}$)

A = área do eletrodo (cm^2)

C = concentração da espécie eletroativa ($mol cm^{-3}$)

A corrente de pico do processo de oxidação e redução para os compostos PDI1 e 2 (Figura 5.20a e c) aumenta linearmente em função do aumento da raiz quadrada da velocidade (\sqrt{v}) de 25 a 300 mVs^{-1} . O pico de oxidação para o PDI2 tem uma boa relação linear com o aumento da velocidade como mostrado na Figura 5.20e.

5.10 Efeito de supressão da luminescência

Na Figura 5.21, observa-se uma supressão significativa na emissão do PDI2 e do complexo $[Ru(1,10-fen)_2(PDI2)]^{2+}$ frente ao O_2 molecular em solução de CCl_4 , com o aumento da concentração de O_2 do meio sugerindo a presença de transições tripleto. A fim de verificar se o processo de supressão ocorre pelo mecanismo de transferência de energia do complexo para o oxigênio molecular gerando assim oxigênio singleto, foram realizados experimentos para verificar essa hipótese.

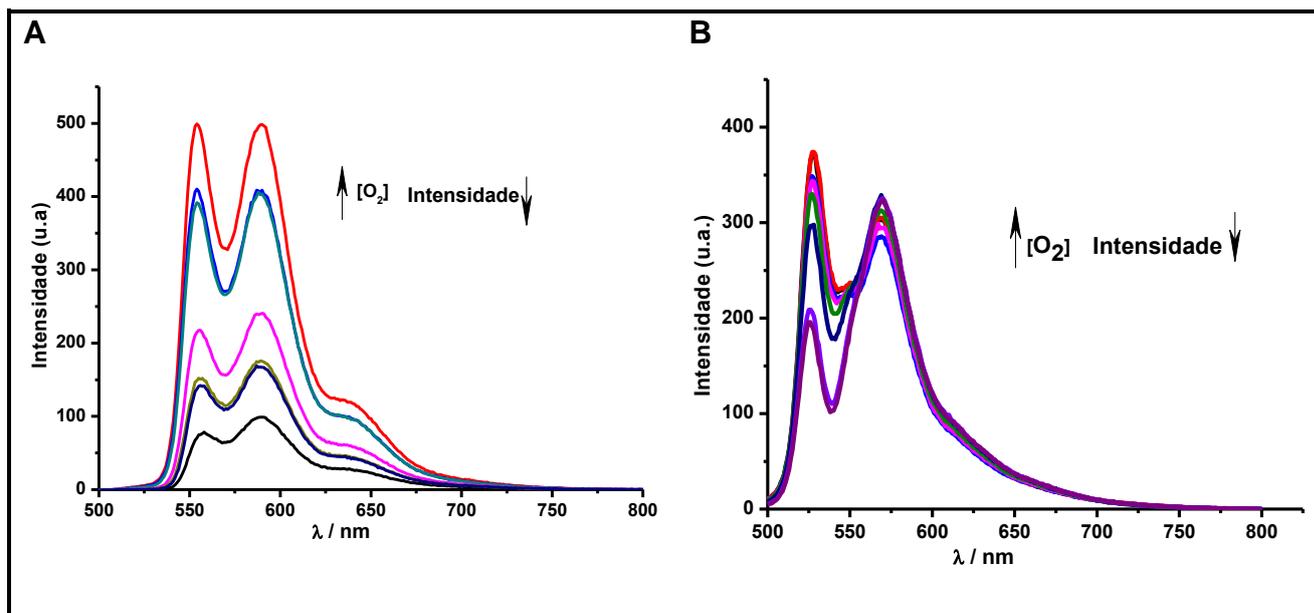


Figura 5.21: Supressão da luminescência do (a) PDI2 $\lambda_{exc.} = 530$ nm e (b) $[Ru(1,10-phen)_2(PDI2)]^{2+}$ $\lambda_{exc.} = 490$ nm frente ao supressor O_2 em solução de DMSO/benzeno (1:2) 10^{-4} M L^{-1} .

5.11 Métodos de detecção do oxigênio singleto

5.11.1 Método indireto

Quando o DPBF está presente numa solução contendo 1O_2 , observa-se sua degradação com a formação de produtos oxidados (Figura 5.22), *i.e.*, $D + ^1O_2 \rightarrow DO_2 \rightarrow \text{Produtos}$.

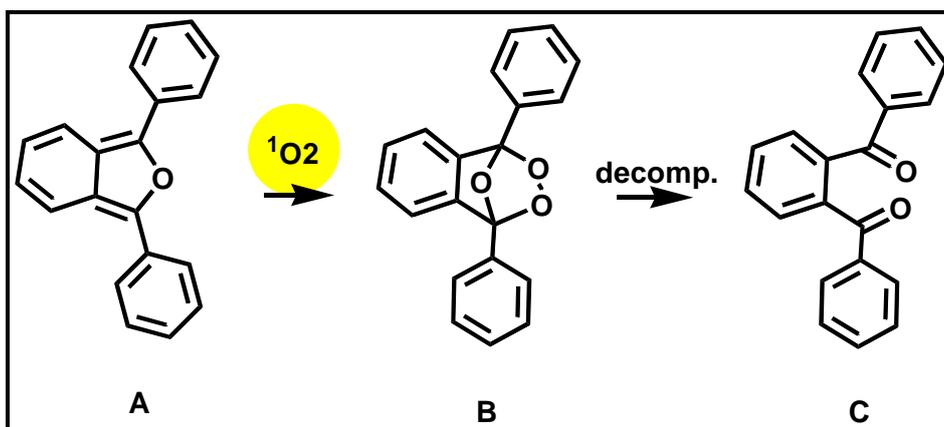


Figura 5.22: Degradação do DPBF (A) via reação com oxigênio singleto, com formação do endoperóxido (B) e consequente formação do produto incolor 1,2–dibenzoilbenzeno (C).^[90-93]

O DPBF é um composto fotossensível, que se oxida facilmente quando absorve luz de 417 nm. Dessa forma, os experimentos foram realizados sem a presença de luz. Essa reação pode ser facilmente acompanhada pelo decréscimo da absorção em 417 nm, resultado do consumo dessa espécie pelo $^1\text{O}_2$ gerado em solução, desde que a excitação do fotossensibilizador ocorra em região espectral que não induza a degradação direta do DPBF.^[93]

A Figura 5.23 apresenta os espectros de absorção inalterados para o DPBF sem fotossensibilizador e sem presença de luz (5.23a), indicando que nessas condições a molécula do DPBF não sofre oxidação.

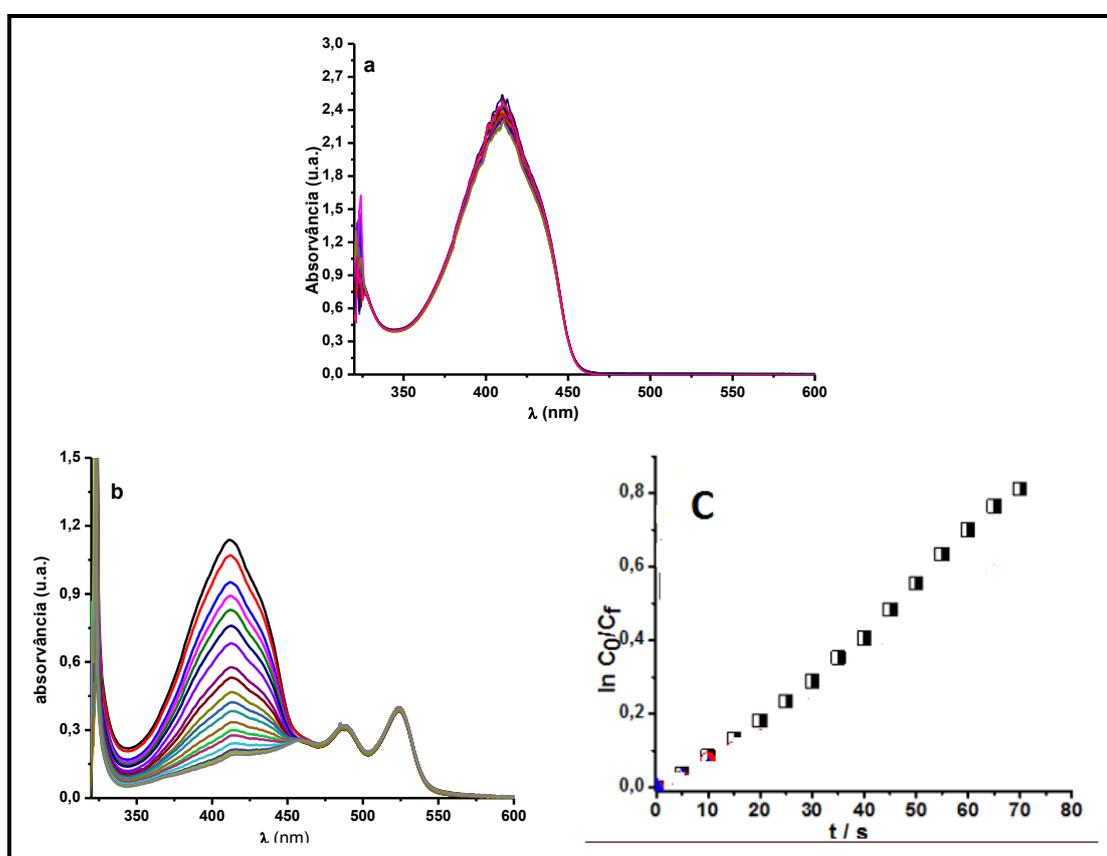


Figura 5.23: Espectros de absorção em função do tempo de irradiação contínua (intervalo de irradiação de 10s) (a) solução de acetona de DPBF, e solução em acetona $3,48 \times 10^{-5}$ M do complexo (b) $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$, e (c) curva cinética de primeira-ordem para a foto-oxidação desse complexo para o cálculo de k_r .

Na Figura 5.23b, o espectro eletrônico após a irradiação no comprimento de 530 nm mostra o decréscimo da banda de 417 nm, indicando que esta foi consumida por meio da formação do $^1\text{O}_2$ e esta espécie foi gerada pelo complexo fotossensibilizador $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$ presente na solução.

Nota-se que as bandas 530 nm e 490 nm não se alteraram durante o experimento, indicando que esse complexo não sofre nenhum processo de oxidação.

Segundo as reações mostradas na figura 5.24,^[94-97] a concentração de oxigênio singleto pode ser considerada constante quando o sistema está saturado com ar. Assim, é possível incorporar a concentração de oxigênio singleto à constante cinética k , resultando em uma constante de pseudo primeira ordem, k' . Para o complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2\text{PDI2}]^{2+}$ o valor de $K = 0,00594$, como mostrado na Figura 5.22c.

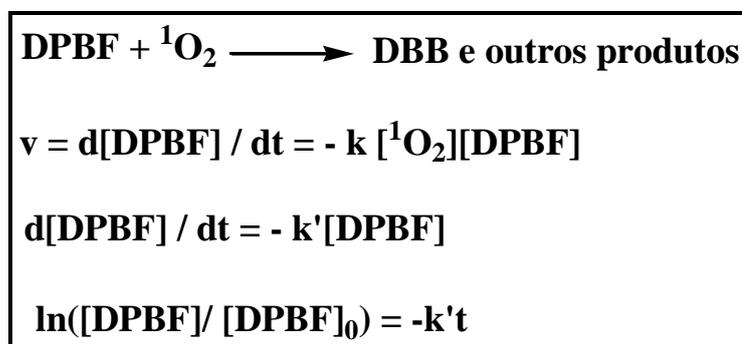


Figura 5.24: Reações de consumo de DPBF pelo radical ${}^1\text{O}_2$.^[94,95]

5.11.2 Método direto usando laser

Os rendimentos quânticos de ${}^1\text{O}_2$ (${}^1\Delta_g$), gerados sob um fóton de excitação (Φ_Δ), foram obtidos para o complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2\text{PDI2}]^{2+}$ e depois de imobilizá-lo em sílica gel $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})\text{APS}]^{2+}$ a partir das medições de estado estacionário relativas ao decaimento da fosforescência de oxigênio singleto em ≈ 1.270 nm, usando o padrão azul de metileno em solventes deuterados e em solventes anidros do tipo acetona, metanol e clorofórmio. A Figura 5.25 mostra o exemplo do sinal da cinética de decaimento da emissão em 1.270 nm realizado em CD_3Cl para o complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI2})]^{2+}$ em uma função do tempo de irradiação de decorrido sensibilizador com $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm.

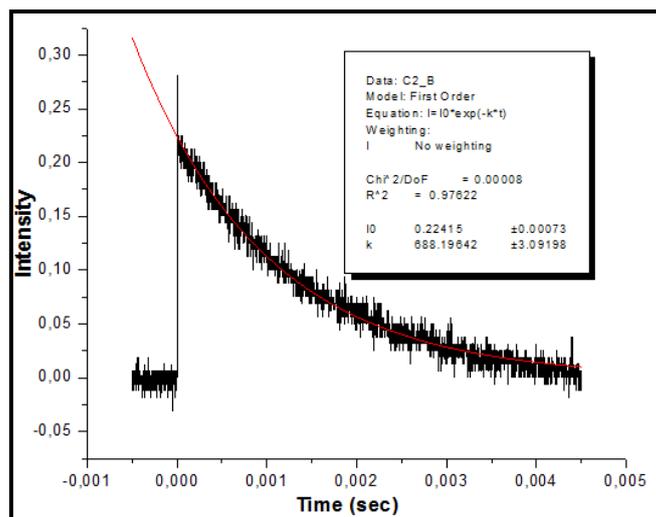


Figura 5.25: Sinal da cinética de decaimento da emissão em 1.270 nm resolvido no tempo de oxigênio singleto realizado em CD_3Cl para o complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$.

Os valores de rendimentos quânticos foram determinados como se segue. O ponto de partida foi obtido através da medição da intensidade $S(t=0)$ do sinal de decaimento, como uma função da energia do laser do sensibilizador. Para o segundo ponto, retirou-se uma alíquota de 100 μL da solução, adicionou-se 100 μL de solvente em análise, e obteve-se a absorção. Foram obtidas 15 medidas, sempre removendo 100 μL da solução e adicionando a mesma quantidade do solvente e obtendo-se a absorção. O mesmo procedimento foi realizado utilizando o composto de referência (azul de metileno) nas mesmas condições experimentais. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, obtendo-se a média dos valores, como mostrado na Figura 5.26.

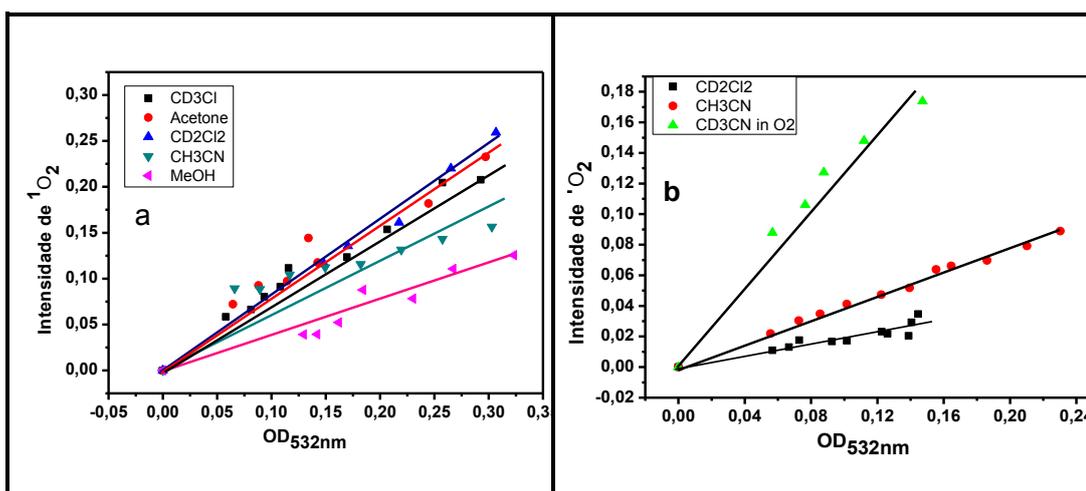


Figura 5.26: Intensidade de emissão de $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) vs.intensidade de absorção usando excitação em 532 nm dos complexos (a) $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$ e (b) $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)\text{APS}]^{2+}$ em vários solventes.

Os valores rendimento quântico foram determinados a partir da relação dos coeficientes angulares do padrão e os fotossensibilizadores. Esses valores de rendimento quântico obtidos em solventes deuterados (diclorometano, acetona, clorofórmio, acetonitrila e metanol) e solventes anidros (acetonitrila e clorofórmio) estão apresentados na Tabela 5.7. Não foi possível realizar a medida em água, uma vez que o complexo é insolúvel neste solvente. Contudo, a insolubilidade nesse solvente é um bom resultado, haja vista, que o objetivo dessa pesquisa consiste no tratamento de águas.

Tabela 5.7: Rendimento quântico de $^1\text{O}_2$ dos complexos em vários solventes.

Solvente	A	B	Padrão
Cd_2Cl_2	0,24	0,16	0,57
MeOD	0,23	-	0,58 ⁴⁹
^a ACN-d	0,26	0,24	0,57 ^{50,51}
^d ACN	0,24	0,22	0,52
^a CD3Cl	0,18	0,08	0,52, ⁵¹

(A) $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$ e (B) $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2\text{APS})]^{2+}$

Padrão – azul de metileno

Atmosfera saturada ar,^[28,29] atmosfera saturada O_2 ^a, solvente anidro.^d

Os compostos investigados foram muito eficientes na produção de oxigênio singlete, embora o complexo imobilizado em sílica gel tenha mostrado menor valor de $\Phi\Delta$. Essa diminuição pode ser devida às dificuldades encontradas para a eficiência da foto geração de $^1\text{O}_2$ relacionados com as distorções moleculares^[98,99] e agregação,^[100] acarretando a desativação do $^1\text{O}_2$.^[101] Por exemplo, um motivo para a diminuição na geração de $^1\text{O}_2$ é a disposição relativa das moléculas fotossensibilizadores para a excitação pela fonte de luz. Em condições homogêneas, *i.e.*, complexo em solução de forma homogênea, os fotossensibilizadores são bem distribuídos no meio reacional e todas as moléculas seriam foto-excitadas pela luz vinda de uma direção especificada em um determinado tempo. No entanto, quando o mesmo número de moléculas sensibilizadoras é imobilizado sobre uma superfície esférica como, *e.g.*, sílica, apenas metade da superfície da sílica estaria exposta à luz. Portanto, a quantidade de luz absorvida pela molécula sensibilizadora num dado momento deve ser baixa (cerca de metade) em tais condições heterogêneas, quando comparadas com as condições homogêneas.^[101,102]

A dependência da polaridade do solvente do rendimento quântico foi investigada para determinar se existe uma relação linear para os complexos investigados. Porém, observamos que não existe uma relação linear, como mostrado na Figura 5.25. De acordo com Turro e colaboradores,^[84] essa relação não é observada na maioria das moléculas, pois espera-se que a relação linear seja detectável apenas em moléculas com baixa força do oscilador. No entanto, complexos polipiridnicos de rutênio apresentam alto coeficiente de absorvidade molar, o que pode ser responsável pela resposta não linear para esses complexos.

5.11.2.1 Efeito da supressão de $^1\text{O}_2$ pelos fotossensibilizadores

Nesse experimento, azul de metileno (MB) é usado como sensibilizador para induzir a ativação de oxigênio singlete.^[103] A concentração utilizada dos complexos está na faixa de 10^{-5} - 10^{-4} M. As amostras foram excitadas em 532 nm. Outra vertente para estudos com $^1\text{O}_2$, é a possibilidade destes complexos em atuar como supressores de $^1\text{O}_2$ e em alguns casos serem oxidados por esse oxidante. Dessa forma, foram realizados experimentos com MB como

gerador de $^1\text{O}_2$ e os complexos $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$ e $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)\text{APS}]^{2+}$ como substrato para suprimir a formação desse radical. As Figuras 5.27-5.30 mostram a curva de K_{obs} vs. concentração destes fotossensibilizadores. A tabela 5.8 apresenta os valores da constante de supressão (K_T) com o valor da inclinação da reta entre $1,97 \times 10^7$ - $2,32 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Os experimentos foram repetidos em triplicata e as médias entre eles deram o valor de K_T .

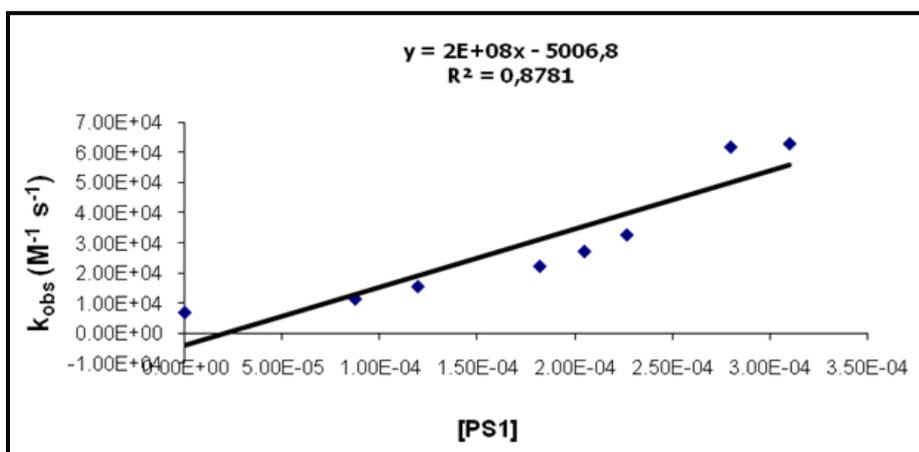


Figura 5.27: Constante de velocidade observada (k_{obs}) para o decaimento da luminescência de $^1\text{O}_2$ para o complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$ em acetonitrila.

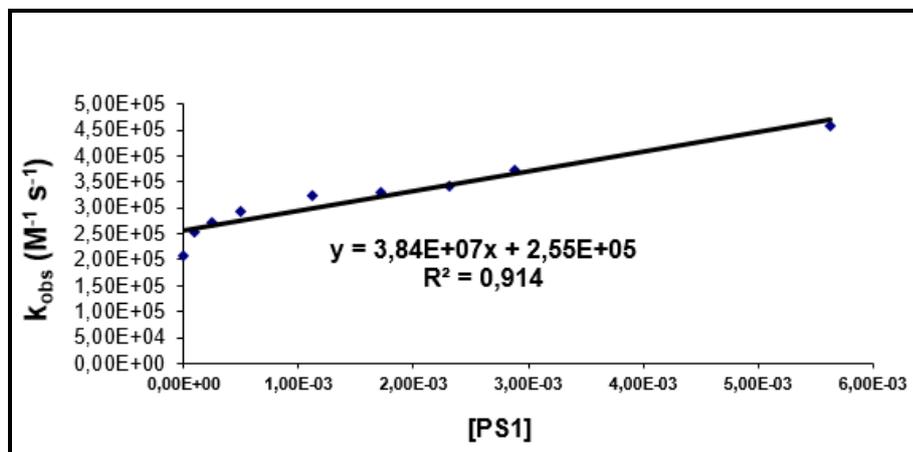


Figura 5.28: Constante de velocidade observada (k_{obs}) para o decaimento da luminescência de $^1\text{O}_2$ para o complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$ em acetonitrila.

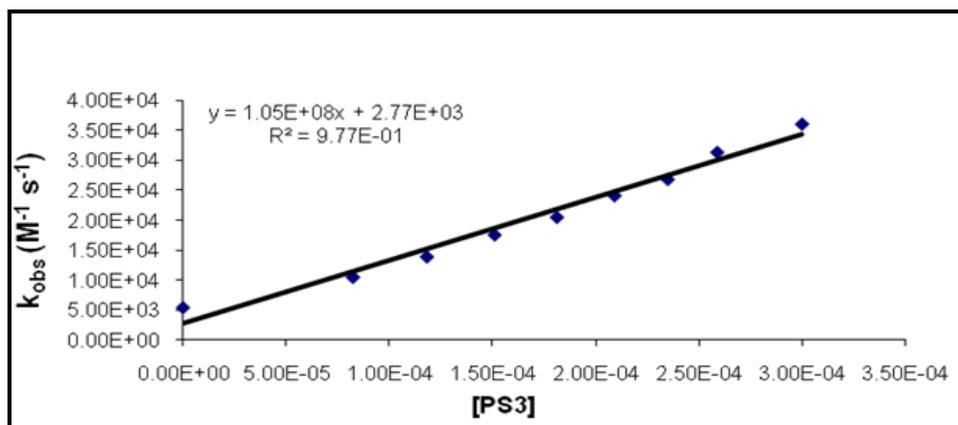


Figura 5.29: Constante de velocidade observada (k_{obs}) para o decaimento da luminescência de 1O_2 para o Complexo $[Ru(1,10-fen)_2(PDI2)APS]^{2+}$ em acetonitrila.

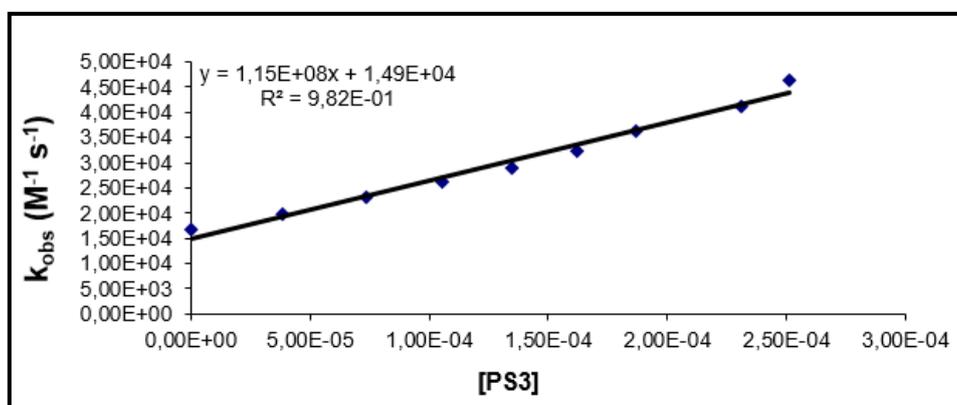


Figura 5.30: Constante de velocidade observada (k_{obs}) para o decaimento da luminescência de 1O_2 para o Complexo $[Ru(1,10-fen)_2(PDI2)APS]^{2+}$ em acetonitrila.

Os valores de K_T ($k_r + k_q$) em acetonitrila comum e deuterada, mostrados na Tabela 5.8 obtidos para estes complexos apresentam menores valores quando comparados aos de complexos $Ru(\text{tris-bipiridina})_3Cl_2^{104}$ e complexos de tetrafenil-porfirinas de Ni (II), Co (II), e Zn (II),^[102,103] que apresentam valores de $10^9 M^{-1}s^{-1}$ em CCl_4 /metanol.

Tabela 5.8: Resultados de k_T para os complexos usando MB como gerador de 1O_2

[A]	[B]
acetonitrila -	acetonitrila -
$1,01 \times 10^8$	$1,15 \times 10^8$
acetonitrila-d -	acetonitrila-d-
$2,0 \times 10^8$	$1,05 \times 10^8$

[A] $[Ru(1,10-fen)_2(PDI2)]^{2+}$ e [B] $[Ru(1,10-fen)_2(PDI2)APS]^{2+}$

Uma vez que o maior resultado de K_T é um indicativo da maior eficiência da supressão de 1O_2 pelo complexo, os menores resultados vistos para os complexos $[Ru(1,10\text{-fen})_2(PDI2)]^{2+}$ e $[Ru(1,10\text{-fen})_2(PDI2)APS]^{2+}$ é de suma importância já que o intuito do complexo não é suprimir o 1O_2 gerado, para que tenha a máxima quantidade disponível para levar a morte dos microorganismos. Além disso, observamos que o espectro eletrônico desses complexos não sofre alteração ao reagir com o 1O_2 , mostrando que não são oxidados por ele.

6. Atividade microbica dos complexos $[Ru(fen)_2PDI2]^{2+}$ e suportado em sílica

Os resultados dos ensaios biológicos mostram que não houve crescimento de *C. albicans* em nenhuma das placas de Agar Sabouraud dextrose correspondente aos grupos experimentais ao qual foram aplicados os fotossensibilizadores testados (L- F+, L+F+), mostrado nas Figuras 6.1 e 6.2.



Figura 6.1: Colônias de *C. albicans* em Agar Sabouraud dextrose.

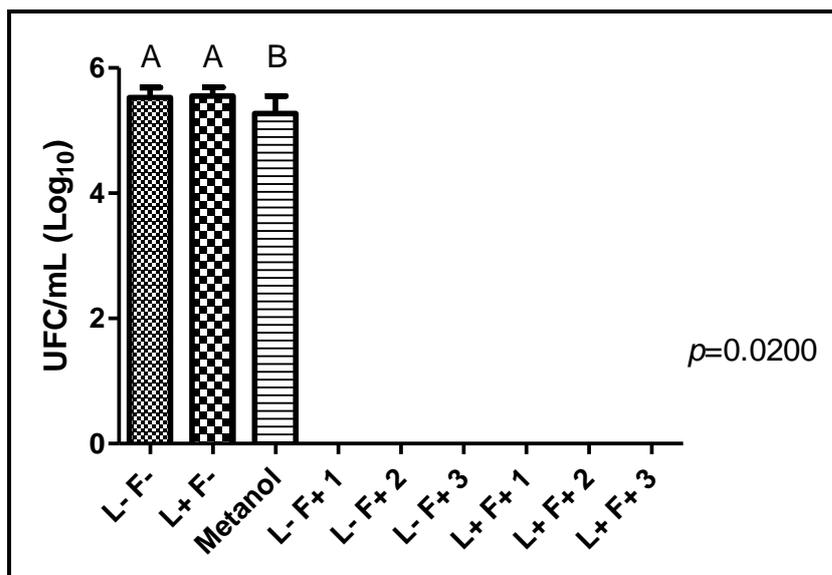


Figura 6.2: Média e desvio padrão do log de UFC/mL de *C. albicans* submetida a diferentes tratamentos: Solução salina como controle (L-F-); fotossensibilizador (L-F+); luz (L+F-); e PDT (L+F+). Diferença estatisticamente significativa representada por $p < 0.05$ e diferentes letras (ANOVA, Tukey test). Não houve crescimento de nenhuma colônia de *C. albicans* para os grupos que tiveram aplicação de fotossensibilizador, (1) – complexo $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)]^{2+}$ e (2) $[\text{Ru}(1,10\text{-fen})_2(\text{PDI}2)\text{APS}]^{2+}$.

Através da contagem de CFU, observamos que o grupo no qual foi irradiado apenas luz, sem aplicação do corante (L+ F-), não apresentou redução estatisticamente significativa em comparação com o grupo controle, ao qual não foi aplicado nenhuma terapia (L- F-). Também foi observado que o grupo controle do metanol apresentou redução estatisticamente significativa se comparado ao grupo com aplicação de luz (L+F-) e ao grupo controle (L- F-). Nesse caso, pode-se considerar que o efeito de morte celular foi causado exclusivamente pelo fotossensibilizador e que estes apresentaram toxicidade contra as células de *C. albicans*. Diante desse fato, como possibilidade de novos estudos, pretendemos realizar estudos de citotoxicidade de forma a encontrar concentrações mais baixas dos complexos que não sejam citotóxicas assim como procurar outro solvente que não apresente morte celular.

7. Conclusão

As técnicas empregadas neste trabalho foram importantes para a caracterização, a elucidação estrutural, bem como o entendimento do comportamento químico. Os complexos são estáveis no estado sólido e em solução por cerca de seis horas mesmo sob irradiação de luz na região do visível.

Os compostos derivados do ligante PDI2 apresentam potencial de aplicação para transferência de energia para a molécula de O₂, podendo ser empregado no tratamento de água (PDI) e na terapia fotodinâmica, entre outras aplicações. São solúveis em solventes orgânicos, *e.g.*, DMSO, DMF, metanol e acetonitrila, e insolúveis em água.

O ligante PDI1 e os complexos *cis*-RuPDI₂Cl₂, *cis*-Ru(1,10-fen)(PDI1)Cl₂ e *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br] encontram-se no estado fundamental como uma espécie radicalar, podendo atuar na transferência de elétrons. Os compostos PDI1, *cis*-RuCl₂PDI₂, *cis*-RuCl₂(1,10-fen)(PDI1) e *fac*-[Re(CO)₃PDI1Br] já apresentam a formação desses radicais de forma natural no decorrer da síntese, o que é de grande interesse, uma vez que a literatura apresenta um único caso desse acontecimento até o momento. Esses compostos não foram capazes de produzir ¹O₂ em solução.

Os fotossensibilizadores PDI2, [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)]²⁺ e (2) [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)APS]²⁺ apresentam características únicas para o tratamento da água contaminada, *e.g.*, viabilidade de síntese, estabilidade térmica e fotoquímica, intensa absorção e a emissão de luz na região visível bem como um longo tempo de vida de emissão, que muitas vezes aumenta a viabilidade de energia processo de transferência. Além dessas características, esses compostos produziram ¹O₂ com bom rendimento quântico (cerca de 0,2).

Por último, os experimentos de morte celular foram realizados com os compostos [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)]²⁺ e [Ru(1,10-fen)₂(PDI2)APS]²⁺ frente à levedura *C. albicans*, cuja morte celular foi total.

Referências

- [1] World Health Organization, Guidelines for Drinking-Water Quality, vol. 1, 3rd ed., Incorporating 1st and 2nd addenda, 2008.
- [2] GOGATE, P.R. & PANDIT, A.B. "Photocatalytic degradation for environmental applications—a review". *Adv. Environ Res*, **8**:501, 2004.
- [3] MEYER, S.T. "O Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública". *Cad. Saúde Públ.*, Rio de Janeiro, 10 (1): 99-110, 1994.
- [4] KHORDAGUI, H. K. & MANCY, H. K. "Formation of Trihalomethanes During Disinfection of Drinking Water" *Water Quality Bulletin*, **8**: 37-43. 1983
- [5] GUHA, A.K.; SHANBHAG, P.V.; SIRKAR, K.K.; VACCARI, D.A. & TRIVEDI, D.H. "Multiphase ozonolysis of organics in wastewater by a novel membrane reactor" *Environmental and Energy Engineering*. :**41**: 1998–2012, 1995
- [6] Solar Water Disinfection. <http://www.sodis.ch> (accessed Oct 2015).
- [7] MOREY, A.; MCKEE, S.R.; DICKSON, J.S. & SINGH, M. "Efficacy of ultraviolet light exposure against survival of *Listeria monocytogenes* on conveyor belts" *Foodborne Pathog Dis*. 7(6):737-40, 2010.
- [8] DETLEF, B. "Photocatalytic water treatment: solar energy applications" *Solar Energy* **77** : 445–459, 2004.
- [9] MICHAELI, J.; "Reactivity of Singlet Oxygen toward Proteins: The Effect of Structure in Basic Pancreatic Trypsin Inhibitor and in ribonuclease". *Photochem. Photobiol. A*, **65** : 309, 1997.
- [10] EMILIA, M.; FRANCISCO, J. & ORELLANA, G. "Singlet Oxygen-Mediated DNA Photocleavage with Ru(II) Polypyridyl Complexes". *Solar Energy*, **80** : 1382, 2006.
- [11] LISSI, E.A.; ENCINAS, M.V.; LEMP, E. & RUBIO, M.A., "Singlet oxygen $O_2(1\Delta_g)$ bimolecular processes. Solvent and compartmentalization effects" *Chem. Rev.* **93** : 699, 1993.
- [12] DEROSA, M. C. & CRUTCHLEY, E. "Photosensitized singlet oxygen and its applications". *J. Coord. Chem. Rev.*, **233** : 351, 2002.
- [13] FOOTE, C.S., *Free Radicals in Biology*. Volume 2., W.A. Pryor (ed.), Academic Press, New York, 1976, 85-133

- [14] GILBERT, A. & BAGGOTT, J. In: "Essentials of Molecular Photochemistry". Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1991.
- [15] TURRO, N. J. In: Modern Molecular Photochemistry, University Science Books, USA, 1991.
- [16] KASHA, M., RAWLS, H.R.; EL-BAYOUMI, M. A. The excitation model in molecular spectroscopy., *Fure Appl. Chem.*, **11** : pp. 371-392, 1965.
- [17] WILKINSON, F; HELMAN, W. P & ROSS, A. B. "Introduction to Rate Constants for Singlet Oxygen". *J. Phys. Chem. Ref.* 24 (2) : 113, 1995.
- [18] MALLIARIS, A. J. "Fluorescence probing in micellar solutions: organic additives in micelles of sodium dodecylsulphate". *Photobiol. A: Chem.* **40** : 79, 1987.
- [19] CARLONI, P., DAMIANI, P., GRECI, E., TARTAGLINI, P. & WOZNIAK. M., "On the use of 1,3-diphenylisobenzofuran (DPBF). Reactions with carbon and oxygen centered radicals in model and natural systems". *Research on Chemical Intermediates*, **19** : 395, 1993.
- [20] ASHEN-GARRY, D.; SELKE, M. " Singlet Oxygen Generation by Cyclometalated Complexes and Applications", *Photochem. Photobiol.* 2014.
- [21] LAI, S.-W.; LIU, L.; ZHANG, D.; WANG, B.; LOK, C.-N.; CHE, C.-M.; SELKE, M. "Efficient Singlet Oxygen Generation by Luminescent 2-(2'-Thienyl)Pyridyl Cyclometalated Platinum(II) Complexes and their Calixarene Derivatives" *Photochem. Photobiol.*, **86**: 1414-1420, 2010.
- [22] ABDEL-SHAFI, A.; WORRALL, D. R. & ERSHOV, A.Y.; "Photosensitized Generation of Singlet Oxygen from Ruthenium(II) and Osmium(II)Bipyridyl Complexes". *Dalton Trans.*, **2** : 30, 2004.
- [23] ABDEL-SHAFI, A.A. & BEER, P.D.; "Photosensitized Generation of Singlet Oxygen from (Substituted Bipyridine) Ruthenium(II) Complexes". *Helv. Chim. Acta* **84** : 2784, 2001.
- [24]a CAMPAGNA, S.; PUNTORIERO, F.; NASTASI, F.; BERGAMINI, G. & BALZANI, V. "Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I". *Topicus in Curr. Chem.* 280 : 117, 2007. 24b STRICKLER, S.J. & BERG, R.A., "Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules". *J. Chem. Phys.* **37** : 814, 1962.
- [25] BIRKS J B. In: *Photophysics of Aromatic Molecules*. John Wiley & Sons, London, 1970.

- [26]a) COREY, E. J.; MEHROTRA, M. M.; KHAN, A. U. "Singlet molecular oxygen in the Haber-Weiss reaction". *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **145**: 842, 1987
- 26b) KIRMAIER, C., SONG, H-E., YANG, E., HINDIN, E., DIERS, J.R., TOMIZAKI, K.Y., CHEVALIER, F., BIRGE, R.R. & HOLTEN, D., "Excited-State Photodynamics of Perylene-Porphyrin Dyads. 5. Tuning Light-Harvesting Characteristics via Perylene Substituents, Connection Motif, and Three-Dimensional Architecture". *J. Phys. Chem. B*, **114** : 14249, 2010.
- [27] KAZMAIER, P. M.; HOFFMANN, R. "A Theoretical Study of Crystallochromy. Quantum Interference Effects in the Spectra of Perylene Pigments". *J. Am. Chem. Soc.* **116** : 9684, 1994.
- [28] WÜRTHNER, F. "Perylene Bisimide Dyes as Versatile Building Blocks for Functional Supramolecular". *Chem. Commun.* **61**: 1564, 2004.
- [29] KIRMAIER, C.; HINDIN, E.; K., J.; SCHWARTZ; SAZANOVICH, I. V.; DIERS, J. R.; MUTHUKUMARAN, K.; TANIGUCHI, M.; BOCIAN, D. F.; LINDSEY, J. S.; HOLTEN, D. "Synthesis and Excited-State Photodynamics of Perylene-Bis(Imide)-Oxochlorin Dyads. A Charge-Separation Motif ". *J. Phys. Chem. B*, **107** : 3443, 2003.
- [30] MANJON, F.; GARCIA-FRESNADILLO, D. & ORELLANA G. "Water disinfection with Ru(II) photosensitisers supported on ionic porous silicones" *Photochem. Photobiol. Sci.*, **8**: 926–932, 2009.
- [31] NINA A. KUZNETSOVA & KALLIA, O.L. "New heterogeneous photosensitizers with phthalocyanine molecules covalently linked to aminopropyl silica gel" *J. Porphyrins Phthalocyanines* **15**: 718, 2011.
- [32] MULLAZZANI, Q.G., JIUN, H., HOFFMANN, M.Z., FORD, W.E. & RODGERS, M.A. "[2+2] Cycloadditions by Oxidative Visible Light Photocatalysis". *J. PHYS. CHEM.* **98** : 1145, 1994.
- [33] KALYANASUNDARAM K, "Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes". London, UK: Academic Press Limited, 1992.
- [34] BONNESON, P., WALSH, J. L., PENNINGTON, W. T., CORDES, A. W., & DURHAM, B. "Six-Coordinate Complexes With 1,10-phenanthroline Ligands In The Trans Configuration. Preparation Of trans-bis(1,10-phenanthroline)ruthenium(II) Complexes And Crystal Structure Of trans-bis(1,10-phenanthroline)bis(pyridine)ruthenium(II) Hexafluorophosph". *Inorg. Chem.*, **32**: 1761, 1983.

- [35] DIBILIO, A. J. ; CARLOS, R. M. ; RICHARDS, J. H. ; CRANE, B. R. ; SULLIVAN, B. P. ; KISER, K. N. ; OMAR, M. M. A. ; WINKLER, J. R. & GRAY, H. B. . Electron tunneling in Rhenium Modified Azurin. In: 13th International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 1999
- [36] (a) POLO, A. S.; ITOKAZU, M. K.; FRIN, K. P. M. ; PATROCINIO, A.O.T.& MURAKAMI IHA, N.Y. "Light driven trans-to-cis isomerization of stilbene-like ligands in $fac-[Re(CO)_3(NN)(trans-L)]^+$ and luminescence of their photoproducts." *Coordination Chemistry Reviews (Print)*, **250**, 1669-1680, 2006. (b) POLO, A. S.; ITOKAZU, MELINA KAYOKO ; MURAKAMI IHA, NEYDE YUKIE . "Luminescent rigidochromism of $fac-[Re(CO)_3(phen)(cis-bpe)]^+$ and its binuclear complex as photosensors." *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry*, **160**, 27-32, 2003.
- [37] TADA, D.B. VONO, L.L.R., KIYOHARA, P.K., BAPTISTA, M.S. & ROSSI, L.M." Methylene Blue-Containing Silica-Coated Magnetic Particles: A Potential Magnetic Carrier for Photodynamic Therapy". *Langmuir*, 23 (15) : 8194, 2007.
- [38] BOURDON, O., MOSQUEIRA, V., LEGRAND, P.H., & BLAIS, J. "A comparative study of the cellular uptake, localization and phototoxicity of meta-tetra(hydroxyphenyl) chlorin encapsulated in surface-modified submicronic oil/water carriers in HT29 tumor cells". *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **55** : 164, 2000
- [39] ORMOND, A.B. & FREEMAN, H.S. "Dye Sensitizers for Photodynamic Therapy" *Materials*, **6**: 817-840, 2013.
- [40] YAN, F. & KOPELMAN, R. "The embedding of meta-tetra(hydroxyphenyl)-chlorin into silica nanoparticle platforms for photodynamic therapy and their singlet oxygen production and pH-dependent optical properties" *Photochem Photobiol.* 78(6): 587-91, 2003.
- [41] ERGAIEG, K. & SEUX, R. "A comparative study of the photoinactivation of bacteria by meso-substituted cationic porphyrin, rose Bengal and methylene blue" *Desalination* **248**: 32–41, 2009.
- [42] SPESIA, M.B.; ROVERA, M. & DURANTINI, E.D."Photodynamic inactivation of *Escherichia coli* and *Streptococcus mitis* by cationic zinc(II) phthalocyanines in media with blood derivatives" *European Journal of Medicinal Chemistry* **45**: 2198–2205, 2010.

- [43] JORI, G. & BROWN, S.B. "Photosensitized inactivation of microorganisms" *Photochem. Photobiol. Sci.*, **3** (5), 403–405, 2004.
- [44] ACHER, A. J.; FISCHER E.; TORNHEIM R.; MANOR Y. *Em Proc. 8th Int. Symp. Sol. Thermal Conc. Technol.*; Becker, M.; Bohmer, M., eds.; C. F. Muller Verlag: Heidelberg, 1997
- [45] PERUSSI, J.R. "Inativação fotodinâmica de microorganismos" *Quim. Nova*, **30**: 988-994, 2007.
- [46] FREIRE, F.; BORGES, P.C.; PEREIRA, A.N.; JUNQUEIRA, J.C.; CARDOSO J. & OLAVO, A. "Comparison of the effect of rose bengal- and eosin Y-mediated photodynamic inactivation on planktonic cells and biofilms of *Candida albicans*" *Lasers in Medical Science*, **29**: 949-955, 2014.
- [47] MICHELLE, S.; CHIBEBE, P.; LACERDA, A.; MACHADO, A.K. JUNQUEIRA, J.C.; CARDOSO J. & OLAVO, A. "Influence of artificial saliva in biofilm formation of *Candida albicans* in vitro". *Brazilian Oral Research*, **26**: 24-28, 2012.
- [48] EVANS, I. P.; SPENCER, A.; WILKINSON, G. "Dichlorotetrakis(dimethyl sulphoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, 204–209
- [49] SCHNURPFEIL, G.; STARK, J. & WOHRLE, D. "Synthesis of uncharged, positively and negatively charged 3,4,9,10-Perylene-bis(dicarboximides)". *Dyes and Pigments*, **27**: 339-350, 1995.
- [57] TRÖSTER, H. "Untersuchungen zur Protonierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurealkalisalzen" *Dyes and Pigments*, **4** :171-177, 1983.
- [51] SULLIVAN, B.P., SALMON, D.J. & MEYER T.J. "Mixed phosphine 2,2'-bipyridine complexes of ruthenium". *Inorg. Chem.* **17** (12) : 3334, 1978.
- [52] JOHNSON, E.C.; SULLIVAN, B.P.; SALMON, DJ.; AMEYEMI, S.A. & MEYER, T.L. "Synthesis and properties of the chloro-bridged dimer [(bpy)₂RuCl]₂²⁺ and its transient 3+ mixed-valence ion" *Inorg. Chem.*, **17**: 2211-2215, 1977.
- [53] BONNESON, P. J., WALSH, L., PENNINGTON, W. T., CORDES, A. W. & DURHAM, B. *Inorg. Chem.* **22** : 1761, 1983.
- [54] *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry; Part B: Application in*

Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 5th Edition (Nakamoto, Kazuo)

[55] HUANG, C.; BARLOW, S. & MARDER, S.R. "Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides: Synthesis, physical properties, and use in organic electronics". *J. Org. Chem.*, **76** : 2386, 2011.

[56] IRON, M.A., COHEN, R., RYBTCHINSKI, B., "On the Unexpected Stability of the Dianion of Perylene Diimide in Water -A Computational Study". *J. Phys. Chem. A*, **115** (10) : 2047, 2011.

[57] CHEN, Z., STEPANENKO, V., DEHM, V., PRINS, P., SIEBBELES, L.D.A., SEIBT, J., MARQUETAND, P., ENGEL, V., WORTHNE, F., "Photoluminescence and Conductivity of Self-Assembled π - π^* Stacks of Perylene Bisimide Dyes". *Chem. Eur. J.*, **13** : 436, 2007.

[58] TRÖSTER, H. "Untersuchungen zur Protonierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurealkalisalzen" *Dyes and Pigments*, **4** :171-177,1983.

[59] HUANG, C.; BARLOW, S. & MARDER, S.R. "Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides: Synthesis, physical properties, and use in organic electronics". *J. Org. Chem.*, **76** : 2386, 2011.

[60] TAN, W.; Li, X.; ZHANG, J. & TIAN, H. "A photochromic diarylethene dyad based on perylene diimida". *Dyes Pigm.*, **89** : 260, 2011.

[61] JONES, CHRIS J.A *Quimica dos Elementos dos Blocos d e f*, editora: bookman companhia ed, 2002

[62] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Análise Instrumental*. 5a ed., Editora Bookman, São Paulo, 2002.

[63] PORTER, G. B. *Journal of Chemical Education*. **60** : 785, 1983.

[64] MICHAEL J. AHRENS, M. J. "Bis(n-octylamino)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide)s and Their Radical Cations: Synthesis, Electrochemistry, and ENDOR Spectroscopy". *J. Org. Chem.*, **12** : 2107, 2006.

[65] HUANG, C., BARLOW, S. & MARDER, S.R. "Acceptor energy level control of charge photogeneration in organic donor/acceptor blends" *J. Org. Chem.* **76** : 2386, 2011.

[66] LANGHALS, H. & ISMAEL, R. "Cyclophanes as Model Compounds for Permanent, Dynamic Aggregates – Induced Chirality with Strong CD Effects". *Eur. J. Org. Chem.*, **9**, 1915, 1998.

- [67] WANG, W.; HAN, J. J.; WANG, L.Q.; LI, L.S.; SHAW, W.J.; & LI, A. D. Q “Dynamic π - π Stacked Molecular Assemblies Emit from Green to Red Colors” *Nano Letters*. **3**, 455-458, 2003.
- [68] NEUTEBOOM, E.E., MESKERS. S.C.J., MEIJER, E.W. & JANSSEN, R.A.J. “Photoluminescence of Self-organized Perylene Bisimide Polymers” *Macromolecular Chemistry and Physics*, **205** : 217, 2004.
- [69] GAO,F., ZHAO, Y & LIANG, W.Z. “Vibronic Spectra of Perylene Bisimide Oligomers: Effects of Intermolecular Charge-Transfer Excitation and Conformational Flexibility “ *J. Phys. Chem. B*, **115** : 2699–2708, 2011
- [70] SCHMIDT, D., BIALAS, D. & WÜRTHNER, F. “Ambient Stable Zwitterionic Perylene Bisimide-Centered Radical”. *Angew. Chem. Int.* **54** : 3611, 2015
- [71] VIEHBECK, A.; GOLDBERG, M. J. & KOVAC, C. A. “Excited Doublet States of Electrochemically Generated Aromatic Imide and Diimide Radical Anions“. *J. Electrochem. Soc.*, **137** : 1460, 1990.
- [72] DUBEY. R. K., NIEMI. M., KAUNISTO. K., STRANIUS. K., EFIMOV. A., & LEMMETYINEN. H. “Excited-State Interaction of Red and Green Perylene Diimides with Luminescent Ru(II) Polypyridine Complex”. *Inorg. Chem.*, **52** : 9761, 2013.
- [73] AHRENS, M.J., TAUBER, M.J. & WASIELEWSKI, M.R. “Bis(*n*-octylamino)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide)s and Their Radical Cations: Synthesis, Electrochemistry, and ENDOR Spectroscopy“ *J. Org. Chem.* **71** : 2107, 2006.
- [74] BARD, A. J. & FAULKNER, L. R.; *Electrochemical methods fundamentals and applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001.
- [75] Michael Simic. *Oxygen Radicals in Biology and Medicine*, 1stSpringer US, 1988.
- [76] COUSINIE , T., MAULINE, L. & GRESSIER, M. “bulk or surface grafted silylated Ru(ii) complexes on silica as luminescent nanomaterials”. *New J. Chem.*, **36** : 1355, 2012.
- [77] LECHEVALLIER, S., JORGE, J., SILVEIRA, R.M., NEUMEYER, D., GRESSIER, M., MARÇAL, A. L, DEXPERT-GHYS, J. & M. VERELST., “Luminescence Properties of Mesoporous Silica Nanoparticles Encapsulating Different Europium Complexes: Application for Biolabelling”. *Journal of Nanomaterials*, **1**: 1 2013.

- [78] GEARY, W.J.; "The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds". *Coordination Chemistry Reviews*. **7** : 81-122, 1971.
- [79] Rodrigo Garcia Velho. Medidas de condutividade na caracterização de complexos inorgânicos: um levantamento bibliográfico. Dissertação apresentada Química UFSCar, 2006 São Carlos – Sp.
- [80] MIKROYANNIDIS, J.A.; STYLIANAKIS, M.M.; SURESH, P.; ROY, M.C. & SHARMA, G.D. "Synthesis of perylene monoimide derivative and its use for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells based on bare and modified nanocrystalline ZnO photoelectrodes" *Energy Environ. Sci.*, **2**: 1293–1301, 2009.
- [81] KOZMA, E.; KOTOWSKI, D.; CATELLANI, M.; LUZZATI, S.; FAMULARI, A.; BERTINI, F. Synthesis and characterization of new electron acceptor perylene diimide molecules for photovoltaic applications. *Dyes Pigm.* **99**: 329–338, 2013.
- [82] DINÇALP, H.; AŞKAR, Z.; ZAFER, C.; İÇLI, S. Effect of side chain substituents on the electron injection abilities of unsymmetrical perylene diimide dyes. *Dyes Pigm.* **91**: 182–191, 2011.
- [83] HUANG, C.; BARLOW, S.; MARDER, S.R. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides: Synthesis, physical properties, and use in organic electronics. *J. Org. Chem.*, **76**: 2386–2407, 2011.
- [84] NICHOLAS J. TURRO. *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules* Hardcover, Edition: 1st, January 5, 2010.
- [85] SEMENOV, V. V. "Reaction of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid dianhydride with 3-aminopropyltriethoxysilane and hexamethyldisilazane". *Russian Journal of General Chemistry* , **12**: 1496, 2011.
- [86] Briks, J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, 1970
- [87] COREY, E. J.; MEHROTRA, M. M.; KHAN, A. U. "Singlet molecular oxygen in the Haber-Weiss reaction". *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **145**: 842, 1987
- 88 FRIMER, A. A. In: *Singlet Oxygen*, CRC Press, Califórnia, 1989
- [89] KIRMAIER, C.; HINDIN, E.; K., J.; SCHWARTZ; SAZANOVICH, I. V.; DIERS, J. R.; MUTHUKUMARAN, K.; TANIGUCHI, M.; BOCIAN, D. F.; LINDSEY, J. S.; HOLTEN, D. "Synthesis and Excited-State Photodynamics of

Perylene-Bis(Imide)-Oxochlorin Dyads. A Charge-Separation Motif ". J. Phys. Chem. B, **107** : 3443, 2003.

[90] SPILLER, W.; KLIESCH, H.; WOHRLE, D.; HACKBARTH, S. & RODER, B.; SCHNURPFEIL, G. Singlet oxygen quantum yields of different photosensitizers in polar solvents and micellar solutions. J. Porph. and Phthal., **2**, 145-158, 1998.

[91] AMAT-GUERRI, F.; LEMPE, E.; LISSI, E. A.; RODRIGUEZ, F. J. & TRULL, F. R. Water-soluble 1,3- diphenylisobenzofuran derivatives. Synthesis and evaluation as singlet molecular oxygen acceptors for biological systems. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **93**, 49-56, 1996.

[92] DETTY, M. R. & MERKEL, P. B. Chalcogenapyrylium dyes as potential photochemotherapeutic agents. Solution studies of heavy atom effects on triplet yields, quantum efficiencies of singlet oxygen generation, rates of reaction with singlet oxygen, and emission quantum yields. J. Am. Chem. Soc., **112**, 3845-3855, 1990.

[93] ZECASIN, S.A. Photochemical production and quenching of singlet oxygen by the porphyrins used in photodynamic therapy of cancer. Romanian J. Biophys, 6(3), 205-212, 1996.

[94] MEHRDAD, Z.; NOLL, A.; GRABNER, E. W.; SCHMIDT, R. "Sensitization of singlet oxygen via encounter complexes and via exciplexes of pi pi* triplet excited sensitizers and oxygen". Photochem. Photobiol. Sci., **1** : 263, 2002.

[95] ANDRADE, M. L. Investigação da formação de intermedi rio exciplexo durante a oxidação do tetrafenil etileno por año do oxigênio singlete. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 1995.

[96] WEFERS, H. Bioelectrochem. Bioenerg. **18** : 91, 1987.

[97] HARBOUR, J. R., & ISSLER, S. L. "Involvement of the azide in the quenching of singlet oxygen by azide anion in water". Journal of American Chemistry Society. **12**: 903, 1982.

[98] ANDERSSON, K. & MALMQVIST, A. "Singlet State of Molecular Oxygen in Solution – An Expanded and Revised Compilation". J. Phys. Chem. Ref. Data., **60** : 2865, 1995.

- [99] Young, R. "Determination of rate constants of reaction and lifetimes of singlet oxygen in solution by a flash photolysis technique". *Journal of American Chemical Society*, **132** : 375, 1973.
- [100] INBARAJ, J. J.; VINODU, M. V.; GANDHIDASAN, R.; MURUGESAN, R.; PADMANABHAN, M. "Polymer as an important component of blends". *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**: 3925-3931, 2003.
- [101] VINODU, M. V.; PADMANABHAN, M. "The influence of the support on the singlet oxygen quantum yields of porphyrin supported photosensitizers". *J. Polym. Sci. A*, **39** : 326, 2001.
- [102] GEORGE, R.G. & PADMANABHAN, M. "Solvent effects on some new meso-aryl substituted octabromoporphyrins". *Journal of Chemical Sciences*. 115 (4) : 263, 2003.
- [103] Usui, Y.; Koike, H.; Kurimura, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60(9): 3373-8
Sensitizer: Phenothiazinium, 3,7-bis(dimethylamino)- (Methylene Blue, MB)
Solvent: CH₃CN Quantum yield of formation = 0.52T, 1987.
- [104] DE ROSA, M.C. & CRUTCHLEY, R.J. "Photosensitized singlet oxygen and its applications" *Coordination Chemistry Reviews*, **233**: 351-371, 2002.